



Des glaçures de l'Antiquité aux glaçures de la Renaissance Un voyage dans le temps et l'espace

D. Caurant¹, A. Bouquillon², O. Majérus¹, G. Wallez¹

E. Beauvoit^{1,2}, L. Boutenègre^{1,2}

¹ *Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), Chimie ParisTech, Paris*

² *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)
Paris*

**IR
CP** Institut
de Recherche
de Chimie Paris



CENTRE DE
RECHERCHE
ET DE
RESTAURATION
DES MUSÉES
DE FRANCE



Des glaçures partout autour de nous...



Des glaçures partout autour de nous...



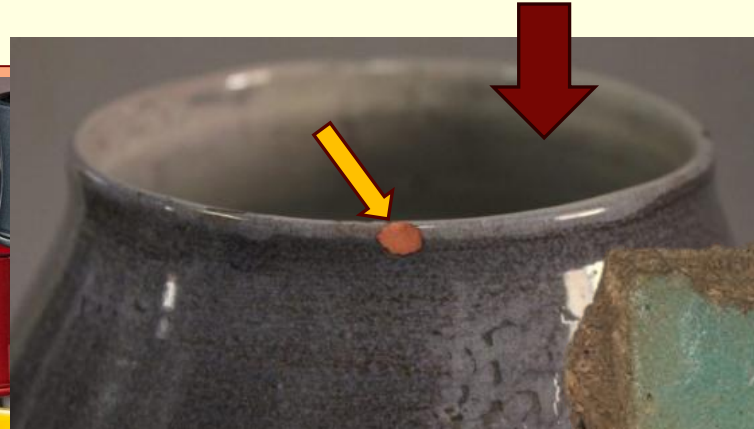
Rôle des glaçures

- Protecteur

Barrière imperméable et non-poreuse entre les liquides et la céramique poreuse (étanchéité, nettoyage facilité)

- Décoratif (objets divers)

Glaçures colorées, brillantes, transparentes ou opaques (masquage du substrat coloré)

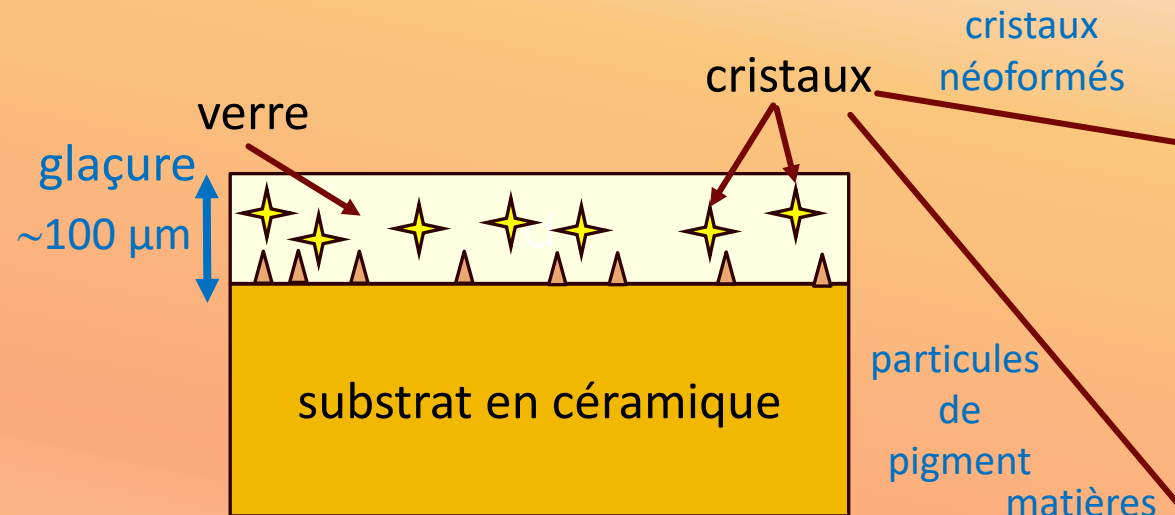


Comment peut-on définir une glaçure ?

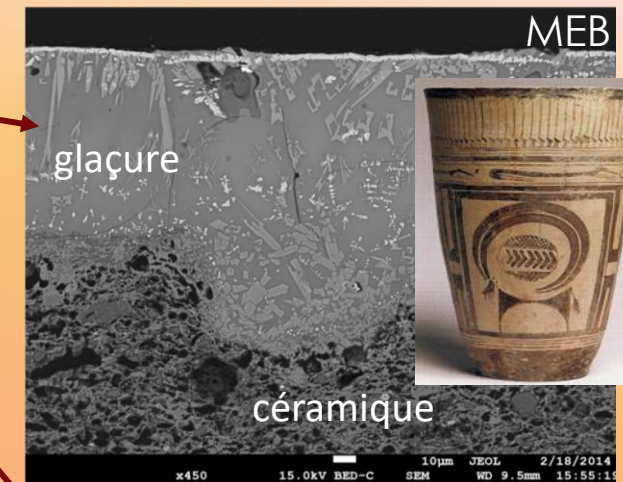
Une **fine couche de verre** (~ 100-400 µm) **très fusible** (silicate alcalin ou plombifère) renfermant ou non des phases cristallines déposé à la surface d'un substrat en céramique.

On parle de **glaçures alcalines / plombifères** suivant le type de fondant

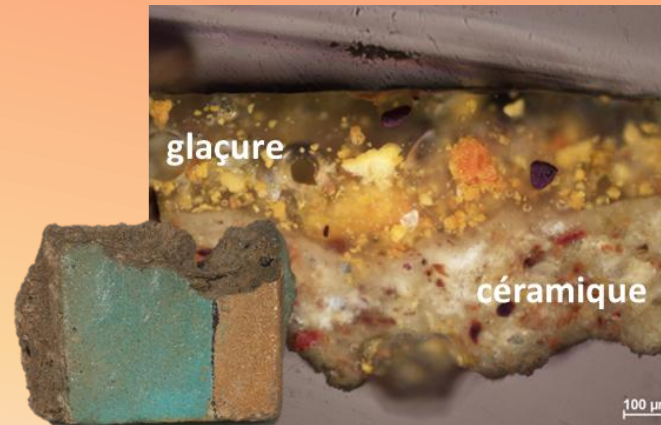
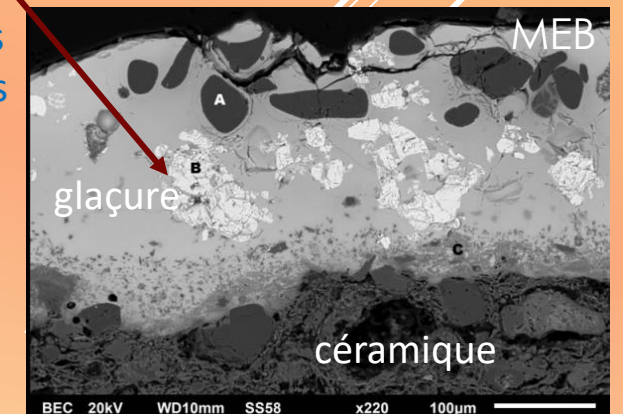
glaçures transparentes



glaçures opaques



matières premières infondues (quartz...)



Comment peut-on définir une glaçure ?

Une **fine couche de verre** (~ 100-400 µm) **très fusible** (silicate alcalin ou plombifère) renfermant ou non des phases cristallines déposée à la surface d'un substrat en céramique.

On parle de **glaçures alcalines / plombifères** suivant le type de fondant

Méthodes de préparation

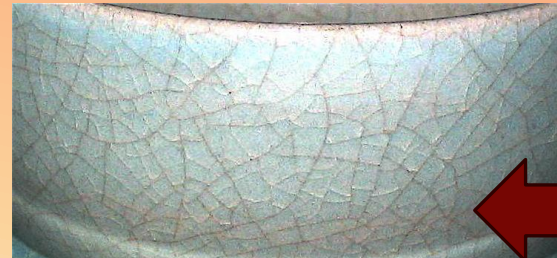
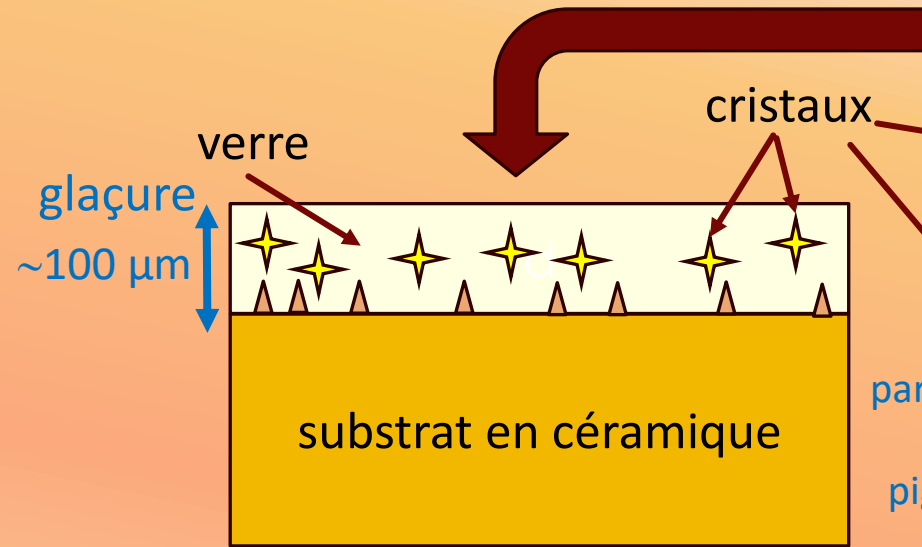
1/Dépôt sur une céramique cuite (rarement crue) d'une poudre finement broyée en suspension aqueuse (trempage, pulvérisation, dépôt au pinceau)

- Fritte de verre (colorée ou non) + pigments et/ou agents colorants, opacifiants

- Matières premières (sable, agents fondants) + pigments et/ou agents colorants, opacifiants

2/ Cuisson (air, atmosphère contrôlée) + refroidissement +/- lent dans le four

glaçures transparentes



phénomène de tressailage

Les céramiques glaçurées du patrimoine...



Quelles questions se posent ?

- Nature des glaçures (composition, microstructure, origine des couleurs et de l'opacité...) ?
- Conditions et méthodes de fabrication (matières premières, paramètres de cuisson...) ?
- Comparaison entre différentes productions ?

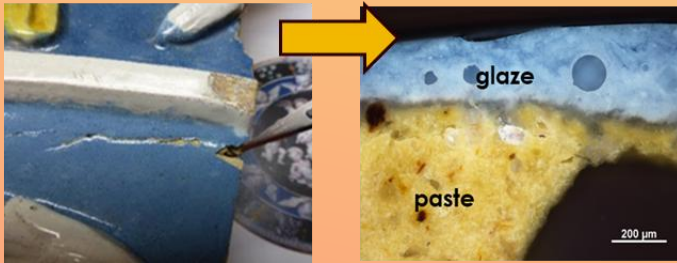
Comment y répondre ?

Méthode d'étude en 2 étapes

Méthode d'étude en 2 étapes

Etape 1

Approche archéométrique
Caractérisation et analyse d'objets
(ou de fragments) de céramiques glaçurées
(musées, fouilles archéologiques)



**Composition
+ microstructure**

Comparaison

Etape 2

Approche expérimentale
par synthèse de répliques
de glaçures en laboratoire
(sur substrat céramique ou
non) + caractérisations

Analyses non-destructives (surface)

(XRF, PIXE-PIGE (accélérateur Louvre), Raman...)

Informations limitées :

Risques d'altération et/ou contamination surface

Analyses d'échantillons millimétriques

(lorsque c'est possible)

composition verre + phases cristallines

(MEB-EDX, EPMA, DRX, Raman...)

Profils de concentration

(réactivité glaçure/ surface céramique)

**Hypothèses sur les procédés
de fabrication**

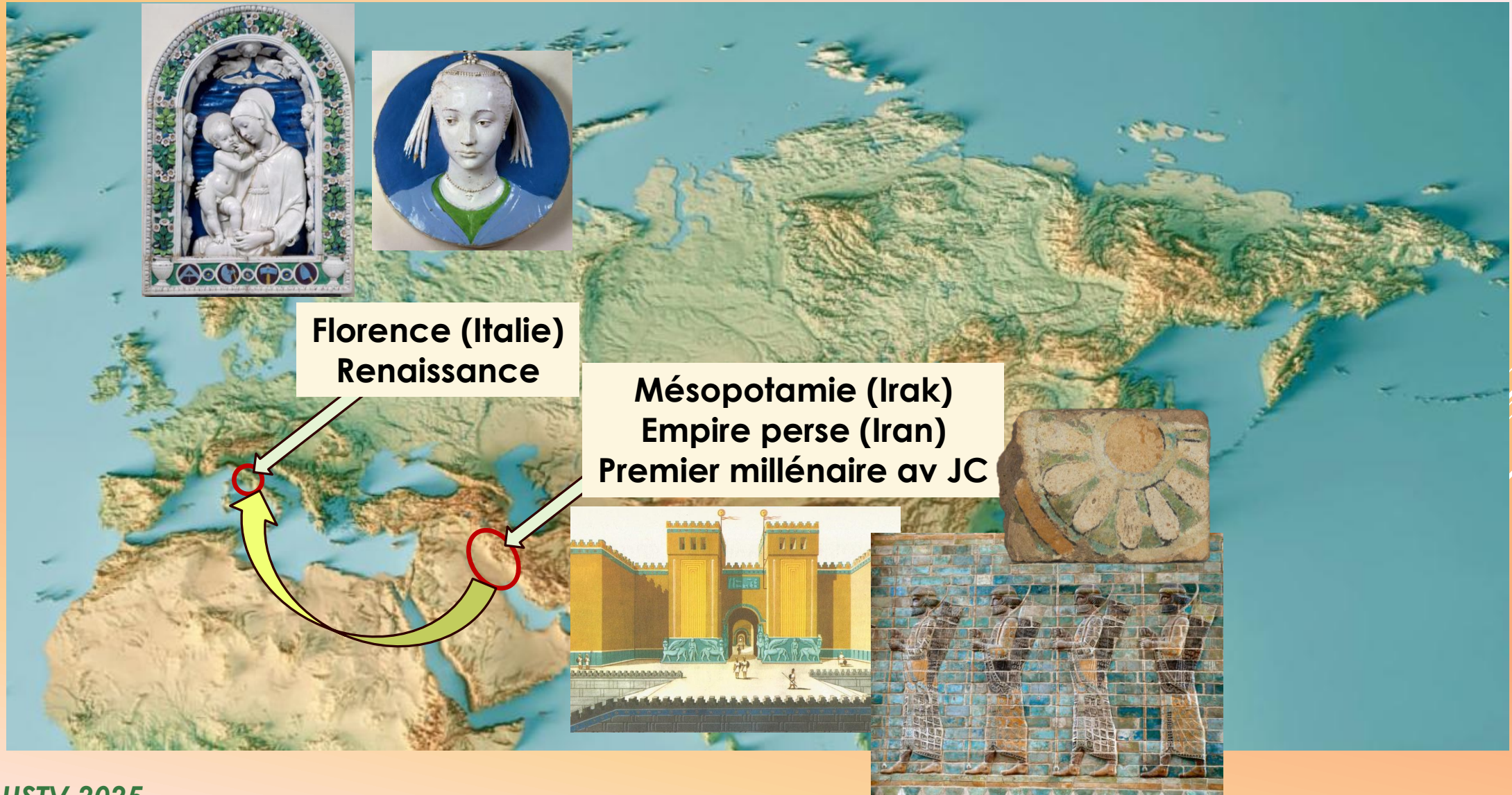
Variation de la nature du mélange glaçant et des conditions de synthèse

(composition de la fritte de verre, des colorants, des pigments..., température et atmosphère de cuisson, vitesse de refroidissement...)

Impact sur la microstructure des glaçures répliques
(caractérisation multi-techniques)

Des glaçures de l'Antiquité à celles de la Renaissance

A la recherche des procédés d'élaboration...





Les briques glaçurées architecturales monumentales au Moyen-Orient durant l'antiquité (1^{er} millénaire avant JC)



Emmie Beauvoit
(post-doctorat 2021-2023)

Collaborations

Y. Coquinot

Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

J. Cuny, A. Thomas

Département des Antiquités Orientales, Louvre, Paris



LOUVRE

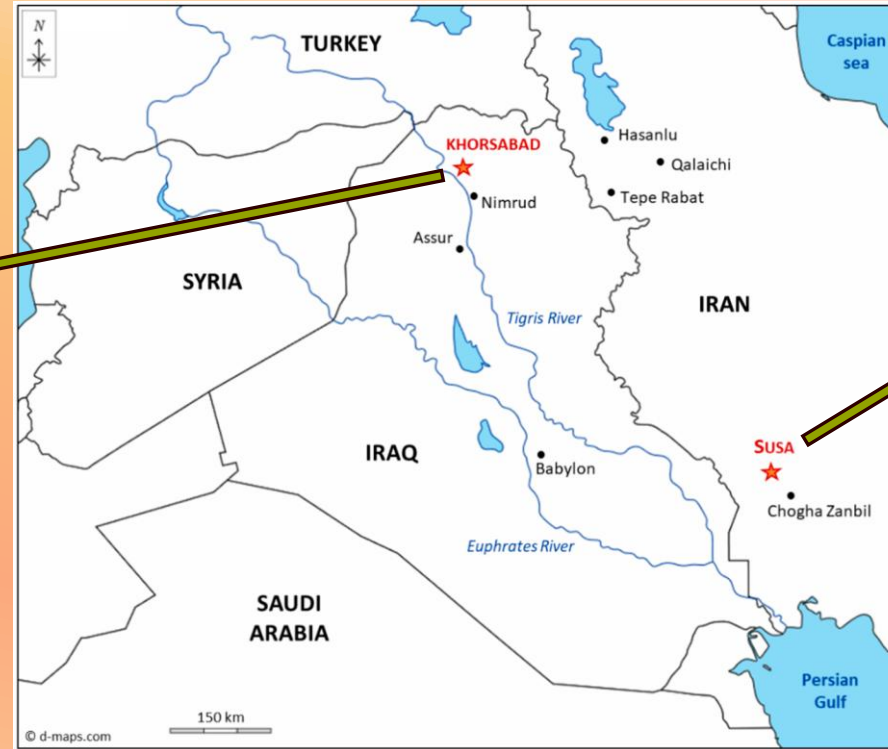
Etude comparative des techniques de production Khorsabad / Suse

Empire neo-Assyrien
Khorsabad (Iraq), 8^{ème} siècle av JC
(palais du roi Sargon II)

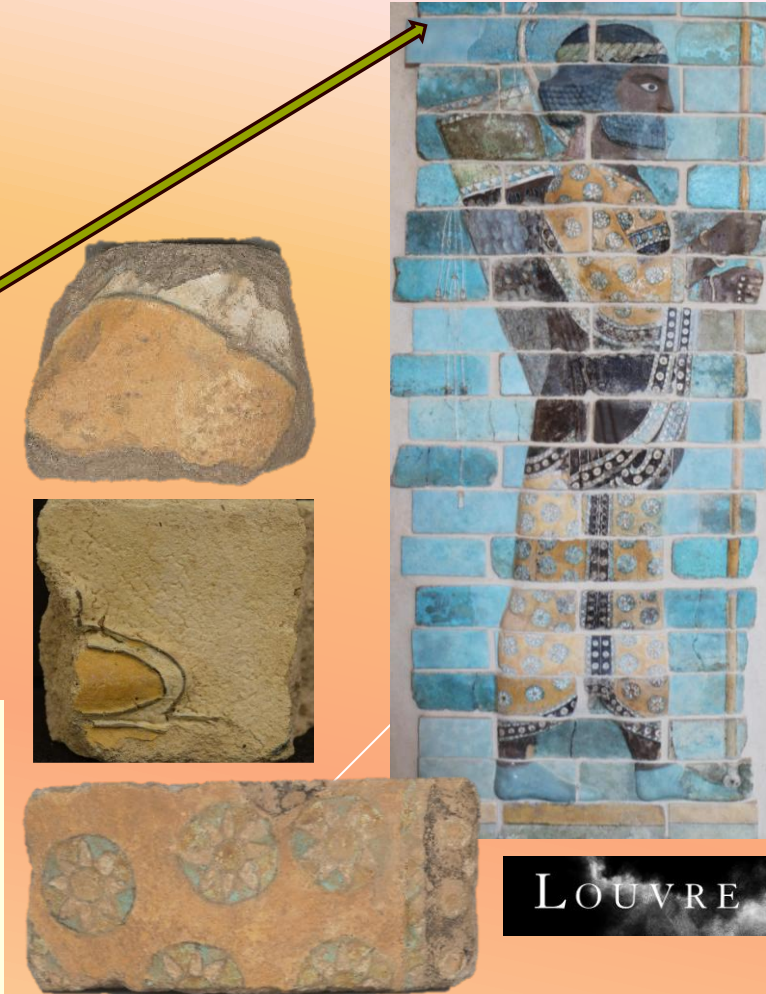


LOUVRE

Khorsabad et Suse



Empire perse Achéménide
Suse (Iran), 6^{ème} siècle av JC
(palais du roi Darius 1st)



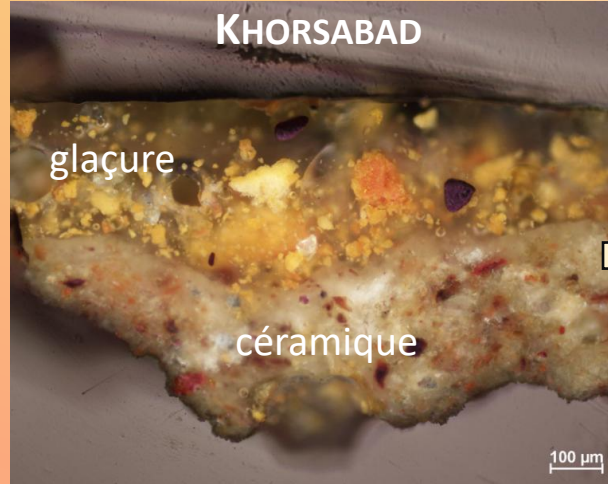
LOUVRE

Comprendre l'origine de la
coloration et les procédés de
fabrication des glaçures
jaune-orange et noires

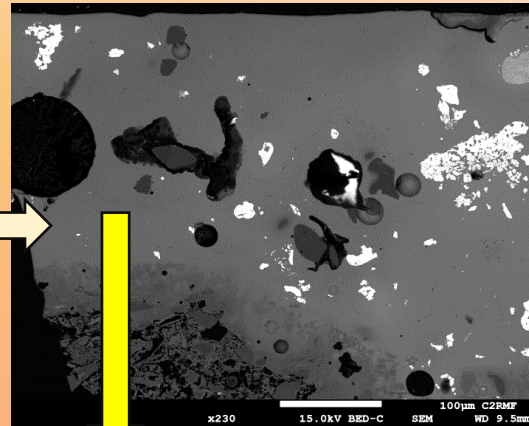
Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

Les glaçures jaune-orange

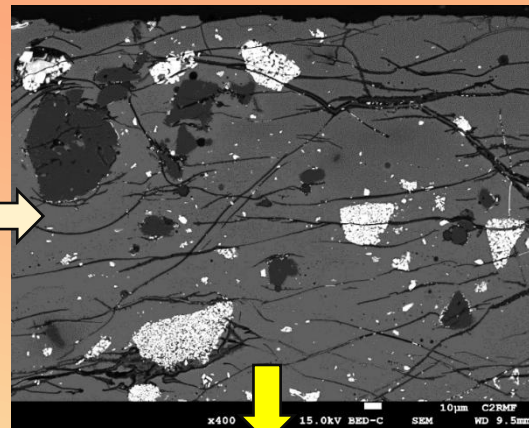
Etude archéométrique (prélèvements)



MEB-EDX



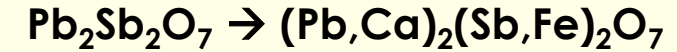
Verre non altéré
(plus de 16 masse % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)



Verre fortement altéré
(moins de 1 masse% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)

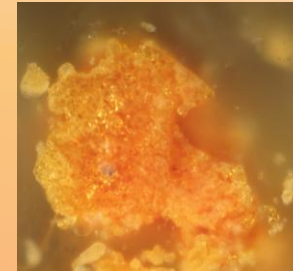
Phases identifiées (EDX, Raman, DRX)

Principalement des antimoniates de Pb substitués



Structure pyrochlore (très souple)

Inclusions orange



Substitution partielle
de Sb par Fe
 $(\text{Pb,Ca})_2(\text{Sb}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{7-x}$

Inclusions jaunes



Substitution partielle
de Pb par Ca
 $(\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{Sb}_2\text{O}_7$

Dispersion très inhomogène d'agglomérats
+ forme irrégulière non-géométrique des cristaux

→ Le pigment a été préparé ex-situ lors d'une première étape puis a été ajouté à une fritte de verre (ou à un mélange de matières premières) avant cuisson

Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

Les glaçures jaune-orange

Analyses EDX (masse%): Composition chimique moyenne de la phase vitreuse des glaçures de Khorsabad

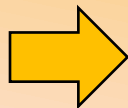
Principaux oxydes du verre

Pigments

Glaçure	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cl	Fe ₂ O ₃	PbO	Sb ₂ O ₃	CuO	SO ₃
Noire	69.9	14.0	2.5	3.5	5.1	1.4	0.2	0.3	0.5	0.5	0.4	0.15	0.75
Jaune/Orange	66.7	13.2	2.2	2.9	3.4	0.9	-	0.6	2.7	5.9	1.3	-	0.2
Blanche	66.8	14.5	3.4	3.3	6.3	2.8	< Id	< Id	0.7	-	1.5	-	-
Verre Mesopotamien	66.3	16.1	4.2	2.9	6.5	0.5	0.02	0.9	0.2	0.0	0.3	1.5	0.2

A.J. Shortland, K. Eremin, *Archaeometry* 48 (2006) 581 (~ 14^{ème} siècle av. JC, composition moyenne de 22 verres bleus de Nuzi)

→ Phases vitreuses sodo-calciques de compositions proches pour toutes les couleurs de glaçures

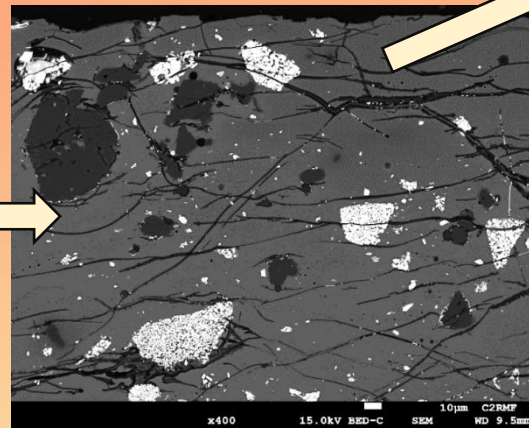
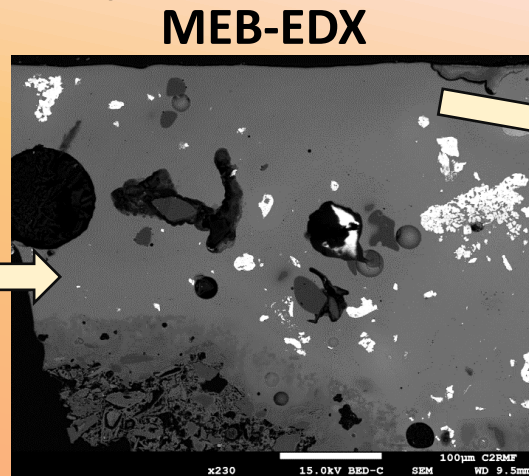
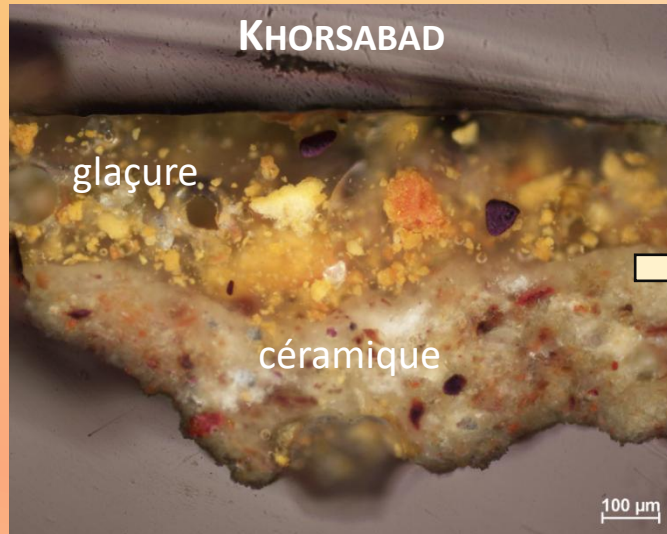


**Une même fritte de verre (ou un même mélange vitrifiable)
a été utilisée pour tous les types de glaçures
+ ajout de pigments (préparés ex-situ) + cuisson sur briques**

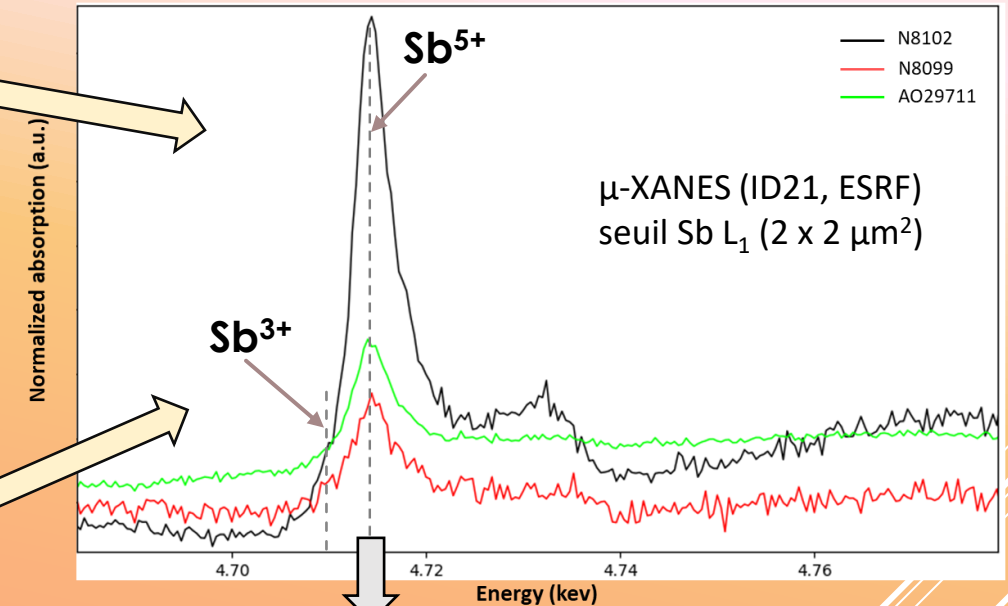
Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

Les glaçures jaune-orange

Etude archéométrique (prélèvements)



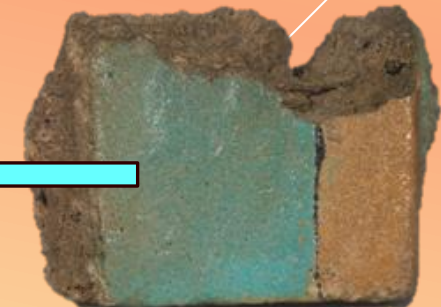
Atmosphère de cuisson des glaçures sur les briques



Sb principalement présent sous la forme Sb⁵⁺ dans les glaçures

→ Cuisson des glaçures sous air

Cu²⁺



Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

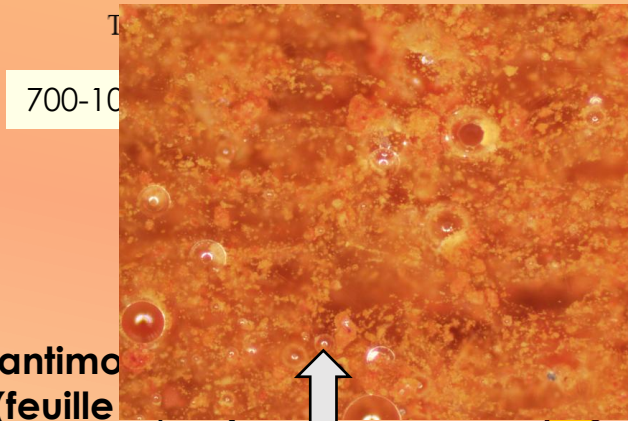
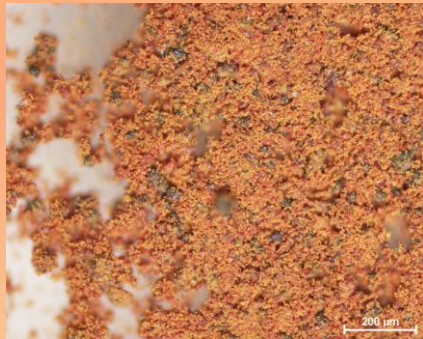
Les glaçures jaune-orange

Synthèses laboratoire (répliques pour Khorsabad): fritte de verre + pigments (antimoniates Pb) → glaçures

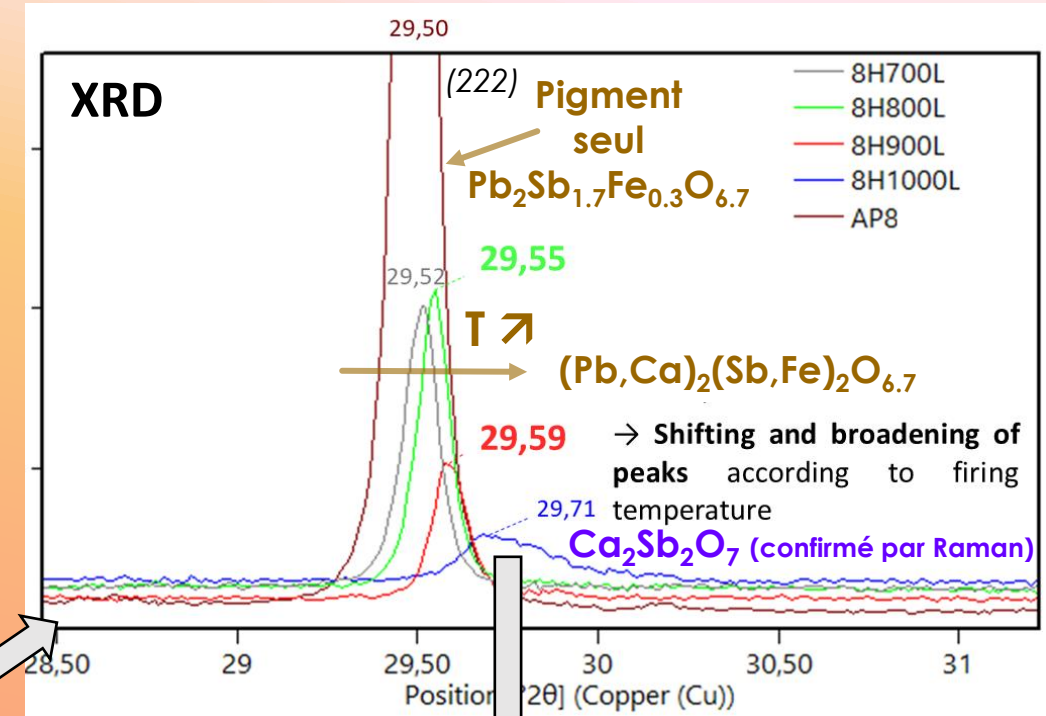
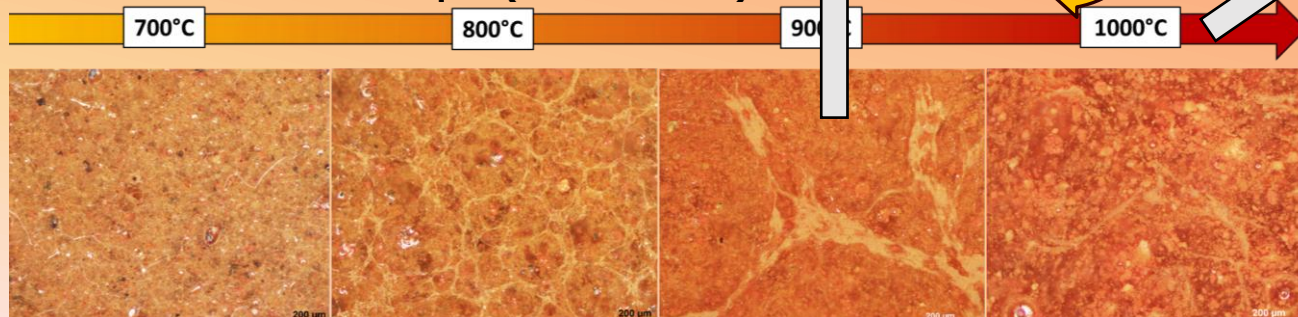
1 – Synthèse de la fritte de verre (% masse)

SiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
70.7	15	3	4	6	1	0.3

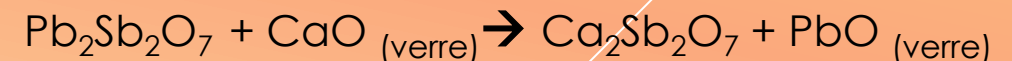
2 – Synthèse d'antimoniate de Pb : Pb₂Sb_{1.7}Fe_{0.3}O_{6.7} (T = 800°C, air)



3 – Mélange fritte de verre + antimoine sans substrat céramique (feuille)



Conversion du pigment au-dessus de 900°C



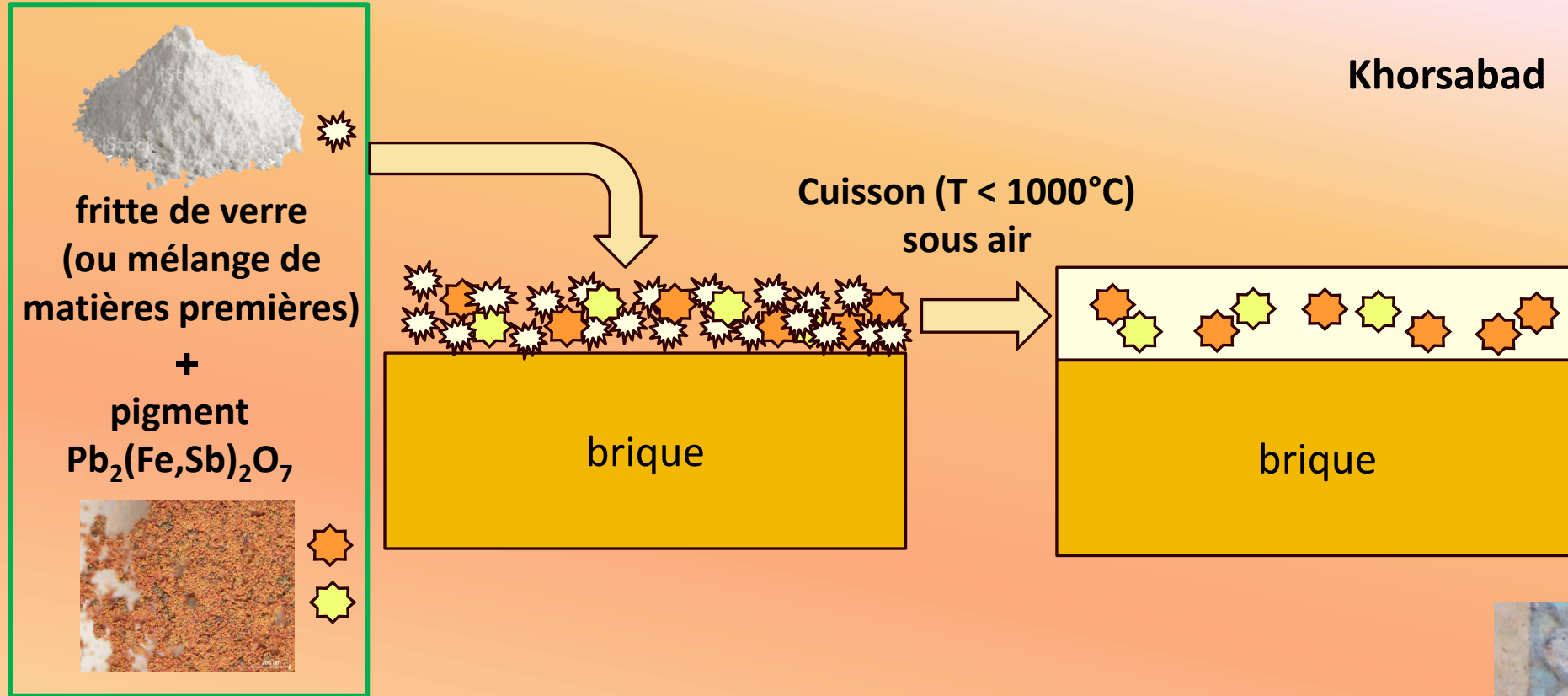
G. Molina et al. J. Archaeol. Sci. 41 (2014) 171

→ Cuisson des glaçures réalisée à T < 1000°C

Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

Les glaçures jaune-orange

Proposition d'un procédé de fabrication



Khorsabad

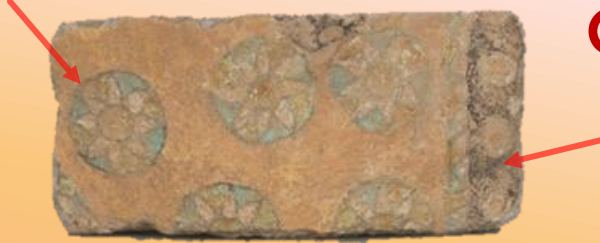


Suse



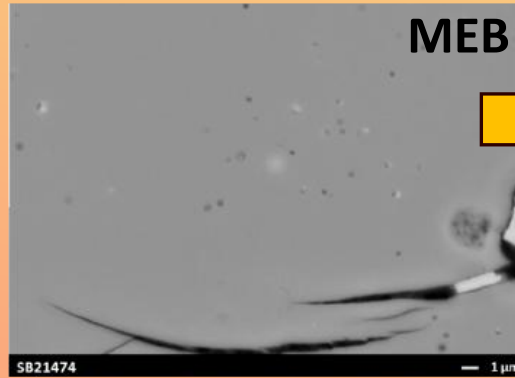
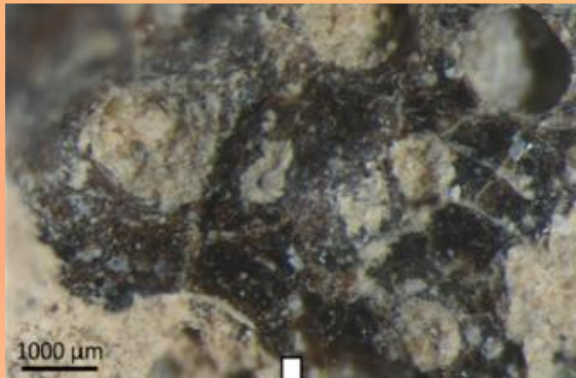
Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

Glaçures noires de Suse



Etude archéométrique (prélèvements)

Aplats noirs



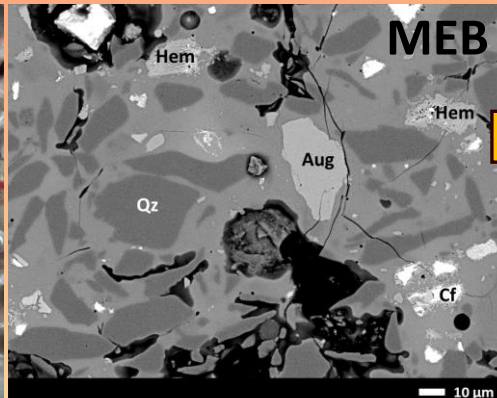
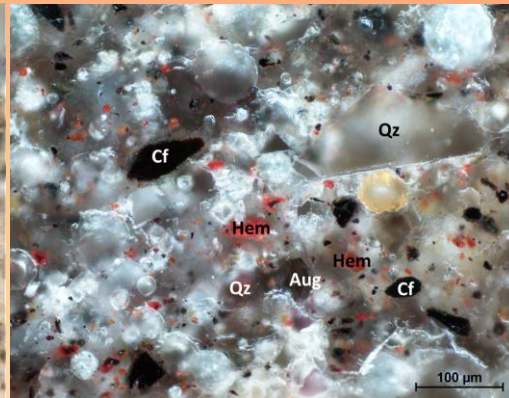
MEB



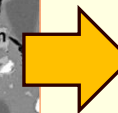
Coloration dans la masse (**3 masse% MnO** et 0,5 masse% Fe_2O_3)
Coloration ionique : Mn^{3+} ($3d^4$)
Méthode de coloration des verres en noir
bien connue dans l'antiquité

EDX

Lignes séparatrices noires



MEB



**Coloration avec des inclusions
noires et rouges**

Ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)
Hématite (Fe_2O_3)
Augite ($\text{Ca,Mg,Fe,Al})_2(\text{Al,Si})_2\text{O}_6$
+ ajout fritte de verre (ou mélange vitrifiable)
avant cuisson
+ gros cristaux de quartz
⇒ Augmentation de la viscosité apparente

EDX, DRX, Raman

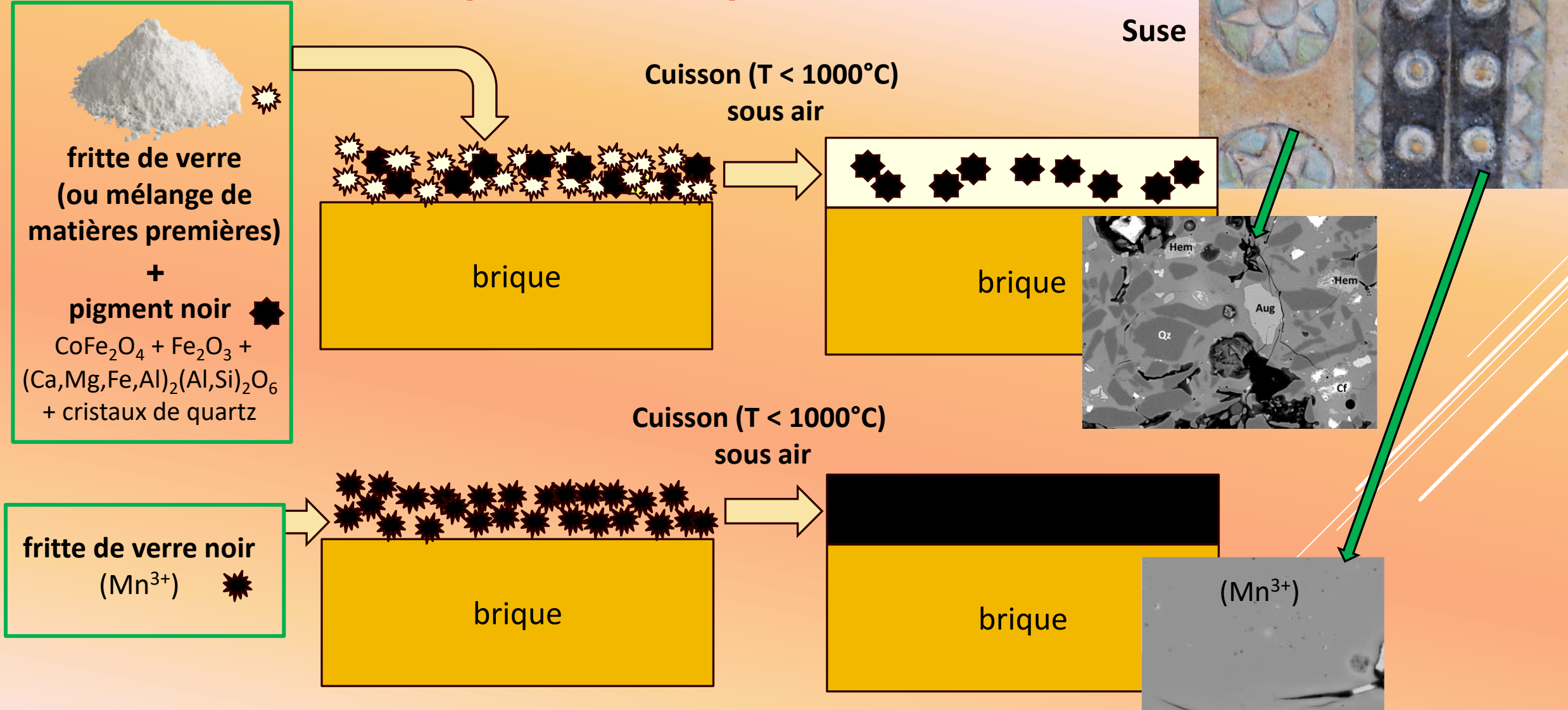
E. Beauvoit et al. Heritage 6 (2023) 6291

E. Beauvoit et al. Technè 55 (2023) 75

Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

Glaçures noires de Suse

Proposition d'un procédé de fabrication



Réplique des glaçures noires de Khorsabad

→ Nature des matières premières pour former les nanoparticules Cu_2S ?

→ Conditions thermochimiques pour produire les glaçures noires ?

Synthèses en laboratoire: fritte + pigment → glaçures

Synthèse en enceinte close sous atmosphère réductrice (combustion de charbon)

900°C
(air)

ions Cu^{2+}

Oxydation de Cu_2S durant la cuisson

Nanoparticules Cu_2S non
formées lors de la cuisson
finale des briques
(atmosphère oxydante)

900°C
(Ar)

Seulement de grosses particules Cu_2S

$$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$$
$$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{O}_2$$
$$2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} \downarrow$$
 O_2

Front de réduction

Atmosphère réductrice

$C + O_2 \rightarrow (CO_2, CO)$
charbon

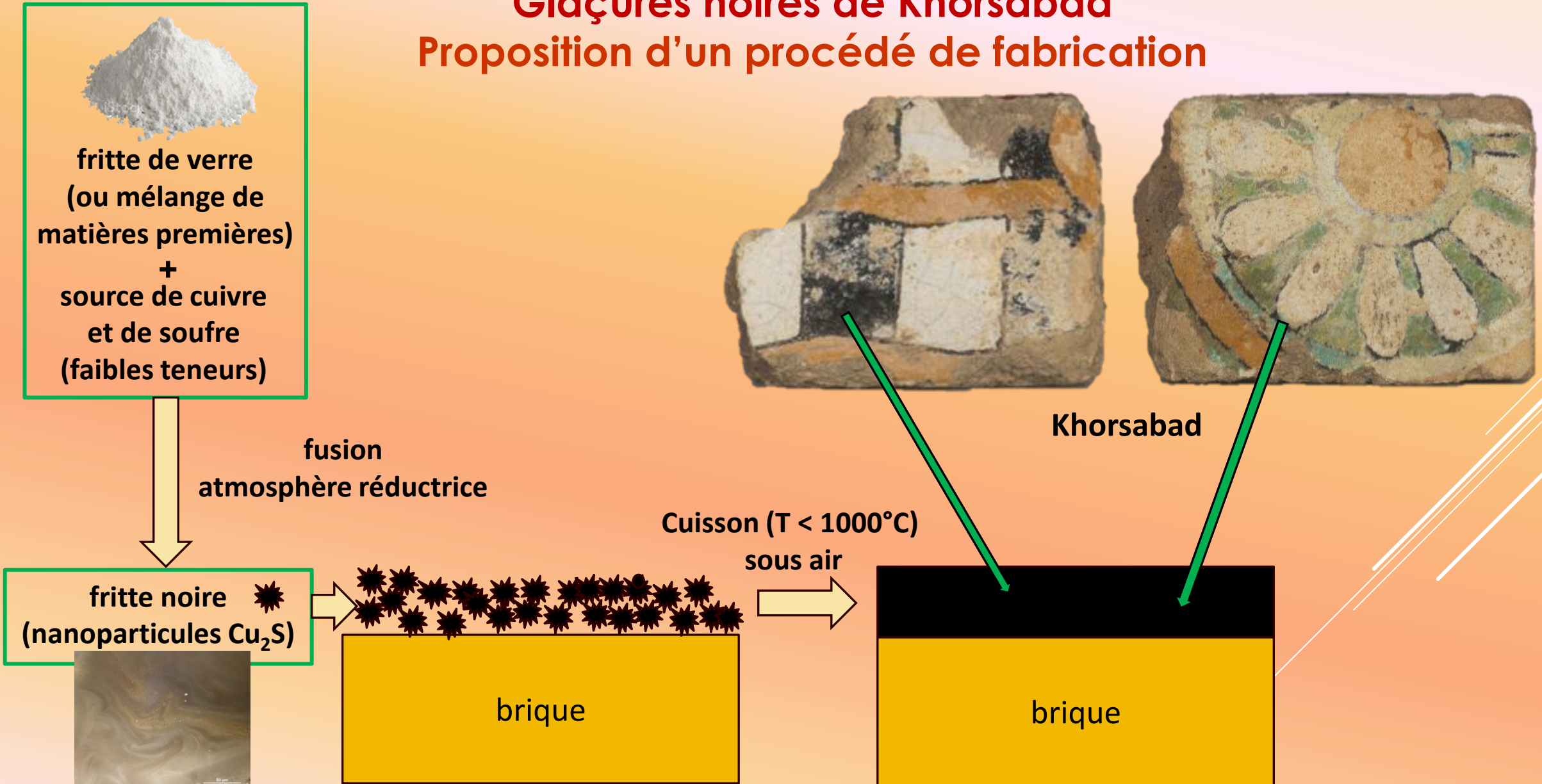
► nanoparticles Cu_2S

Echantillon
archéologique
(Khorsabad)

Etude comparative des techniques de coloration Khorsabad / Suse

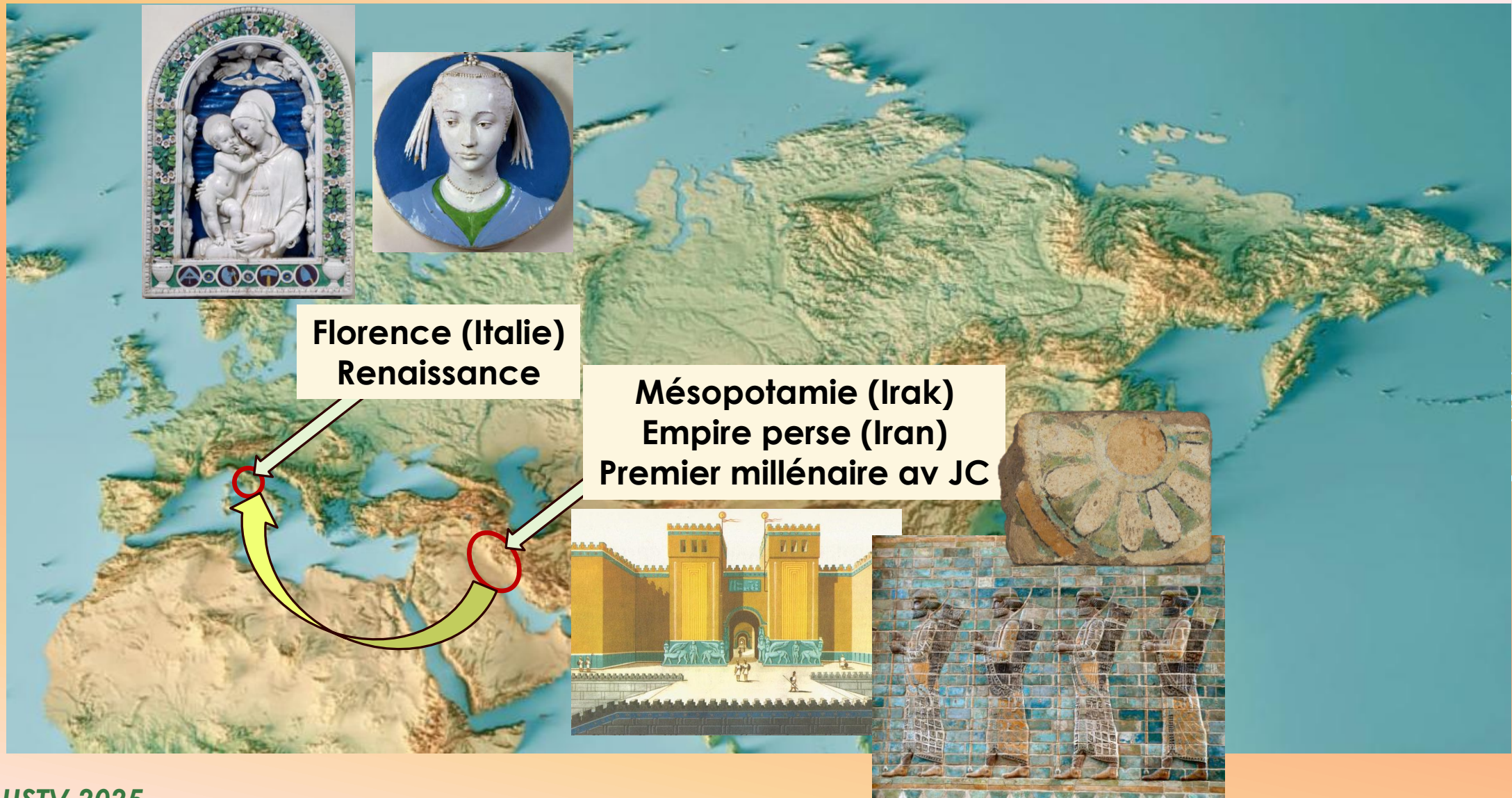
Glaçures noires de Khorsabad

Proposition d'un procédé de fabrication



Des glaçures de l'Antiquité à celles de la Renaissance

A la recherche des procédés d'élaboration...





Les glaçures opacifiées à l'oxyde d'étain (SnO_2) sur sculptures en terre cuite : La production de la famille Della Robbia

Collaborations

Y. Coquinot

Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

F. Barbe

Département des Objets d'art, Louvre, Paris

A. Gerbier

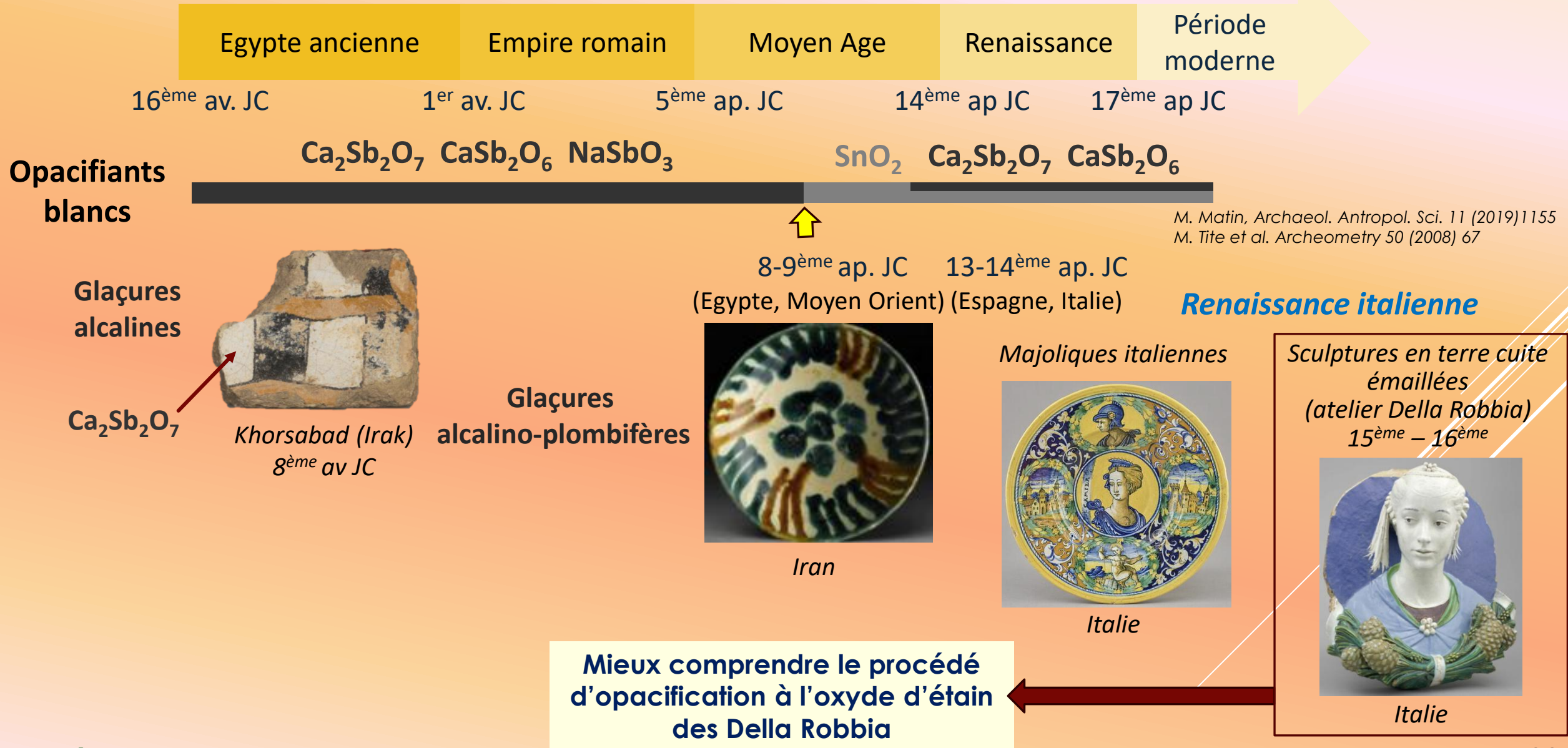
Musée National de la Renaissance, Ecouen



Lise Boutenègre
(thèse démarrée en 2023)



Utilisation de SnO_2 (cassitérite) comme pigment blanc et opacifiant dans les glaçures



L'atelier des Della Robbia (1441 – 1529)

1527 épidémie de peste

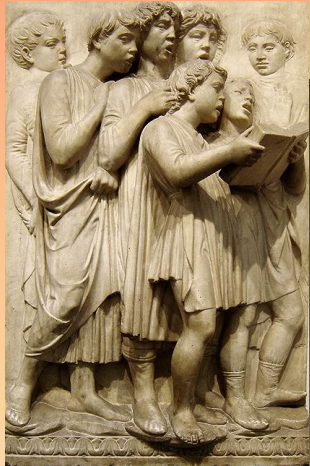
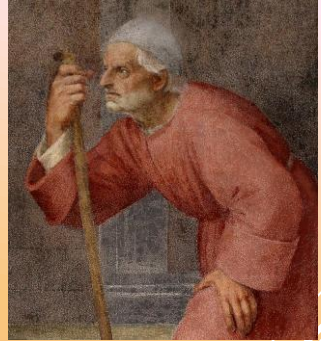
Luca Della Robbia (1399-1482) : le fondateur de l'atelier à Florence

- Bien connu comme sculpteur sur marbre
- Invention des sculptures en terre cuite opacifiées avec SnO_2 (~ 1441)

Gros objets recouverts de glaçures opaques blanche (imitation du marbre) ou colorées

Son neveu : **Andrea Della Robbia** (1435-1525)

5 fils : Marco (1468-1529), **Giovanni** (1469-1529), **Luca** (1475-1548)
Francesco (1477-1528), **Girolamo** (1488-1556)



L. Della Robbia
(M. Opera del
Duomo,
Florence)



L. Della Robbia
(C. San Giovanni
Fuorcivitas, Pistoia)



A. Della Robbia
(M. Bargello,
Florence)



A. Della Robbia
(MMA, New York)

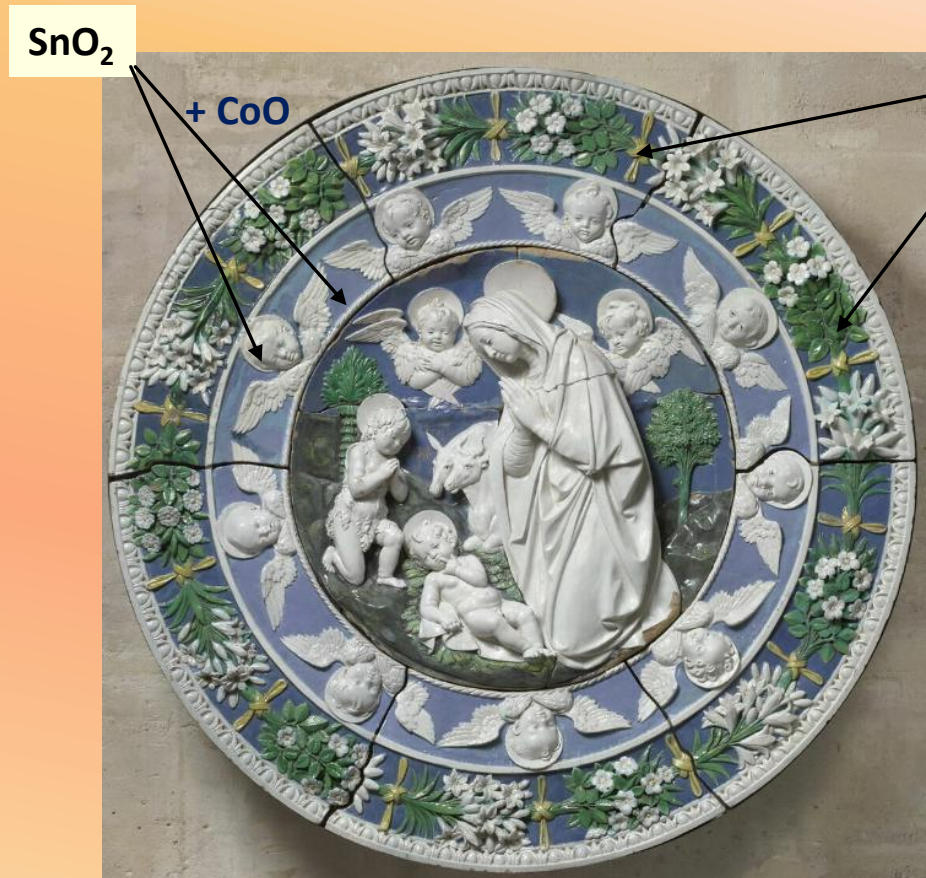


G. Della Robbia
(NGA, Washington)

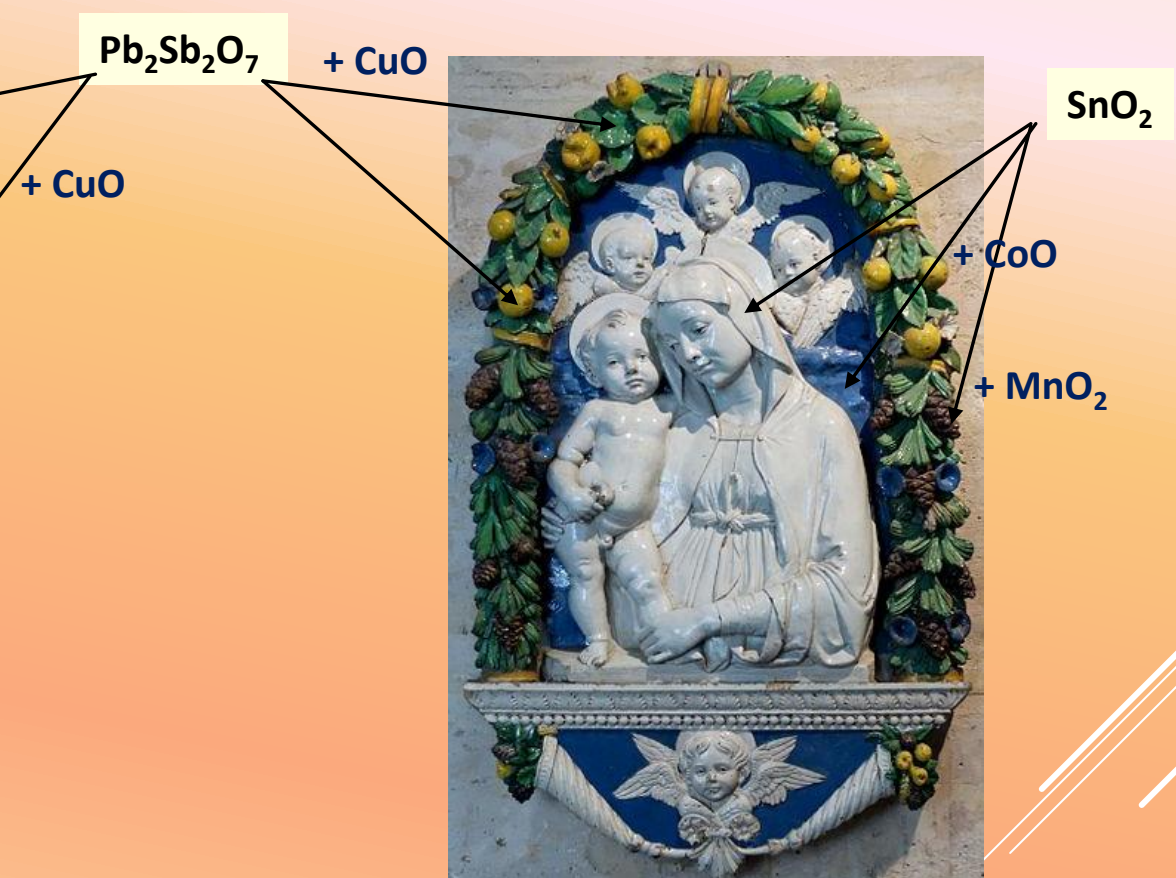
Production à grande échelle pour une clientèle exigeante

Aujourd'hui, de nombreux objets sont exposés dans des musées à travers le monde (Europe, Amérique du Nord)

La production de l'atelier Della Robbia (1441 – 1529)



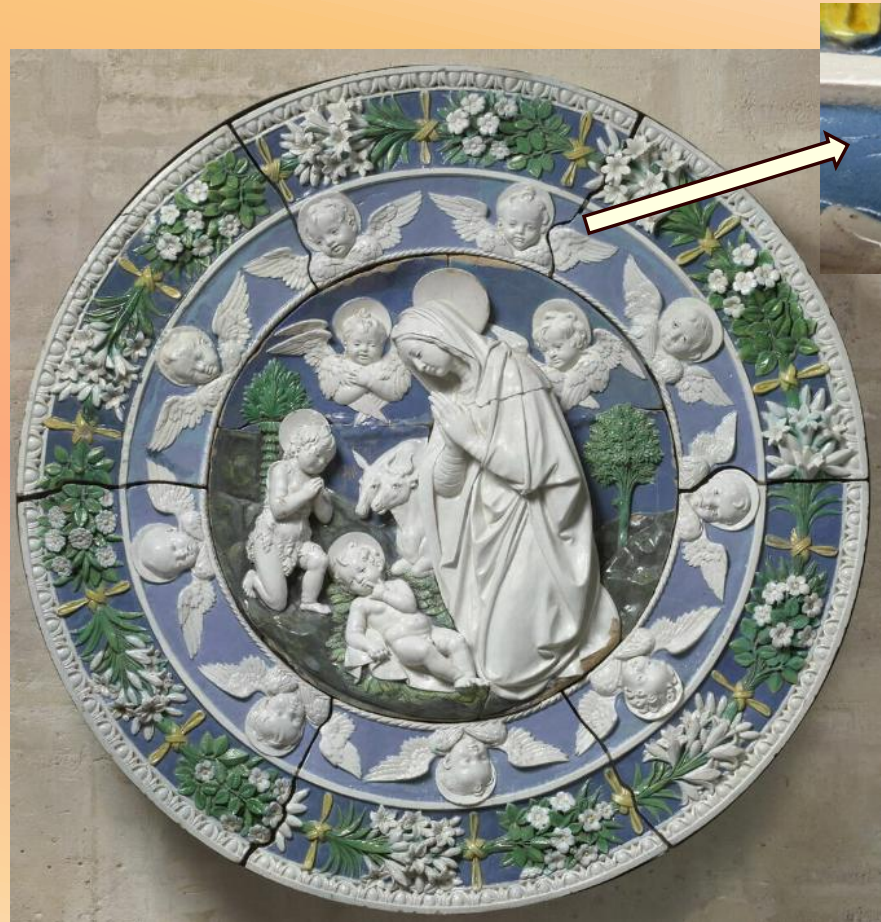
*La Vierge adorant l'Enfant en présence de Saint Jean Baptiste enfant et de deux chérubins (1485 - 1515) (diamètre 1,31 m)
Andrea & Giovanni Della Robbia (Louvre)*



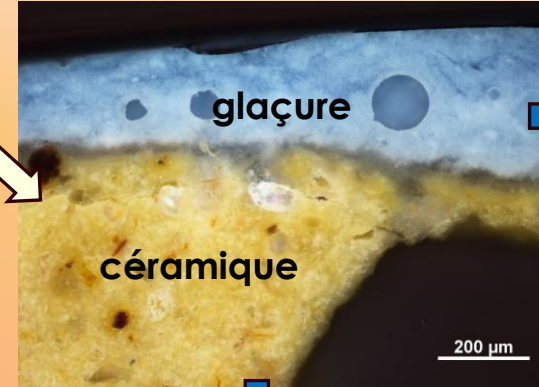
*La Vierge et l'Enfant avec trois chérubins (~ 1475-1500)
(dimension 0,9 m x 0,73 m)
Andrea Della Robbia (Louvre)*

La production de l'atelier Della Robbia (1441 – 1529)

Etude des objets de musées



*La Vierge adorant l'Enfant en présence de Saint Jean Baptiste enfant et de deux chérubins (1485-1515)
Andrea & Giovanni Della Robbia (Louvre)*



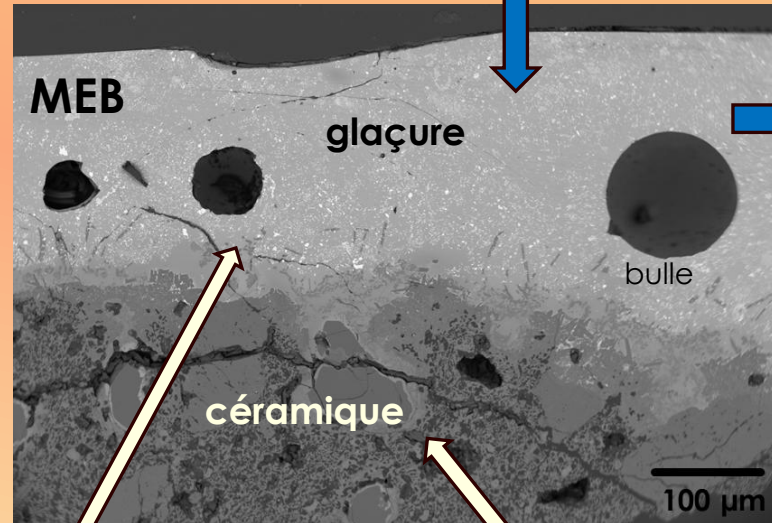
Composition moyenne glaçure bleue (EDX)

Oxides	Wt %
SiO ₂	45.1
PbO	25.7
SnO ₂	16.7
(K,Na) ₂ O	5.9
CaO	2.5
Al ₂ O ₃	2.0
Fe ₂ O ₃	1.5
CoO	0.4

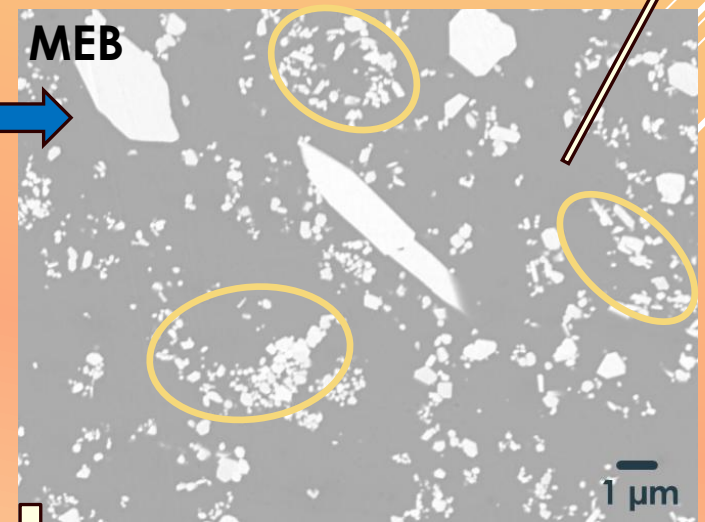
Pb/Sn
(mol)
~ 1,1

< 3 masse%
SnO₂
~ 30 masse%
PbO

verre



riche en CaO (~20%) + Fe₂O₃ (~5%)



2 populations de cristaux de
SnO₂ (micro et nano-cristaux)
(EDX, DRX)

Interface : cristaux riches en Ca (EDX: CaSiO₃, CaSnSiO₅)

La production de l'atelier Della Robbia (1441 – 1529)

Approche expérimentale des procédés de fabrication

2 procédés d'opacification peuvent être envisagés

Ajout de particules de SnO_2 à une fritte de verre alcalino-plombifère (ou à mélange de matières premières) + cuisson

Génération in-situ de nanoparticules de SnO_2 dans la glaçure durant la cuisson (précurseur à base de $\text{SnO}_2 + \text{PbO} + \text{fritte alcaline}$)

En accord avec les textes anciens du Moyen Age et de la Renaissance

1/ Calcination du mélange de métaux Pb + Sn
→ Calcine (mélange intime d'oxydes)

2/ Cuisson calcine + fritte de verre sur un substrat en céramique
→ Glaçures opacifiées avec des particules de SnO_2

Réplique en laboratoire des glaçures des Della Robbia

Textes anciens sur l'opacification à l'oxyde d'étain

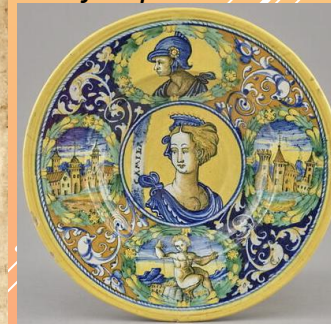
Traité perse d'Abul'l Kasim (1301)

Littérature italienne Renaissance sur les glaçures (majoliques):
Piccolpasso (1548)

Li Tre Libri dell'Arte del Vasaio
(The Three Books of the Potter's Art)



Majolique italienne



16^{ème} (Louvre)



La production de l'atelier Della Robbia (1441 – 1529)

Approche expérimentale des procédés de fabrication

1^{ère} étape: Synthèse du précurseur d'oxyde d'étain



Pb/Sn
~ 1,1 (mol)

Composition moyenne (EDX)

Oxides	Wt %
SiO ₂	45.1
PbO	25.7
SnO ₂	16.7
(K,Na) ₂ O	5.9
CaO	2.5
Al ₂ O ₃	2.0
Fe ₂ O ₃	1.5
CoO	0.4

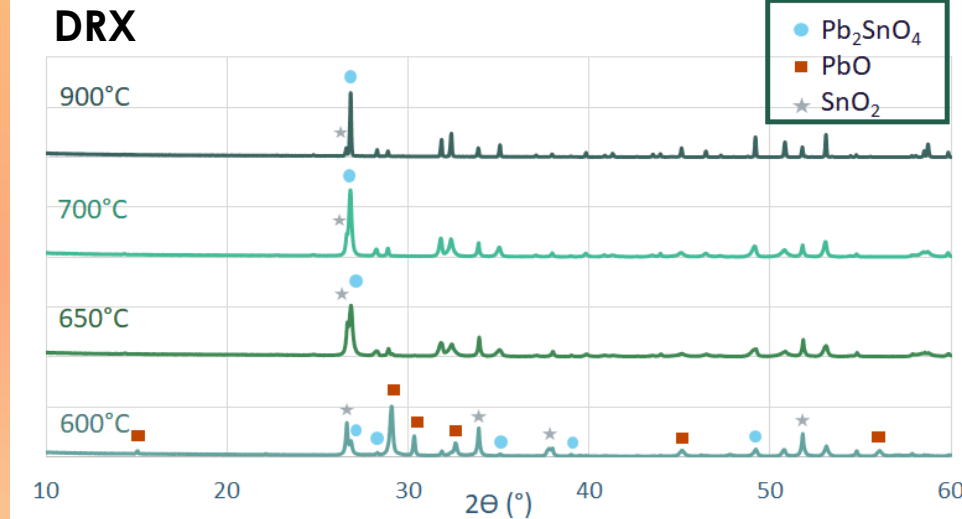


Pb et Sn (métaux)

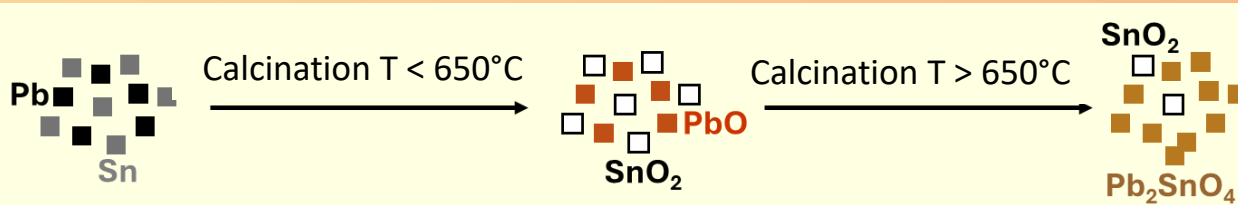
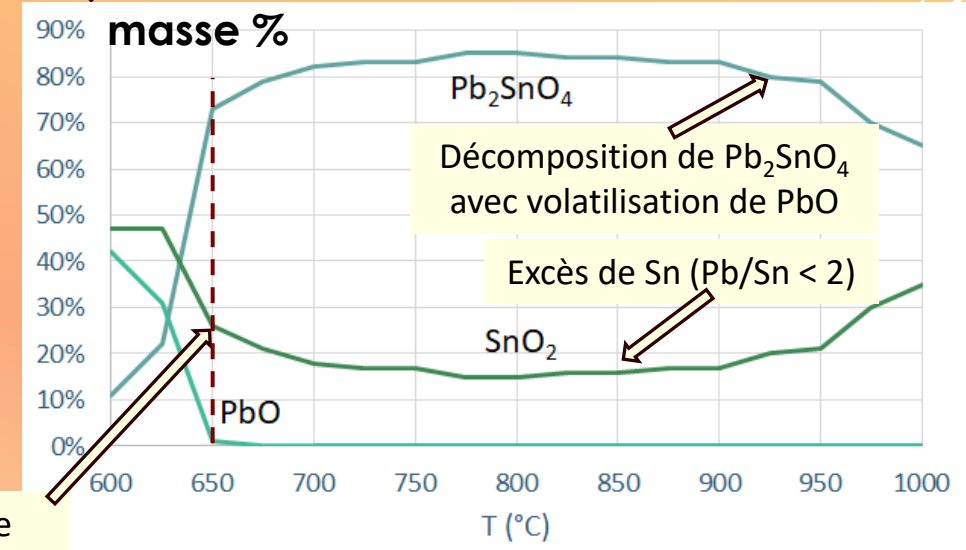
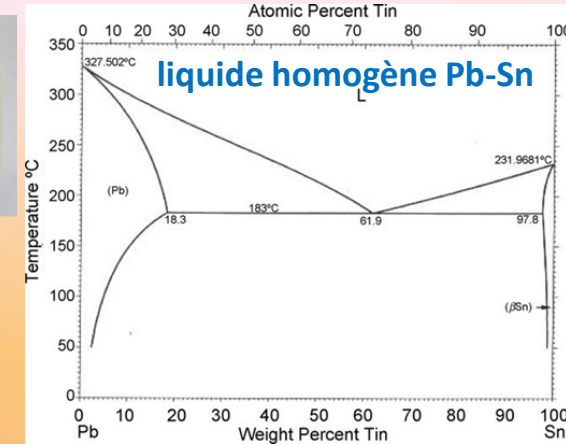
Calcination sous air
600-1000°C (4h)



calcine Pb-Sn



Affinement
Rietveld



Stannate de
plomb (Pb₂SnO₄)
T ≥ 620-650°C



La production de l'atelier Della Robbia (1441 – 1529)

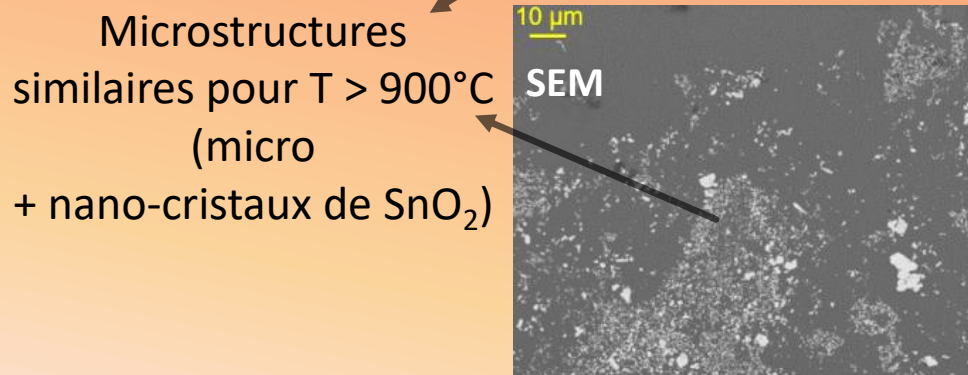
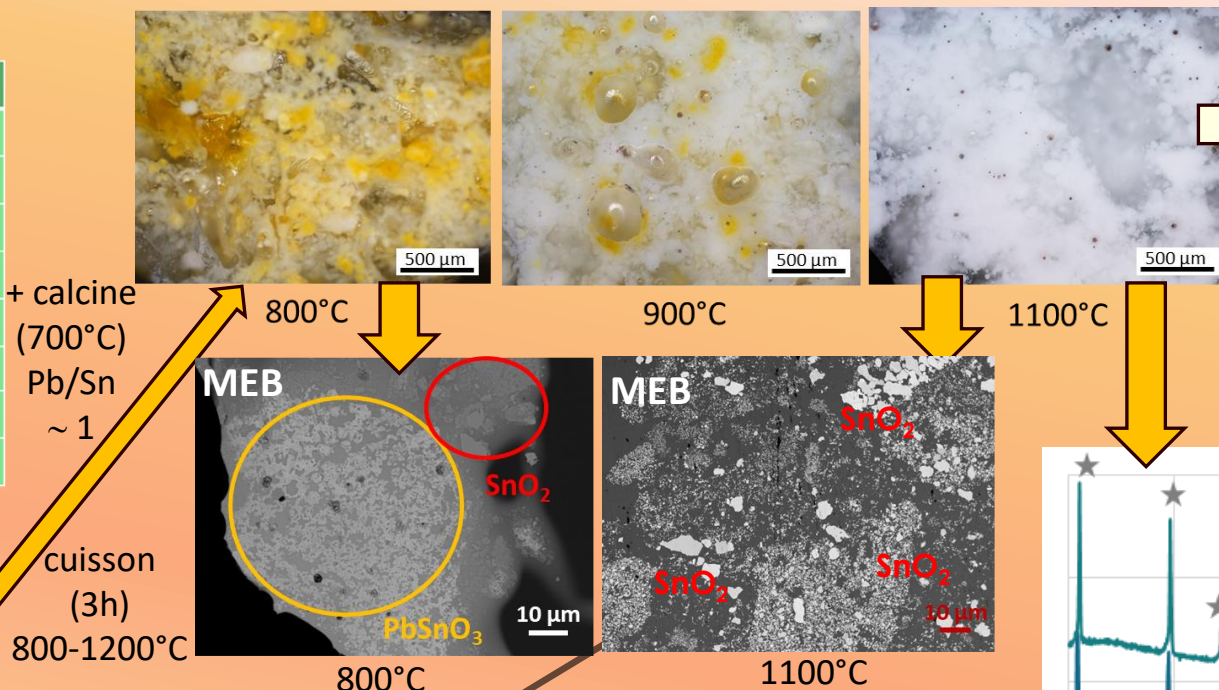
Approche expérimentale des procédés de fabrication

2^{ème} étape : Opacification des glaçures (calcine + fritte)

Oxides	Wt %
SiO ₂	45.1
PbO	25.7
SnO ₂	16.7
(K,Na) ₂ O	5.9
CaO	2.5
Al ₂ O ₃	2.0
Fe ₂ O ₃	1.5
CoO	0.4

Synthèse fritte
alcaline (1300°C)

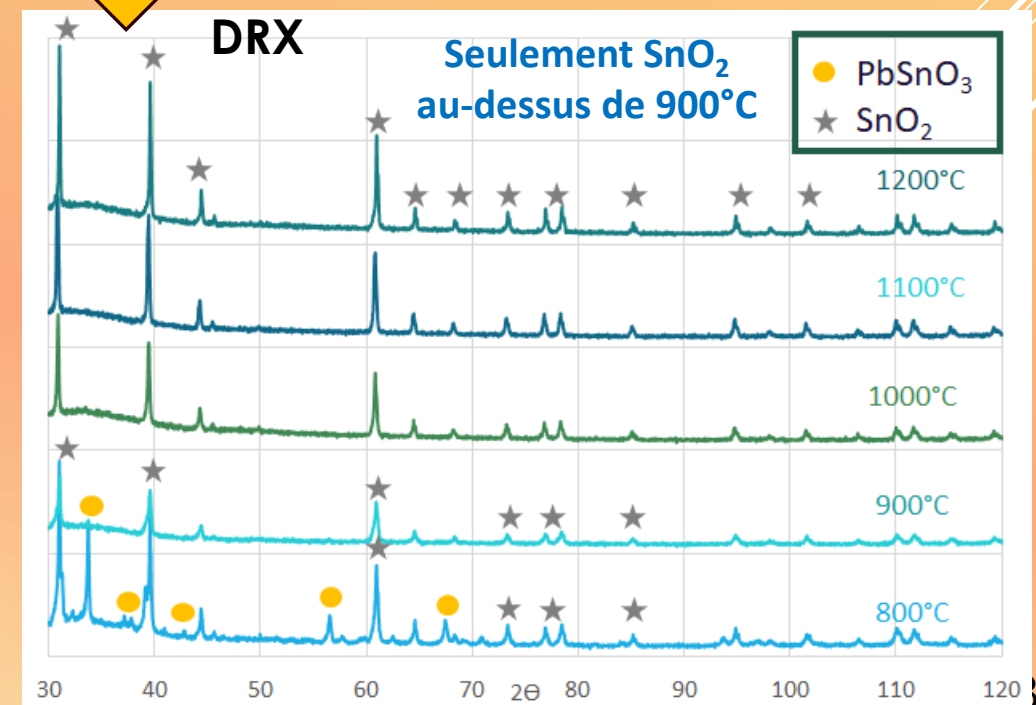
Oxide	Wt%
SiO ₂	80.5
Na ₂ O	5.37
CaO	4.47
Al ₂ O ₃	3.58
K ₂ O	5.37
MgO	0.71



Echantillon Della Robbia

- 1/ Réaction avec la fritte de verre
 Pb_2SnO_4 (calcine) $\rightarrow$ PbSnO_3 (jaune)
+ PbO (verre)
- 2/ Décomposition T > 900°C
 $\text{PbSnO}_3 \rightarrow \text{PbO}$ (verre)
+ nano-cristaux SnO₂

faible solubilité dans la fonte riche en PbO

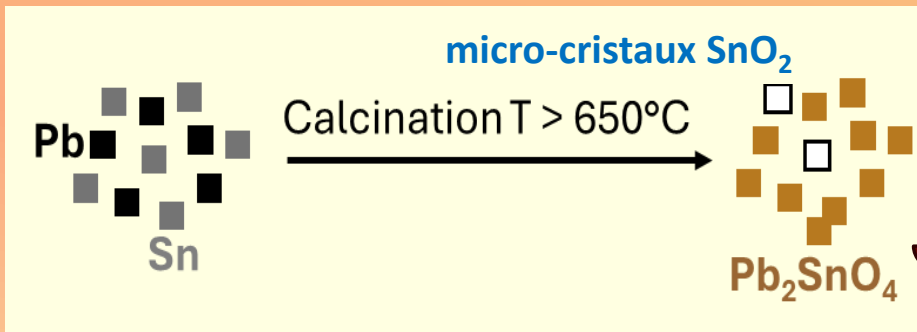


La production de l'atelier Della Robbia (1441 – 1529)

Proposition d'un procédé de fabrication

1^{ère} étape

Préparation d'une calcine (et d'une fritte de verre)



Mélange de métaux
 $\text{Pb/Sn} < 2$ (en mole)

Calcine

2^{ème} étape

Mélange calcine + fritte
de verre silicate alcalin + cuisson
sur les sculptures en terre cuite

$T > 900^\circ\text{C}$

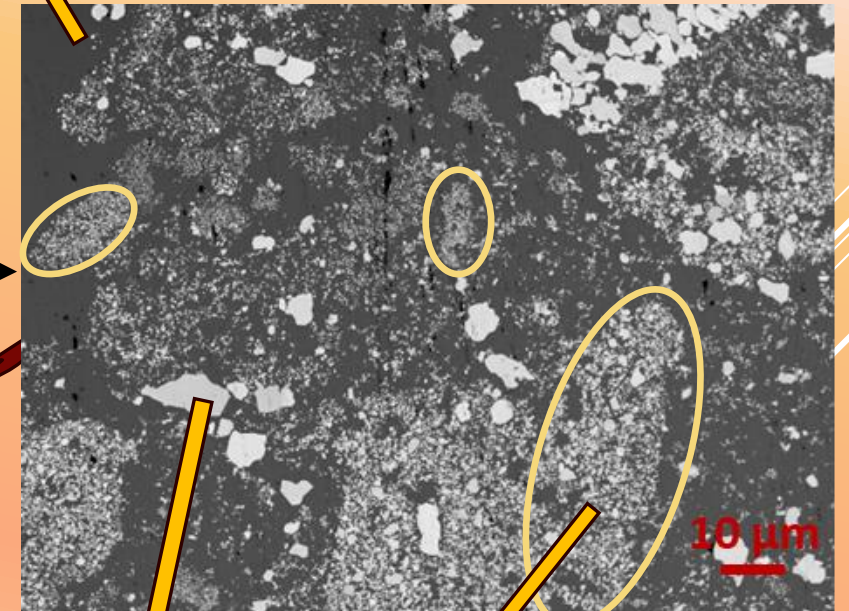
$\text{Pb}_2\text{SnO}_4 + \text{verre}$

$\downarrow$
 $\text{PbSnO}_3 + \text{PbO}$

PbSnO_3

$\downarrow$
 $\text{PbO} + \text{SnO}_2$

verre de silicate
alcalin riche
en PbO



SnO_2
micro-cristaux

SnO_2
nano-cristaux



MERCI POUR VOTRE ATTENTION

TRUGAREZ VRAS DEOC'H

