

**UNION  
POUR LA SCIENCE  
ET LA TECHNOLOGIE  
VERRIÈRES**

# Le verre

*Laurent Cormier, IMPMC-CNRS, Sorbonne Université*

*Daniel R. Neuville, IPGP-CNRS, Université de Paris*



INTERNATIONAL YEAR OF  
**GLASS**  
2022



## Assemblée générale

Distr. limitée  
11 mai 2021  
Français  
Original : anglais

Soixante-quatrième session  
Point 136 de l'ordre du jour  
**Incidence de l'évolution rapide de la technique  
sur la réalisation des objectifs et cibles  
de développement durable**

Égypte, Espagne, Guatemala, Turquie et Viet Nam : projet de résolution

2022, Année internationale du verre

*L'Assemblée générale,*

*Réaffirmant* les dispositions de sa résolution 70/1 du 25 septembre 2015 intitulée « Transformer notre monde : le Programme de développement durable à l'horizon 2030 », dans laquelle elle a adopté une série complète d'objectifs et de cibles ambitieux, universels, axés sur l'être humain et porteurs de changement, et réaffirmant qu'elle s'engage à œuvrer sans relâche pour que ce programme soit appliqué dans son intégralité d'ici à 2030, qu'elle considère que l'élimination de la pauvreté sous toutes ses formes et dans toutes ses dimensions, y compris l'extrême pauvreté, constitue le plus grand défi auquel l'humanité doit faire face et une condition indispensable au développement durable, et qu'elle est attachée à réaliser le développement durable dans ses trois dimensions – économique, sociale et environnementale – d'une manière équilibrée et intégrée en tirant parti de ce qui a été fait dans le cadre des objectifs du Millénaire pour le développement, dont elle s'efforcera d'achever la réalisation,

*Réaffirmant également* les dispositions de sa résolution 69/313 du 27 juillet 2015 sur le Programme d'action d'Addis-Abeba issu de la troisième Conférence internationale sur le financement du développement, qui appuie et complète le Programme de développement durable à l'horizon 2030 dont il fait partie intégrante, qui contribue à replacer dans leur contexte les cibles concernant les moyens de mise en œuvre grâce à l'adoption de politiques et mesures concrètes, et qui réaffirme la volonté politique résolue de faire face aux problèmes de financement et de créer à tous les niveaux un environnement propice au développement durable, dans un esprit de partenariat et de solidarité planétaires,

*Réaffirmant en outre* l'Accord de Paris<sup>1</sup> et encourageant toutes les parties à l'appliquer dans son intégralité, et engageant les parties à la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques<sup>2</sup> qui ne l'ont pas encore fait à déposer

<sup>1</sup> Voir [FCCC/CP/2015/10/Add.1](#), décision 1/CP.21, annexe.

<sup>2</sup> Nations Unies, *Recueil des Traités*, vol. 1771, n° 30822.



18 mai 2021

dès que possible leurs instruments de ratification, d'acceptation, d'approbation ou d'adhésion, selon qu'il conviendra,

*Réaffirmant* les dispositions de ses résolutions 53/199 du 15 décembre 1998 et 61/185 du 20 décembre 2006 sur la proclamation d'années internationales, et la résolution 1980/67 du Conseil économique et social, en date du 25 juillet 1980, sur les années internationales et anniversaires, en particulier les paragraphes 1 à 10 de l'annexe énumérant les critères applicables pour la proclamation d'années internationales ainsi que les paragraphes 13 et 14, dans laquelle elle a indiqué qu'une année ne doit pas être proclamée avant que les arrangements de base nécessaires à son organisation et à son financement aient été pris,

*Rappelant* sa résolution 75/231 du 21 décembre 2020, dans laquelle elle constate que les partenariats multipartites et les ressources, les connaissances et le savoir-faire que possèdent le secteur privé, la société civile, les milieux scientifiques et universitaires, les organismes philanthropiques et les fondations, les parlements, les autorités locales, les volontaires et d'autres parties prenantes rempliront des fonctions importantes pour ce qui est de mobiliser et de partager des connaissances, des compétences, des techniques et des ressources financières et d'accompagner l'action des gouvernements,

*Rappelant aussi* sa résolution 73/17 du 26 novembre 2018, dans laquelle elle engage les États Membres à continuer d'examiner l'incidence qu'ont les principales évolutions rapides de la technique sur la réalisation des objectifs et cibles de développement durable afin de tirer parti des possibilités qui s'offrent et de remédier aux problèmes qui se posent, de promouvoir l'élaboration de stratégies nationales et de politiques publiques, les feuilles de route relatives à la science, à la technologie et à l'innovation, les activités de renforcement des capacités et la participation du milieu scientifique, ainsi que de partager des pratiques exemplaires,

*Consciente* du fait que le verre accompagne l'humanité depuis des siècles en améliorant la qualité de vie de millions de personnes, et que ce matériau, qui est l'un des plus importants, polyvalents et transformateurs de l'histoire, est un élément fondamental dans de nombreux domaines, dont l'industrie aérospatiale et le secteur automobile, l'architecture, les arts, le numérique, l'énergie, les soins de santé, les travaux menés en laboratoires, l'optique ainsi que l'emballage et le stockage,

*Considérant* les possibilités que le verre, les technologies liées au verre et les nouvelles innovations dans ce domaine peuvent offrir dans les applications modernes, notamment mais non exclusivement les panneaux d'affichage et les capteurs en verre ultrafin, les câbles à fibre optique, les équipements de laboratoire, les lentilles et les microscopes optiques, les équipements médicaux, les applications pharmaceutiques, le verre photovoltaïque, les plastiques renforcés et l'isolation,

*Reconnaissant* que, bien que sa production soit une activité à forte intensité énergétique dont les effets actuels et passés sur l'environnement ne sont pas négligeables, le verre peut servir d'alternative aux plastiques et à d'autres matériaux et a le potentiel de contribuer à l'instauration de modes de production et de consommation durables,

*Considérant* les progrès réalisés dans la fabrication du verre pour réduire la consommation d'énergie, les émissions atmosphériques et les autres incidences environnementales, ainsi que les possibilités de renforcer la durabilité dans l'industrie du verre, d'améliorer l'efficacité de sa production, de faire progresser l'utilisation durable des ressources naturelles, telles que le sable, et de passer à l'utilisation d'énergies renouvelables,

*Sciences*  
*Développement durable*  
*Histoire*  
*Matériau polyvalent*  
*Transformateur*  
*enseignement*

*Encourageant* les États Membres à faire progresser les moyens novateurs de parvenir à une consommation et à une production durables, en application de la résolution 4/1 de l'Assemblée des Nations Unies pour l'environnement en date du 15 mars 2019<sup>3</sup>, et à promouvoir des comportements et des modes de consommation durables, dont la réutilisation et le recyclage du verre et d'autres pratiques associées,

*Considérant* que l'Année internationale du verre, en 2022, mettra en valeur le rôle technologique, scientifique, économique, environnemental, historique et artistique du verre dans nos sociétés, en insistant sur l'étendue des possibilités des technologies en développement et leur contribution potentielle à la réponse aux défis liés au développement durable et aux sociétés inclusives, en assurant la reprise économique mondiale et en reconstruisant en mieux après la pandémie de maladie à coronavirus (COVID-19), ainsi qu'en réunissant les thèmes de la technologie, de l'histoire sociale et de l'art dans des programmes éducatifs et des expositions muséales,

*Considérant également* que la célébration de l'Année internationale du verre, en 2022, est l'occasion de promouvoir la contribution des milieux scientifiques et techniques au développement durable ainsi qu'à la promotion de l'autonomisation des femmes et des filles, et de leur participation et contribution à la science, à la technologie et à l'innovation, grâce à l'éducation,

*Se félicitant* que l'Année internationale du verre, en 2022, puisse faciliter l'échange de pratiques exemplaires et la création de partenariats entre les principales parties prenantes afin d'aider les pays en développement à assurer la durabilité de l'industrie du verre, à créer des emplois et à améliorer les moyens de subsistance, et qu'elle puisse contribuer à mettre au jour les possibilités d'investissement prioritaires, les besoins en matière de renforcement des capacités et les mécanismes favorisant les transferts de technologies équitables,

*Prenant note* de l'appui fourni par l'International Commission on Glass (Commission internationale du verre), la Community of Glass Associations (Groupement des associations du verre) et le Comité international pour les musées et collections de verre dans la promotion de l'Année internationale du verre (2022), par la collecte de plus de 1 300 soutiens du secteur dans 78 pays,

1. *Décide* de proclamer 2022 Année internationale du verre ;
2. *Invite* tous les États Membres, les entités des Nations Unies, les autres organisations internationales et régionales et les autres parties prenantes concernées, dont la société civile, le secteur privé et les milieux universitaires, à célébrer l'Année internationale selon qu'il conviendra et en fonction des priorités et contextes nationaux, au moyen d'activités et d'orientations visant à faire mieux connaître l'importance du verre dans la vie quotidienne ;
3. *Souligne* que toutes les activités qui découleraient de l'application de la présente résolution devront être financées au moyen de contributions volontaires provenant, notamment, du secteur privé ;
4. *Invite* toutes les parties prenantes à verser des contributions volontaires et à fournir d'autres formes d'appui à l'Année internationale ;
5. *Prie* le Secrétaire général de porter la présente résolution à l'attention de tous les États Membres et de toutes les entités des Nations Unies.

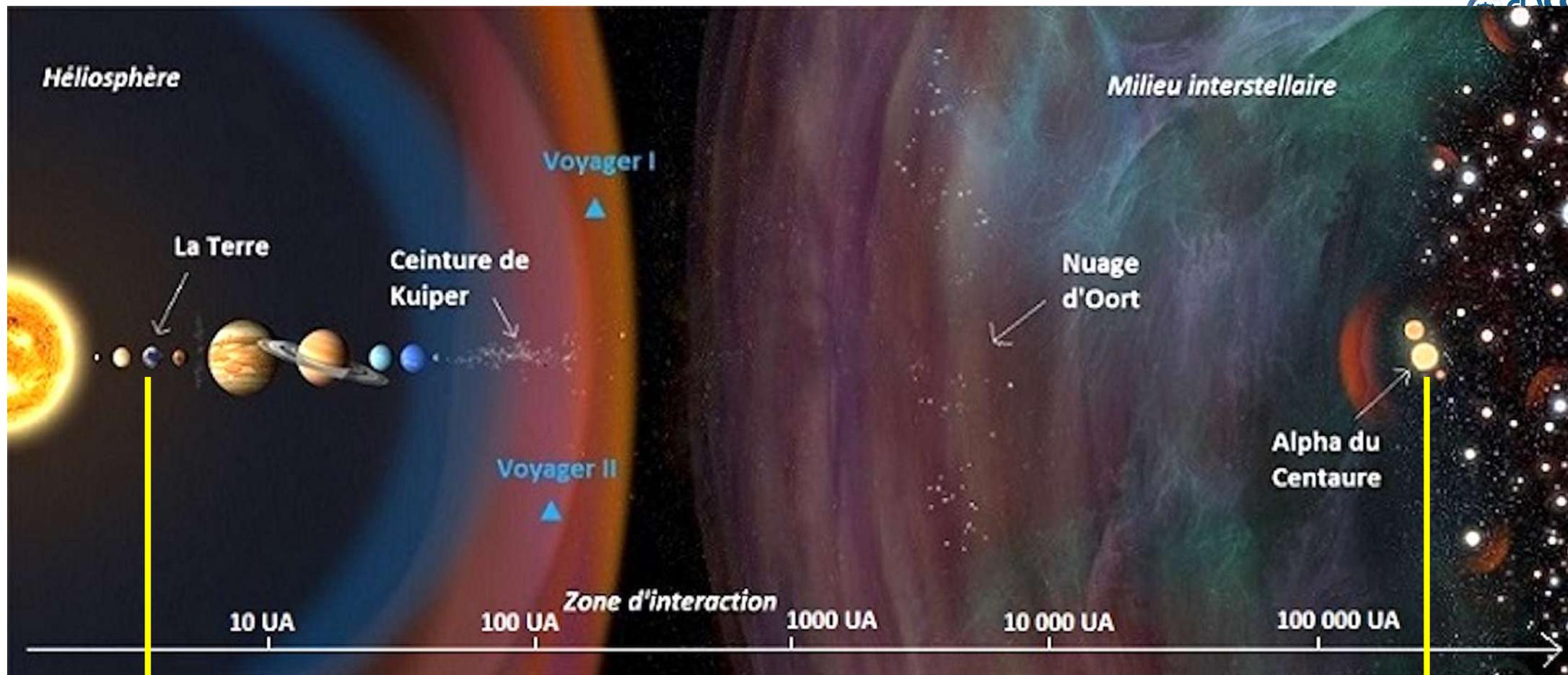
<sup>3</sup> UNEP/EA.4/Res.1.

Sciences  
Technologie  
Développement durable  
Histoire  
Matériau polyvalent  
Transformateur  
Enseignement  
Art  
Durabilité



10-11 février 2022  
Salle des droits de l'homme  
Nations Unis, Genève

*Où trouver du verre ?*



4,246 année lumière

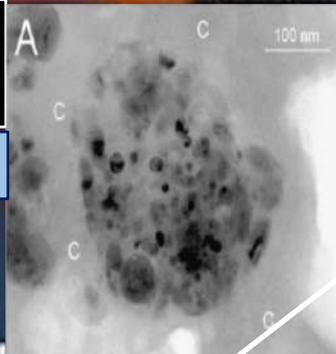
1 année lumière = 9461000000000 km = 9461000000000000 m

4,246 année lumière = 40171406000000000 m

# Verres dans l'univers

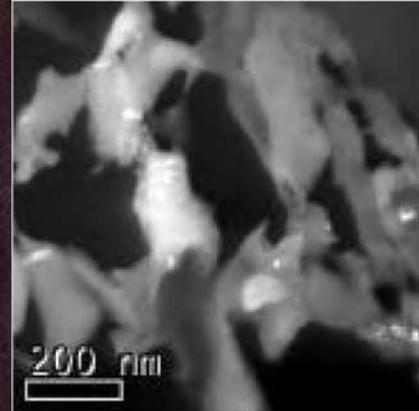
## Les chondres vitreux et la naissance du système solaire

Bradley et al., (1999) An Infrared Spectral Match Between GEMS and Interstellar Grains. *Science*, 285, 1716

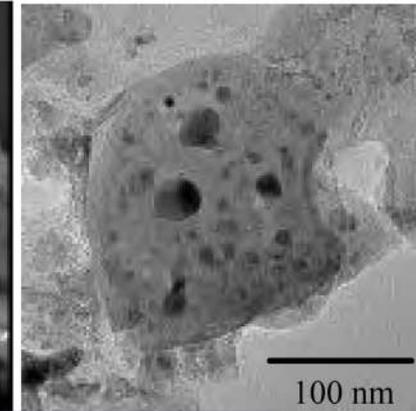


## Silicate interstellaire amorphe, GEMS

Bulk Silicate Glass

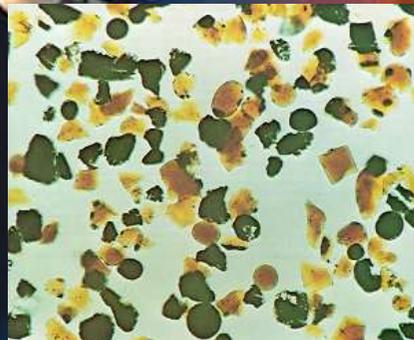


GEMS



Joswiak and Brownlee (2006) Non-GEMS Silicate Glasses in Chondritic Porous Interplanetary Dust Particles. *LPS XXXVII*

Verre volcanique  
lunaire orange  
ou vert



10 UA

Apollo Expeditions to the Moon, <https://history.nasa.gov/SP-350/ch-14-4.html>

de d'interaction

1000 UA

10 000 UA

100 000 UA

Milieu interstellaire

du  
pure

# Verres naturels : verres lunaires

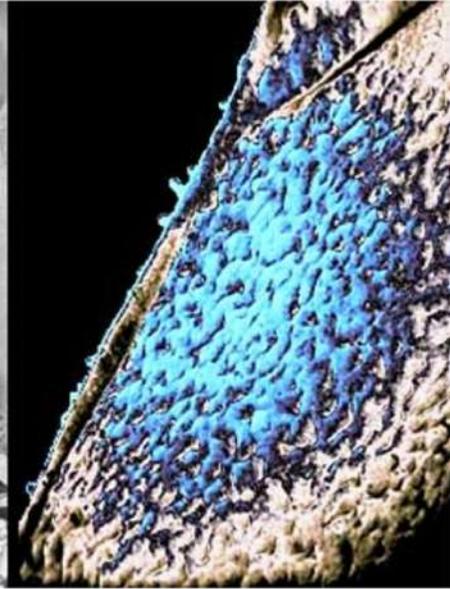


Verres lunaires (formé il y a 4.5 milliards d'années)

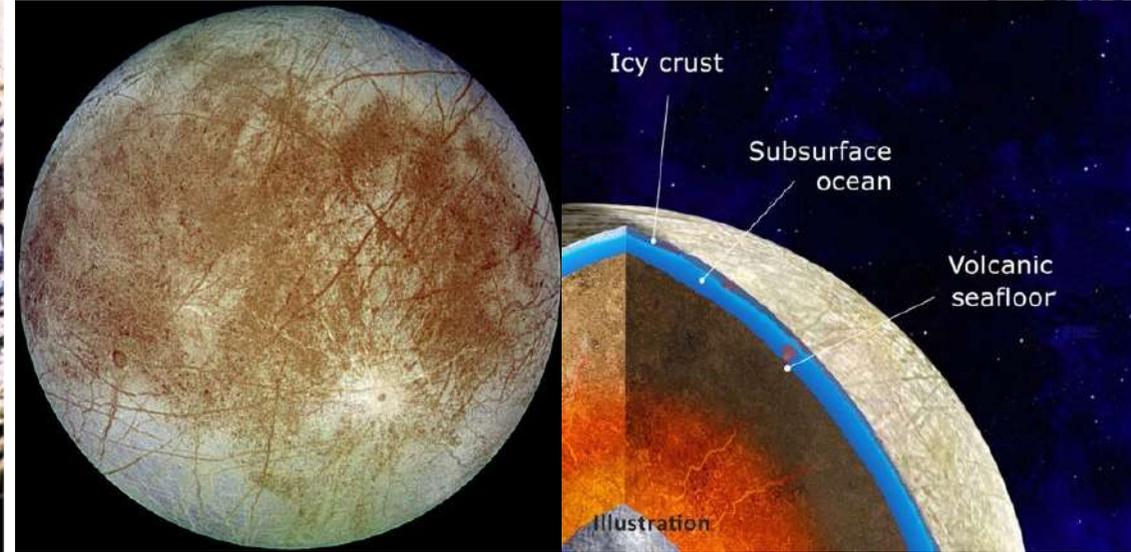
# Verres dans l'univers



Crystalline ice  
© Nasa, Earth Observatory



Amorphous ice (in blue)  
© Nasa, ARC, P.  
Jenniskens, D. F. Blake

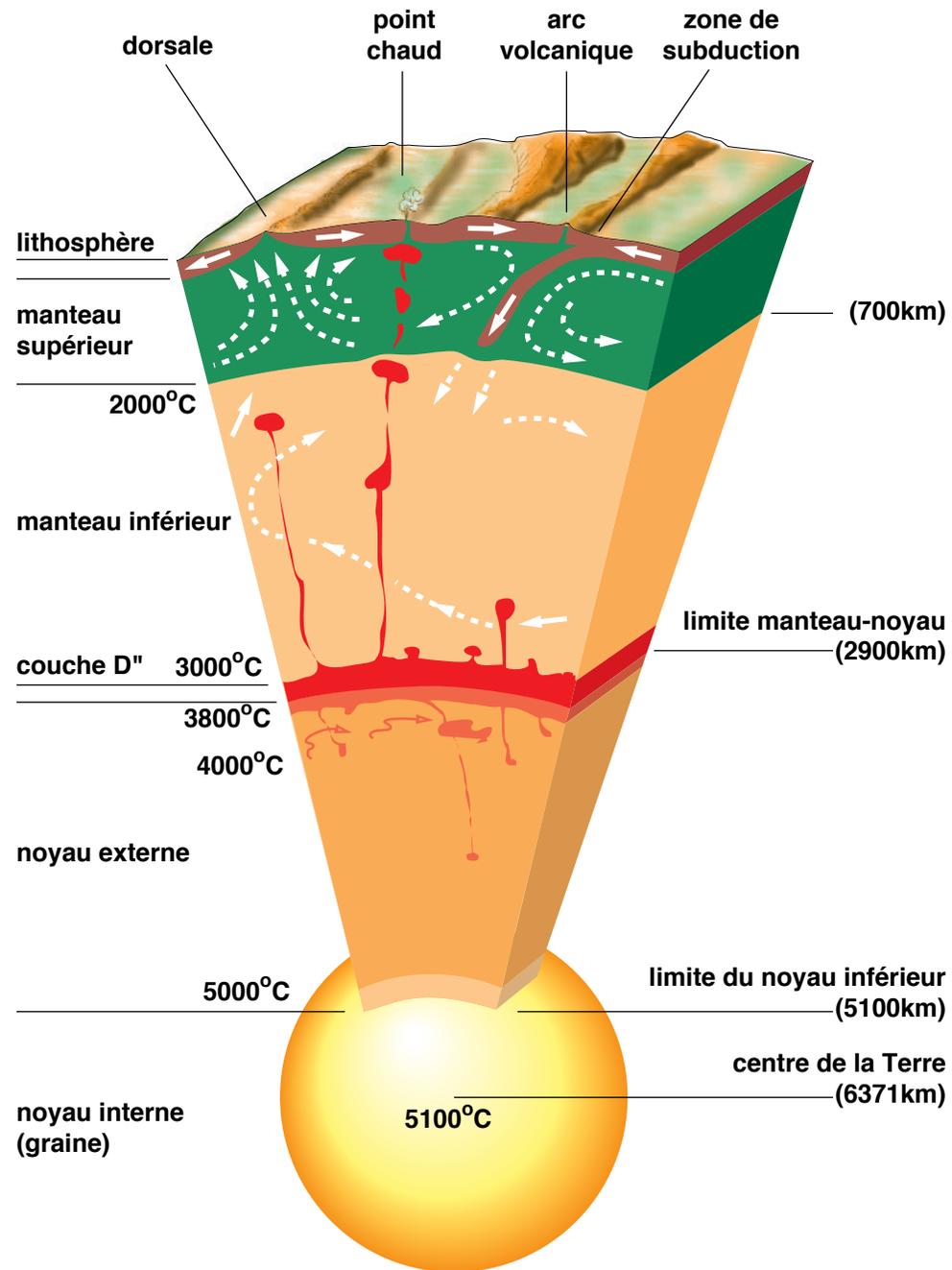


*Europa – Lune de Jupiter*

**Une grande partie de l'eau dans l'univers observable est sous forme de glace amorphe !**

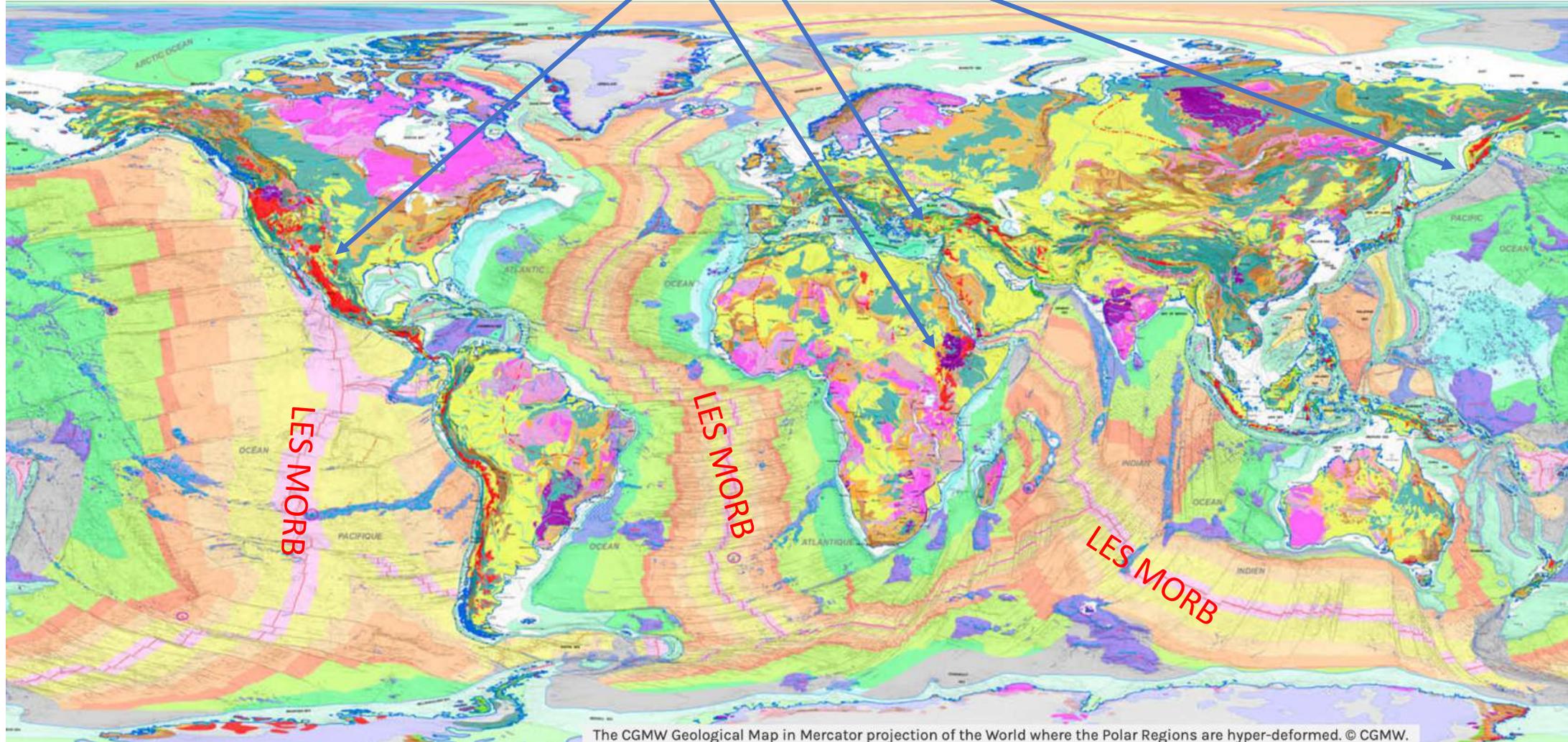
**On le trouve aussi dans notre système solaire dans les comètes et à la surface de certaines lunes glacées comme Europa**

# Verre sur terre ?



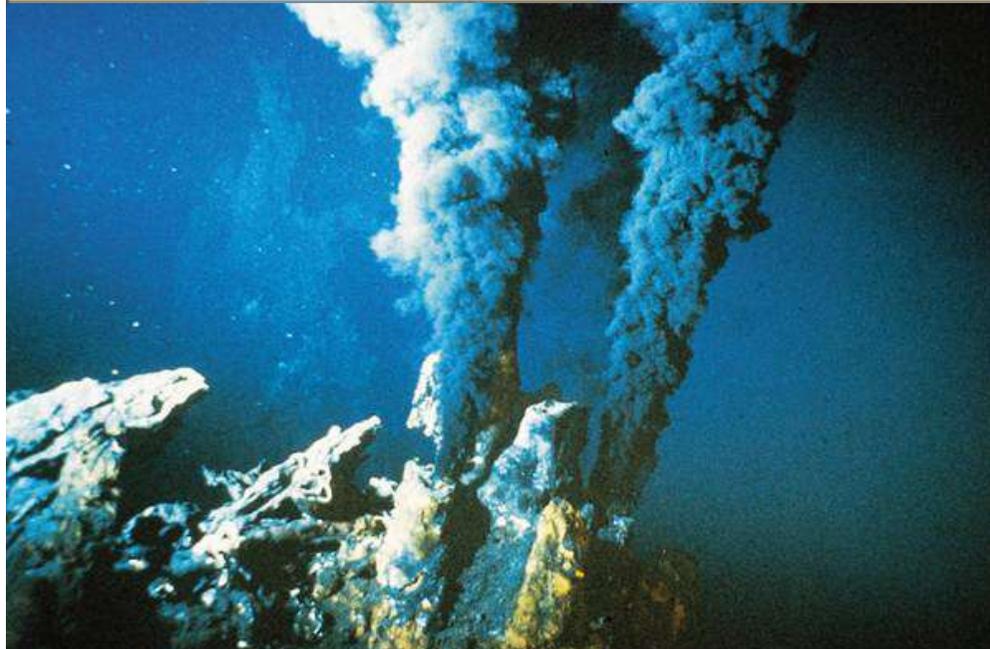
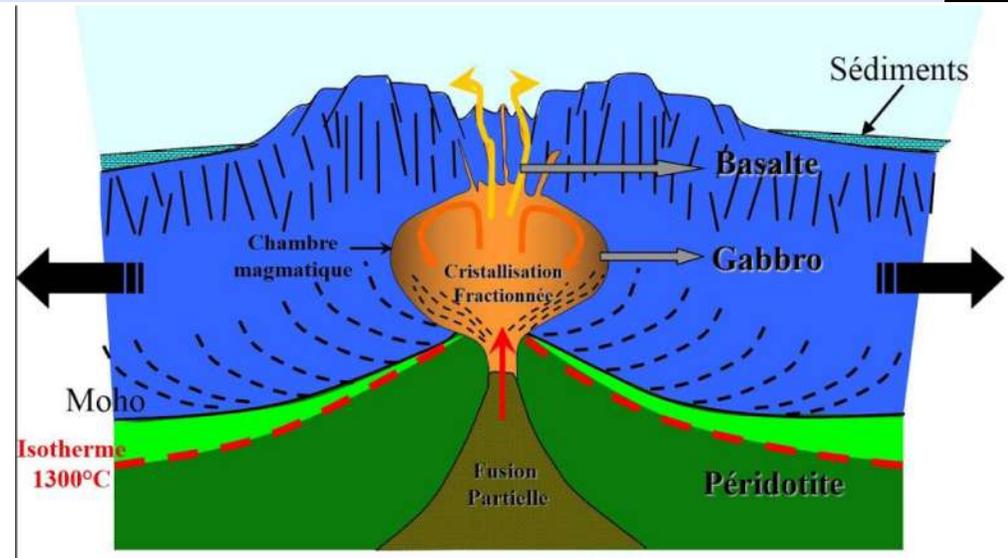
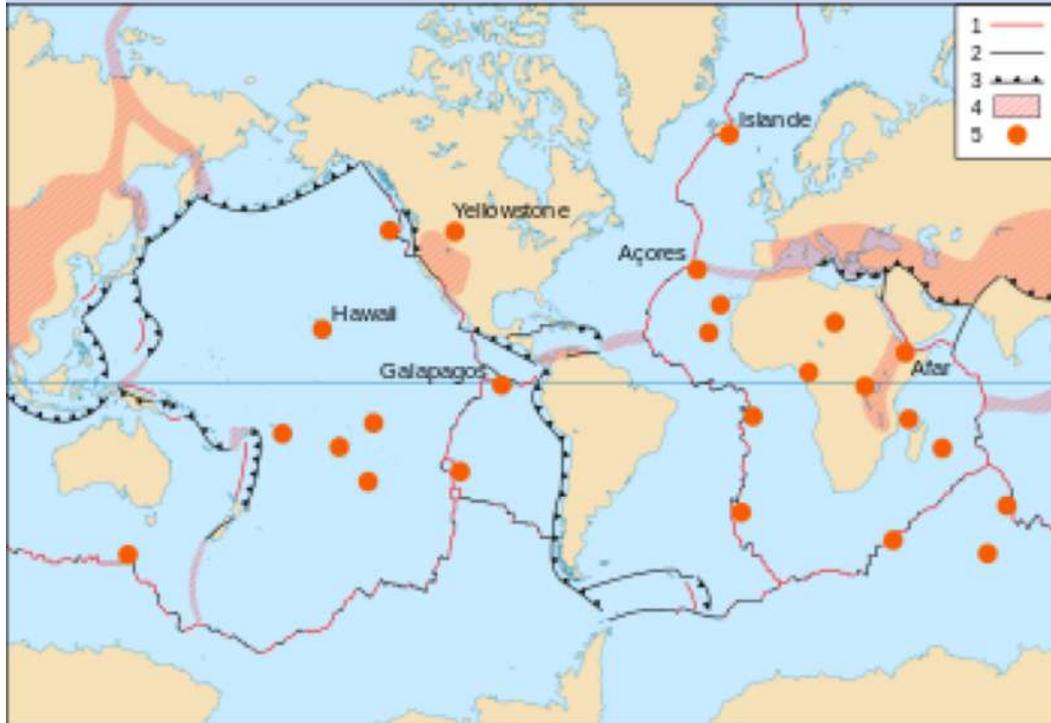
# Verre sur terre ?

OBSIDIENNES



The CGMW Geological Map in Mercator projection of the World where the Polar Regions are hyper-deformed. © CGMW.

# Les MORB



# Les obsidiennes



# Les obsidiennes



# *Les obsidiennes*



# *Les obsidiennes*



## *Les obsidiennes*



# *Les obsidiennes*



## *Les obsidiennes*



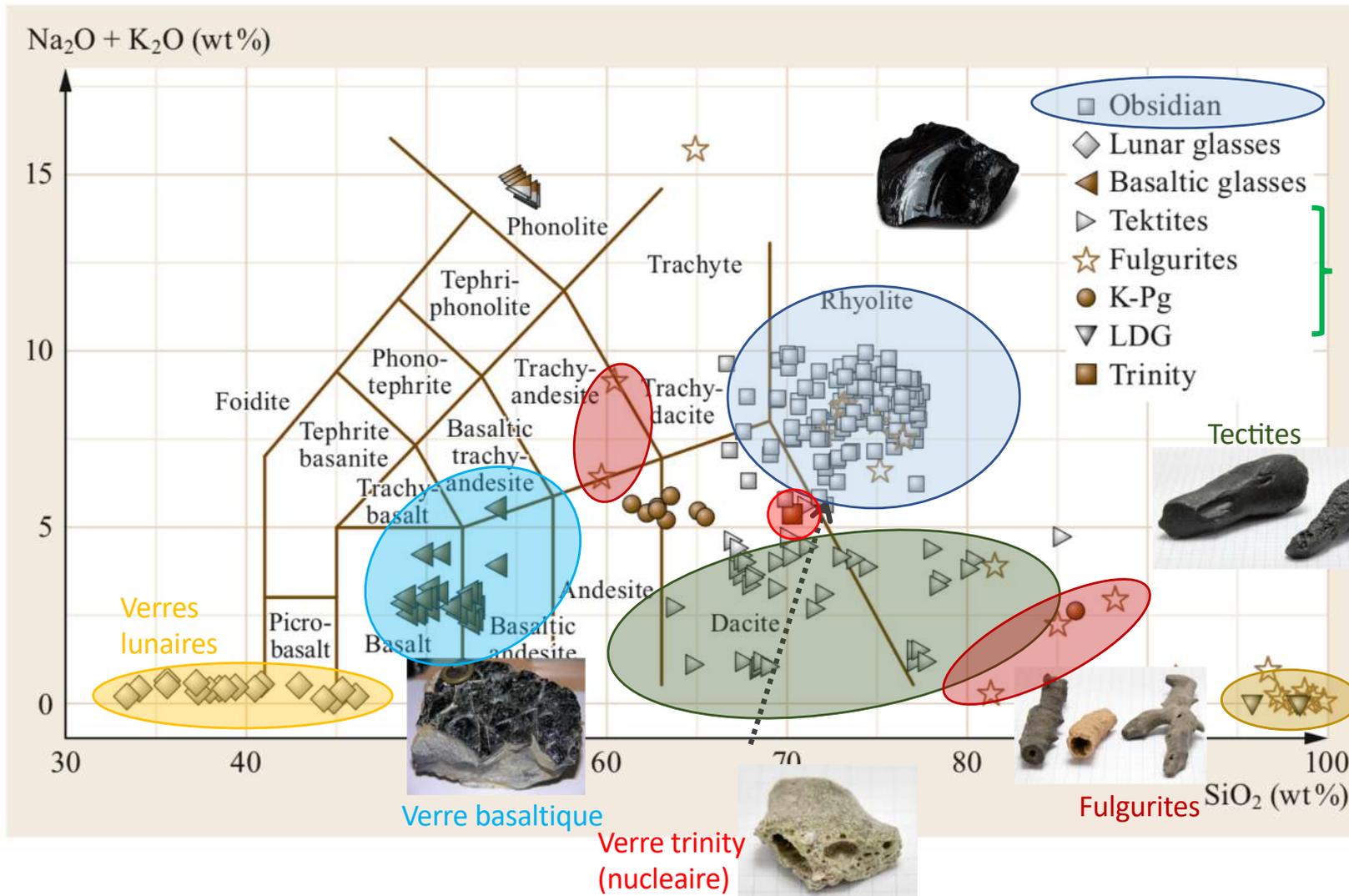


Diagram total alkalis sur silice pour des verres naturels

Verres d'impact

## Différentes obsidiennes

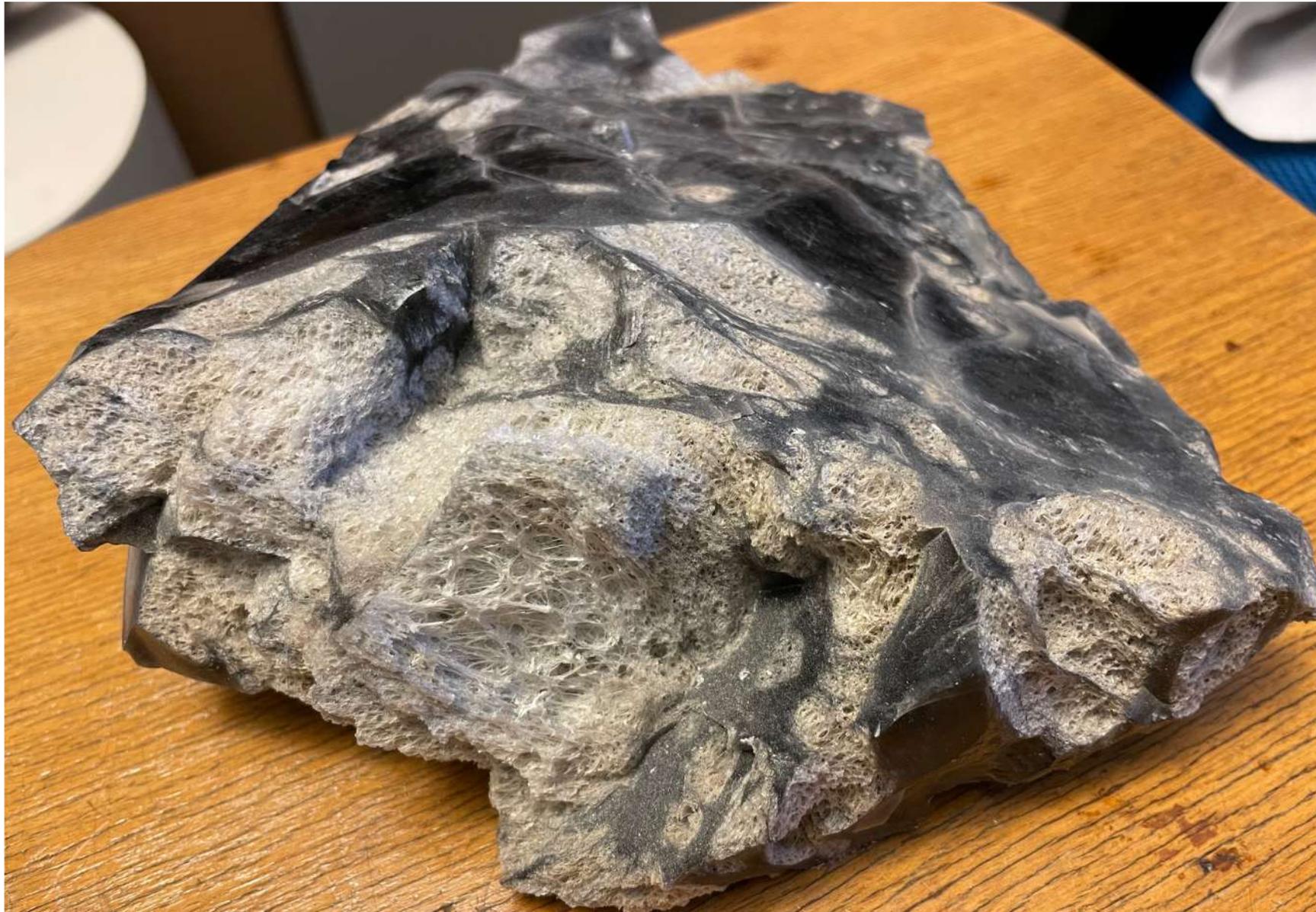


**texture très lustrée et pas toujours homogène  
fractures à arêtes acérées, de forme conchoïdale**

## *Différentes obsidiennes*



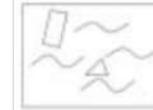
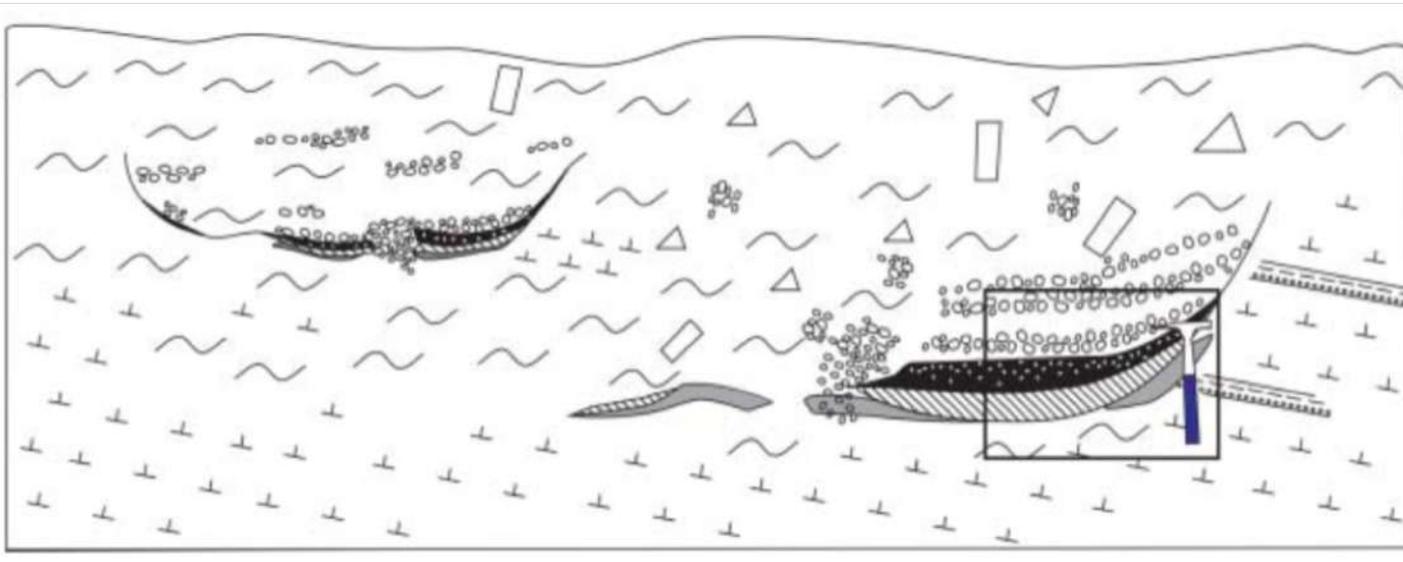
## *Différentes obsidiennes*



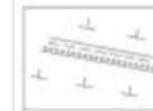
## *Différentes obsidiennes*



## Verre Pyrométamorphique



Heterogeneous material with bricks filling the pit



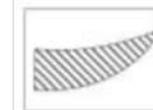
Flysh sediments



Quicklime oven with bryozoan limestone gravel



Glassy clinker with vesicular texture towards the flat top. A clear meniscus geometry is notable

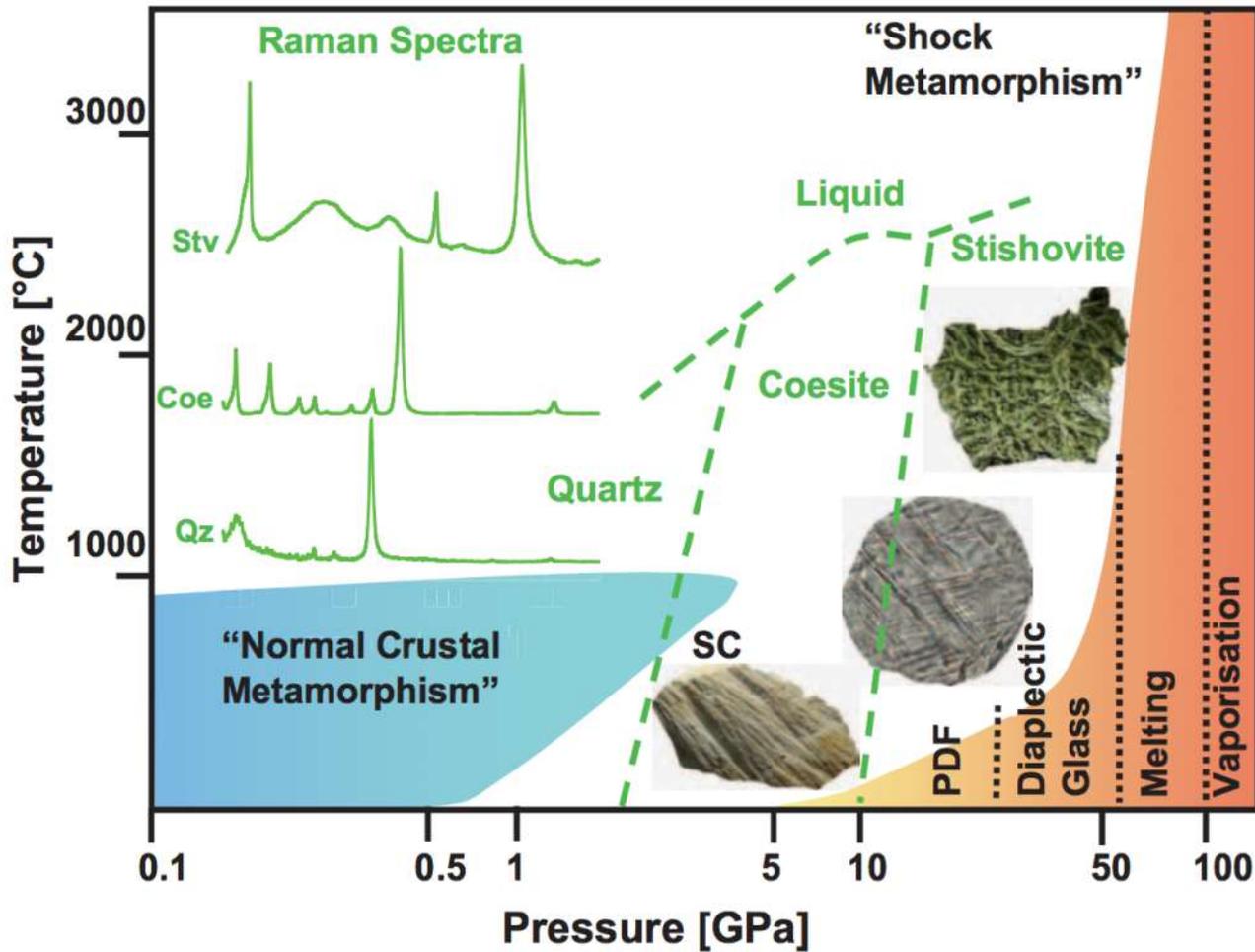


Marls with slight thermal effect



Wood charcoal

## Verre d'impact



## Tektites et microtektites

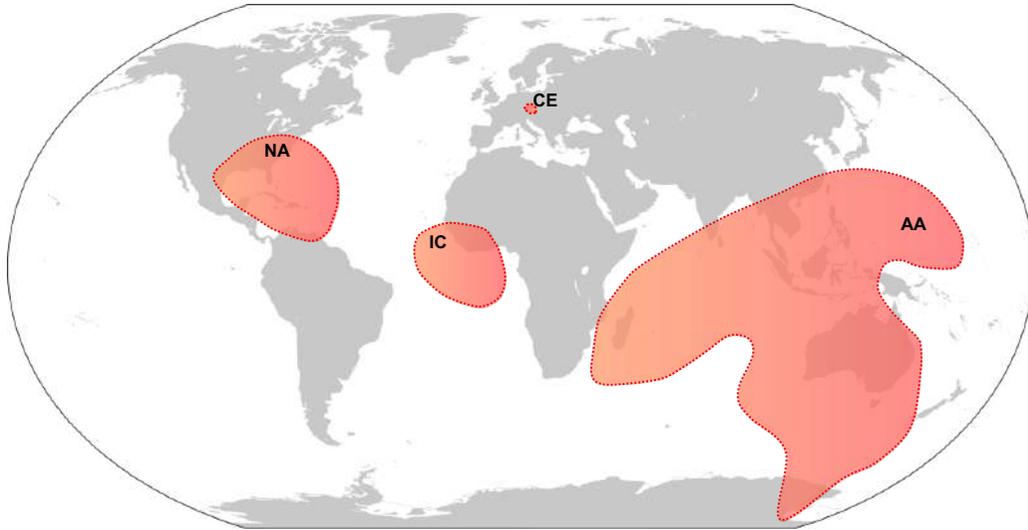


Table 3. Average major oxide compositions of impact glasses (wt.%).

|                                | LDG <sup>§</sup> | LDG dark streak <sup>®</sup> | Wabar dark <sup>#</sup> | Wabar light <sup>#</sup> | Aouelloul <sup>#</sup> | Suevite glass-Ries <sup>#</sup> | Darwin <sup>‡</sup> | Darwin <sup>® §</sup> | Atacamaite <sup>§</sup> |
|--------------------------------|------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 98.4             | 95.85                        | 87.45                   | 92.88                    | 86.51                  | 66.19                           | 76.47–93.85         | 82.74                 | 68.74                   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.12             | 0.18                         | 0.15                    | 0.12                     | 0.55                   | 0.82                            | 0.22–0.8            | 0.609                 | 0.43                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.19             | 1.48                         | 1.77                    | 2.64                     | 5.76                   | 14.74                           | 3.14–11.45          | 7.89                  | 10.66                   |
| FeO                            | 0.12             | 0.98                         | 5.77                    | 0.53                     | 1.59                   | 3.86                            | 0.84–5.87           | 2.39                  | 5.40                    |
| MnO                            |                  | 0.02                         |                         |                          |                        |                                 |                     | 0.01                  | 0.06                    |
| CaO                            | 0.01             | 0.08                         | 1.90                    | 1.46                     | 0.73                   | 3.96                            | 0.02–0.25           | 0.04                  | 3.59                    |
| MgO                            | 0.01             | 1.38                         | 0.60                    | 0.47                     | 0.91                   | 2.60                            | 0.24–4.0            | 0.87                  | 1.52                    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.005            | 0.02                         | 0.39                    | 0.42                     | 0.14                   | 3.62                            | 0.0–0.21            | 0.09                  | 2.77                    |
| K <sub>2</sub> O               | 0.009            | 0.01                         | 0.58                    | 1.61                     | 2.05                   | 3.26                            | 0.75–2.71           | 2.05                  | 2.61                    |

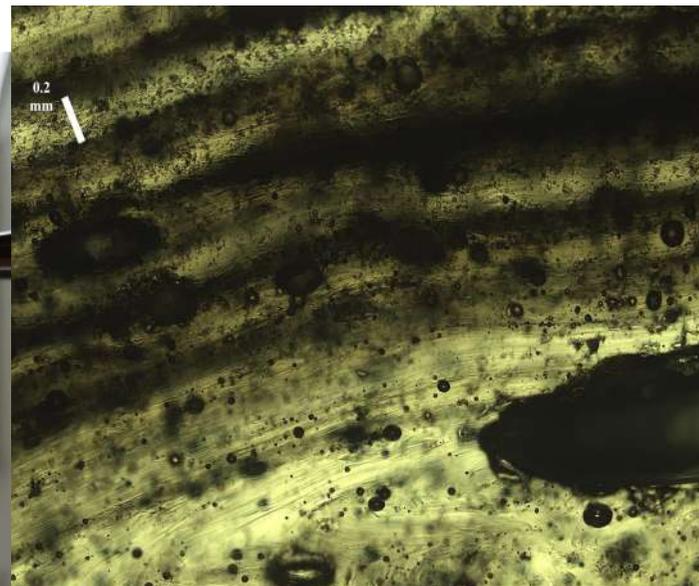
Footnote: Data from <sup>§</sup>Koeberl (1997); <sup>®</sup>Giuli et al. (2003); <sup>#</sup>Ottemann (1966); <sup>‡</sup>Howard (2008); <sup>§</sup>unpublished data. <sup>\*</sup>average chemical composition of the specimen shown in Figure 8

*Cicconi, McCloy and Neuville (2022) Review in Mineralogy and Geochemistry*

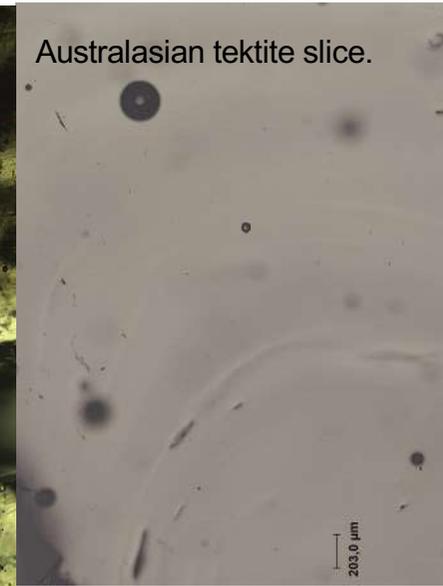
Lybian glass



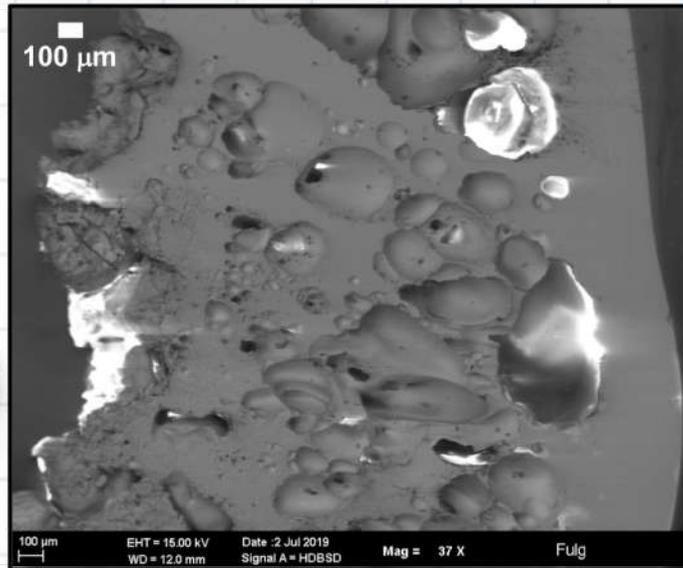
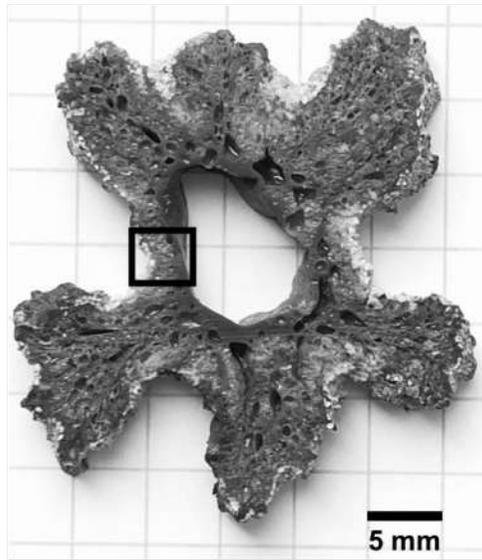
Darwin glass

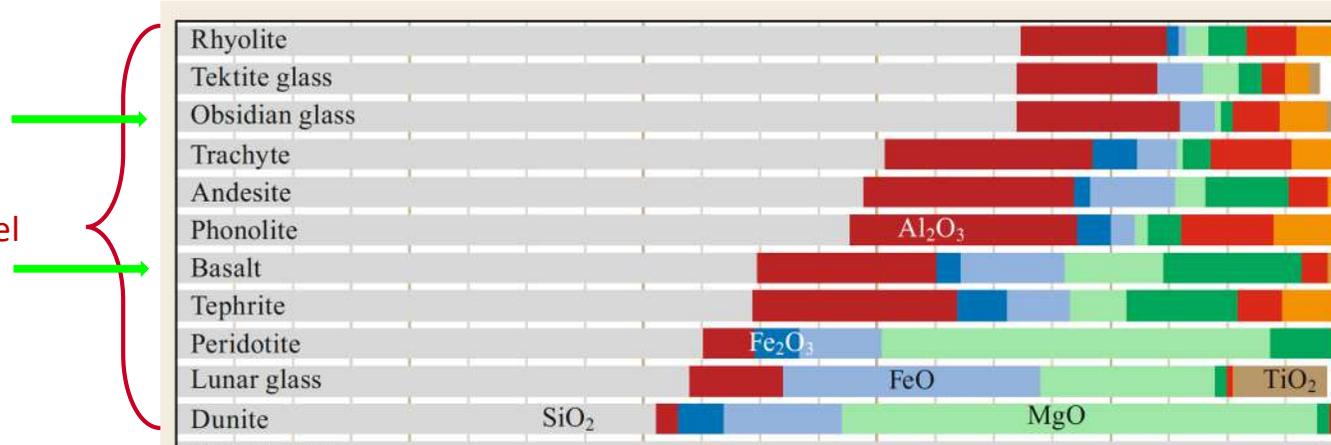


Australasian tektite slice.



**Fulgurite**





**Fig. 13.3** Examples of chemical composition in wt% of various geologic (lunar glass, dunite, peridotite, tephrite, basalt, phonolite, andesite, trachyte, rhyolite, tektite, obsidian), industrial (optical fiber, window glass, E-glass, nuclear glass, Refiom, Pyrex 1912, actual window glass) and historic (Roman glass, Embiez 200 y, flint, Egyptian, Babylonian, Tour, Chartres, Rouen, Germanic, Bohemia) glasses [13.7–9]

+ 1150 volcans actifs sur Terre  
 +1200 tonnes de magma chaque seconde à la surface de la Terre

=> Grande variabilité de compositions chimiques

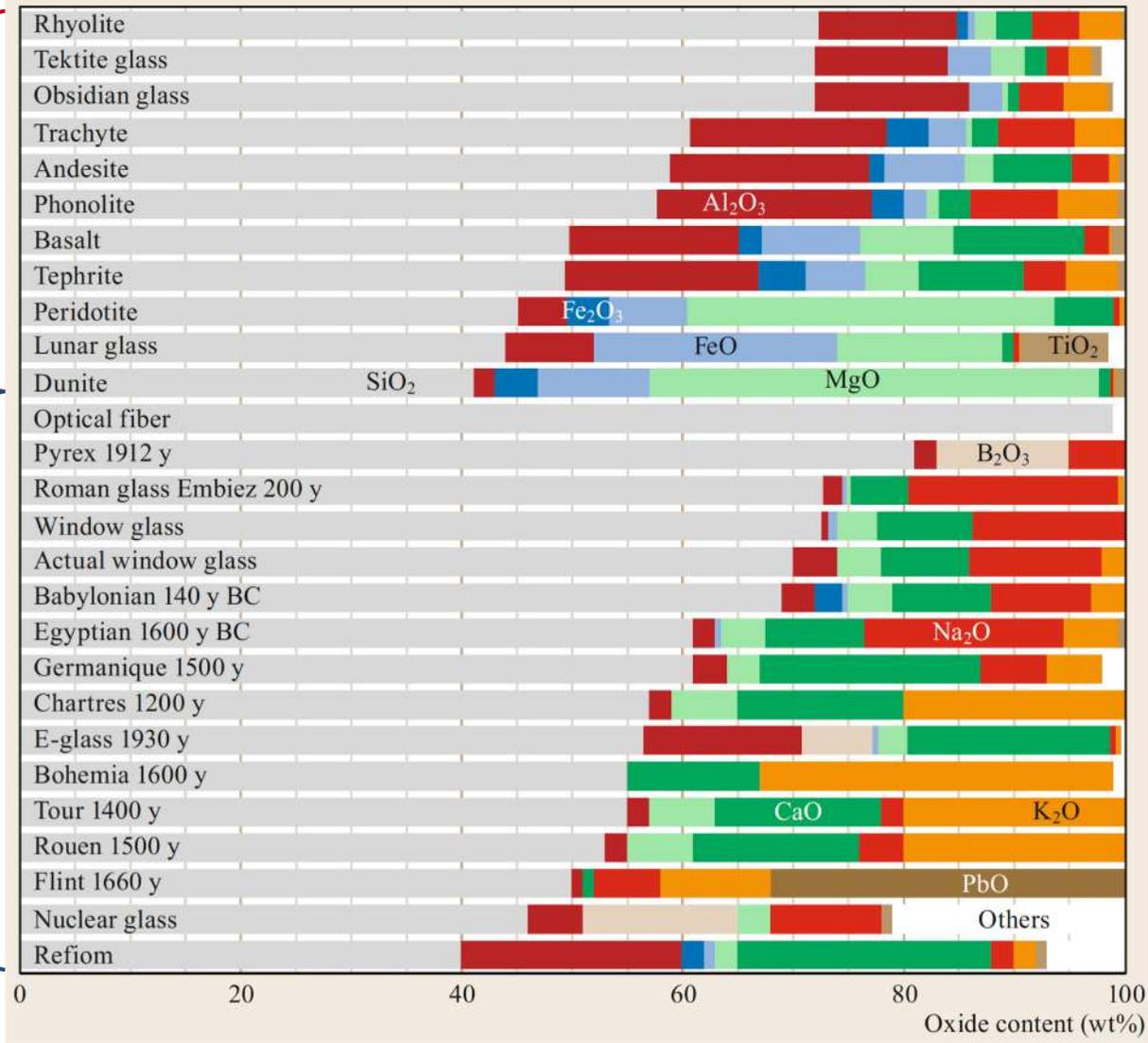


« Dragonglass » in Game of thrones

Le Losq C., Cicconi M.R., Greaves G.N. and Neuville D.R. (2019) Silicate glasses. Springer Handbook of Glass. 441-488 – DOI 10.1007/978-3-319-93728-1

Verre naturel

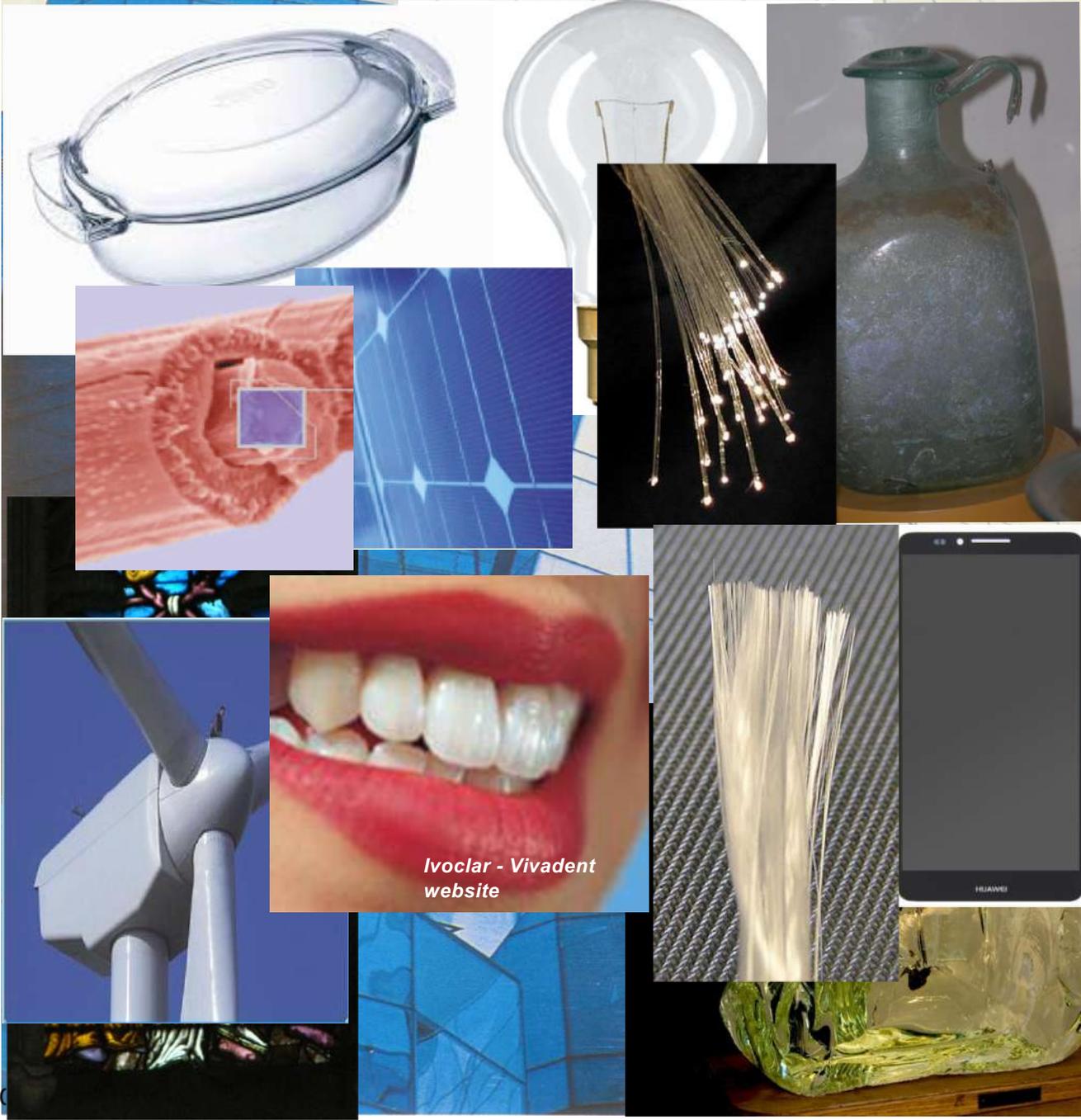
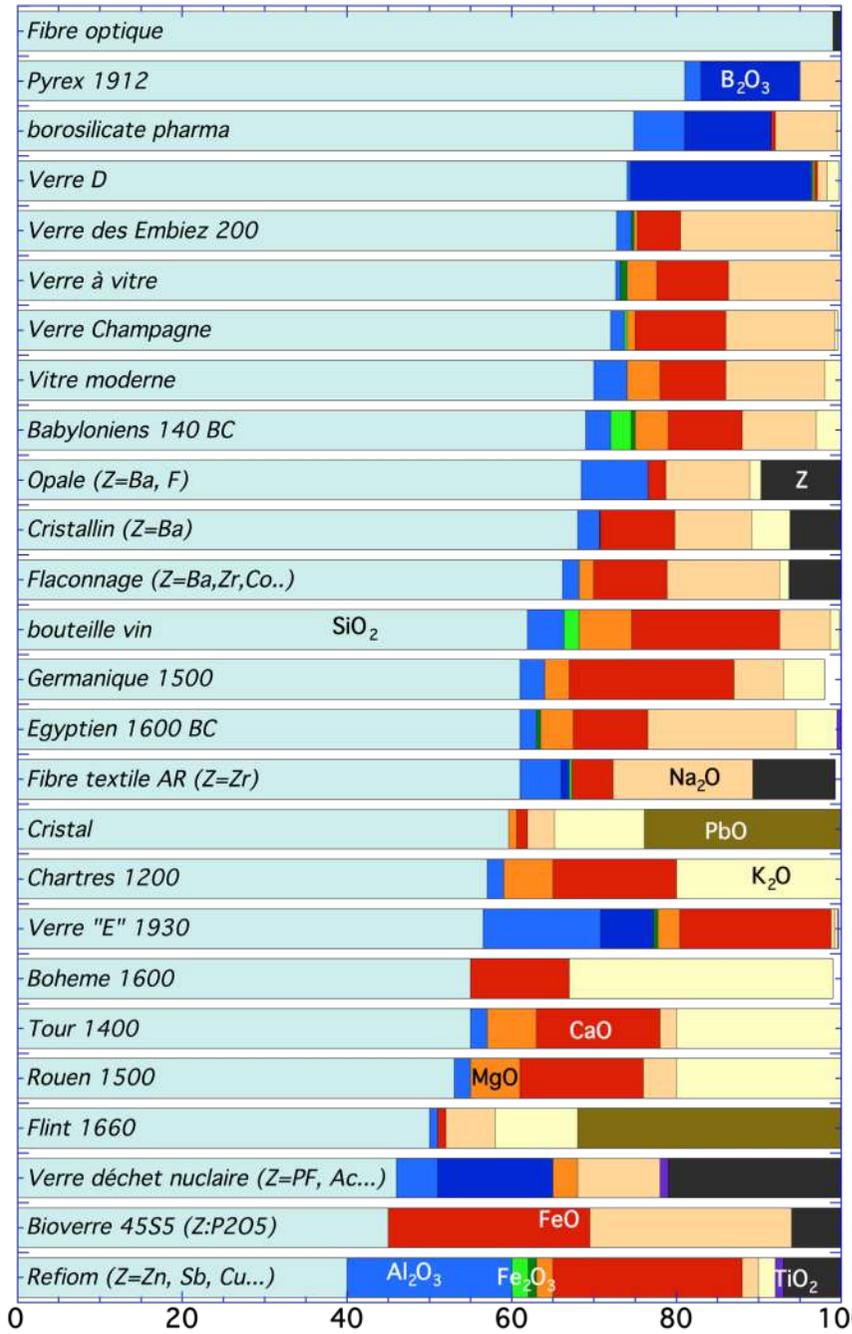
Verre fabriqué  
par l'homme



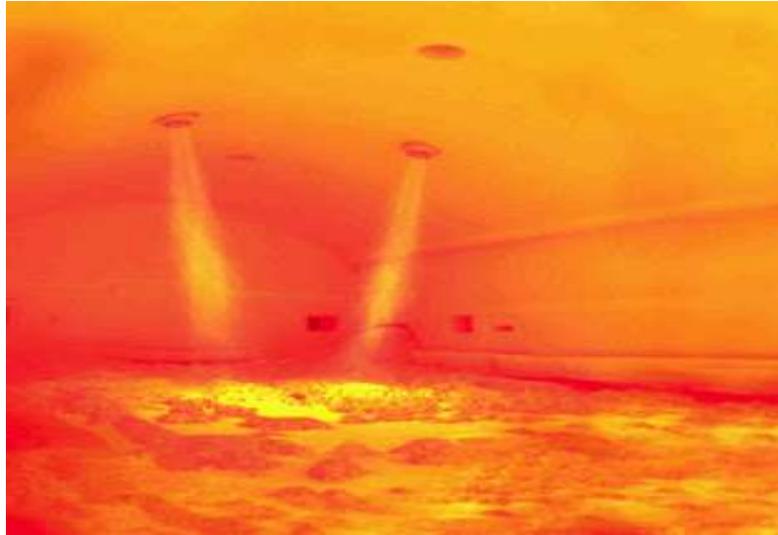
**Fig. 13.3** Examples of chemical composition in wt% of various geologic (lunar glass, dunite, peridotite, tephrite, basalt, phonolite, andesite, trachyte, rhyolite, tektite, obsidian), industrial (optical fiber, window glass, E-glass, nuclear glass, Refiom, Pyrex 1912, actual window glass) and historic (Roman glass, Embiez 200 y, flint, Egyptian, Babylonian, Tour, Chartres, Rouen, Germanic, Bohemia) glasses [13.7–9]

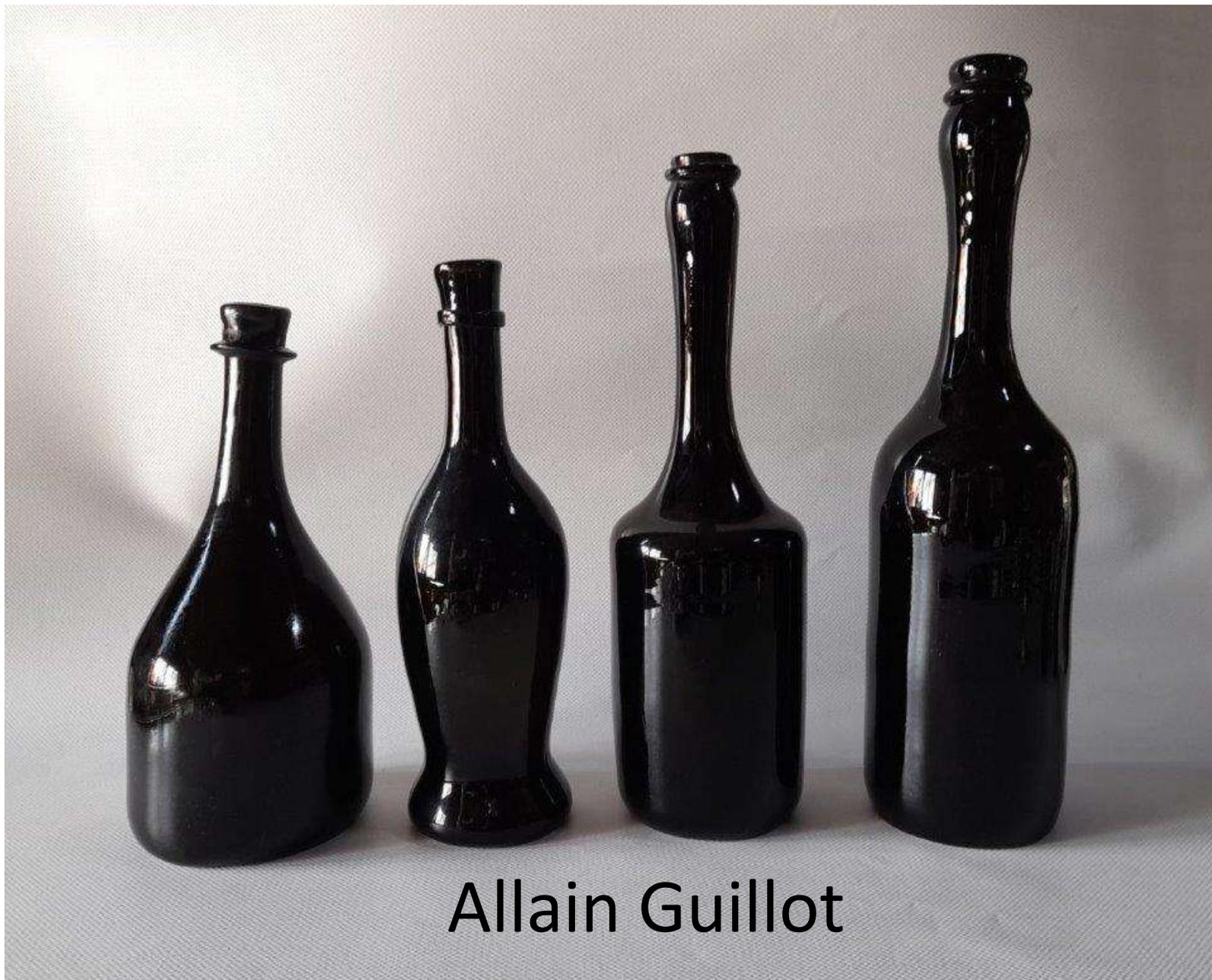
Le Losq C., Cicconi M.R., Greaves G.N. and Neuville D.R. (2019) Silicate glasses. Springer Handbook of Glass. 441-488 – DOI 10.1007/978-3-319-93728-1

# Les verres silicatés « humains »



# Quel four utiliser?





**Théo Beaumont**  
Matthieu Gicquel  
Jonathan Auseresse

*D'autres type de verre ?*

## Les verres non-silicatés « humains »



Verre métallique

Laser glasses



Verre de chalcogène

Image  
visible

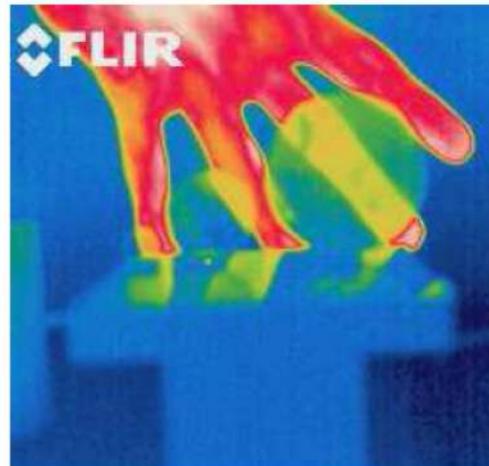
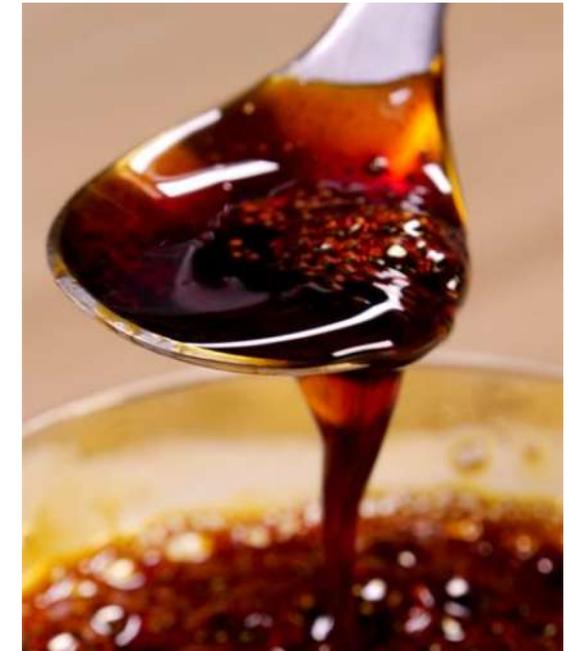


Image  
caméra  
thermique  
8-12 $\mu$ m



Verre de phosphate

Verre organique :  
le caramel



*Ces grandes familles de verre seront abordées en 2021*

## Différents types de verres

- Verres d'oxydes
- Verres de chalcogénures
- Verres métalliques
- Verres d'halures
- Verre organique

Laser glasses



$\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$

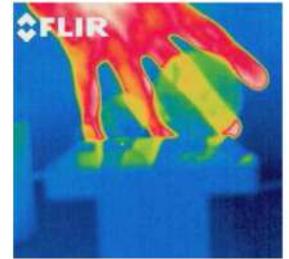
S, Se, Te,

Fe, Ti, ...

F, Cl, Br, I

C, N, ...

Image  
visible



I  
G  
the  
8



caramel

polymère



## Différents types de verres

- Verres d'oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ...
- Verres de chalcogénures S, Se, Te,
- Verres métalliques Fe, Ti, ...
- Verres d'halures F, Cl, Br, I
- Verre organique C, N, ...

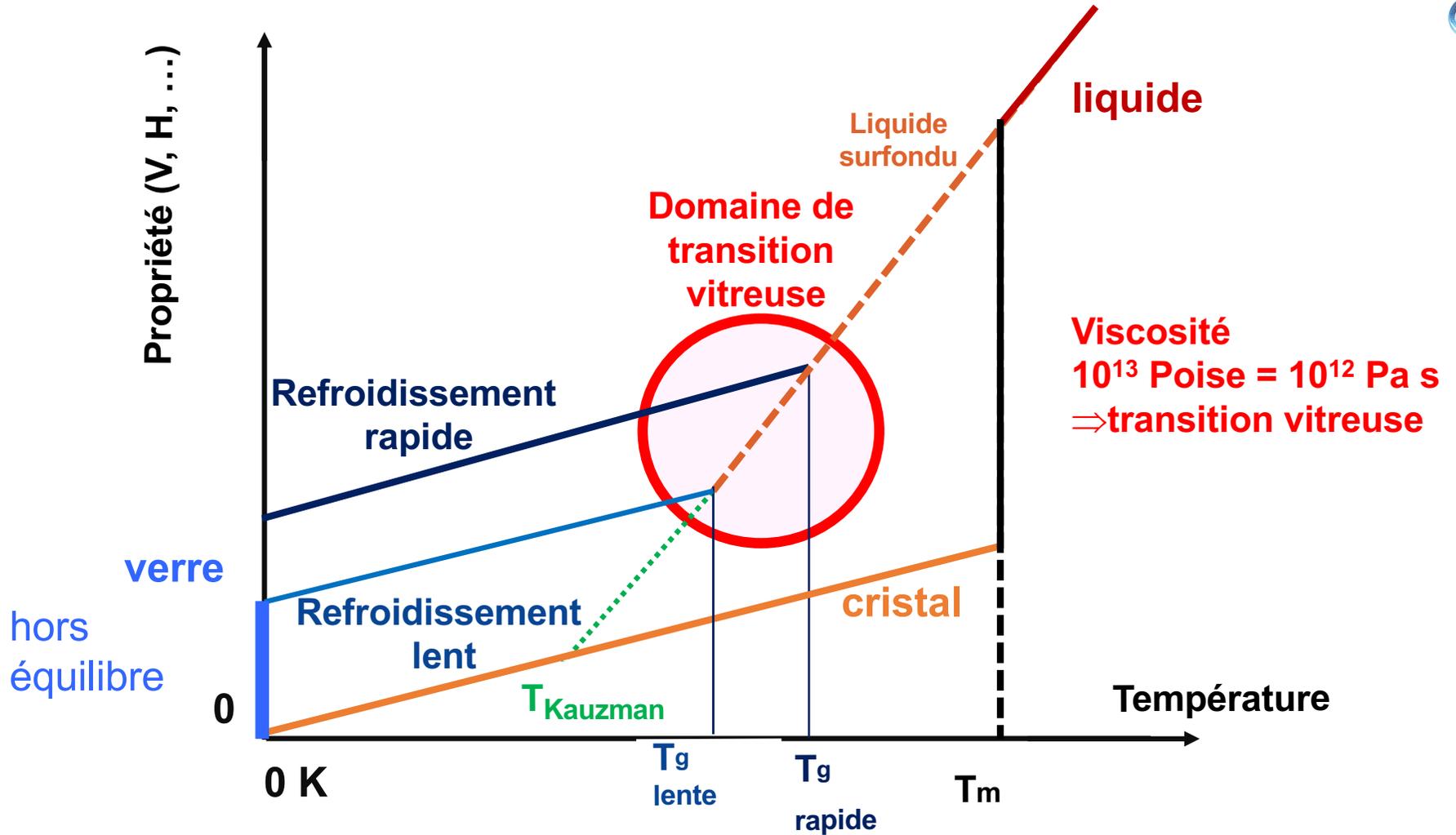
## Différents types de liaisons

- Covalentes  $\text{SiO}_2$ , silicates, borosilicate, Al-silicate, chalcogénures
- Ioniques  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , sel fondu,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNaO}_3$ ...
- Métalliques  $\text{Au}_4\text{Si}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Si}$ , Fe-Ni-P-B
- Van der Waal's toluène, alcaloïde...
- Hydrogène eau

... et toutes les combinaisons possibles

*Mais comment fait on du verre ?*

# Propriété d'un verre : la température de transition vitreuse



Entropie non nulle à 0 K  $\Rightarrow$  état désordonné

## Principaux constituants du verre?

---

## Oxydes formateurs de réseaux

### Oxydes qui peuvent former un verre seul

$\text{SiO}_2$  (mais aussi  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ )



➤ sable

contient des impuretés  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  donnant une coloration verte

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$

$\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  => sables calcaires ou dolomitiques

Autres impuretés utilisées comme marqueurs de provenance

➤ Roches siliceuses, galets de quartz (nécessité de les broyer)



➤ Silex (nécessité de les casser)



0.5wt.% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2$  température de fusion  $\sim 1730^\circ\text{C}$

(fours anciens  $\sim 1100\text{-}1200^\circ\text{C}$  max – fours modernes  $\sim 1500^\circ\text{C}$ )

## Structure des verres silicatés

Cristal  
= ordre périodique



Verre  
= désordre



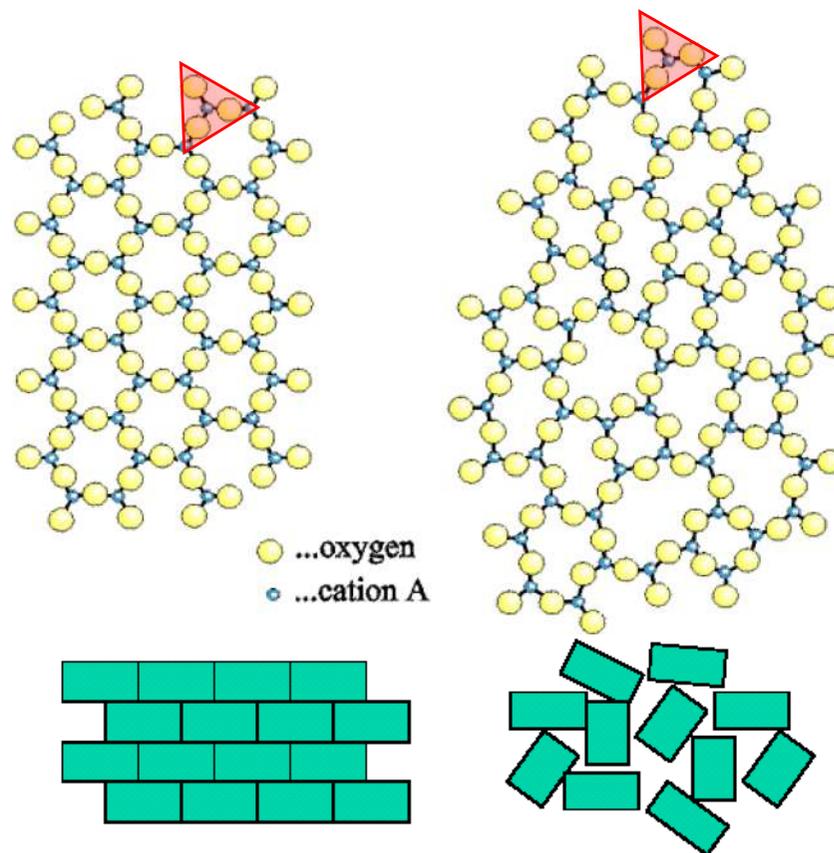
Ordre à courte distance existe dans les verres

Unités structurales de base

Même brique élémentaire pour le verre et le cristal

Cristal

Verre



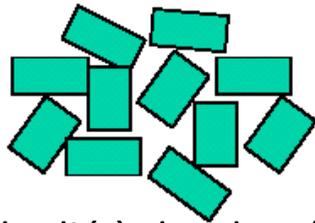
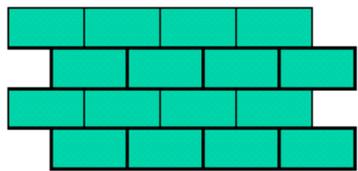
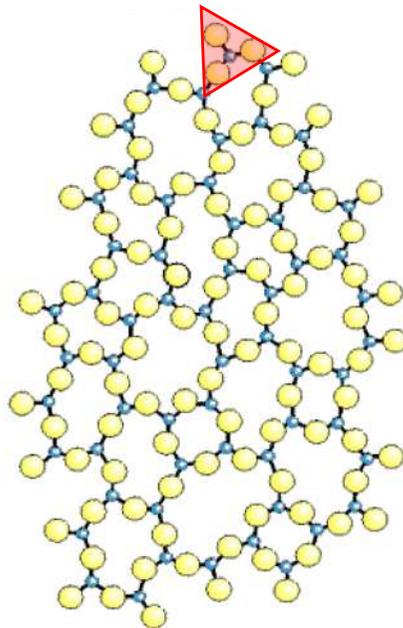
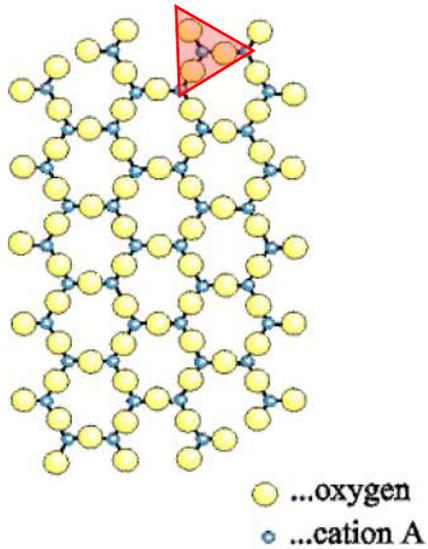
## Structure des verres silicatés

Unités structurales de base

Même brique élémentaire pour le verre et le cristal

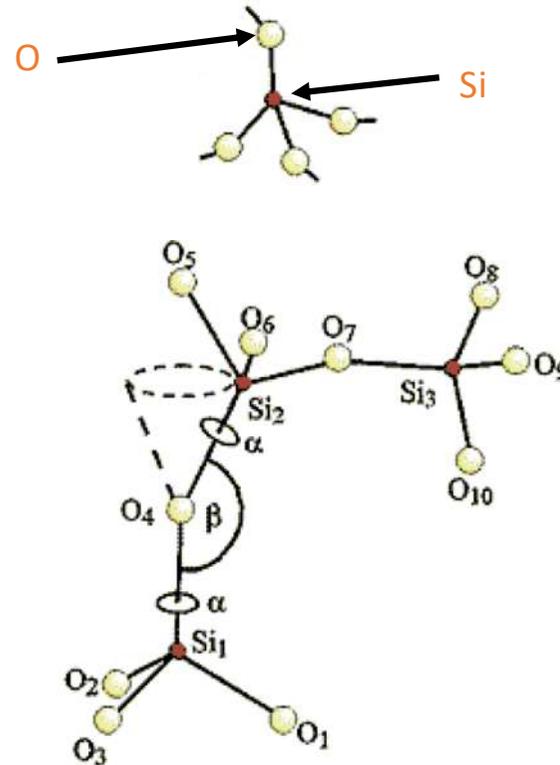
Cristal

Verre

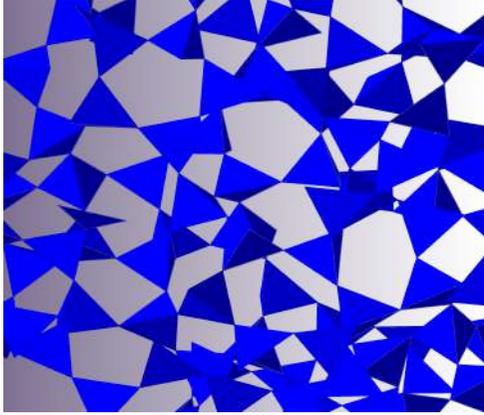


Désordre lié à des degrés de liberté supplémentaires par rapport au cristal

Dans les silicates:  
Tétraèdres  $\text{SiO}_4$  est la brique élémentaire



## Structure des verres silicatés

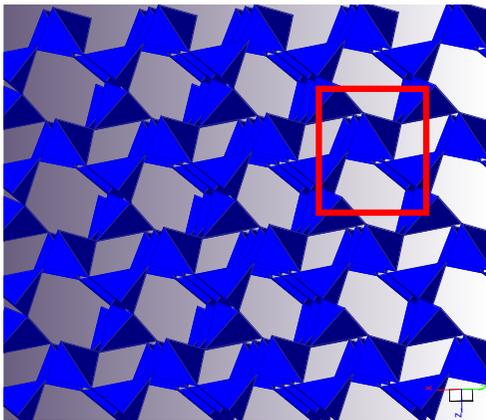


Modèle de verre  $\text{SiO}_2$

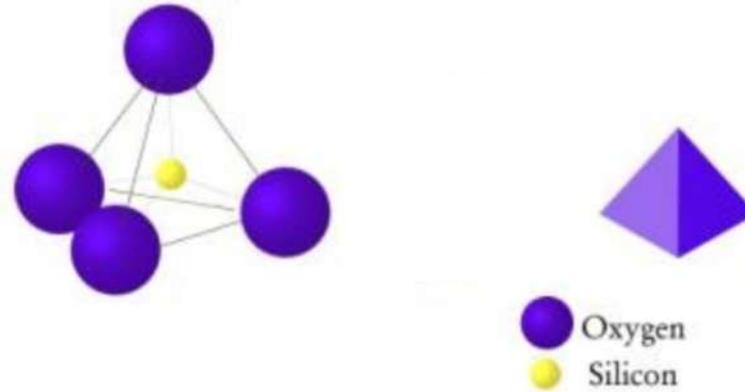
Connexion aléatoire de tétraèdres  $\text{SiO}_4$

= réseau de tétraèdres  $\text{SiO}_4$

Pas de périodicité dans le verre  
Absence d'ordre à longue distance



Quartz cristal  $\text{SiO}_2$

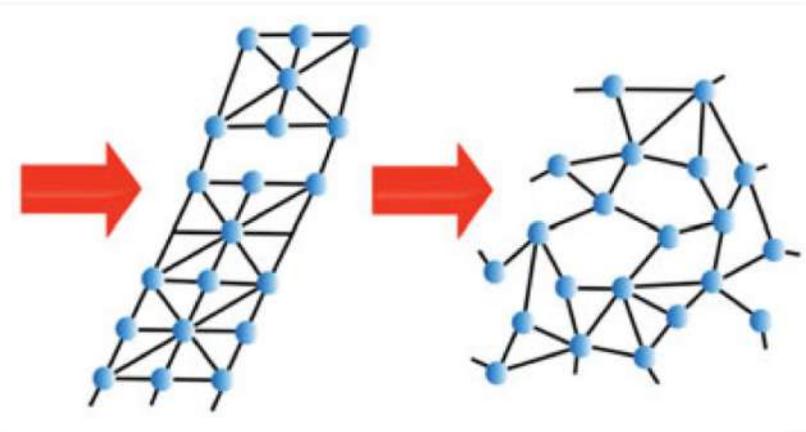
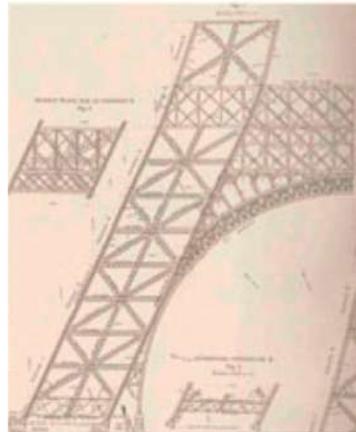


## Structure des verres silicatés

### Réseau de tétraèdres $\text{SiO}_4$

structure mécanique

- Noeuds
- Barres
- Tension

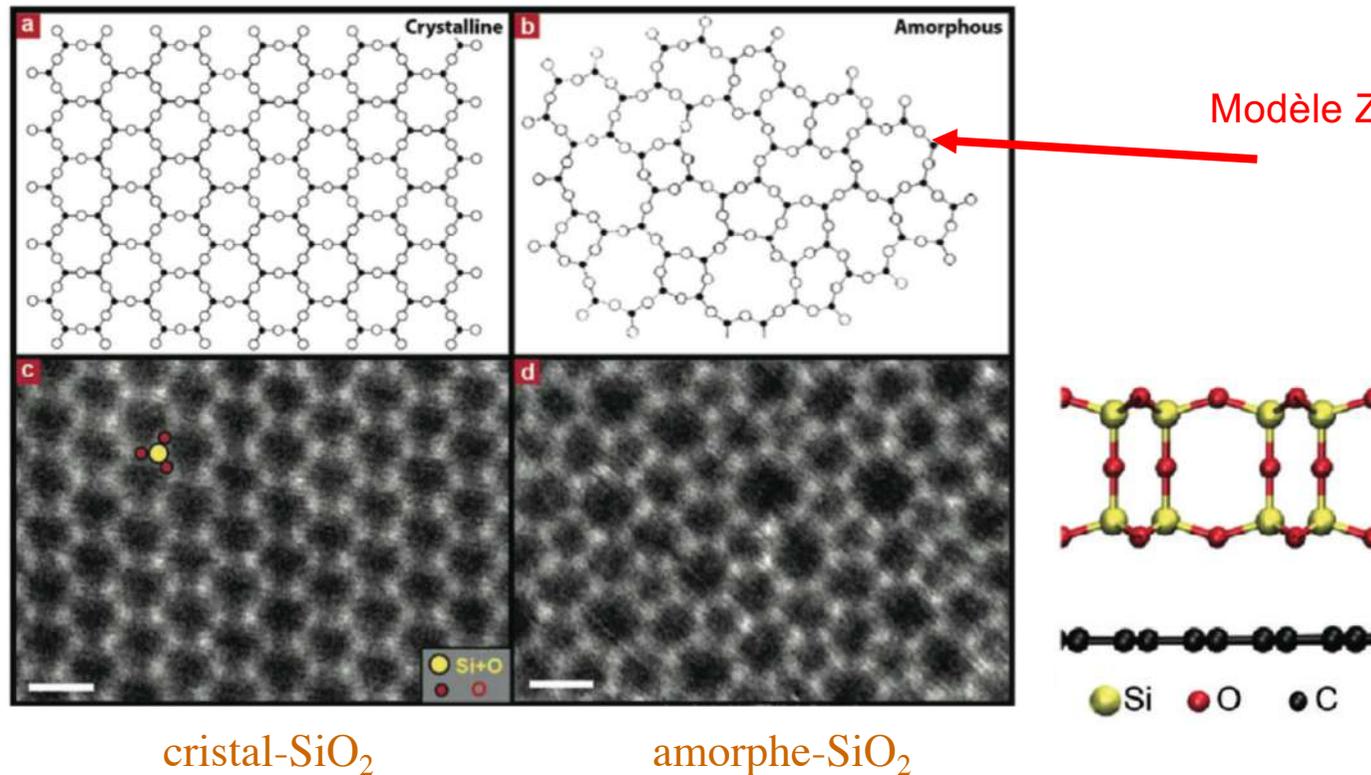


réseau

- Atomes
- liaisons fortes (covalentes)
- contraintes d'étirement et de flexion

## Structure des verres silicatés : preuve expérimentales

80 ans après le modèle : preuve expérimentale !  
Images au microscope électronique à transmission en balayage



Huang et al., Nano Lett. 12 (2012) 1081

## Agent fondant

SiO<sub>2</sub> température de fusion ~1730°C  
 (fours anciens ~1100-1200 °C max – fours modernes ~1500°C )°C

### Les agents fondants ne peuvent pas former un verre seuls

Oxides alcalins :

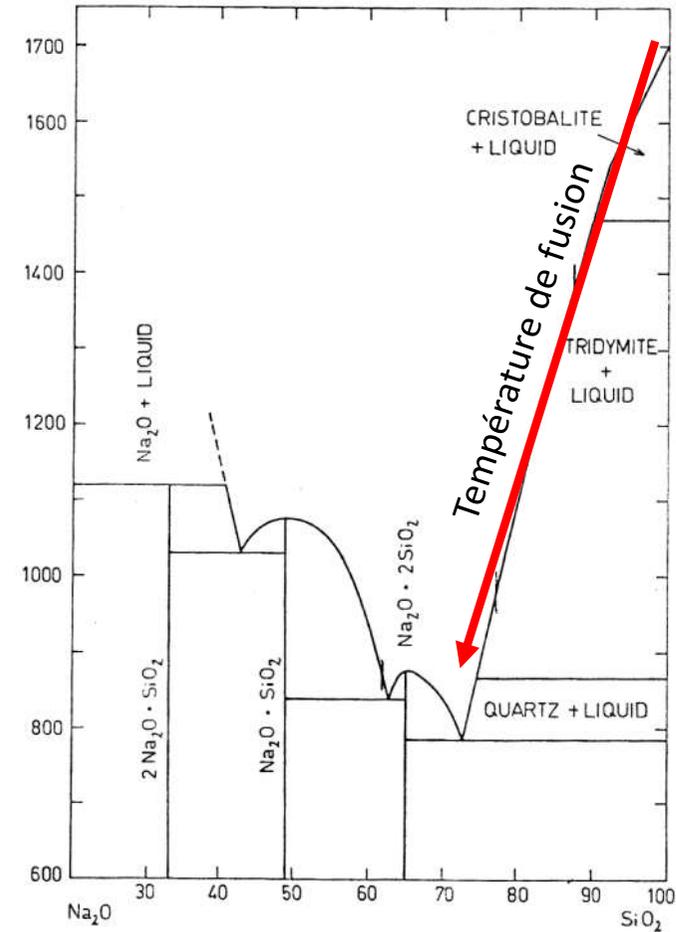
Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O

Autres oxides:

PbO

Principal effet :

- réduit la viscosité
- et donc la température de fusion peut être réduite de 1730°C à 800°C !



## Agent fondant : provenance

### Les agents fondants ne peuvent pas former un verre seuls

Alkali oxides:

$\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$

Other oxides:

$\text{PbO}$

Depuis le 19eme siècle,  
processus industriels pour le carbonate de sodium

*Turner, Iraq 17 (1955) 57*  
*Oppenheim (1970), Brill (1999)*

$\text{Na}_2\text{O}$  :

➤ Natron (Wadi Natrum en Egypt) (1.5% poids  $\text{CaO}$ )  
En fait le minéral *trona* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

➤ Cendres de plantes halophitiques ou salicornes (>2% poids K,  
>2% poids Mg)  
(contiennent différentes teneurs en  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ )

Salsola Soda, Kali  
Salicorne

$\text{K}_2\text{O}$  :

- salpêtre ( $\text{KNO}_3$ )
- cendre d'arbres

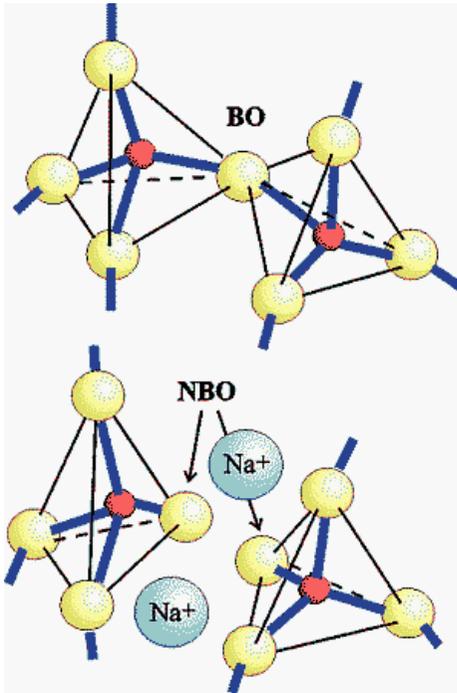


compositions dépend:

- nature de la plante choisie (fougères, hêtre, chêne...)
- partie choisie (feuillage, branche, tronc...)
- saison et sol où les plantes ont poussées

## Agents fondants : rôle structural

Ajout  $\text{Na}_2\text{O}$



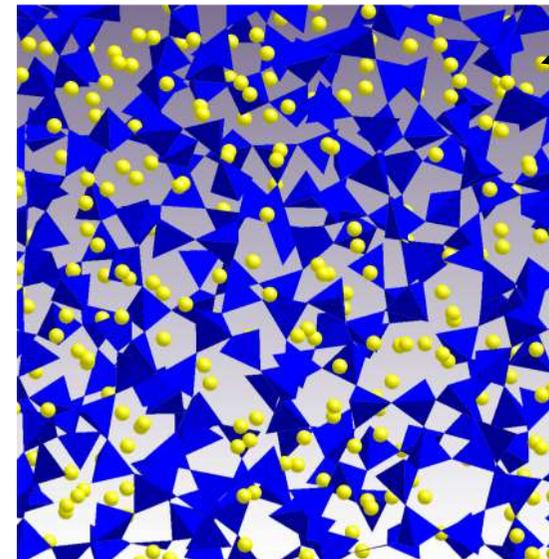
BO = oxygènes pontants (O lié à deux atomes de Si)

NBO = oxygène non-pontant (O lié à un seul atome de Si)

Les cations non formateurs de réseau (alcalins, alcalino-terreux, éléments de transition) dépolymérisent le réseau en créant des oxygènes non pontants

Ils sont appelés modificateurs de réseau

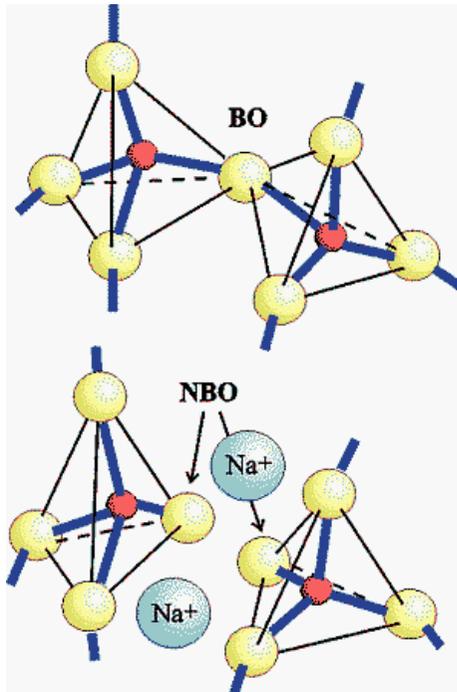
Dépolymérisation : diminution de la connectivité réseau



Na

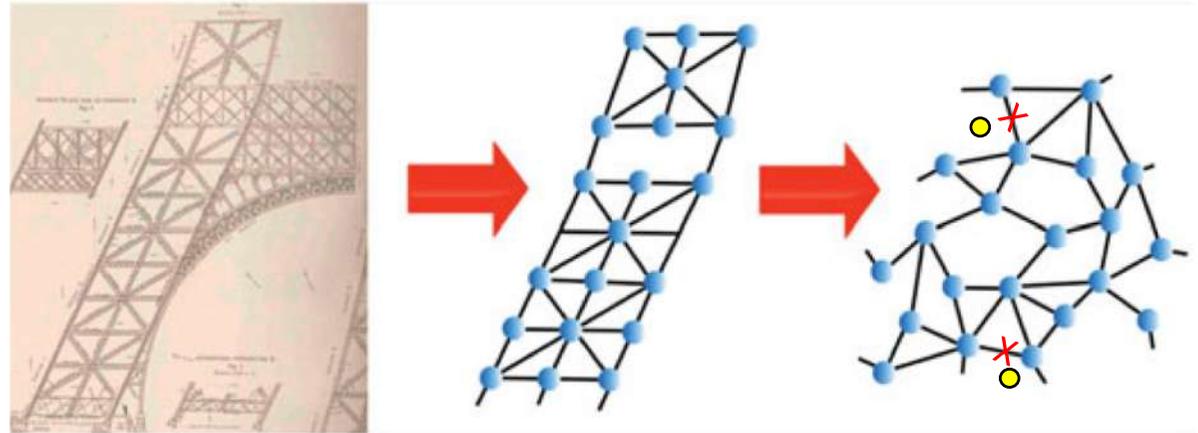
## Agents fondants : rôle structural

Ajout  $\text{Na}_2\text{O}$



BO = oxygènes pontants (O lié à deux atomes de Si)

NBO = oxygène non-pontant (O lié à un seul atome de Si)



Dépolymérisation : diminution de la connectivité du réseau

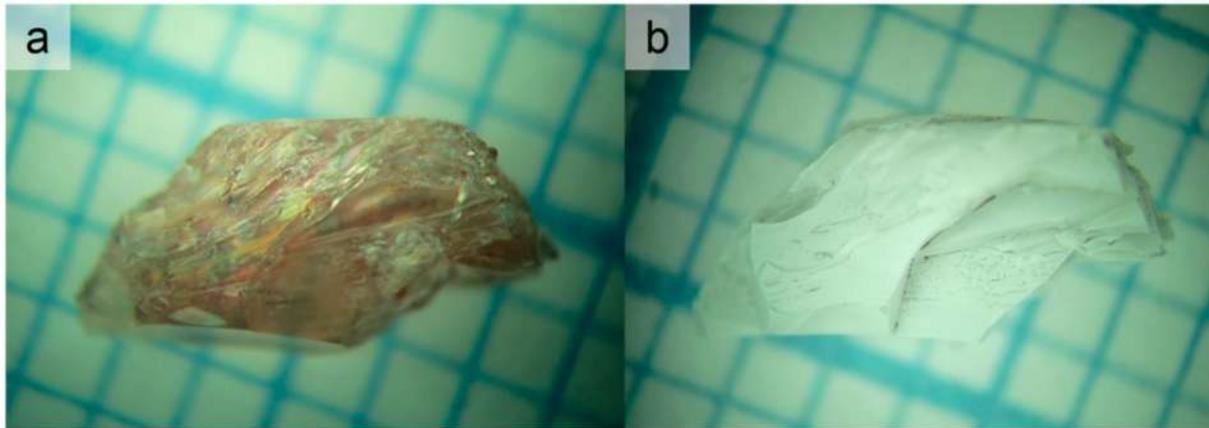
⇒ flexibilité dans la structure

⇒ mouvement atomique sont facilités

**K-O énergie de liaison < Na-O énergie de liaison ⇒ moins stable**

## Agents fondants : rôle structural

Le verre purement sodique n'est pas stable :  
ils disparaissent rapidement en raison de l'attaque sous conditions atmosphériques (eau, gaz)



## Agents stabilisants

---

### Les agents stabilisants ne peuvent pas former un verre seuls

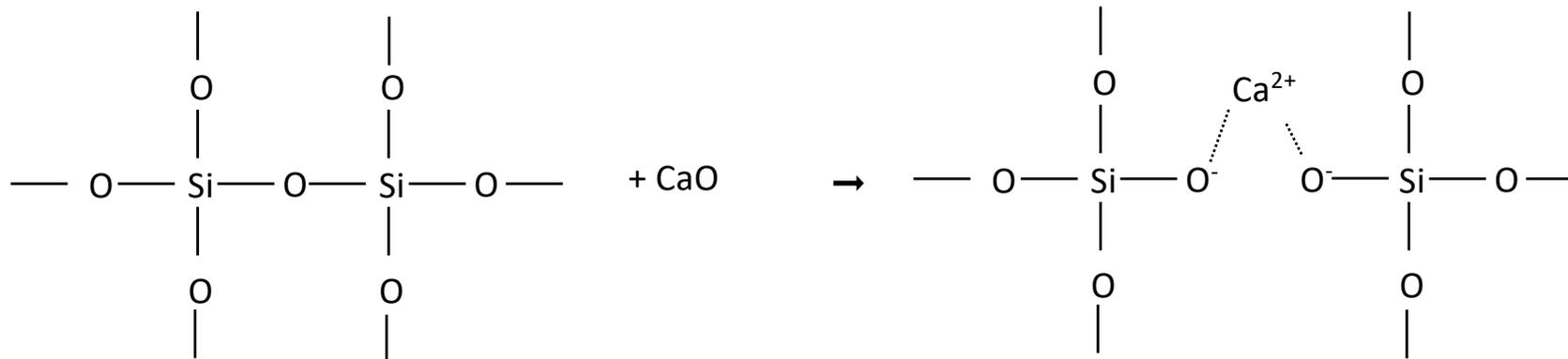
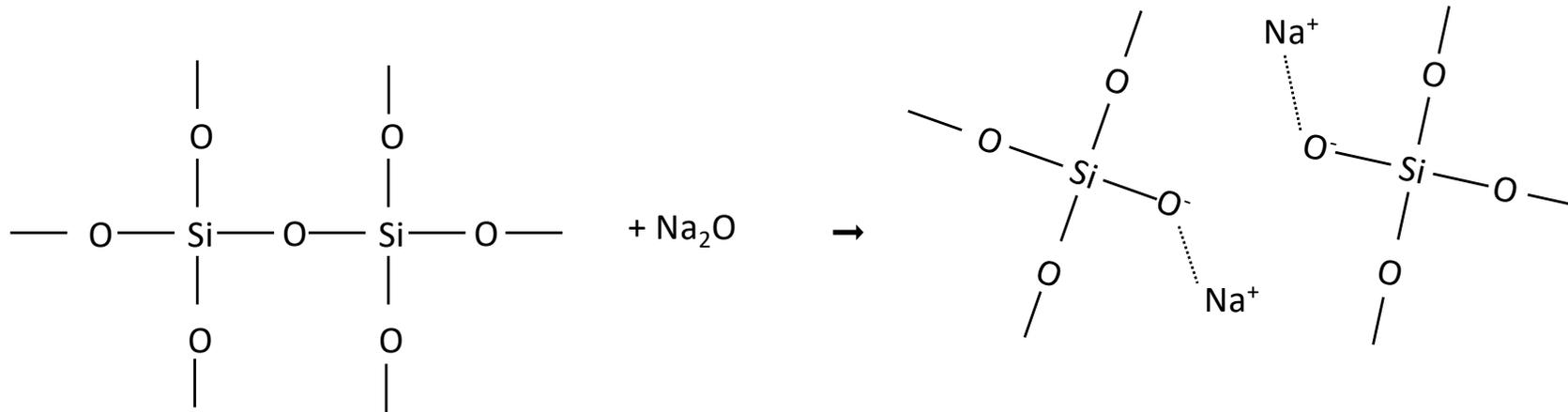
Oxides alcalino-terreux :

CaO, MgO

Effet principal : rendre le verre insoluble et résistant à la corrosion

Des concentrations de CaO supérieures à 4-5 % sont nécessaires pour rendre le verre stable en présence d'eau, car les verres de soude-silice pure sont solubles

## Agents stabilisants : rôle structural



## Composition des verres : c'est tout ?

---

Formateur de réseau :  $\text{SiO}_2$

Agent fondant :  $\text{Na}_2\text{O}$

Agent stabilisant :  $\text{CaO}$

**10-20 éléments**

### Éléments intermédiaires

**Ne peuvent pas former un verre seul**

Souvent en position de formateur de réseau

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$

### Agents colorants, décolorants, opacifiants

## Composition des verres : c'est tout ?

|  |   |   |  |  |   |   |  |   |   |  |  |   |  |   |  |   |  |  |                                       |   |                                    |   |                                    |
|--|---|---|--|--|---|---|--|---|---|--|--|---|--|---|--|---|--|--|---------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| 1<br><b>H</b><br>Hydrogen<br>1.00794     |   |   |  |  |   |   |  |   |   |  |  |   |  |   |  |   | 2<br><b>He</b><br>Helium<br>4.002602     |  |                                       |   |                                    |   |                                    |
| 3<br><b>Li</b><br>Lithium<br>6.941       | 4<br><b>Be</b><br>Beryllium<br>9.012182 |   |  |  |   |   |  |   |   |  |  |   |  |   |  |   |  | 5<br><b>B</b><br>Boron<br>10.811           | 6<br><b>C</b><br>Carbon<br>12.0107    | 7<br><b>N</b><br>Nitrogen<br>14.00674     | 8<br><b>O</b><br>Oxygen<br>15.9994 | 9<br><b>F</b><br>Fluorine<br>18.9984032 | 10<br><b>Ne</b><br>Neon<br>20.1797 |
| 11<br><b>Na</b><br>Sodium<br>22.98976928 | 12<br><b>Mg</b><br>Magnesium<br>24.305  |   |  |  |   |   |  |   |   |  |  |   |  |   |  |   |  | 13<br><b>Al</b><br>Aluminium<br>26.9815386 | 14<br><b>Si</b><br>Silicon<br>28.0855 | 15<br><b>P</b><br>Phosphorus<br>30.973762 | 16<br><b>S</b><br>Sulfur<br>32.065 | 17<br><b>Cl</b><br>Chlorine<br>35.453   | 18<br><b>Ar</b><br>Argon<br>39.948 |
| 19<br><b>K</b><br>Potassium<br>39.0983   | 20<br><b>Ca</b><br>Calcium<br>40.078    | 21<br><b>Sc</b><br>Scandium<br>44.955912  | 22<br><b>Ti</b><br>Titanium<br>47.867      | 23<br><b>V</b><br>Vanadium<br>50.9415    | 24<br><b>Cr</b><br>Chromium<br>51.9961  | 25<br><b>Mn</b><br>Manganese<br>54.938045 | 26<br><b>Fe</b><br>Iron<br>55.845      | 27<br><b>Co</b><br>Cobalt<br>58.9332    | 28<br><b>Ni</b><br>Nickel<br>58.6934      | 29<br><b>Cu</b><br>Copper<br>63.546      | 30<br><b>Zn</b><br>Zinc<br>65.38         | 31<br><b>Ga</b><br>Gallium<br>69.723    | 32<br><b>Ge</b><br>Germanium<br>72.63  | 33<br><b>As</b><br>Arsenic<br>74.9216     | 34<br><b>Se</b><br>Selenium<br>78.96     | 35<br><b>Br</b><br>Bromine<br>79.904      | 36<br><b>Kr</b><br>Krypton<br>83.798     |  |                                       |   |                                    |   |                                    |
| 37<br><b>Rb</b><br>Rubidium<br>85.4678   | 38<br><b>Sr</b><br>Strontium<br>87.62   | 39<br><b>Y</b><br>Yttrium<br>88.90585     | 40<br><b>Zr</b><br>Zirconium<br>91.224     | 41<br><b>Nb</b><br>Niobium<br>92.90638   | 42<br><b>Mo</b><br>Molybdenum<br>95.96  | 43<br><b>Tc</b><br>Technetium<br>(98)     | 44<br><b>Ru</b><br>Ruthenium<br>101.07 | 45<br><b>Rh</b><br>Rhodium<br>102.9055  | 46<br><b>Pd</b><br>Palladium<br>106.42    | 47<br><b>Ag</b><br>Silver<br>107.8682    | 48<br><b>Cd</b><br>Cadmium<br>112.411    | 49<br><b>In</b><br>Indium<br>114.818    | 50<br><b>Sn</b><br>Tin<br>118.71       | 51<br><b>Sb</b><br>Antimony<br>121.76     | 52<br><b>Te</b><br>Tellurium<br>127.6    | 53<br><b>I</b><br>Iodine<br>126.90447     | 54<br><b>Xe</b><br>Xenon<br>131.295      |  |                                       |   |                                    |   |                                    |
| 55<br><b>Cs</b><br>Cesium<br>132.9054519 | 56<br><b>Ba</b><br>Barium<br>137.327    | 57<br><b>La</b><br>Lanthanum<br>138.90547 | 72<br><b>Hf</b><br>Hafnium<br>178.49       | 73<br><b>Ta</b><br>Tantalum<br>180.94788 | 74<br><b>W</b><br>Tungsten<br>183.84    | 75<br><b>Re</b><br>Rhenium<br>186.207     | 76<br><b>Os</b><br>Osmium<br>190.25    | 77<br><b>Ir</b><br>Iridium<br>192.217   | 78<br><b>Pt</b><br>Platinum<br>195.084    | 79<br><b>Au</b><br>Gold<br>196.966569    | 80<br><b>Hg</b><br>Mercury<br>200.59     | 81<br><b>Tl</b><br>Thallium<br>204.3833 | 82<br><b>Pb</b><br>Lead<br>207.2       | 83<br><b>Bi</b><br>Bismuth<br>208.9804    | 84<br><b>Po</b><br>Polonium<br>(209)     | 85<br><b>At</b><br>Astatine<br>(210)      | 86<br><b>Rn</b><br>Radon<br>(222)        |  |                                       |   |                                    |   |                                    |
| 87<br><b>Fr</b><br>Francium<br>(223)     | 88<br><b>Ra</b><br>Radium<br>(226)      | 89<br><b>Ac</b><br>Actinium<br>(227)      | 104<br><b>Rf</b><br>Rutherfordium<br>(267) | 105<br><b>Db</b><br>Dubnium<br>(268)     | 106<br><b>Sg</b><br>Seaborgium<br>(271) | 107<br><b>Bh</b><br>Bohrium<br>(272)      | 108<br><b>Hs</b><br>Hassium<br>(270)   | 109<br><b>Mt</b><br>Meitnerium<br>(276) | 110<br><b>Ds</b><br>Darmstadtium<br>(281) | 111<br><b>Rg</b><br>Roentgenium<br>(280) | 112<br><b>Cn</b><br>Copernicium<br>(285) | 113<br><b>Uut</b><br>Ununtrium<br>(284) | 114<br><b>F1</b><br>Flerovium<br>(289) | 115<br><b>Uup</b><br>Ununpentium<br>(288) | 116<br><b>Lv</b><br>Livermorium<br>(293) | 117<br><b>Uus</b><br>Ununseptium<br>(294) | 118<br><b>Uuo</b><br>Ununoctium<br>(294) |  |                                       |   |                                    |   |                                    |

|   |  |   |  |                                       |  |   |   |   |   |                                      |  |   |   |
|---|--|---|--|---------------------------------------|--|---|---|---|---|--------------------------------------|--|---|---|
| 58<br><b>Ce</b><br>Cerium<br>140.116    | 59<br><b>Pr</b><br>Praseodymium<br>140.90768 | 60<br><b>Nd</b><br>Neodymium<br>144.242 | 61<br><b>Pm</b><br>Promethium<br>(145) | 62<br><b>Sm</b><br>Samarium<br>150.36 | 63<br><b>Eu</b><br>Europium<br>151.964 | 64<br><b>Gd</b><br>Gadolinium<br>157.25 | 65<br><b>Tb</b><br>Terbium<br>158.92535 | 66<br><b>Dy</b><br>Dysprosium<br>162.5  | 67<br><b>Ho</b><br>Holmium<br>164.93032 | 68<br><b>Er</b><br>Erbium<br>167.259 | 69<br><b>Tm</b><br>Thulium<br>168.93421  | 70<br><b>Yb</b><br>Ytterbium<br>173.054 | 71<br><b>Lu</b><br>Lutetium<br>174.9668 |
| 90<br><b>Th</b><br>Thorium<br>232.03806 | 91<br><b>Pa</b><br>Protactinium<br>231.03688 | 92<br><b>U</b><br>Uranium<br>238.02891  | 93<br><b>Np</b><br>Neptunium<br>(237)  | 94<br><b>Pu</b><br>Plutonium<br>(244) | 95<br><b>Am</b><br>Americium<br>(243)  | 96<br><b>Cm</b><br>Curium<br>(247)      | 97<br><b>Bk</b><br>Berkelium<br>(247)   | 98<br><b>Cf</b><br>Californium<br>(251) | 99<br><b>Es</b><br>Einsteinium<br>(252) | 100<br><b>Fm</b><br>Fermium<br>(257) | 101<br><b>Md</b><br>Mendelevium<br>(258) | 102<br><b>No</b><br>Nobelium<br>(259)   | 103<br><b>Lr</b><br>Lawrencium<br>(262) |

Tableau périodique avec indication des sources les plus probables des éléments dans le verre à natron romain © (Brems et al., 2014)

## Matières premières

---

- Feldspaths (aluminosilicate, albite:  $\text{Na}_2\text{O}$ ; anorthite:  $\text{CaO}$ )
  - Borax (verre borosilicaté)
  - Dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
  - Calcaire ( $\text{CaCO}_3$ )
  - Nepheline (aluminosilicate)
  - Kyanite (fibres de verre aluminosilicaté)
  - Sable
  - Soude ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Et calcin (ou groisil) (verre recyclé)

Pureté importante

Concassées de manière à obtenir une granulométrie fine (0,1 et 0,6 mm)

## Matières premières

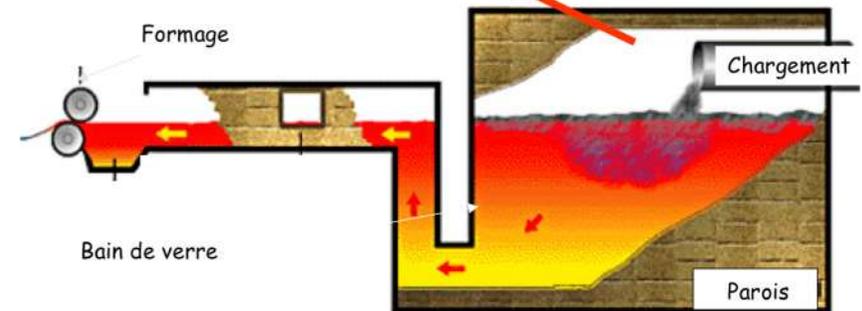
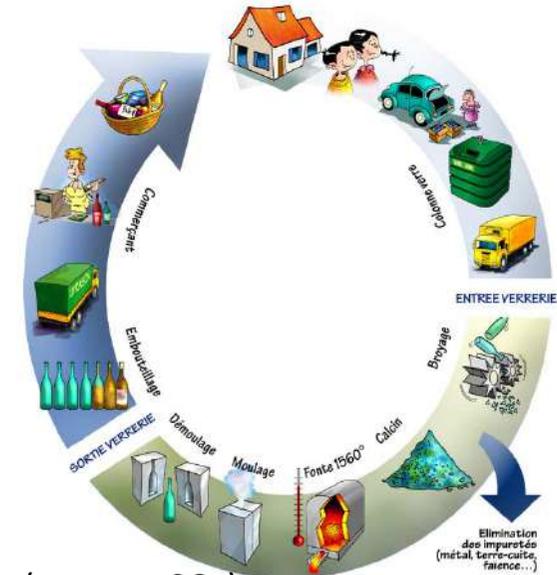
1. Oxydes formateurs: généralement le constituant principal
  - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc.
2. Fondants: réduit les températures de fusion
  - $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , etc.
3. Modificateurs de propriétés: permettent d'adapter la durabilité chimique, l'expansion, la viscosité, etc.
  - $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.
4. Colorants: oxydes avec électrons 3d, 4f; additifs mineurs (<1 poids%)
5. Agents affinants: additifs mineurs (<1 poids%) aident à enlever les bulles
  - As-, Sb-oxydes,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , fluorites, sulfates
  - Peu d'effet sur les propriétés macro, mais additif essentiel pour les productions industrielles (de grands volumes)

## Calcin

Une industrie verte => recyclage du verre à l'infini  
Verre d'emballage : ~77% de collecte et ~65% de la matière première  
mais une industrie polluante  
(émission de CO<sub>2</sub>)



1.2kg de matière première  
⇒ 1kg de verre, 0.2kg de gaz (surtout CO<sub>2</sub>)



Une tonne de verre recyclé et refondu permet d'éviter  
l'émission de 500 kg de CO<sub>2</sub>

Calcin ⇒ principale matière première des verriers

# Le verre et les hommes

---

## Formation de l'obsidienne

Définition du verre : solide amorphe obtenu par trempe d'un liquide surfondu (transition du verre)

Obsidienne est produite lors des éruptions volcaniques



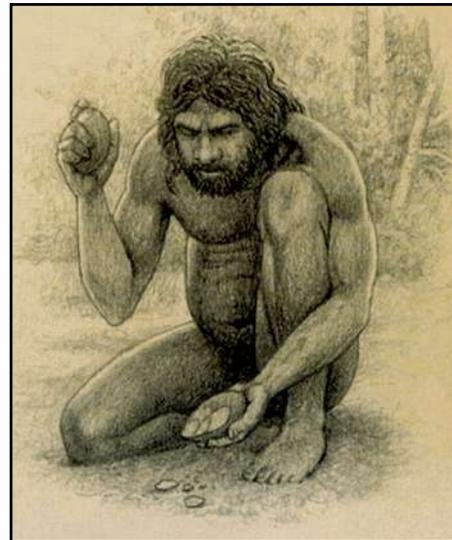
|                               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO+MgO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------|-------------------------------------|
| Composition moyenne (poids %) | 70-75            | 10-15                          | 3-5               | 2-5              | 0.5-2   | 1-5                                 |

Forte teneur en silice (SiO<sub>2</sub>) : plus de 66% (composition rhyolitique)

Forte teneur en aluminium } ⇒ Température de fusion élevée  
Faible teneur en oxide de calcium



## Obsidienne : utilisation humaine

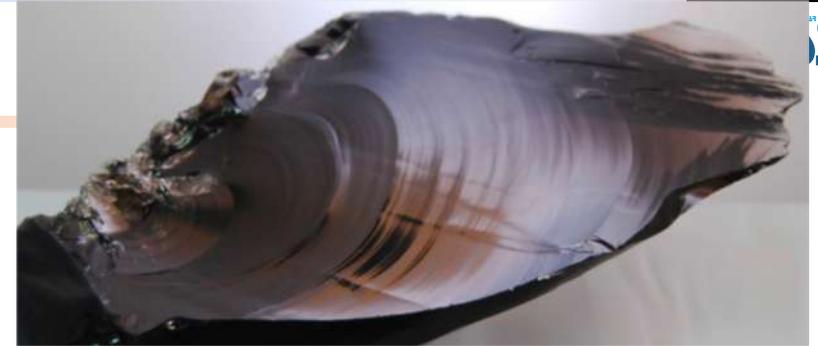


Pointes de flèche, lames, dans certains cas pour bijoux ou d'autres utilisations décoratives



« Dragonglass » dans Game of thrones

## Obsidienne : propriétés



### Propriété mécanique : qualité / fonction

formation de bords extrêmement tranchants

⇒ Obsidienne utilisée pour la fabrication de pointe pour les armes et les outils pendant la préhistoire (-100 000 ans)

### Propriété optique : qualité esthétique / brillance

Contrairement à la plupart des roches, l'obsidienne présente des surfaces extrêmement brillantes donnant un aspect lustré général du matériau

⇒ forte pouvoir esthétique

⇒ désir d'acquisition et d'utilisation



Flèches d'obsidienne

- obsidienne est préférée à d'autres ressources lithiques de bonne qualité disponibles localement
- matériau choisi consciemment, désiré pour ses qualités fonctionnelles et esthétiques uniques

On soutient que la façon dont un objet est perçu est directement affectée par l'échelle de sa circulation; les mêmes objets peuvent passer de marchandises à cadeaux/symboles en fonction de la distance de leur circulation

## Obsidienne : transport et commerce

la première preuve de transports de matières premières sur de longues distances à partir d'un stade très précoce dans le paléolithique

### Rareté / Distance

sources d'obsidiennes : nombre limité de places

⇒ attractivité comme matériau de lien social

⇒ stratégies spéciales pour son acquisition = valeur supérieure à celle d'un matériau ordinaire

⇒ matériel à valeur sociale, basé sur ses propriétés esthétiques et les distances de sa circulation

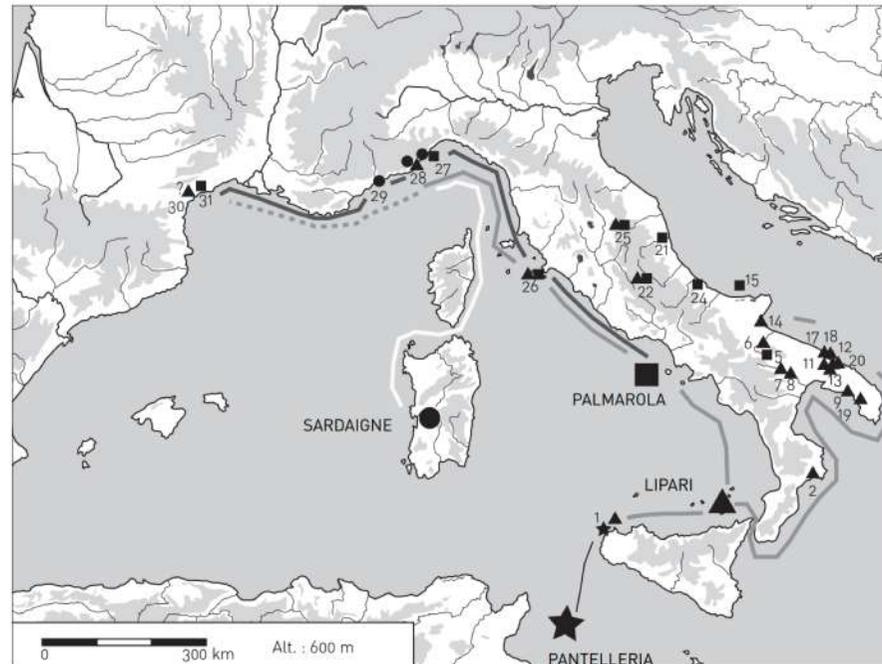


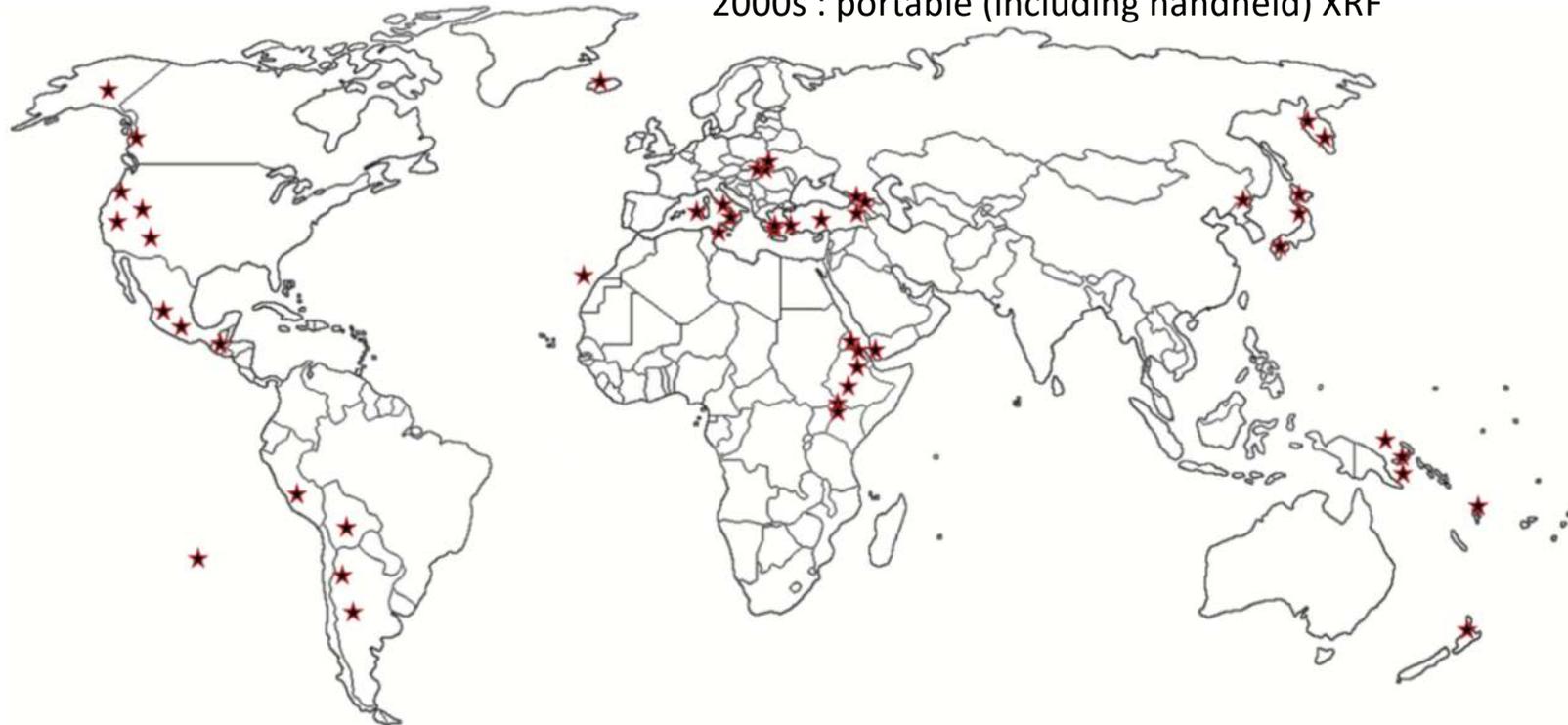
Fig. 1 : Carte de répartition des obsidiennes analysées datables du début du Néolithique ancien [6200-5500 av. J.-C.]. [fond de carte : DAO Muriel Gandelin]

## Obsidienne : identification des sources géologiques

1970s : X-ray fluorescence (XRF) and neutron activation analysis (INAA)

1990s : Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

2000s : portable (including handheld) XRF



Carte du monde des sources obsidiennes utilisées dans les temps anciens

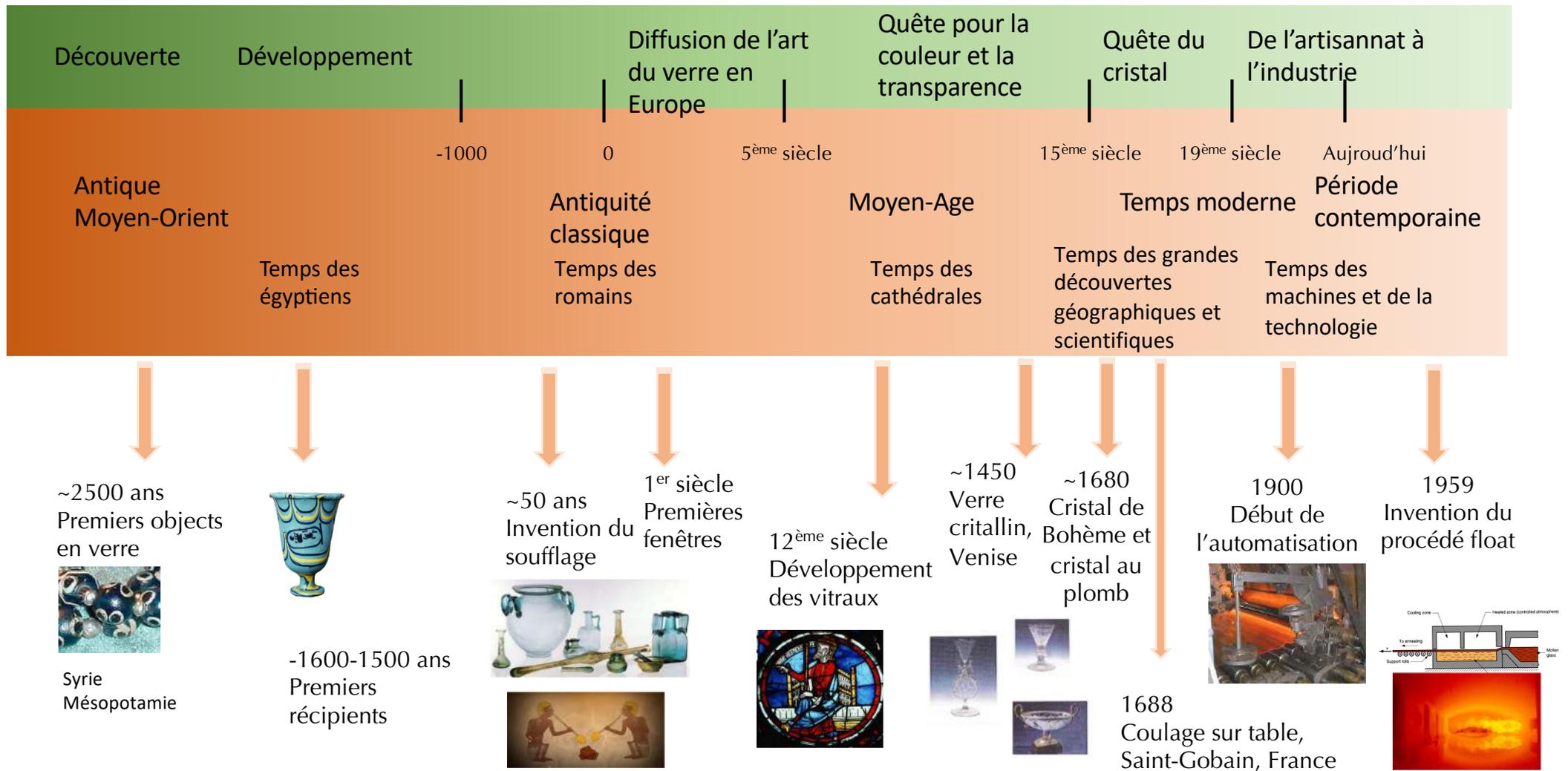
## Obsidienne dans l'Antiquité

Obsidienne



Yeux de Toutankhamon  
masque funéraire

## Un aperçu historique



## Premiers objets en verre

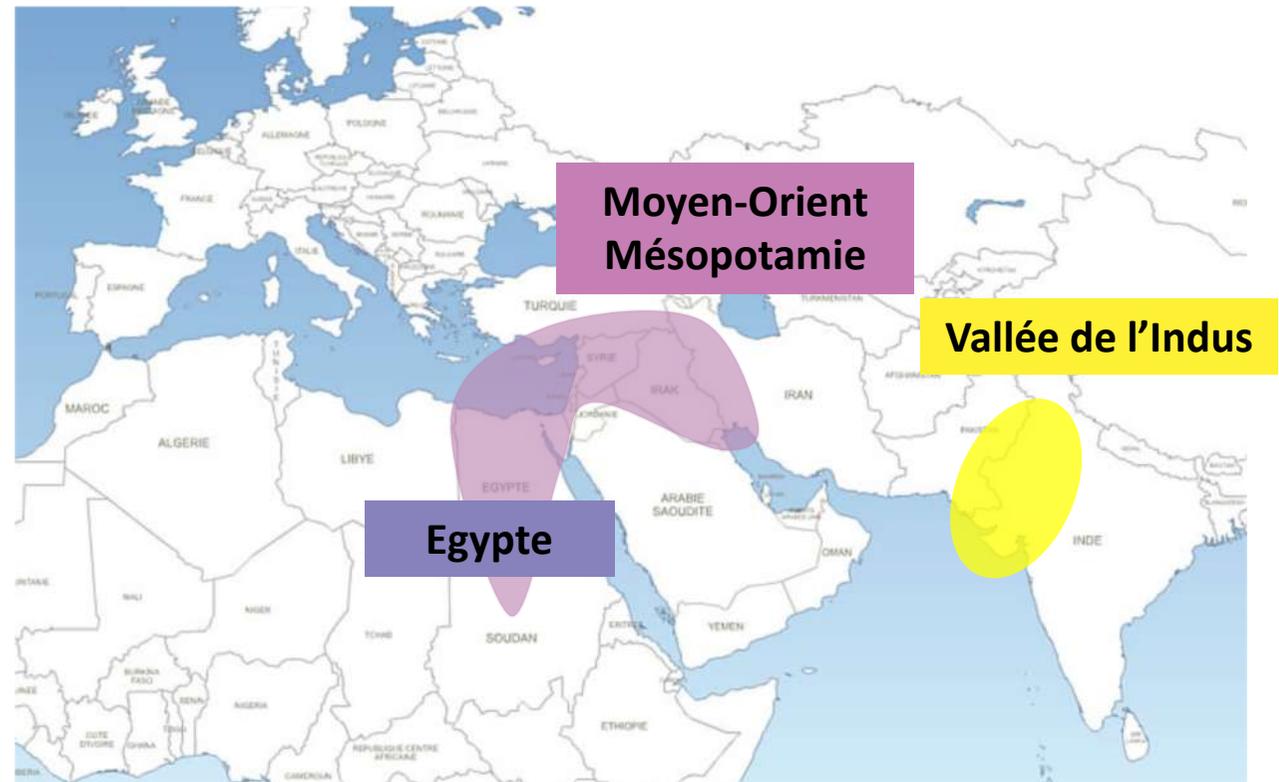
Localisation des principales sources d'émergence de glaçure sur pierre

Les premiers matériaux artificiels en verre ont été inventés très tôt, période pré-dynastique

-6 000 / -5 000 ans

Dans ces trois régions, des perles de stéatite apparaissent

-5 000 ans



« La chimie et l'Art », EDP Sciences (2010)

## Stéatite

Stéatite composée principalement d'une forme compacte de talc, un silicate de magnésium hydraté ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )

Minéral très ductile et facile à travailler

Pâte préparée à partir de roches pulvérisées, façonnées et chauffées

Les perles de minéraux sont plus difficiles à obtenir et à produire



*« La chimie et l'Art », EDP Sciences (2010)*

*Thavapalan-Warburton « Value of Colour Material and economic aspects in the Ancient World » (2019)*

## Stéatite

Pendant la cuisson, une transformation chimique se produit, l'eau du silicate hydraté est éliminée la stéatite initiale est convertie en enstatite ( $MgSiO_3$ ) et cristobalite ( $SiO_2$ )

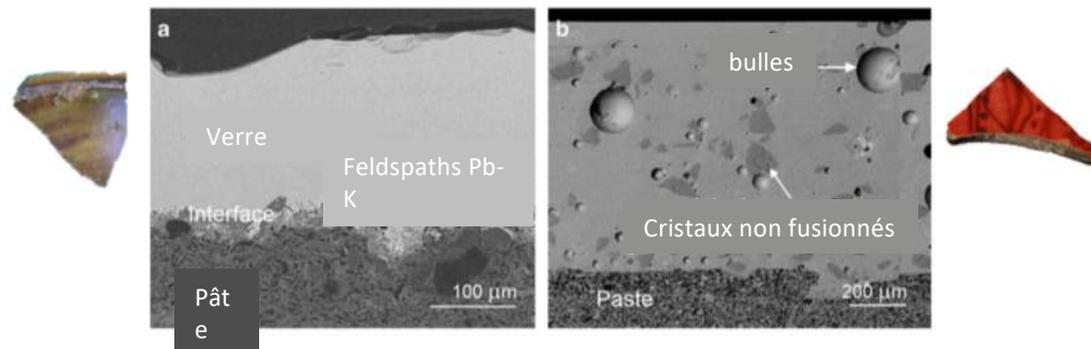
⇒ La surface de l'objet devient très dure (similaire au granit)

Lorsqu'un mélange de silice, de fondants et d'oxydes est appliqué sur la surface, après cuisson à une température d'environ 950 °C, les articles sont enduits d'une glaçure

mince couche vitreuse fusionnée à la surface d'un corps de pierre / céramique par la cuisson

Non homogène : bulles, cristaux non dissous ou cristaux néoformés

Glaçure interagit avec le corps de la céramique et l'atmosphère  
Interdiffusion entre le corps et la glaçure



*Pradell and Molera, Archaeological and Anthropological Sciences 12 (2020 ) 189*

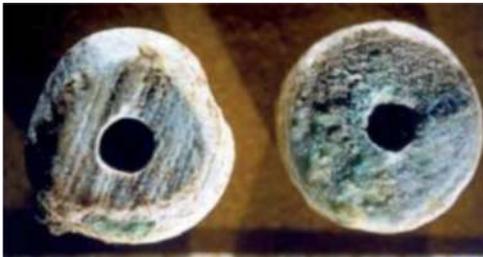
## Stéatite (soapstone)

Lorsqu'un mélange de silice, de fondants et d'oxydes est appliqué sur la surface, les articles sont enduits, après cuisson à une température d'environ 950 °C, d'une glaçure

Les fondants peuvent avoir diverses origines : cendres végétales, soude (en particulier le natron) ou sels alcalins de potassium

Essentiellement bleu turquoise en raison du cuivre (également de couleur verdâtre avec Cu+Fe)

Dans les sites archéologiques, on la trouve souvent blanche en raison de changements chimiques, et elle est souvent mal identifiée comme une faïence



*Perles de stéatite de Mehrgarh (Pakistan), Néolithique*

Lien entre l'invention de la technologie de glaçure et la production précoce d'alliages à base de cuivre ?

*Thavapalan-Warburton « Value of Colour Material and economic aspects in the Ancient World » (2019)*

## Faïence

Apparition -4000 ans au Moyen-Orient et rapidement après en Egypte

matériau composite dont le corps, fait d'une pâte siliceuse, est recouvert d'une glaçure

Pâte composée de quartz **finement pulvérisé, de grains de silex ou de sable**

Les grains sont soudés par une phase vitreuse contenant les alcalins (du natron ou de la cendre végétale) et de la chaux

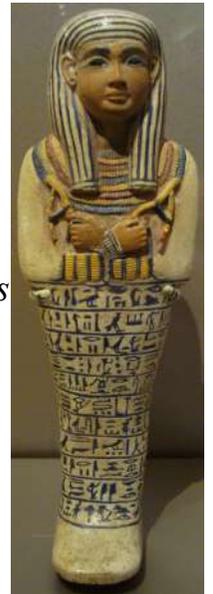
Les fondants alcalins permettent d'abaisser la température de fusion du quartz; pendant la cuisson autour de 900-1000°C, une petite partie de la silice fond, une substance vitreuse se forme qui soude les grains non fondus de la pâte

Température des fours assez basse : 800-900 °C  
assez pour souder les ingrédients de la pâte molle et obtenir la glaçure en une seule cuisson

La faïence n'est qu'une fusion partielle de silice



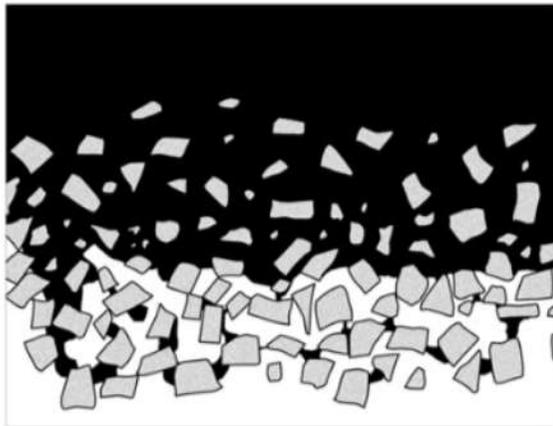
*Ouchebtis  
Statuettes funéraires*



## Faïence

Mélange de sable et de fondants, devient partiellement vitrifié après la cuisson

⇒ la partie vitreuse assure la cohésion



Couche 1 : surface de la glaçure

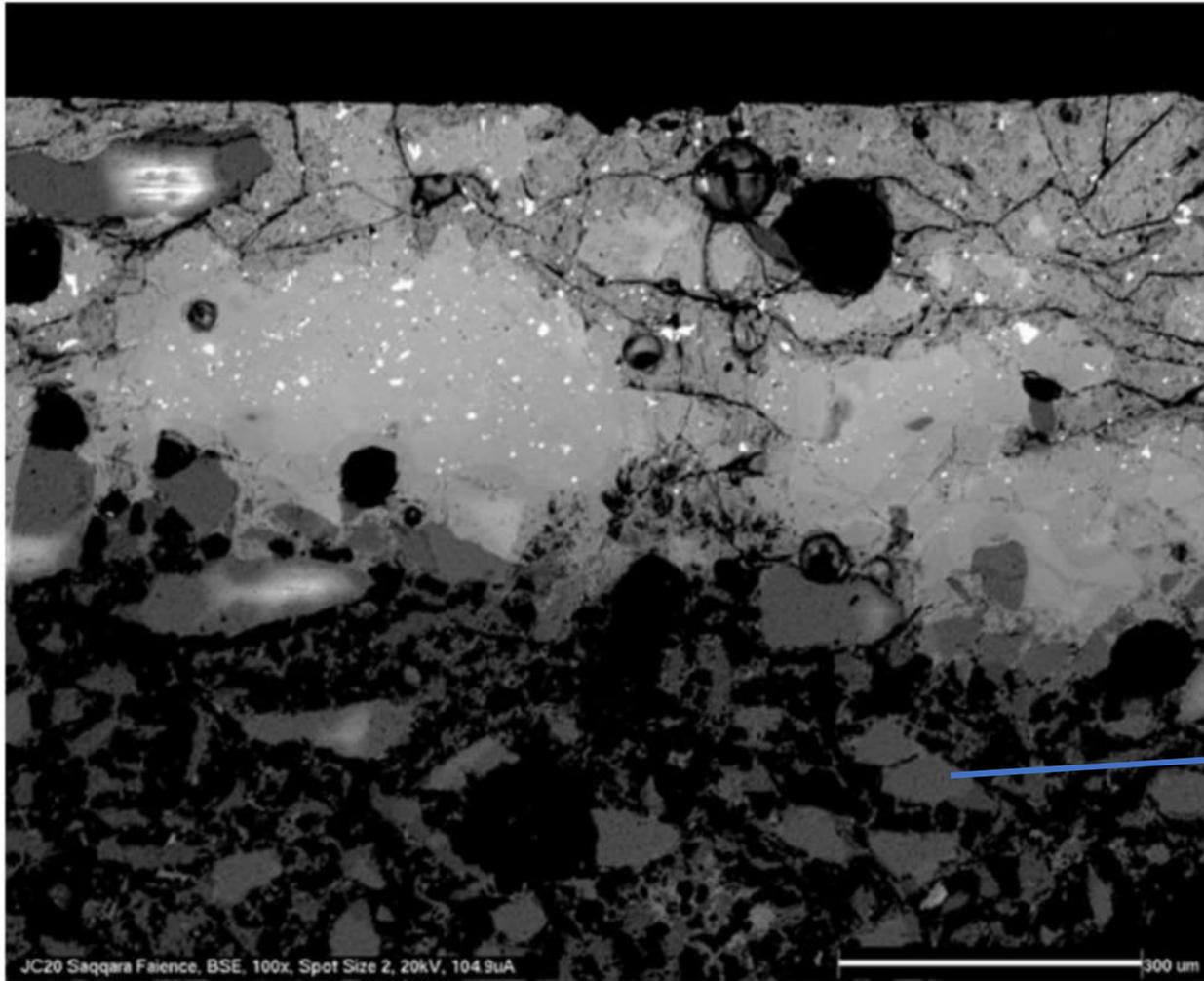
glaçure calco-alkaline ou alkaline, généralement colorée

Couche 2 : couche  
d'interaction glaçure - pâte

Couche 3 : pâte siliceuse

Pâte siliceuse (corps) contient 95%  $\text{SiO}_2$

## Faïence



*Photomicrographie Microscopie  
électronique (MEB) de faïence à  
glaçure verte*

*Couche glaçurée altérée*

*craquelures*

*Perte en alcalins*

*quartz*

*Wilkins (Phd, 2018)*

## Faïence



*William l'hippo*  
(MMA, NY)  
1961–1878 avt JC

Dans le deuxième millénaire avant JC, les premières pièces moulées ont été créées en plusieurs pièces assemblées avant la cuisson

Une pierre malléable qui peut être mise en forme rapidement (moulage contre sculpture), la capacité de produire de grands objets, et la production uniforme de multiples copies

Hippopotame en faïence de silice émaillée

Égypte, Moyen Empire (environ 2 033-1 710 avt JC)

Figure symbolique de l'action féconde du Nil ou selon d'autres auteurs du Bien et du Mal

## Faïence moderne

faïence archéologique  
≠ faïence moderne  
dont le nom vient de la cité italienne de Faenza

Les fameuses majoliques italiennes de la Renaissance sont en faïence, **en terre cuite avec glaçure au plomb opacifiée à l'oxyde d'étain**, techniques inconnues dans l'Antiquité

utilisation du plomb comme fondant principal : ~1<sup>er</sup> siècle  
avant notre ère  
utilisation de l'étain comme opacifiant principal : ~700



*Majolique italienne, bol Pesaro  
~1475*

Terre cuite : céramique et carreaux en argile cuites à des températures inférieures à 1100 °C  
peut être glaçurée ou non

« La chimie et l'Art », EDP Sciences (2010)

## Briques glaçurées

La technique des matériaux de glaçure trouvera une application spectaculaire dans l'architecture monumentale, dans les «briques» ornementales des bâtiments égyptiens ou en Mésopotamie



*Brique de faïence polychrome de la  
décoration du palais de Séthi I à Qantir  
(19ème dynastie)  
Musée du Louvre*



*Perse, Palais de Susa (600-400 avt JC)*

## Glaçure

**Glaçure** : couche de verre (ou de verre + cristal) appliquée sur un support, que ce soit en céramique, en verre ou en métal

**Emaux** principalement utilisé pour l'application sur des verres ou des métaux (verre sur verre ou verre sur métal)

### Objectif:

- pour décorer (esthétique, brillance, couleur, transparence, opacité)
- pour protéger (imperméabiliser, enlever la porosité de la céramique)



*Moorey, « Ancient Mesopotamian materials and industries: the archaeological evidence » (1994)*

## Glaçure

---

L'utilisation d'une couverture vitrifiée sur de l'argile représente une véritable réalisation technique, car l'adhésion entre la pâte et la glaçure nécessite une grande maîtrise, bien supérieure à celle requise dans le cas de la faïence

- Adhérence à la surface du support
- Revêtement parfait du support
- Ne coule pas pendant la cuisson
- Rester en correspondance dilatométrique après refroidissement

## et puis le verre ...

---

Avant l'invention du verre, en Egypte et en Mésopotamie, une étape intermédiaire, la «faïence vitreuse», où la phase vitreuse est extrêmement développée

Pour atteindre le verre ⇔ la fusion complète du mélange, soit une température du four supérieure à 1 000 °C

Manipuler le matériau fondu, pour le travailler avec une viscosité adéquate, et donc être en mesure de chauffer et de refroidir à volonté

*« La chimie et l'Art », EDP Sciences (2010)*

## Un aperçu historique



## Première fabrication du verre

### Hypothèse 1 : découle de la technologie de la faïence

la production de pierres glaçurées, de faïence et de verre implique la même combinaison de matières premières, essentiellement identiques  
du **travail à froid** pour les glaçures et la faïence au **travail à chaud** pour le verre peut ne pas avoir été une progression logique ou une transition facile

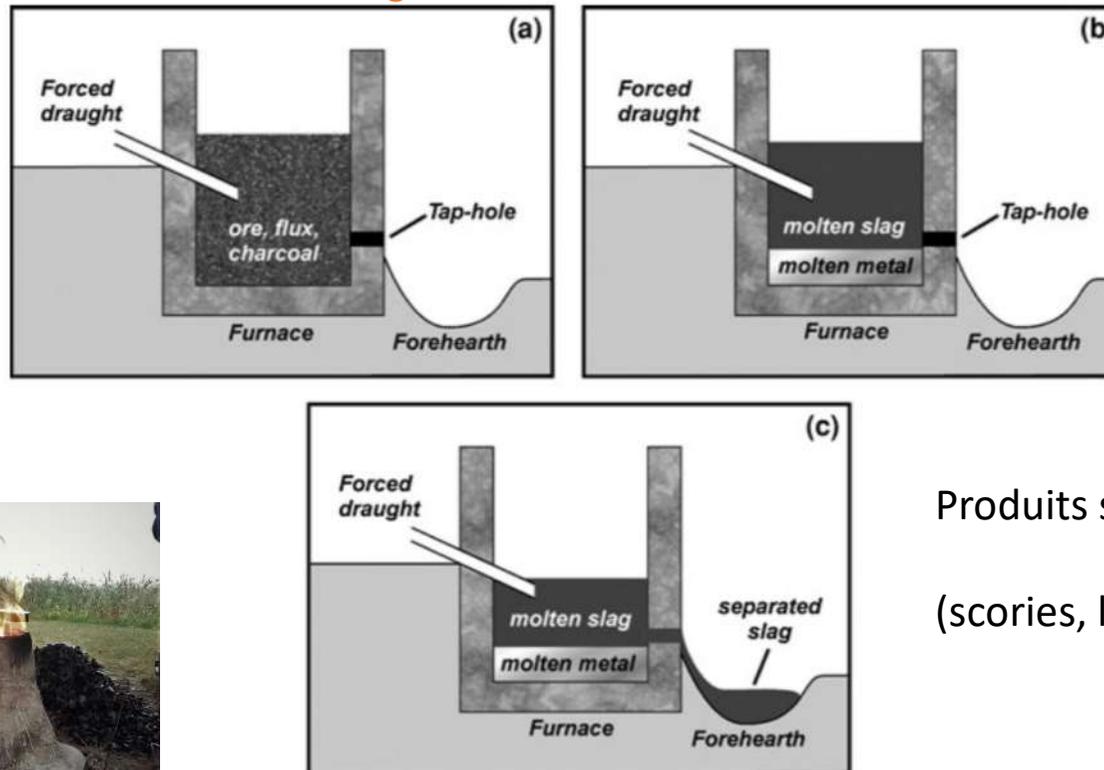
*Rasmussen, « How Glass Changed the World »  
(2012)*

Si l'on avait introduit **plus de carbonate de sodium** et si le mélange avait été **cuit à une température plus élevée ou pendant plus longtemps**, la réaction entre le quartz et le carbonate de sodium aurait pu se poursuivre, de sorte que les grains de quartz aurait été de moins en moins nombreux et le matériau aurait été principalement vitreux

*Brill, Scientific American 209 (1963) 120*

## Première fabrication du verre

### Hypothèse 2 : découle de la métallurgie



Produits secondaires de la métallurgie  
(scories, laitiers)

le verre impliquait la manipulation de fluides chauds et visqueux, un processus qui s'apparentait davantage au travail des métaux

## Développement de l'usage du verre

le verre commence à apparaître en quantité dans les contextes archéologiques à partir du 15<sup>ème</sup> siècle avt JC (-1500 ans) et devient répandu durant le 14<sup>ème</sup> siècle, mais jamais commun, en gardant une valeur élevée



The Hall of the Annals at the Temple at Karnak, in Thebes, has a scene on one wall depicting Thutmose III's spoils from his successful campaigns in the Levant and Syria, including gold, silver and glass (Sherratt and Sherratt, 1991), with glass referred to as 'stones of casting' in the Amarna letters. Three baskets are dark-blue and their contents are depicted in two forms: one basket has 5 round objects, the other two are baskets of irregularly-shaped lumps. The round objects appear human-made and are potentially dark-blue glass ingot

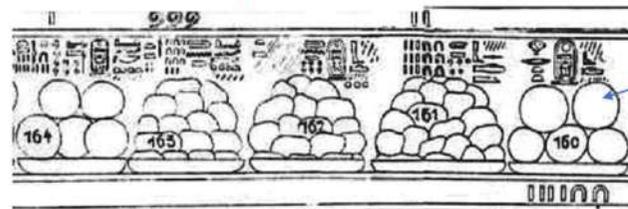
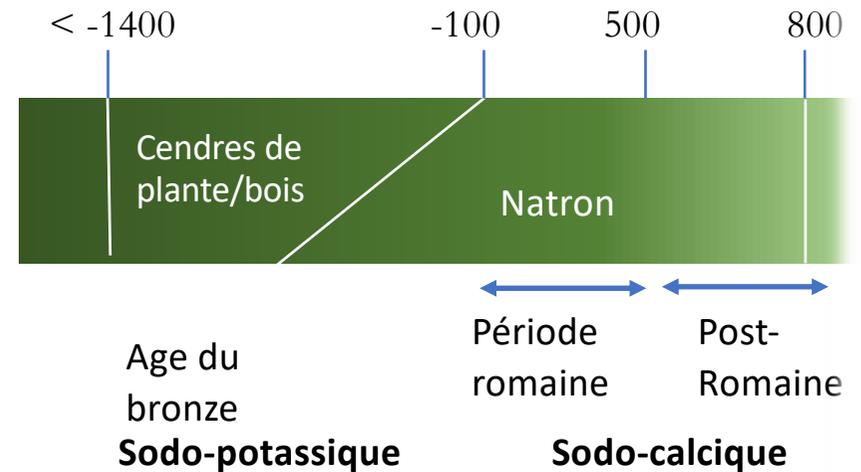
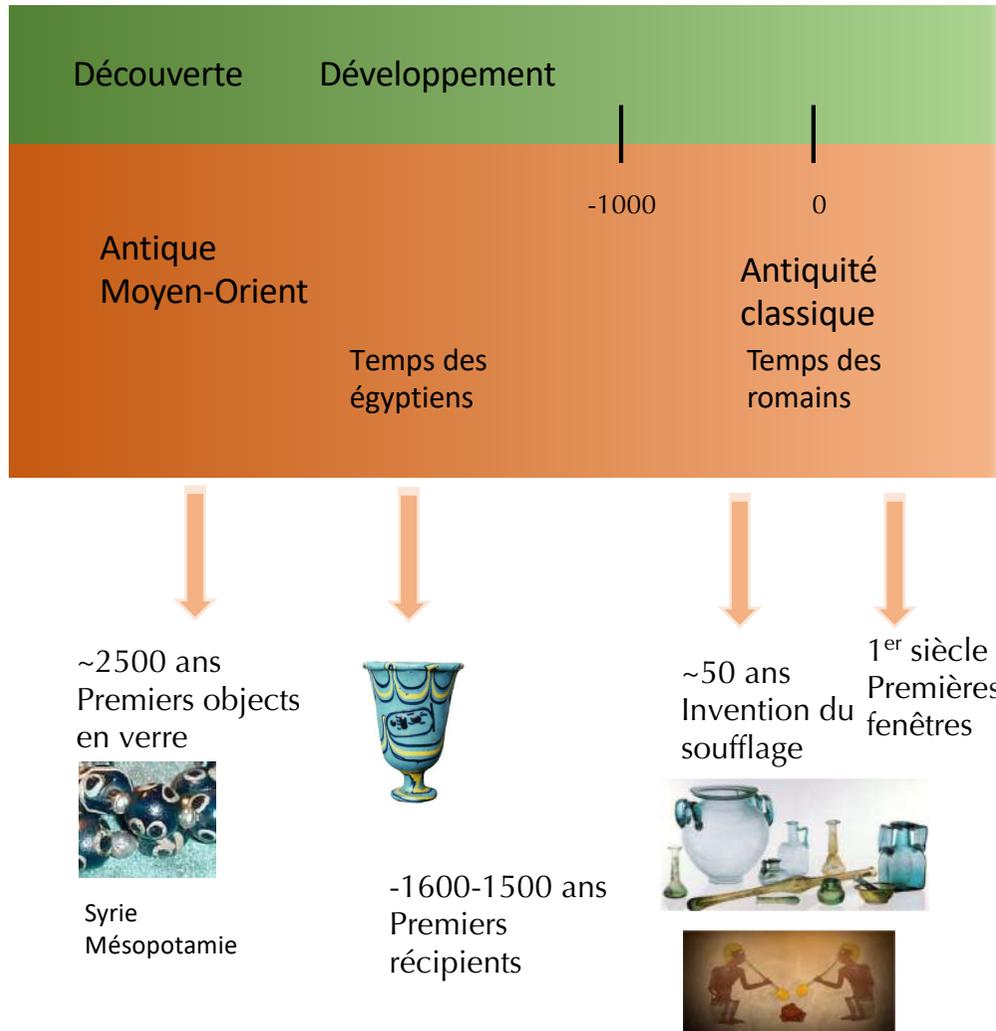


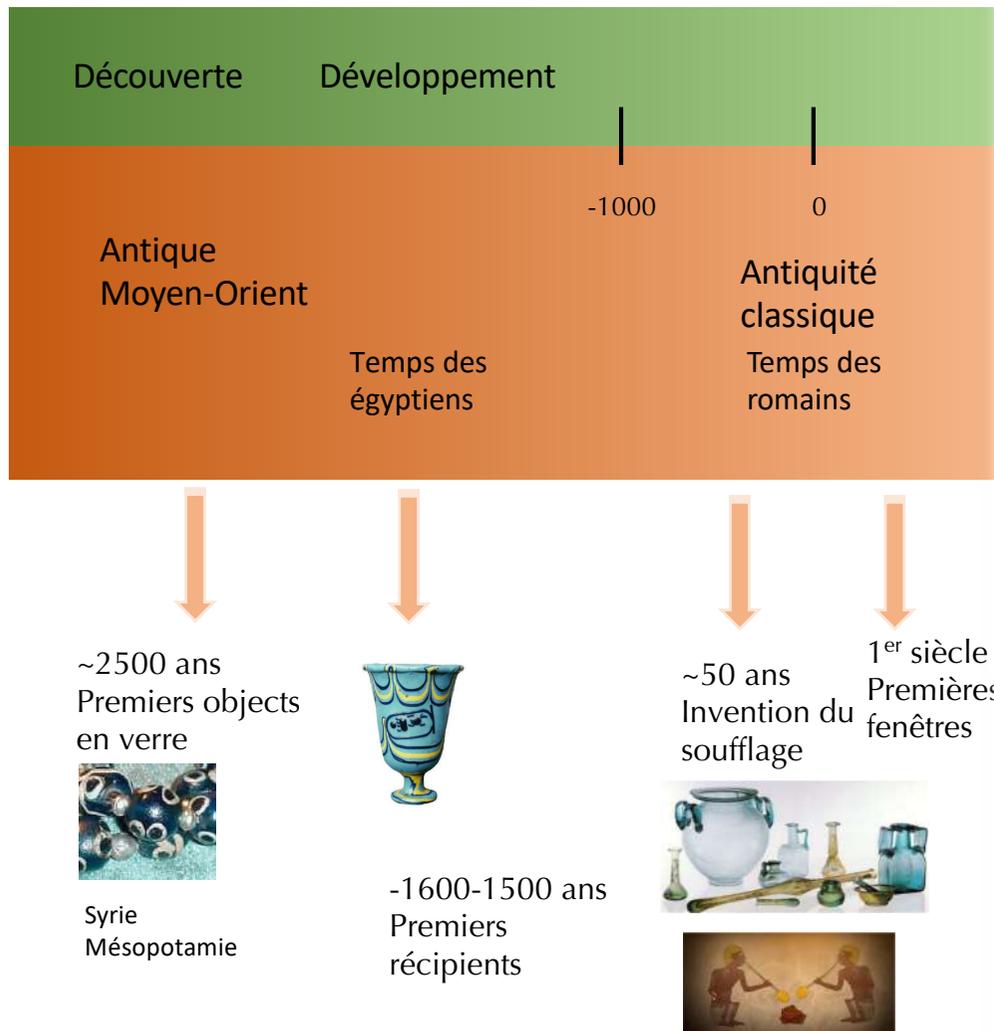
Figure 1 (upper) Depiction of the Hall of the Annals scene at Karnak showing the tribute given by Thutmose III to the temple. (lower) Close up showing baskets of glass and precious stone. The scene reads right to left, so basket 1 with the five round objects is at the far right with two baskets of irregularly shaped lumps to its left. (adapted from a drawing by Wreszinski, 1922 – in Wreszinski, 1931).

## Un aperçu historique



Adapté de Tournié, thèse

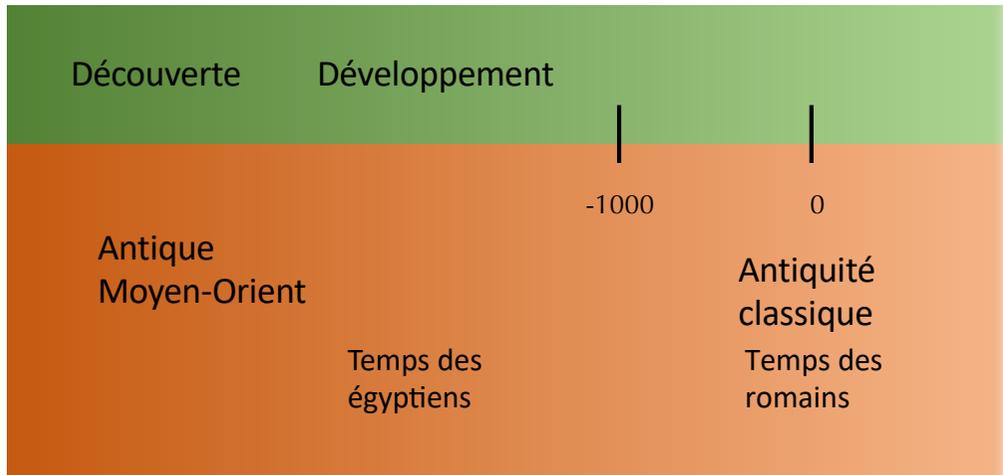
## Un aperçu historique



Production hiérarchique ⇔ révèle un système économique à l'époque romaine

- **Ateliers primaires** au Moyen-Orient: grands fours de fusion pour produire les lingots de verre
  - Natron d'Égypte (sels minéraux)
  - Ateliers sur la côte Syro-Palestinienne (sable local et galets)
  - Ateliers aussi en Égypte mais moins exportés
  - Transport de blocs de verre brutes
- **Ateliers secondaires** : lingots fondus et transformés
  - Transformation en produits manufacturés
  - Problème de distinguer les ateliers parce que toutes les mêmes matières premières
  - Exportation à distance d'objets finis ?

# Un aperçu historique



~2500 ans  
Premiers objets  
en verre



Syrie  
Mésopotamie



-1600-1500 ans  
Premiers  
récipients

~50 ans  
Invention du  
soufflage

1<sup>er</sup> siècle  
Premières  
fenêtres



Soufflage du verre : une révolution

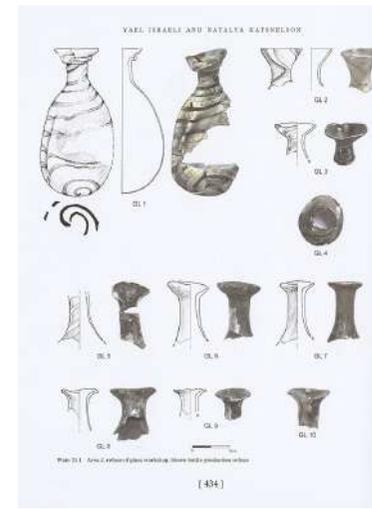
⇒ récipients en verre bon marché et en grande variété

## Invention du soufflage

### Premières preuves de soufflage de verre

Gorin-Rosen (2000) Jerusalem, le quartier Juif

- découverte de débris d'un atelier de verre dans le quartier juif de la vieille ville de Jérusalem
- grande quantité de tiges de verre, tubes de verre creux, morceaux de verre, fragments déformés, bols moulés et un petit nombre de fragments soufflés
- Cette découverte constitue la première preuve d'activités de soufflage de verre jamais trouvée



Les premiers articles en verre soufflés et datables

Milieu du premier siècle avant J.-C.

Musée d'Israël, Jérusalem

Photo : Corning Museum of Glass, Hillel Geva, Israel Exploration Society

<https://renvenetian.cmog.org/chapter/earliest-inflated-glass>

Gorin-Rosen « The Ancient Glass Industry in Israel: Summary of the Finds and New Discoveries » (2000)

## Invention du soufflage

L'invention de la technique de soufflage n'est pas bien comprise

déchets de verre provenant d'un atelier à Jérusalem

les verriers semblent avoir gonflé de petits récipients en verre en scellant les extrémités des tubes de verre pliés et en soufflant les tubes de verre



Figure 11 Fragments of inflated tubes from a first century BCE Jerusalem workshop: fire-closed inflated bulbous ends, necks, and pulled-out rims. White and black bars: 1 cm. Source: After [22].

Alors que seulement quelques cannes en fer ont été récupérées dans des contextes romains, les anneaux de verre qui restent autour de la canne lorsque le verre a été soufflé sont relativement courants et peuvent inclure des fragments d'oxyde de fer, ce qui confirme que les cannes étaient généralement en fer ou en acier

*Stern (2021) Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*

## Invention du soufflage

### Soufflage

~-100 ans

Mise en forme

Canne à souffler – paraison

Peut-être placé sur une canne de fer (pontil) pour modelage à chaud

Objets placés dans un four de recuit

### Soufflage et moulage

>50 ans

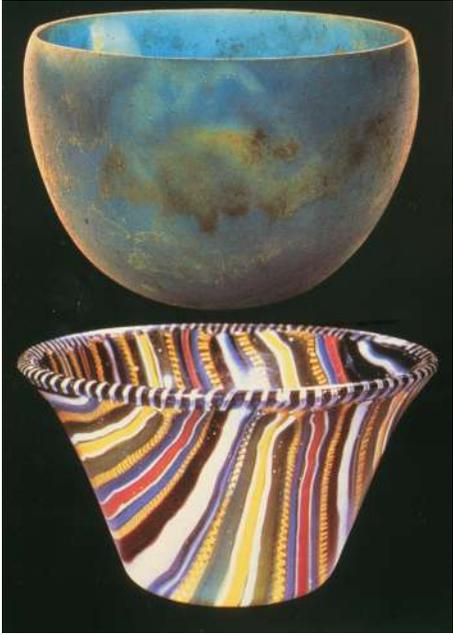
Moules en terre cuite, en pierre, en bois ou en plâtre

Paraison soufflé dans le moule

Pièces décorées, bouteilles carrées...



" Il est maintenant tellement amusant de boire dans de beaux verres qu'ils se sont substitués dans les buffets aux tasses d'or et d'argent "  
 Pline l'Ancien (23-79)

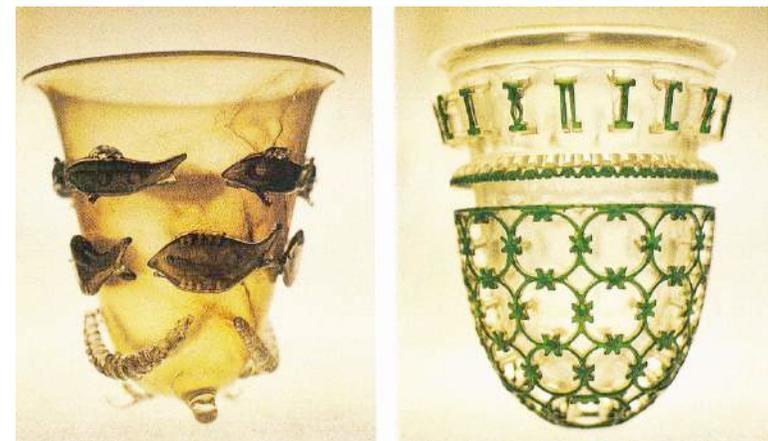


Syrie, -700 ans



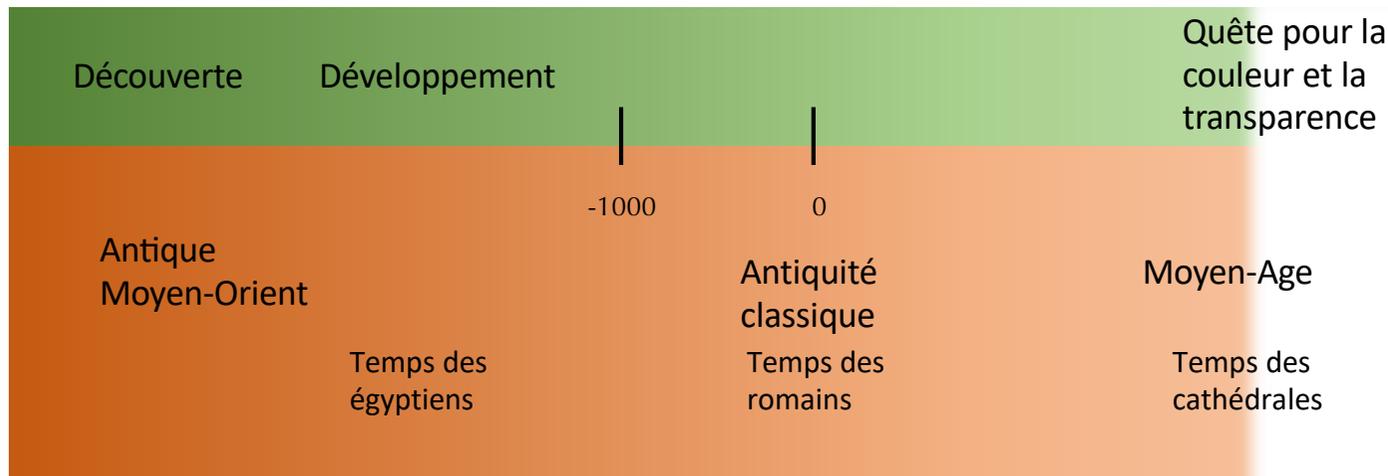
Récipients égyptiens

« Le verre est une énigme qui permet de garder l'art vivant » artiste italien



Coupe en verre fabriquée à Colonia Agrippina (Cologne) au 3<sup>ème</sup> (gauche) et 4<sup>ème</sup> (droite) siècle

## Un aperçu historique



Avec l'effondrement de l'Empire romain, les pays au nord des Alpes ont été coupés des approvisionnements en matières premières et ont dû utiliser les matières premières disponibles localement

~2500 ans  
Premiers objets  
en verre



Syrie  
Mésopotamie



-1600-1500 ans  
Premiers  
récipients

~50 ans  
Invention du  
soufflage



1<sup>er</sup> siècle  
Premières  
fenêtres

12<sup>ème</sup> siècle  
Développement  
des vitraux

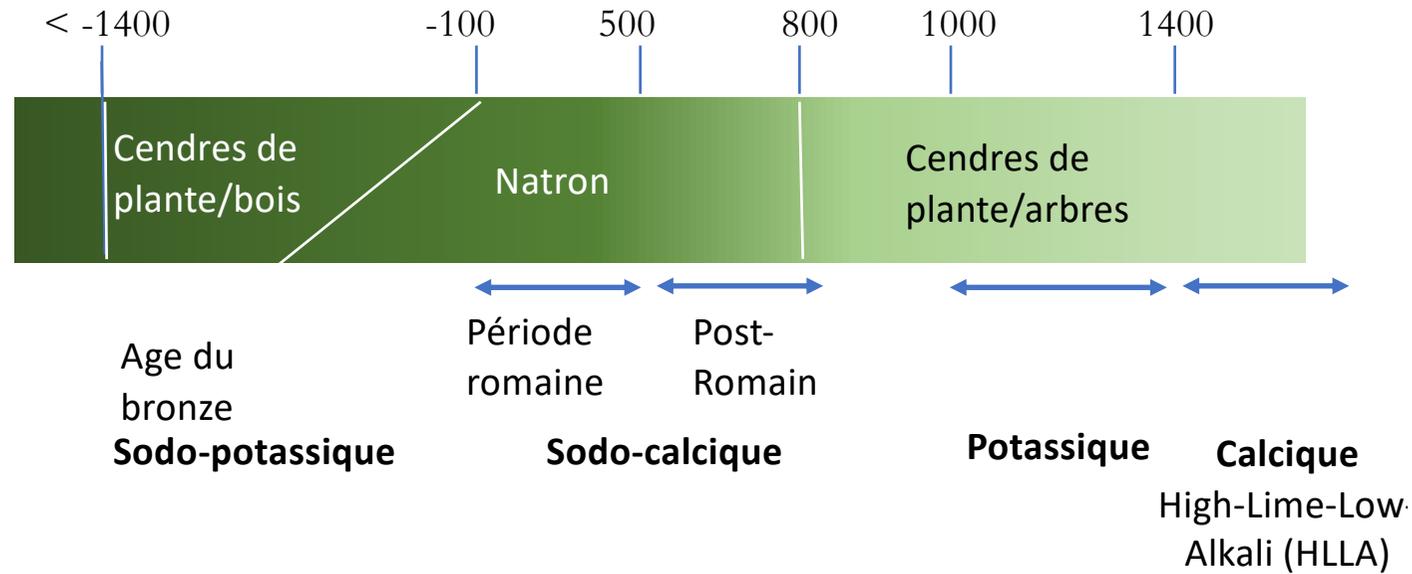


|                         | Egypt<br>1500<br>BCE | Rome<br>100 CE | Europe<br>1300 CE      | Syria<br>1400 CE       | Today                   |
|-------------------------|----------------------|----------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>        | 65                   | 68             | 53                     | 70                     | 73                      |
| Soda Na <sub>2</sub> O  | 20                   | 16             | 3                      | 12                     | 16                      |
| Potash K <sub>2</sub> O | 2                    | 0.5            | 17                     | 2                      | 0.5                     |
| Lime CaO                | 4                    | 8              | 12                     | 10                     | 5                       |
| Magnesium<br>MgO        | 4                    | 0.5            | 7                      | 3                      | 3                       |
| Batch                   | plant ash,<br>quartz | soda,<br>sand  | Potash,<br>sand/quartz | Potash,<br>sand/quartz | Synthetic<br>components |

F. Wittel, course, ETH Zurich

## Verre du Moyen Age

Principales sources de fondants pour les verres



Adapté de Tournié, Thèse

## Vitraux

Un vitrail est un ensemble de morceaux de verre, d'épaisseur variable (généralement de 2 à 5 mm), découpés sous différentes formes selon une conception prédéterminée, translucides ou transparents, colorés ou non et maintenus ensemble par un réseau de tiges de plomb.

Les pièces de verre peuvent être décorées avec des émaux (gris, jaune argenté) ou avec des gravures ou même des peintures froides.

Le mot vitrail désigne donc une technique et pas seulement un objet (Tournié, thèse de doctorat)

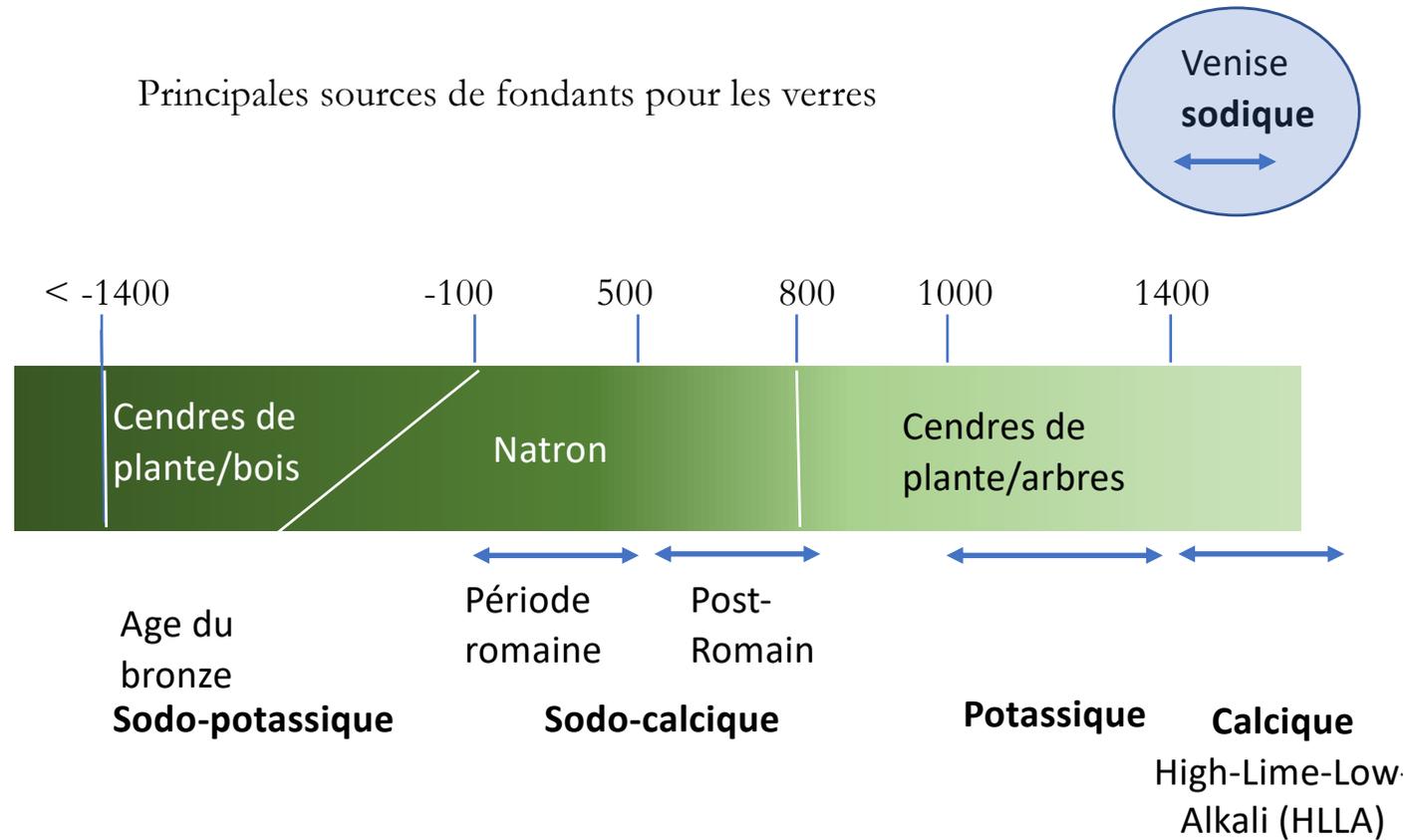


Le plus ancien vitrail in situ, représentant la Vierge et les apôtres pendant l'Ascension du Christ

Cathédrale du Mans

## Verre du Moyen Age

Principales sources de fondants pour les verres



Adapté de Tournié, Thèse

## Moyen Age et verres de la Renaissance

Verreries italiennes : utilise encore les anciennes matières premières comme la roche de montagne du Tessin, le marbre, la soude du Levante ou d'Alexandrie etc

Europe du Nord : cendres végétales/de bois donnant des verres riches en potasse (moins stables que les verres sodiques)

Verre de forêt (1000-1700 ans) : cendres de bois, sables riches en fer locaux

Venise (Murano) : cristallin, un verre sodo-calcique très clair décoloré avec de l'oxyde de manganèse cailloux de quartz + cendres de soude purifiée (alume catino)



*Verre à bois cristallin  
circa 1550 - 1650*

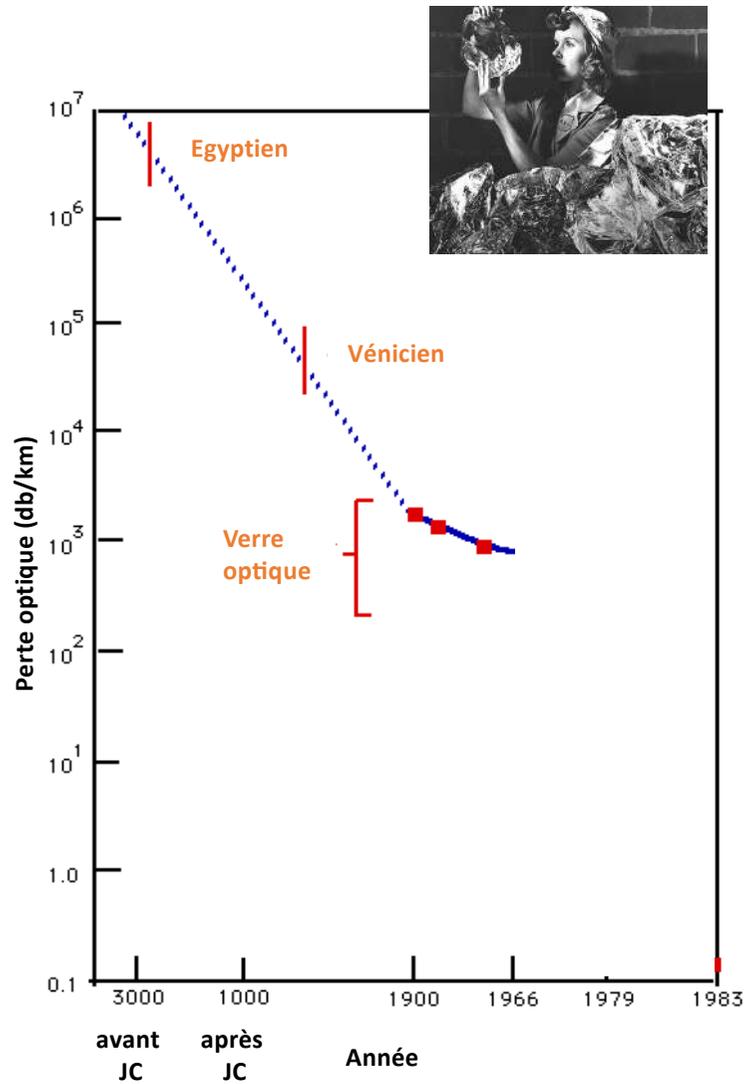


## Moyen Age et verres de la Renaissance



*Verre émaillé, verre bleu avec des émaux polychromes, or, Venise, fin 15<sup>ème</sup> siècle  
Musée du Louvre (Paris)*

# Quête pour la transparence



De l'infiniment petit à l'infiniment grand



*Microscope - Janssen (16<sup>th</sup> c.)*

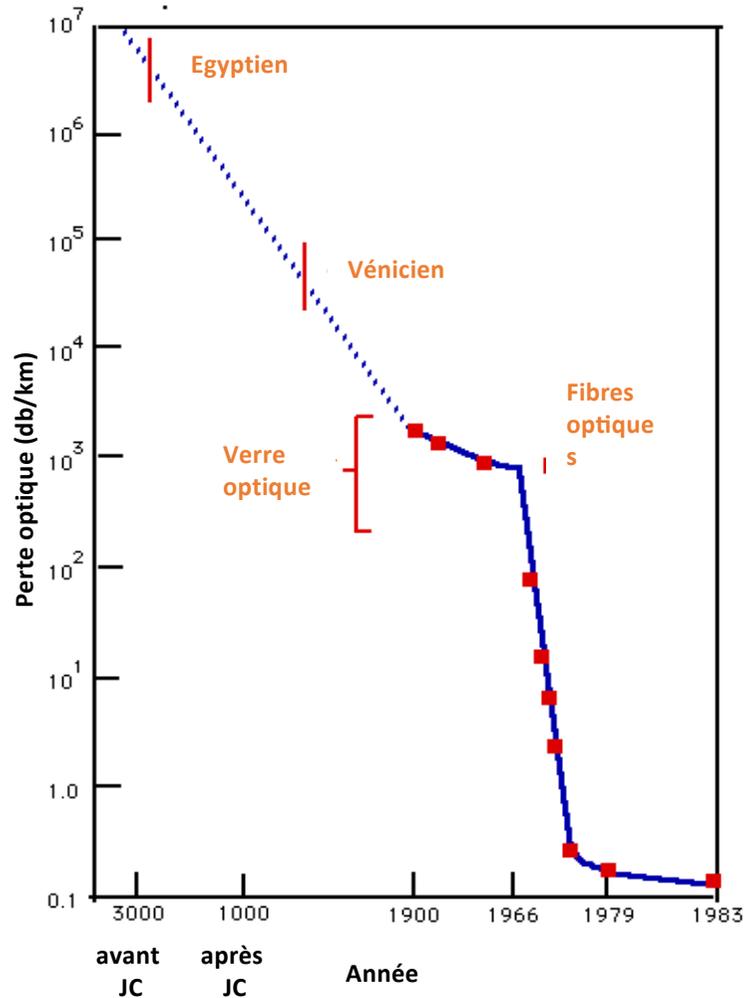


*Lunette astronomique- Galilée (17<sup>th</sup> c.)*



*Telescope - Newton*

## Quête pour la transparence



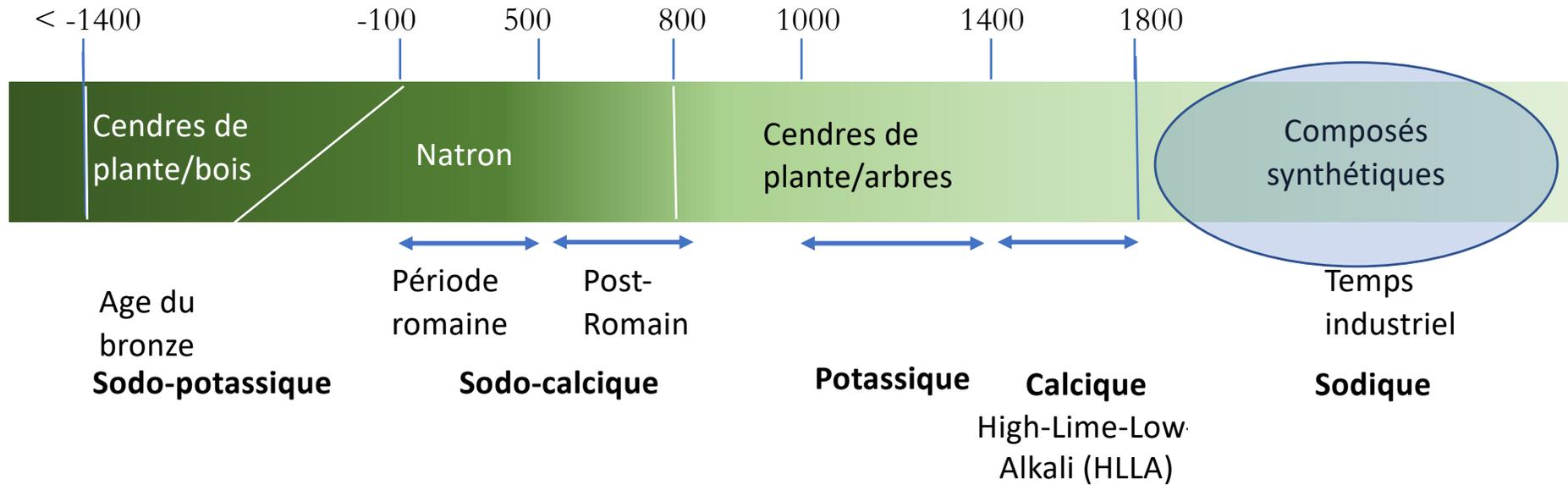
Charles Kuen Kao

« père des communications par fibre optique »  
 Prix Nobel de physique 2009 pour ses « réalisations exceptionnelles en matière de transmission de la lumière par fibre optique pour la communication »



En 1970 : première fibre optique des réseaux de télécommunications Corning

## Verre du Moyen Age



Adapté de Tournié, Thèse

## Le verre est partout ...

début 20<sup>ème</sup> siècle



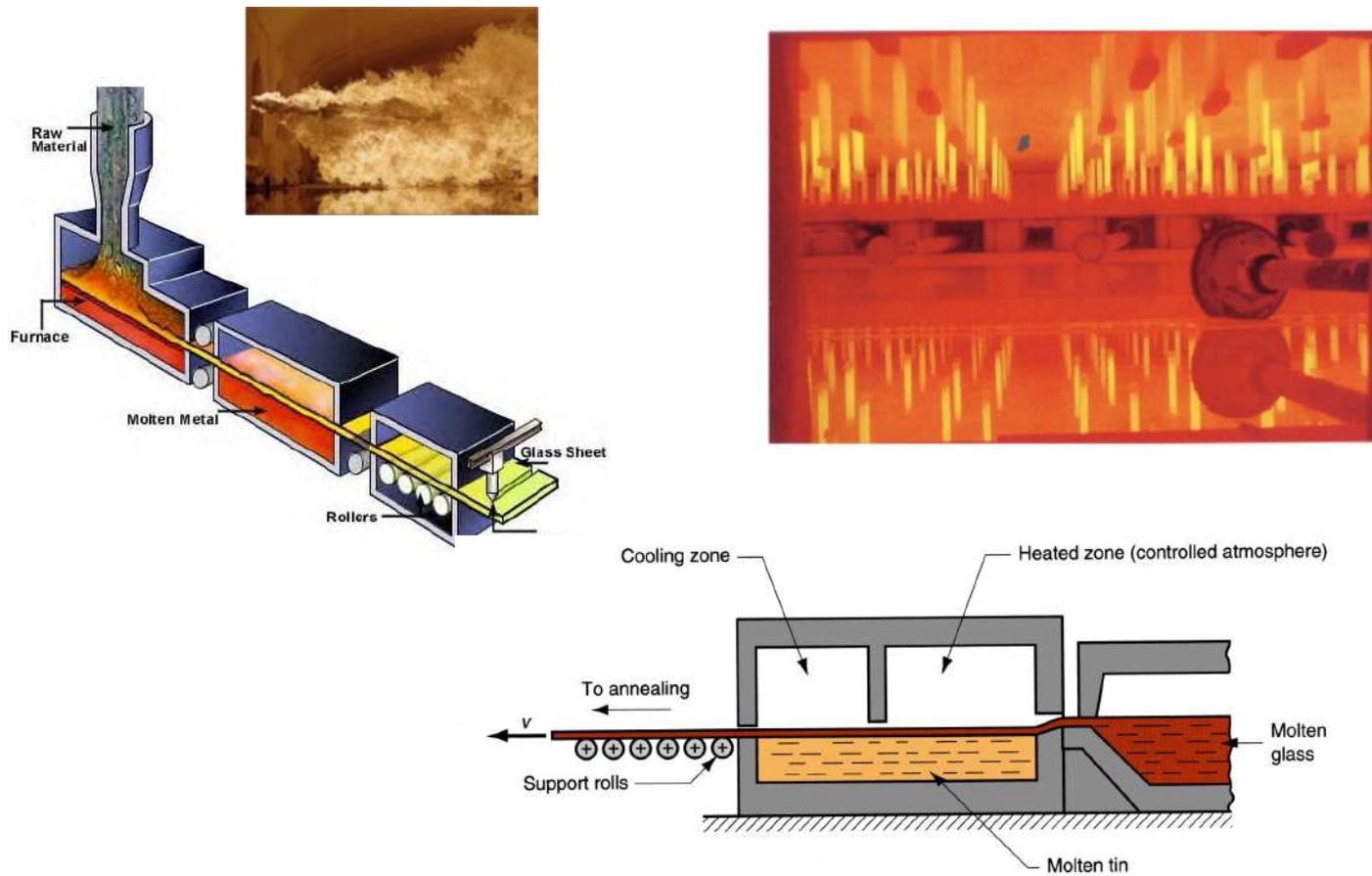
... après 1960



« l'histoire de l'architecture a été  
une lutte pour les fenêtres »  
Le Corbusier

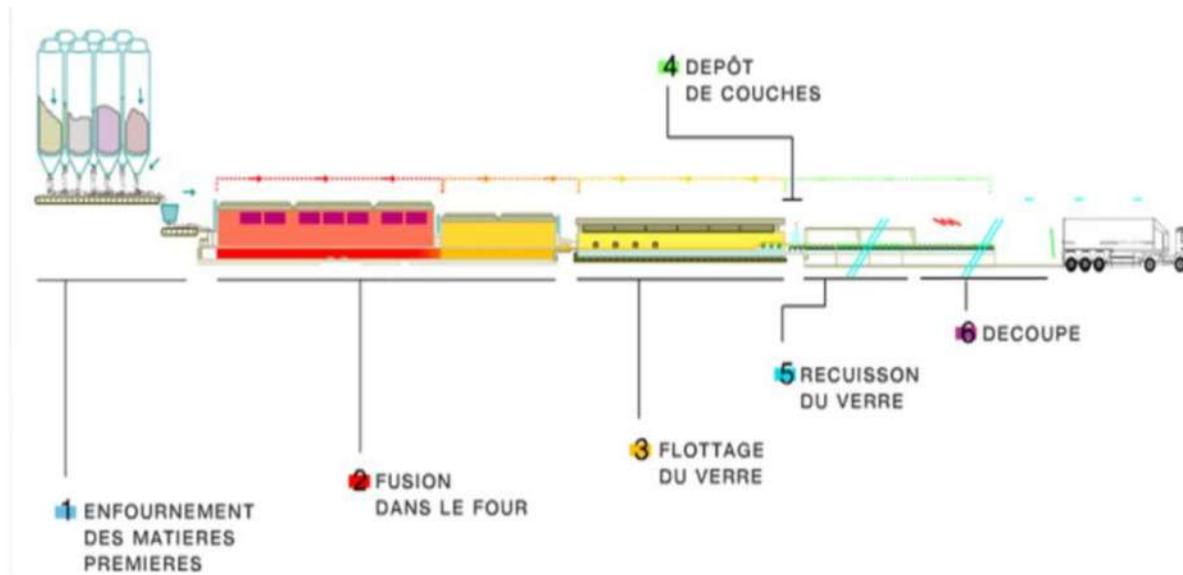
## Invention du procédé float

Procédé flottant pour verre plat 1959 (Pilkington, Royaume-Uni)  
Procédé industriel le plus utilisé



## Invention du procédé float

Procédé flottant pour verre plat 1959 (Pilkington, Royaume-Uni)  
Procédé industriel le plus utilisé



Float : verre de base pour presque toutes les applications  
Planéité parfaite : flottage du verre fondu sur un bain d'étain en fusion  
Clair ou coloré  
Feuilles de grandes dimensions ('jumbo' : 6 x 3,21 m)

## La technologie du verre a énormément évolué depuis l'époque égyptienne ...

