



HAL
open science

Les premiers verres au plomb

Bernard Gratuze

► **To cite this version:**

Bernard Gratuze. Les premiers verres au plomb. Anne Bouquillon; Patrice Lehuédé. Le plomb dans les matériaux vitreux du patrimoine, ISTE Editions, 2022, Encyclopédie SCIENCES PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE Matériaux du patrimoine culturel et industriel, 978-1-78948-076-4 / 978-1-78948-076-3. hal-03717160

HAL Id: hal-03717160

<https://hal.science/hal-03717160>

Submitted on 8 Jul 2022

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

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

Chapitre 6

Les premiers verres au plomb

Bernard GRATUZE

IRAMAT-CEB, CNRS, Université d'Orléans, 3D, Orléans, France

6.1. Introduction

Dans ce chapitre consacré à l'histoire de l'emploi du plomb en tant que matière première de l'industrie verrière, nous nous focaliserons sur la période qui s'étend des débuts de l'industrie verrière, au milieu du 2^e millénaire avant notre ère, jusqu'aux XVII^e et XVIII^e siècles (voir figure 6.1), date à partir de laquelle apparaît le cristal au plomb (Dungworth et Brain 2013).

En Europe occidentale, on relie souvent les débuts « officiels » des verres au plomb à l'invention en Angleterre du verre incolore appelé cristal au plomb (*flint glass* anglais). C'est en effet en 1674 que George Ravenscroft dépose un brevet pour obtenir sa fabrication exclusive en Angleterre. Le terme « cristal au plomb », un verre incolore composé de silice, d'oxyde de plomb et de potasse, est traditionnellement, et à juste titre, associé aux noms de Ravenscroft, et/ou de Da Costa (Moretti 2005 ; Brain 2008), qui auraient inventé ce type de verre comme on le verra dans le chapitre 7. Pourtant, dès les origines de l'histoire du verre, le plomb a fait partie des matières premières utilisées par les verriers, soit sciemment en tant qu'ingrédient de la recette, soit involontairement par l'intermédiaire d'autres matières premières. En 1877, Eugène Pélégot (Pélégot 1877) fait état des controverses liées selon lui à la confusion entre le cristal au plomb proprement dit et l'emploi du plomb, d'une façon plus générale, en tant que matière première par les verriers. Le cristal au plomb, en tant que silicate de potasse et de plomb, constitue ainsi selon Pélégot la plus belle matière vitreuse qu'il soit possible de produire. Pour lui, ce verre bien particulier n'était pas connu des anciens, même si ceux-ci utilisaient le plomb dans différentes compositions vitreuses. Pélégot cite ainsi le verre « hématin » utilisé par les Gaulois pour émailler leurs armes, ainsi que les émaux et fausses gemmes dont les recettes, décrites dans les traités d'Heraclius (x^e siècle) et de Théophile (XI^e-XII^e siècle), font explicitement référence à l'emploi de plomb pour leur fabrication. Il cite aussi l'une des premières études archéométriques menée en 1787 par Auguste-Denis Fougeroux de Bondaroy (Fougeroux de Bondaroy 1787) sur le miroir dit de Virgile qui faisait partie du trésor de Saint-Denis. Cette masse de verre, vert-jaunâtre, d'environ 15 kg, était polie sur les deux faces et avait une forme ovale. Fougeroux de Bondaroy estimait que ce verre était composé pour la moitié de son poids de « chaux de plomb » (litharge ou oxyde de plomb) et pour l'autre moitié de terre vitrifiable (silice). Il comparait ce verre avec le *flint glass* des Anglais et le strass, inventé une quarantaine d'années auparavant (voir chapitre 7) et en concluait que la fabrication des verres au plomb était nettement plus ancienne que l'invention du cristal. Cette conclusion est probablement à l'origine de la controverse dont Pélégot faisait état en 1877. Cette pièce, aujourd'hui disparue, que l'on peut dater entre le dernier quart du IX^e siècle et la première moitié du XII^e siècle, pourrait être rapprochée des verres islamiques au plomb (voir chapitre 8).

Depuis les travaux pionniers d'Auguste-Denis Fougeroux de Bondaroy et d'Eugène Pélégot, de nombreuses études ont permis d'affiner nos connaissances sur la fabrication des premiers verres au plomb, et plus généralement l'emploi du plomb par l'industrie verrière. C'est ce que nous allons retracer dans ce chapitre qui couvre un peu plus de trois millénaires : il nous emmènera d'abord en Égypte et en Mésopotamie, berceaux de l'industrie verrière au milieu du 2^e millénaire avant notre ère. À partir de là, nous nous intéresserons à l'ensemble du Moyen-Orient et de la Méditerranée orientale, pour la période du 1^{er} millénaire avant notre ère. Nous explorerons ensuite les recettes développées par les verriers de l'Asie de l'Est et de l'Asie du Sud entre le milieu du 1^{er} millénaire avant notre ère et le milieu du 1^{er} millénaire après notre ère. Nous reviendrons enfin en Occident pour nous intéresser aux recettes mises au point par les verriers européens entre le milieu du 1^{er} millénaire de notre ère et le XVII^e siècle. Nous ne traiterons pas ici des verres islamiques au plomb, qui font l'objet d'un focus dédié au sein de cet ouvrage (chapitre 8).

6.2. Les verres de Méditerranée orientale des 2^e et 1^{er} millénaires avant notre ère

Très peu de témoignages subsistent des premières phases du développement de l'industrie verrière entre la seconde moitié du 3^e millénaire et la seconde moitié du 2^e millénaire avant notre ère. Cet artisanat, né quelque part entre la Syrie et la Mésopotamie (Henderson 2013), est probablement lié à celui de la faïence

(Angelini *et al.* 2019). C'est surtout à partir du milieu du 2^e millénaire avant notre ère que l'on assiste au développement quasi industriel de cette activité en Mésopotamie et en Égypte. Une chaîne opératoire complexe se met rapidement en place : elle comporte des ateliers primaires où s'élabore le verre brut, et des ateliers secondaires où celui-ci est transformé. Dès le XIV^e siècle avant notre ère, à l'instar des lingots de cuivre, le verre brut est commercialisé sur de longues distances, comme l'attestent les lingots de verre égyptiens découverts dans l'épave d'Uluburun (Pulak 2008). Les analyses chimiques effectuées sur les verres calco-sodiques de cette période mettent régulièrement en évidence la présence de plomb à des teneurs variant de quelques parties par million à plusieurs pourcents, voire quelques dizaines de pourcents pour les verres jaunes (Brill 1999 ; Shortland et Tite 2000 ; Shortland 2002). À cette période, le plomb est donc présent dans les verres, soit en tant qu'impureté apportée par les matières premières ou les outils, soit en tant qu'ingrédient associé à la préparation des matières colorantes.

6.2.1. Les verres jaunes et verts

Les études publiées par Brill et Shortland sur les premiers verres égyptiens (Brill 1999 ; Shortland et Tite 2000 ; Shortland 2002) montrent en effet que la présence de plomb est intimement liée à la présence dans la matrice vitreuse de particules d'un pigment jaune : l'antimoniote de plomb. Pour les verres verts, où ce colorant est présent, les teneurs en oxyde de plomb varient de 0,3 à 2 % (en poids) et pour les verres jaunes de 1 à 7 %. On observe que dans les verres jaunes, l'oxyde de plomb est en excès par rapport à la stœchiométrie de l'antimoniote de plomb. Il n'est cependant pas ajouté volontairement au bain de fusion du verre, mais provient du mode de fabrication du colorant. Pour les verres d'autres couleurs, fabriqués à cette période, la teneur en plomb dépasse rarement le millier de parties par million (0,1 %) et est même le plus souvent inférieure à une centaine de parties par million.

Ces teneurs en plomb des verres jaunes prévaudront jusqu'au début du 1^{er} millénaire avant notre ère. À partir de cette période, les teneurs en pigment, et par conséquent en oxyde de plomb, des verres jaunes augmentent progressivement (Brill 1999) jusqu'à atteindre 20 à 30 %. On trouve parfois jusqu'à 40 %, et plus, de plomb, mais ces fortes teneurs semblent la plupart du temps liées à une forte dégradation de la matrice vitreuse. Le plomb devient alors le second constituant de ce type de verre, juste après la silice (45 à 60 %).

6.2.2. Les verres rouges

À partir du début du 1^{er} millénaire, le plomb, à des teneurs de plus en plus importantes, devient aussi l'un des constituants systématiques des verres rouges à la cuprite (Cu_2O) et de façon moins systématique des verres rouges au cuivre métallique (Cu). À Hasanlu (Iran), les verres rouges à la cuprite, datés entre 1100 et 800, contiennent 7 % de PbO , alors que ceux trouvés à Nimrud (Irak), au VII^e siècle avant notre ère, en renferment de 10 à 23 % (Freestone 1987 ; Brill 1999 ; Barber *et al.* 2009). On montera jusqu'à 30 % et même plus au début de notre ère (Hughes 1972 ; Brun et Pernot 1992). Les teneurs en plomb des verres rouges au cuivre métallique sont généralement inférieures et beaucoup plus variables.

Contrairement aux verres jaunes, pour lesquels le plomb est l'un des constituants principaux du pigment, le plomb n'est pas un constituant indispensable à la fabrication des verres rouges comme le prouvent les verres rouges égyptiens des XV^e et XIV^e siècles avant notre ère qui n'en contiennent pas (Freestone 1987 ; Brill 1999 ; Barber *et al.* 2009). L'oxyde de plomb est donc ajouté volontairement à ce type de verre afin d'une part, de faciliter son élaboration, et d'autre part d'améliorer son aspect et de rendre son travail plus aisé (Freestone 1987). Les études menées montrent en effet qu'à partir de 10 %, le plomb favorise la formation de Cu^+ par rapport à Cu^{2+} et permet ainsi la nucléation d'un plus grand nombre de cristaux de cuprite. Au-delà de 15 % le plomb améliore aussi la croissance et la taille de ces cristaux. L'augmentation du nombre et de la taille des cristaux concourent ainsi à l'opacité et à la coloration du verre. Par ailleurs, la présence de plomb limite la dévitrification, facilite sa taille et rend le verre plus brillant (voir chapitre 1), ce qui lui confère un aspect plus proche de celui des gemmes (Freestone 1987). Ces études montrent aussi qu'à la différence des verres à la cuprite, les bénéfices obtenus, par l'ajout d'oxyde de plomb au bain de fusion pour fabriquer des verres rouges au cuivre métallique, sont moindres (Freestone 1987). Pour ces verres rouges, la présence de plomb est en effet très variable, et n'est pas corrélée avec la datation des verres. Elle semble dépendre plus de traditions et de recettes propres aux différents ateliers. Au contraire, pour les verres rouges à la cuprite, l'ajout de plomb à des teneurs supérieures à 15 % devient systématique au cours du 1^{er} millénaire avant notre ère, au détriment des recettes sans plomb qui ne sont quasiment plus utilisées.

Les verres rouges à la cuprite et, dans une moindre mesure, ceux au cuivre métallique, semblent ainsi être les premiers verres dans lesquels les verriers incorporent volontairement de l'oxyde de plomb, afin d'améliorer sa fabrication et son aspect. Avec des teneurs comprises entre 20 et 35 à 40 % d'oxyde de plomb, cet élément, comme dans le cas des verres jaunes, est le second constituant du verre, juste après la silice (40 à 50 %). Les verres rouges à la cuprite pourraient donc, à ce titre, être considérés comme les premiers verres au plomb produits dans l'aire méditerranéenne.

On observe aussi tout au long du 1^{er} millénaire avant notre ère une augmentation plus ou moins constante des teneurs en plomb dans les verres, autres que jaunes ou rouges. Cette augmentation ne reflète cependant pas l'ajout volontaire de cet élément, dont les teneurs restent le plus souvent inférieures au pourcent, mais semble plutôt être la conséquence d'ajout de colorants métalliques provenant de déchets métallurgiques (bronze au plomb par exemple) et du recyclage accidentel de verres colorés en jaune ou en rouge. Deux cas d'ajout volontaire d'oxyde de plomb au verre méritent cependant d'être signalés : les verres décolorés à l'antimoine de la fin de la période hellénistique au 1^{er} siècle avant notre ère (Paynter et Jackson 2019), ainsi que les verres blancs opacifiés à l'oxyde d'étain datés eux aussi du 1^{er} siècle avant notre ère (Rolland 2017).

6.2.3. Les verres hellénistiques contenant de l'antimoine

Une présence quasi systématique de 2 à 3 % d'oxyde de plomb est observée au sein des verres décolorés à l'antimoine qui sont produits à la fin de la période hellénistique. Ces verres se distinguent ainsi des verres antiques décolorés à l'antimoine (produits à partir de la fin du 1^{er} siècle de notre ère), dans lesquels la teneur en plomb est rarement supérieure à 300 ppm. Les travaux de Paynter et Jackson (Paynter et Jackson 2019) mettent en évidence le rôle de la composition de base du verre, et plus particulièrement de la teneur en calcium, sur les effets d'un ajout de 2 % d'oxyde de plomb pour les verres opacifiés à l'antimoniate de calcium et les verres décolorés à l'antimoine. Si cet apport ne modifie pas fondamentalement la dispersion des cristaux d'antimoniate au sein des verres à faibles teneurs en chaux (compositions égyptiennes), il favorise leur dispersion au sein des verres à fortes teneurs en chaux (compositions syro-palestiniennes). La présence de plomb aurait donc été avantageuse pour les verriers syro-palestiniens qui fabriquent du verre blanc opaque, car elle améliorerait la qualité du verre, et probablement l'opacité, en produisant des cristaux plus fins et mieux dispersés (voir chapitre 1).

Pour les verres incolores hellénistiques, qui contenaient de plus faibles teneurs d'oxydes de calcium et d'aluminium, deux hypothèses peuvent expliquer l'ajout d'oxyde de plomb aux verres décolorés à l'oxyde d'antimoine. Cet ajout pourrait avoir eu pour but de rendre ce matériau plus facile à affiner et à travailler (gravure, polissage, voir chapitre 1). De même, si l'emploi de plomb n'est pas nécessaire à la fabrication de pigments blancs (antimoniate de calcium), il a pu être combiné accidentellement ou volontairement à l'antimoine à la fin de la période hellénistique. Grâce à ses propriétés chimiques, facilité d'oxydation et de combinaison avec les phases d'oxyde d'autres éléments présents en tant qu'impuretés, le plomb est largement utilisé lors des opérations de raffinage des métaux (coupellation de l'argent par exemple). Il pouvait donc faire partie de la chaîne opératoire mise en œuvre pour la préparation des composés utilisés pour l'opacification et la décoloration du verre. L'association du plomb avec l'antimoine dans certains verres de la fin de l'époque hellénistique pourrait par conséquent être simplement due à la méthode de préparation des composés d'antimoine.

6.2.4. Les verres opacifiés à l'oxyde d'étain

En Europe occidentale, pendant une courte période autour du début du 1^{er} siècle avant notre ère (Tène D), on observe le remplacement des composés d'antimoine par ceux de l'étain pour la production de verres opaques jaunes (le stannate de plomb remplace l'antimoniate de plomb) et blanc (l'oxyde d'étain à la place de l'antimoniate de calcium) (Tite *et al.* 2008 ; Rolland 2017). Cette mutation, qui concerne essentiellement l'industrie de parure en verre celtique, n'affecte pas les concentrations en plomb des verres jaunes, qui restent comprises entre 15 et 40 %. Pour les verres opaques blancs, colorés/opacifiés à l'oxyde d'étain, on observe par contre la présence systématique de 2 à 5 % d'oxyde de plomb, alors que la présence de plomb reste exceptionnelle dans les verres colorés/opacifiés à l'antimoniate de calcium. Il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses :

- soit on est en présence d'un ajout délibéré d'oxyde de plomb pour faciliter la dispersion de l'oxyde d'étain dans le verre comme cela a été mis en évidence pour l'antimoine (Paynter et Jackson 2019) ;

- soit l'ajout de plomb est lié à la fabrication du pigment blanc d'oxyde d'étain (voir chapitre 5), avec pour but, là encore, de faciliter son incorporation dans le verre.

6.3. Les verres au plomb en Asie à partir de la deuxième moitié du 1^{er} millénaire avant notre ère

Si l'emploi du plomb par les verriers du bassin méditerranéen semble limité à des cas bien particuliers, la situation est bien différente en Asie de l'Est (Chine, Corée et Japon). Vers la fin du III^e siècle avant notre ère, le plomb apparaît comme l'un des constituants de base des verres fabriqués dans cette vaste aire géographique (Gan 2009a, 2009b). Trois grandes familles de verre siliceux retiendront plus particulièrement notre attention : les verres aux oxydes de plomb et de baryum (Pb-Ba), les verres à l'oxyde de plomb proprement dit (silicate de plomb, Pb-Si) et les verres plombo-potassiques (Pb-K).

6.3.1. Les verres plomb-baryum (Pb-Ba)

Les verres siliceux aux oxydes de plomb et de baryum apparaissent dans le centre de la Chine vers la fin du III^e siècle avant notre ère. La variabilité de compositions de ces verres est relativement large et plusieurs sous-groupes ont été identifiés au sein de cette famille (Gan 2009a, 2009b ; Cui *et al.* 2011 ; Wang et Jackson 2014 ; Dong *et al.* 2015 ; Henderson *et al.* 2018). D'après Henderson (Henderson *et al.* 2018), leur composition est caractérisée par les teneurs minimales et maximales suivantes : 20,5-67,1 % SiO₂, 12,3-54,5 % PbO et 0,16-20,3 % BaO, tandis que d'autres classifications (Wang et Jackson 2014) proposent des teneurs minimales pour les oxydes de baryum (BaO > 9 %) et de plomb (PbO > 20 %). Leurs teneurs en oxydes alcalins, K₂O et Na₂O, sont de l'ordre de 2 à 5 %. Les principaux autres oxydes, CaO, Al₂O₃ et MgO, ont des teneurs de l'ordre du pourcent et les autres éléments présents au sein de ces verres sont essentiellement des agents colorants comme le fer, le cuivre ou le cobalt. Ce type de verre principalement utilisé pour la confection de parures et d'objets autres que les récipients (perles, disques, objets funéraires, etc.) se retrouve aussi en Corée et au Japon (Gan 2009b ; Tamura et Oga 2014). Sa production diminue progressivement entre le II^e et le VI^e siècles de notre ère.

6.3.2. Les verres au plomb stricto sensu (Pb-Si)

À partir du début de notre ère, un second groupe de verre au plomb apparaît (Gan 2009b). Il est composé essentiellement d'oxyde de plomb (35 à 75 %), de silice (35 à 75 %), et de moins de 5 % d'oxydes alcalins (Na₂O + K₂O < 5 %). On le retrouve tout au long du I^{er} millénaire et au début du IInd millénaire de notre ère en Chine au Japon et en Corée (Gan 2009b ; Wang et Jackson 2014 ; Henderson *et al.* 2018). Si ce verre est probablement apparu dans le Sud de la Chine, on le retrouve très rapidement en Corée (I^{er} s. av.-I^{er} s. apr.) et au Japon (VI^e siècle). Sa fabrication plus tardive au Japon et en Corée n'est pas exclue. Les premières vaisselles en verre soufflé avec cette composition apparaissent entre le III^e et le VI^e siècles. Ce verre préfigure les verres mérovingiens du VI^e siècle, les verres islamiques au plomb qui apparaissent en Méditerranée orientale au IX^e siècle (voir chapitre 8), les parures en verre au plomb d'Europe orientale des X^e et XIII^e siècles (Siemianowska *et al.* 2019), voire du IX^e siècle (Bezbodorov 1975) et les verres au plomb de l'époque moderne en Europe occidentale (Moretti 2005).

6.3.3. Les verres plombo-potassiques (Pb-K)

Les verres Pb-Si semblent évoluer progressivement vers les verres plombo-potassiques, dans lesquels une partie de l'oxyde de plomb est remplacée par la potasse. La date d'apparition de ces verres n'est pas clairement établie. Leurs teneurs en oxyde de plomb sont comprises entre 35 et 50 % et celles en potasse entre 7 et 15 %. Probablement fabriqués eux aussi initialement en Chine, ces types de verre se retrouvent au cours du 1^{er} millénaire en Corée, au Japon à partir du XI^e siècle et au Vietnam vers les XVI^e et XVII^e siècles (Gan 2009b). Là encore, certaines compositions de ce groupe de verre (Kang et Yun 2012) préfigurent celles des verres plombo-potassiques européens des X^e et XIII^e siècles (Siemianowska *et al.* 2019 ; Bezbodorov 1975) et des verres plombo-alcalins de l'époque moderne, voire, si ce n'est leur taux d'impuretés élevé, celles du cristal au plomb ou *flint glass* des Anglais (Moretti 2005 ; Brain 2008 ; Dungworth et Brain 2013). Avec ses verres à l'oxyde de plomb et ses verres plombo-potassiques, l'Asie de l'Est semble ainsi avoir eu un rôle de précurseur pour l'élaboration des différentes familles de verre au plomb qui apparaissent dans le bassin méditerranéen et en Europe orientale à partir du IX^e siècle.

Par rapport aux verres au plomb, la situation en Asie du Sud et du Sud-Est se rapproche de celle observée dans le bassin méditerranéen. Pour les différentes familles de verre identifiées au sein de cette vaste aire

géographique, on se référera aux publications suivantes : (Lankton et Dussubieux 2006, 2013 ; Dussubieux et Gratuze 2013) et au numéro spécial d'*Archaeological Research in Asia* (Asia's Maritime Bead Trade, Carter *et al.* 2016). L'emploi du plomb dans cette région est, là aussi, corrélé aux recettes de coloration et aux modes de préparation des pigments. Les verres qui contiennent de l'oxyde de plomb à des teneurs supérieures à 2 ou 3 % sont en quasi-totalité les verres jaunes ou verts caractérisés par la présence de stannate de plomb : cet ingrédient est le pigment jaune employé par les verriers de cette aire géographique, où l'antimoine n'est pas utilisé. Contrairement au bassin méditerranéen, on n'observe pas d'emploi de plomb pour la fabrication des verres rouges, qu'ils soient à la cuprite ou au cuivre métallique. Les faibles concentrations en plomb mesurées au sein des verres rouges (PbO > 1 %) semblent plutôt indiquer que cet élément a été introduit accidentellement à partir des déchets métallurgiques employés comme source de cuivre.

6.4. Les verres au plomb médiévaux en Europe occidentale

6.4.1. L'époque mérovingienne (fin du v^e siècle-premier tiers du viii^e siècle)

Du début de notre ère jusqu'à la fin de l'Antiquité, l'emploi du plomb par les verriers méditerranéens et européens n'évolue pas par rapport à la période précédente (voir section 6.2). Pour les verres de cette période, la présence de plomb, et d'autres impuretés métalliques, est plutôt considérée comme un marqueur du taux de recyclage des verres (Freestone 2015). Cette situation semble évoluer à partir de la fin de l'Antiquité. On constate en effet une nette augmentation des teneurs en plomb dans les productions des ateliers de verriers occidentaux à partir de l'époque mérovingienne. Une des caractéristiques de l'activité verrière de cette période est la fabrication massive de perles, dont la complexité et la variété des formes et des décors augmentent, pour atteindre son apogée entre le dernier tiers du vi^e siècle et le premier tiers du vii^e siècle de notre ère (Pion 2014). Si le plomb, avec des teneurs comprises entre 20 et 60 %, est toujours l'un des oxydes principaux des verres jaunes, il devient aussi l'un des constituants à part entière de certaines catégories de verres rouges colorés par le cuivre métallique, de verres noirs, colorés par le fer, et dans une moindre mesure de verres blancs.

6.4.1.1. Verres opaques jaunes et blancs

Les verres opaques jaunes de cette période sont essentiellement fabriqués par ajout de stannate de plomb, pigment opacifiant jaune qui remplace progressivement l'antimoniate de plomb à partir de la fin du iv^e siècle de notre ère (Tite *et al.* 2008). Si l'on observe encore la présence résiduelle de verres jaunes à l'antimoniate de plomb, due au recyclage de tesselles de mosaïques antiques, ces derniers restent rares. Les verres jaunes au stannate de plomb se distinguent toutefois des verres jaunes à l'antimoniate de plomb par des teneurs en plomb supérieures. Celles-ci y sont en moyenne plutôt comprises entre 30 et 50 % (perles et verres à reticella) alors qu'elles dépassent rarement les 20 à 30 % pour les verres à l'antimoniate de plomb. Les teneurs en plomb et en étain des verres opaques jaunes semblent croître régulièrement entre le v^e et le vii^e siècle. Si les verres jaunes au stannate de plomb du début de l'époque mérovingienne sont identiques à ceux de la fin de l'Antiquité, on observe l'ajout de quantités de plus en plus importantes de colorant au cours du vi^e siècle. Le mélange colorant constitue parfois plus de la moitié de la masse du verre de ces objets (perles monochromes ou polychromes pour la plupart (Mathis *et al.* à paraître)).

Comme cela avait été observé pour les verres opaques blancs colorés et opacifiés à l'oxyde d'étain à la fin de l'époque celtique (Tène D), on note aussi, à l'époque mérovingienne, l'ajout quasi systématique d'un peu d'oxyde de plomb dans les verres opaques blancs à l'oxyde d'étain (jusqu'à 5 % voire 10 % de PbO pour des teneurs en oxyde d'étain comprises entre 3 et 20 %) alors qu'il reste presque toujours absent des verres blancs opacifiés à l'antimoniate de calcium. Il est probable que, comme pour l'antimoniate de calcium (Paynter et Jackson 2019), cet ajout d'oxyde de plomb favorise la dispersion des cristaux d'oxyde d'étain au sein du verre.

6.4.1.2. Verres rouges et noirs

Les deux innovations majeures des verriers de cette période par rapport à l'emploi du plomb concernent la fabrication des verres rouges et des verres noirs entre la fin du v^e siècle et le dernier tiers du vi^e siècle, soit les MA1 et MA2 (Mathis *et al.* à paraître). Jusqu'à la fin de l'Antiquité, contrairement aux verres rouges à la cuprite et dans une moindre mesure au cuivre métallique (voir section 6.2), le plomb ne fait pas partie des ingrédients utilisés pour la fabrication des verres noirs, colorés par l'oxyde de fer, où il est le plus souvent seulement présent à l'état d'impureté (Cosyns 2011 ; Cagno *et al.* 2014).

À partir de la fin du v^e siècle, un verre contenant des quantités très importantes d'oxydes de plomb (25-60 %) et de fer (2-19 %) apparaît dans le nord-ouest de l'Europe. Cette composition, qui est aussi caractérisée par l'absence d'éléments alcalins ou alcalino-terreux ($\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} < 4 \%$) et des teneurs en alumine variables ($2,5 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 9 \%$), n'a été utilisée que pour la fabrication de perles en verres noirs et rouges. De légères différences de composition sont observées entre les verres rouges et noirs (Mathis *et al.* à paraître), les premiers contenant moins de fer et d'alumine que les seconds. Ces différences restent cependant mineures et sont probablement liées aux matières colorantes employées. Avec une teneur moyenne en silice et oxyde de plomb d'environ 80 % ($\text{SiO}_2 + \text{PbO} = 78 \%$ pour les verres noirs et près de 86 % pour les verres rouges) ce verre a pu être obtenu en mélangeant de la litharge (oxyde de plomb) à de la silice. Les éléments mineurs et traces pourraient alors provenir de migrations à partir des creusets. Les faibles teneurs en chaux, antimoine et baryum rendent l'hypothèse de l'ajout de scories issues de la métallurgie du plomb moins probable. L'emploi, et donc la fabrication de ce verre, semble s'arrêter brutalement à partir du dernier quart du vi^e siècle. D'autres verres rouges et noirs sans oxyde de plomb ainsi que des verres rouges et noirs présentant des compositions intermédiaires (Mathis *et al.* à paraître) circulent aussi dans le nord-ouest de l'Europe à l'époque mérovingienne. Ces derniers traduisent probablement le mélange des verres sans plomb avec les verres plombifères.

6.4.2. De l'époque carolingienne (milieu du viii^e siècle au x^e siècle) aux débuts de la période moderne

6.4.2.1. Les verres issus du recyclage de scories métallurgiques

Au cours du viii^e siècle, un autre groupe de verre plombifère émerge en Europe occidentale. D'abord identifiée à Novgorod (Russie) puis à Haithabu (Allemagne) lors de l'étude de lissoirs en verre (Scapova 1992 ; Wedepohl 2001), cette composition particulière a ensuite été rattachée aux productions d'un atelier localisé probablement dans la région de Melle (France, Deux-Sèvres) (Gratuze *et al.* 2017b). Jusqu'à la découverte d'un ensemble de gobelets en verre soufflé de cette composition (Gratuze *et al.* 2014), ce verre plombifère, issu du recyclage des scories, avait longtemps semblé être spécifique aux lissoirs de verre carolingiens.

Cette valorisation des scories plombifères, produites lors du traitement de la galène pour l'obtention de l'argent, dont le seul équivalent connu à ce jour a été récemment identifié à Šağunda en Espagne (Schibille *et al.* 2020), présentait deux avantages pour les verriers mellois. Elle leur offrait d'une part un produit de substitution pour faire face à la pénurie de verre calco-sodique rencontrée à cette époque dans l'ensemble de l'Europe occidentale (Angelini *et al.* 2019), et elle leur permettait d'autre part de faire une économie de combustible. La présence systématique d'un excès de soude dans ce type de verre plombifère, par rapport aux scories, met en évidence le recyclage de verres calco-sodiques probablement antiques par ces verriers. Les teneurs en plomb des verres mellois restent modérées et très variables : 1,5 à 16 % de PbO pour les gobelets et 8 à 26 % de PbO pour les lissoirs (Gratuze *et al.* 2014, 2017b). On peut difficilement parler de verre au plomb au sens strict pour ces verres, comme le montre la très forte variabilité de leurs teneurs en plomb, mais plutôt de recyclage de scories. En effet, le plomb n'est pas introduit en tant que tel dans le mélange vitrifiant, mais il est apporté de façon indirecte par l'emploi de déchets métallurgiques issus de la production de l'argent.

6.4.2.2. Les verres plombifères et plombo-alcalins

Plusieurs familles de verre plombifères et de verre plombo-alcalins, au sens strict, ont par contre été identifiées en Europe entre les ix^e et xiv^e siècles (Wedepohl *et al.* 1995 ; Stephan *et al.* 1997 ; Mecking 2013 ; Siemianowska *et al.* 2019). Leur fabrication est mentionnée par deux auteurs médiévaux, Heraclius (Merrifield 1849) et Théophile (Dodwell 1961). Ces verres, principalement présents en Europe centrale et orientale, semblent avoir été majoritairement utilisés pour la production d'éléments de parure (bagues, perles). Contrairement aux verres plombifères espagnols (Schibille *et al.* 2020), ils sont plus rarement mis en œuvre pour la vaisselle ou les vitrages qui restent le plus souvent, jusqu'au xii^e siècle, produits à partir de verres calco-alcalins (Bezbodorov 1975 ; Wedpohl *et al.* 1995 ; Brill 1999). On observe toutefois la fabrication de récipients en verre fortement colorés et à haute teneur en plomb dans certains pays du nord-ouest de l'Europe (Allemagne, Angleterre, Irlande, Suède et Finlande) entre le xii^e et le xiv^e siècle (Wedepohl 2000 ; Krueger 2006). Si la plupart de ces verres sont de teinte vert émeraude, on trouve aussi des récipients jaune vif et parfois rouge-brun opaque. La fabrication de ces récipients en verre coloré au plomb semble prendre fin en Europe au xiv^e siècle. On notera aussi pour les xiii^e et xiv^e siècles la fabrication d'objets plus petits, comme des manches de couteau, à partir d'émail (verre plombo-sodique opacifié à l'étain et coloré ou non au cobalt), tel celui de Saint-Denis (La Gabrielle 2017, Inv . 16.1680.5., p. 54).

Les études réalisées sur les éléments de parures (Mecking 2013 ; Siemianowska 2019) montrent la présence de différents groupes régionaux de verres plombo-alcalins. Les plus répandus sont les verres plombifères à fondant calco-potassique, les verres plombifères à fondant sodique ou à fondant mixte sodopotassique sont plus rares. Des spécificités régionales sont mises en évidence :

- en Europe occidentale (France, Angleterre) et en Europe du Nord (Scandinavie), on trouve quasi exclusivement des verres plombifères s.s. ;

- en Europe centrale (Allemagne, Autriche, Tchéquie, Slovaquie) la répartition entre verres plombifères s.s. et verres plombo-alcalins (essentiellement calco-potassiques) est de 2/3-1/3 et s'inverse en Europe orientale (Pologne, Russie), où ces derniers deviennent majoritaires et représentent plus de 2/3 des objets.

Si la production locale des verres plombifères et plombo-alcalins d'Europe centrale et orientale semble assurée (Siemianowska 2019), l'origine de certains des plus anciens éléments de parure en verre plombifère s.s. (IX^e- X^e siècles) retrouvés en Scandinavie (Sode *et al.* à paraître), en Angleterre (Bayley 2009) et en France (Velde et Gratuze 2009) reste posée. Contrairement aux autres types de verres, les compositions chimiques des verres plombifères s.s varient peu, et seules les analyses isotopiques pourraient permettre d'identifier leur origine et de distinguer entre productions locales et/ou importation en provenance d'Europe centrale ou du monde islamique. D'après Mecking (Mecking 2013), on pourrait expliquer la production importante de ces éléments de parure en verre plombifère, en Europe centrale et orientale, entre les X^e et XIV^e siècles, par une grande disponibilité du plomb, liée à l'intensification de l'extraction de l'argent au cours de cette période (Wedepohl et Baumann 1997).

6.5. Les verres au plomb européens, du début de la période moderne jusqu'à l'invention du cristal

L'emploi quasi exclusif des verres plombifères, pour la fabrication d'éléments de parure ou pour l'émaillage (voir chapitre 9), semble se poursuivre entre les XV^e et XVII^e siècles. Différentes recettes de verres au plomb, dont certaines mentionnent clairement la fabrication de perles ou l'imitation de gemmes, sont décrites dans plusieurs manuscrits de cette époque (Moretti 2005). Selon ces recettes, les proportions de plomb dans les verres varient de 22 à 28 % (recueil anonyme des XV^e/XIV^e siècles), à environ 56 % ((Neri *et al.* 2001), mais original de 1612), et atteignent 66 % (recette de 1635 du recueil de Brunoro). On notera aussi, tant pour Kunckel que pour Merret (Neri *et al.* 2001), que ce type de verre ne convient pas à la fabrication de récipients, en raison de sa « fragilité excessive ». Dans la première moitié du XVII^e siècle, ces verres semblaient donc avoir une plage de travail trop importante et une dureté trop faible pour la fabrication de vaisselles ou de vitrages.

D'après les compositions calculées par Cesare Moretti à partir de ces recettes anciennes, ces verres contiennent aussi entre 2 et 10 % de soude et un peu moins de 2 % de potasse. Ces deux alcalins sont probablement apportés par le calcin¹, car les recettes ne mentionnent pas explicitement l'ajout de fondant alcalin. Elles requièrent seulement l'ajout de groisil ou de fritte de verre commun ou de type « cristallo » au sens vénitien du terme. Dans la plupart de ces recettes, le plomb est introduit sous forme de litharge. Le verre obtenu est décrit comme étant transparent et de teinte jaune-doré. Il semble particulièrement apprécié pour son indice de réfraction plus élevé que celui du verre calco-sodique, ce qui lui confère une plus grande brillance (voir chapitre 1). Il est intéressant de noter que la plupart de ces recettes attirent l'attention sur la possibilité d'une précipitation de plomb métallique au sein de la masse vitreuse. Cette précipitation est liée à l'absence d'agent oxydant, comme le salpêtre, dans le bain de fusion. D'après les recettes, ce composé ne semble pas avoir été systématiquement utilisé à Venise avant la fin du XVII^e siècle.

Pour les XV^e et XVI^e siècles, les données sur les verres plombifères s.s. européens proviennent principalement d'études de verres issus de fouilles sur l'île de San Salvador (Bahamas) et de Nueva Cadix (Venezuela) où ont été découvertes des petites perles enroulées de teinte verte et ambrée (Brill *et al.* 1987). Ces perles, attribuées aux premières phases de contacts avec les Européens, sont datées du début du XVI^e siècle. Des perles identiques ont aussi été signalées en Colombie et au Pérou. Les analyses effectuées par Brill montrent qu'elles sont fabriquées à partir d'un verre plombifère s.s. ($19,5 < \text{SiO}_2 < 27,5$ et $67,4 < \text{PbO} < 74,9$) et sont colorées par le cuivre pour les verres verts et par le fer pour le verre de teinte ambrée. La recette

¹ Le calcin regroupe l'ensemble des débris de verre ajouté à la composition afin de faciliter la fusion. On distingue le calcin de récupération ou groisil, qui provient de récipients recyclés, du calcin d'usine ou fritte de verre, qui provient directement d'autres phases de fabrication de verre brut, de l'atelier ou d'un autre atelier.

de base de ces verres est équivalente à une part de sable pour trois parts de litharge en poids, ou à une part de litharge et une part de sable en volume (Brill *et al.* 1987) : elle est proche d'une des recettes publiées un siècle plus tard par Brunoro (Moretti 2005) pour la fabrication de perles. Les analyses isotopiques montrent que le plomb pourrait provenir de mines espagnoles ce qui renforce l'hypothèse de leur fabrication en Andalousie (Brill *et al.* 1987). Des perles en verre plombifère s.s. ou plombo-alcalin ont aussi été identifiées sur différents sites africains (Truffa Giachet 2019) : à Old Buipe, (Ghana, xv^e-xviii^e siècles), à Alinguel et Toumbounto (Sénégal, xvii^e-xix^e siècles). Sur le site d'Alinguel, des perles en verre plombifère s.s. et plombo-alcalin pourraient provenir de niveaux datés des xi^e-xiii^e siècles. Pour les xv^e et xvi^e siècles européens, les analyses disponibles mettent aussi en évidence l'emploi de verres plombo-alcalins pour des éléments de décors de vaisselles, en verre blanc opaque ou en verre rouge, qui peuvent s'apparenter à de l'émaillage (voir chapitre 9). Les teneurs en plomb des décors blancs varient de 10 à 20 % pour des teneurs en étain de 7 à 15 % (Guerit *et al.* 2020).

À partir du milieu du xvii^e siècle, les recettes de verre au plomb deviennent plus fréquentes et plus nombreuses (Moretti 2005 ; Kerssenbrock-Krosigk 2008). Elles mentionnent même clairement l'ajout de quantité importante de salpêtre, de tartre calciné (tartrate de potassium) et parfois de borax, au cours de la dernière décennie du xvii^e siècle. Ces formulations, qui correspondent à celles d'un verre plombo-potassique (PbO 17 à 23 % et K₂O 18 à 22 %), se rapprochent alors de celles développées par Ravenscroft en Angleterre une vingtaine d'années auparavant (Brain et Dungworth 2005 ; Brain et Dungworth 2009 ; Moretti et Hreglich 2009) (chapitre 7). Les données archéologiques et archéométriques mettent, elles aussi, en évidence une nette intensification de la production de verre au plomb et la fabrication des premières pièces de vaisselle et de vitrage avec ce type de verre à partir de la seconde moitié du xvii^e siècle (Dungworth 2005 ; Müller et Stege 2009 ; Biron *et al.* 2010 ; Biron *et al.* 2011 ; Gratuze et Arles 2012 ; Valente *et al.* 2016).

Comme le montre l'ouvrage *Glass of the Alchemist, Lead crystal-gold ruby, 1650-1750* (Kerssenbrock-Krosigk 2008), l'invention de Ravenscroft fait partie d'un mouvement d'ensemble qui révolutionne la verrerie européenne à partir de la seconde moitié du xvii^e siècle. Les travaux récents de Janette Lefrancq (Lefrancq 2020) sur la verrerie de Verdun (Meuse), font état d'une correspondance, datée du 31 mars 1675, entre Jean-Tilman d'Heur, directeur de cette verrerie, et son oncle Henri Bonhomme qui en est propriétaire. Dans cette lettre, il lui dévoile le secret du verre au plomb de Bernard Perrot : « Le secret de Perrotte à Orléans apporte avec de la céruse : 100 lb de salpêtre, 100 lb de céruse, 200 lb de sable, un peu de manganèse. Vous noterez que ce secret fait un très beau verre et blanc, et qui a un son comme argent ; mais il garde les cordes et il ne peut servir que pour faire des vases moulés. » Si l'on prend pour formule du salpêtre KNO₃, pour la céruse (PbCO₃)₂·Pb(OH)₂ et pour le sable SiO₂, cela donne un verre de composition moyenne K₂O 14 %, SiO₂ 60 % et PbO 26 %. Cette composition est proche de celles de verres fabriqués par Bernard Perrot entre 1685 et 1695 : vitraux des roses du transept de la cathédrale d'Orléans : K₂O 12 et 13 %, SiO₂ 59 et 55 %, PbO 25 et 29 % (Gratuze et Arles 2012 ; Gratuze *et al.* 2017a). Elle est également proche de celle des portraits moulés de Louis XIV : K₂O 12 %, SiO₂ 47 %, PbO 35 % (Biron *et al.* 2010, 2011). Elle est aussi étrangement similaire à celles des verres attribués à Ravenscroft (K₂O 13,3 %, SiO₂ 58,1 % et PbO 28,6 %) qui correspondent au groupe 5 de Brain et Dungworth (Brain et Dungworth 2005) et à la recette 5 de Moretti et Hreglich (Moretti et Hreglich 2009).

Si l'emploi de ce type de verre pour la fabrication de verrerie semble se généraliser à partir de la fin du xvii^e siècle, son utilisation dans d'autres domaines comme celui des vitraux n'est pas sans poser quelques problèmes aux vitraillistes, habitués aux verres de type HLLA (*High-Lime Low-Alkali*, catégorie de verre développée en Europe à la fin de l'époque médiévale pour la fabrication de vitrage et de bouteilles) pour l'application de grisailles. Les remarques de Pierre le Vieil concernant les verres de Bernard Perrot que son aïeul, Guillaume, a utilisés pour les roses du transept de la cathédrale d'Orléans (Le Vieil 1774) font ici écho aux réserves de Kunckel et Merret pour certaines applications de ce type de verre.

Parallèlement au plomb, d'autres éléments tels l'arsenic et l'or font aussi leur entrée dans la palette des ingrédients du verrier en cette fin du xvii^e siècle. Ils permettent aux verriers de développer de nouvelles recettes de coloration à partir d'une base de verre au plomb. C'est ainsi qu'aux perles monochromes en verre au plomb des siècles précédents s'adjoignent des perles polychromes comme les cornalines d'Allepo fabriquées à partir de verres plombifères rouges (colorés à l'or) et blancs (opacifiés à l'arsenic). Il faudra attendre le milieu du siècle suivant (1746) pour que le joaillier strasbourgeois, Georges Frédéric Strass, donne son nom à un verre au plomb transparent et incolore. Ce verre, de composition proche de celle du cristal de Ravenscroft, mais un peu plus riche en plomb, sera utilisé pour confectionner des bijoux imitant le diamant pour un coût moindre.

Le milieu du XVIII^e siècle voit aussi l'apparition des premières grandes cristalleries en Europe et le développement à grande échelle de la production du cristal au plomb (voir chapitre 7).

6.6. Conclusion

Le plomb en tant qu'oxyde a, dès les débuts de l'industrie verrière, fait partie de la palette des ingrédients des verriers. Son emploi est très différent selon les époques ou les régions.

Dans le bassin méditerranéen et en Europe, pendant plus de deux millénaires, il est principalement utilisé comme ingrédient pour la fabrication des verres colorés et/ou opacifiés. Il est soit un constituant à part entière du colorant comme dans les cas des verres jaunes opacifiés à l'antimoniate de plomb ou au stannate de plomb, soit un additif : il va alors faciliter l'obtention d'une couleur en favorisant la nucléation et la cristallisation de l'agent colorant dans le cas de la cuprite, ou sa dispersion au sein de la masse vitreuse dans le cas des opacifiants blancs comme l'oxyde d'étain. Le plomb n'est qu'occasionnellement utilisé comme constituant principal du verre pour la fabrication d'éléments de parure de couleur noire et rouge à l'époque mérovingienne. Il faudra attendre la fin du premier millénaire de notre ère pour voir apparaître dans le monde islamique et en Europe orientale les premiers verres plombifères s.s. et plombo-alcalins. C'est aussi à cette époque que sont publiées les premières recettes de fabrication de verres au plomb. Ceux-ci sont en Europe, jusqu'au XVII^e siècle, principalement réservés à la fabrication d'éléments de parure et à l'imitation de gemmes. Ils ne sont qu'exceptionnellement employés pour la fabrication de vaisselles et d'éléments de vitrage, contrairement au monde islamique où ils sont largement utilisés pour ce type de productions.

En Asie de l'Est, on assiste à l'émergence des verres plombifères s.s. et plombo-alcalins dès la fin du premier millénaire avant notre ère. Mises au point probablement en Chine, leurs recettes évoluent tout au long du premier millénaire de notre ère et sont progressivement adoptées dans l'ensemble de l'Asie de l'Est, où elles perdureront une grande partie du second millénaire.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour l'apparition tardive de ce type de verre en Europe. Ces recettes ont pu voyager le long de la route de la soie (Henderson 2013, p. 109), et être passées d'Asie en Occident par l'intermédiaire du monde islamique. On assisterait alors à un passage progressif d'Est en Ouest de ce type de recettes, dont l'emploi en Europe occidentale semble rester anecdotique et cantonné à la fabrication d'éléments de parure, jusqu'à leur officialisation par Ravenscroft dans le dernier quart du XVII^e siècle. On peut aussi faire l'hypothèse d'un développement séparé de cette technologie en Asie, en Europe et au Proche-Orient. L'identité de compositions entre les verres produits dans ces différentes parties du monde pourrait n'être due qu'aux propriétés physico-chimiques des systèmes $\text{SiO}_2\text{-PbO/SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ (Shevchenko et Jak 2018) et à l'ingéniosité de certains verriers. Le traitement des minerais de plomb pour la production d'argent peut en effet conduire lors des phases de réduction de la galène à la production d'une scorie vitreuse de composition plombifère s.s. si la gangue de la galène est siliceuse. L'observation de ces scories vitreuses par les verriers, à une époque où la production de verre brut débute en Europe, pourrait aussi avoir été l'élément déclenchant pour la production de ce type de verre.

6.7. Bibliographie

- Angelini, I., Gratuze, B., Artioli, G. (2019). Glass and other vitreous materials through history. Dans *The Contribution of Mineralogy to Cultural Heritage*, Artioli, G., Oberti, R. (dir.). Mineralogical Society, Twickenham, 87–150.
- Carter, A.K., Abraham, S.A., Kelly, G.O. (2016). Asia's Maritime Bead Trade. *Archaeological Research in Asia*, 6.
- Barber, D., Freestone, I., Moulding, K. (2009). Ancient copper red glasses: investigation and analysis by microbeam techniques. Dans *From Mine to Microscope – Advances in the Study of Ancient Technology*, Shortland, A., Freestone, I., Rehren, T. (dir.). Oxbow Books, Oxford, 115–127.
- Bayley, J. (2009). Early medieval lead-rich glass in the British Isles – a survey of the evidence. Dans *Annales du 17^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Antwerp)*, Janssens, K., Degryse, P., Cosyns, P., Caen, J., Van't Dack, L. (dir.). University Press, Bruxelles, 255–260.
- Bezborodov, M.A. (1975). *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*. P. von Zarben, Mayence.

- Biron, I., Gratuze, B., Pistre, S. (2010). Étude en laboratoire d'objets en verre attribués à Bernard Perrot. Dans *Bernard Perrot (1640-1709). Secrets et Chefs-d'œuvre des Verreries royales d'Orléans*, Klinka-Ballesteros, I., de Valence, C. (dir.). Aimery Somogy, Paris, 87–93.
- Biron, I., Gratuze, B., Lehuédé, P., Pistre, S. (2011). Étude en laboratoire d'objets attribués à Bernard Perrot. *Bulletin de l'AFAV 2011, 25^e rencontres de l'AFAV*, 19–25.
- Brain, C. (2008). Vitrum Saturni: Lead Glass in Britain. Dans *Glass of the Alchemists: Lead Crystal-Gold Ruby, 1650-1750*, von Kerksenbrock-Krosigk, D. (dir.). Corning Museum of Glass, Corning, 106–121.
- Brain, C., Dungworth, D. (2005). English seventeenth-century crystal glass study: phase 1. Dans *16^e congrès de l'association internationale pour l'histoire du verre. Londres, 2003*. AIHV, Nottingham, 249–253.
- Brain, C., Dungworth, D. (2009). Late 17th century english crystal glass. Dans *Annales du 17^e Congrès de l'Association internationale pour l'histoire du verre (Antwerp)*, Janssens, K., Degryse, P., Cosyns, P., Caen, J., Van't Dack, L. (dir.). University Press, Bruxelles, 363–369.
- Brill, R.H. (1970). The Chemical Interpretation of the Texts. Dans *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia. An edition of the cuneiform texts which contain instructions for glassmakers with a catalogue of surviving objects*, Oppenheim, A.L., Brill, R.H., Barag, D., von Saldern, A. (dir.). Corning Museum of Glass, Corning, 105–128.
- Brill, R.H. (1999). *Chemical Analyses of Early Glasses*. Corning Museum of Glass, Corning.
- Brill, R.H., Barnes, I.L. Tong, S.S.C., Joel, E.C., Murtaugh, M.J. (1987). Laboratory Studies of Some European Artifacts Excavated on San Salvador Island. Dans *Columbus and his World: Proceedings of the First San Salvador Conference*, Gerace, D.T. (dir.). Bahaman Field Station, Fort Lauderdale, 247–292.
- Brun, N., Pernot, M. (1992). The opaque red glass of Celtic enamels from continental Europe. *Archaeometry*, 34(2), 235–252.
- Cagno, S., Cosyns, P., Izmer, A., Vanhaecke, F., Nys, K., Janssens, K. (2014). Deeply colored and black-appearing Roman glass: a continued research. *J. Archaeol. Sci.*, 42, 128–139.
- Cosyns, P. (2011). The production, distribution and consumption of black glass in the Roman Empire during the 1st-5th century AD. An archaeological, archaeometric and historical approach. Thèse de doctorat, Vrije Universiteit, Bruxelles.
- Cui, J.F., Wu, X.H., Huang, B.L. (2011). Chemical and lead isotope analysis of some lead-barium glass wares from the Warring States period, unearthed from Chu tombs in Changde City, Hunan Province, China. *J. Archaeol. Sci.*, 38, 1671–1679.
- Dodwell, C.R. (1961). *Theophilus. De Diversis Artibus, Book II, XII, "The various colours of opaque glass"*. Thomas Nelson and Sons, Ltd, Londres, 44–45.
- Dong, J.Q., Li, Q.H., Liu, S. (2015). The native development of ancient Chinese glassmaking: a case study on some early lead–barium silicate glasses using portable XRF spectrometer. *X-Ray Spectrometry*, 44, 458–467.
- Dungworth, D. (2005). The scientific study of late seventeenth-century glassworking at Silkstone, England, Dans *Annales du 16^e congrès de l'association Internationale pour l'Histoire du Verre (Londres, 2003)*. AIHV, Nottingham, 254–257.
- Dungworth, D., Brain, C. (2013). Seventeenth- and eighteenth- century English lead glass. Dans *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*, Janssens, K. (dir.). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 573–589.
- Dussubieux, L., Gratuze, B. (2013). Glass in South Asia. Dans *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*, Janssens, K. (dir.). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 399–413.
- Fougeroux de Bondaroy, A.-D. (1787). Sur la fusion de différentes substances vitrifiables, et particulièrement sur un verre connu sous la dénomination de Miroir de Virgile. Dans *Histoire de l'académie royale des sciences, année 1877, Avec les Mémoires de Mathématique et de Physique, pour la même année, Tirés des registres de cette académie*. Imprimerie Royale, Paris, 412–420.
- Freestone, I.C. (1987). Composition and Microstructure of Early Opaque Red Glass. Dans *Early Vitreous Materials*, Bimson, M., Freestone, I.C. (dir.). British Museum, Londres, 173–191.
- Freestone, I.C. (2015). The Recycling and Reuse of Roman Glass: Analytical Approaches. *J. glass stud.*, 57, 29–40.
- Gan, F. (2009a). Origin and evolution of ancient Chinese glass. Dans *Ancient glass research along the Silk Road*, Gan, F., Brill, R.H., Tian, S. (dir.). World Scientific Publishing, Singapour, 1–40.

- Gan, F. (2009b). The Silk road and ancient Chinese glass. Dans *Ancient glass research along the Silk Road*, Gan, F., Brill, R.H., Tian, S. (dir.). World Scientific Publishing, Singapour, 41–108.
- Gratuze, B., Arles, A. (2012). Composition des verres et des plombs de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans. *Bulletin de l'AFAV 2012*, 61–72.
- Gratuze, B., Guérit, M., Simon, L., Villaverde, L., Barbier, E. (2014). Des verres carolingiens de compositions atypiques à Bressuire et Faye-sur-Ardin (nord de la région melloise, Deux-Sèvres). *Bulletin de l'AFAV 2014*, 114–120.
- Gratuze, B., Arles, A., de Valence, C. (2017a). L'origine des verres de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans. Complémentarité entre textes et analyses. Dans *Cathédrale d'Orléans, Patrimoine en région Centre-Val de Loire*, ministère de la Culture et de la Communication (dir.). Presses Universitaires François Rabelais, Tours, 123–140.
- Gratuze, B., Guerrot, C., Foy, D., Arles, A., Téreygeol, F., Baron, S. (2017b). Les galets de verre au plomb carolingiens issus des scories de Melle : élaboration et distribution. Dans *Mine, métal, monnaie, Melle. Les voies de la quantification de l'histoire monétaire du haut Moyen Âge*, Bompaire, M., Sarah, G. (dir.). Droz, Genève, 87–110.
- Guérit, M., Gratuze, B., Joyeux, P. (2020). De nouvelles formes en verre à Orléans, de la seconde moitié du xv^e à la première moitié du xvi^e siècle : regards croisés entre typologie et analyses. Dans *Le verre du viii^e au xv^e siècle en Europe occidentale – Actes du colloque international de l'AFAV tenu à Besançon (décembre 2016)*, Pactat, I., Munier, C. (dir.). Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon, 269–280.
- Henderson, J. (2013). *Ancient glass – An interdisciplinary exploration*. Cambridge University Press, New York.
- Henderson, J., An, J., Ma, H. (2018). The archaeometry and archaeology of ancient Chinese glass: a review. *Archaeometry*, 60(1), 88–104.
- Hughes, M.J. (1972). A technical study of opaque red glass of the Iron Age in Britain. *Proc. Prehist. Soc.*, 38, 98–107.
- Kang, H.-T., Yun, E.-Y. (2012). Chemical Compositions and Lead Isotope Ratios of Some Glass Beads from Seokga-tap, Gyeongju. *Conservation and Restoration of Cultural Heritage*, 1(1), 3–8.
- Kerssenbrock-Krosigk, D.V. (2008). *Glass of the alchemists. Lead crystal-gold ruby, 1650-1750*. Corning Museum of Glass, Corning.
- Krueger, I. (2006). Post-Medieval Colored Lead Glass Vessels. *J. Glass Stud.*, 48, 225–241.
- Lagabrielle, S. (2017). *Le verre, un Moyen Âge inventif, Catalogue de l'exposition Verre en Moyen Âge*. Musée national du Moyen Âge – RMNGP, Paris.
- Lankton, J.W., Dussubieux, L. (2006). Early Glass in Asian Maritime Trade: A Review and an Interpretation of Compositional Analyses. *J. Glass Stud.*, 48, 121–144.
- Lankton, J.W., Dussubieux, L. (2013). Early Glass in Southeast Asia. Dans *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*, Janssens, K. (dir.). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 415–443.
- Le Vieil, P. (1774). *L'Art de la peinture sur verre et de la vitrerie, par feu M. Le Vieil*. L.F. Delatour, Paris.
- Lefrancq, J. (2020). La verrerie de Verdun (Meuse) : ± 1664-1678. La direction des Bonhomme/Bouam et d'Heur de Liège. *Bulletin de l'AFAV 2020, 34^e rencontres de l'AFAV*, 87–94.
- Mathis, F., Gratuze, B., Vrielynck, O. (à paraître). Étude de composition et de provenance des perles en verre mérovingiennes du cimetière de Bossut-Gottechain (Belgique, Wallonie). Dans *Un Monde en mouvement : la circulation des hommes, des biens et des idées à l'époque mérovingienne (v^e-viii^e siècle) Actes du 40^e colloque de l'AFAM, Nantes 2019*, Henigfeld, Y., Peytremann, E. (dir.).
- Mecking, O. (2013). Medieval lead glass in Central Europe. *Archaeometry*, 55(4), 640–662.
- Merrielfield, H.E. (1849). *Original Treatises on the Arts of Painting*. John Murray, Londres.
- Moretti, C. (2005). English lead crystal. A critical analysis of the formulation attributed to George Ravenscroft and points not yet clear on the process for the manufacture of "flint" glass. Dans *Annales du 16^e congrès de l'association Internationale pour l'Histoire du Verre (Londres, 2003)*. AIHV, Nottingham.

- Moretti, C., Hreglich, S. (2009). English lead crystal and Ravenscroft's formulation: additional considerations on raw materials utilized and on batch melting temperatures. Dans *Annales du 17^e Congrès de l'Association internationale pour l'histoire du verre (Antwerp)*, Janssens, K., Degryse, P., Cosyns, P., Caen, J., Van't Dack, L. (dir.). AIHV, Loosdrecht, 424–430.
- Müller, K., Stege, H. (2009). Material analysis of colourless lead glasses from a late 17th century glasshouse site in Groningen (The Netherlands). Dans *Annales du 17^e Congrès de l'Association internationale pour l'histoire du verre (Antwerp)*, Janssens, K., Degryse, P., Cosyns, P., Caen, J., Van't Dack, L. (dir.). AIHV, Loosdrecht, 401–407.
- Neri, A., Merrett, C., Cable, M. (2001). *The Art of Glass. The World's Most Famous Book on Glassmaking*. Sheffield University Press, Sheffield.
- Paynter, S., Jackson, C. (2019). Clarity and brilliance: antimony in colourless natron glass explored using Roman glass found in Britain. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 11, 1533–1551.
- Péligot, E.M. (1877). Sur la composition du verre et du cristal chez les anciens. Dans *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, 3^e série, Tome 4, Février 1877*, Péligot, E.M., Laboulaye, C. (dir.). Bouchard-Buzard, Paris, 64–70.
- Pion, C. (2014). Les perles mérovingiennes : typo-chronologie, fabrication et fonctions. Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Bruxelles.
- Pulak, C. (2008). The Uluburun Shipwreck and Late Bronze Age Trade. Dans *Beyond Babylon: Art, Trade, and Diplomacy in the Second Millennium B.C.*, Aruz, J., Benzel, K., Evans, J.M. (dir.). The Metropolitan Museum of Art, New York, 288–385.
- Rolland, J. (2017). L'artisanat du verre dans le monde celtique au second âge du Fer : approches archéométriques, technologiques et sociales. Thèse de doctorat, Université Paris 1, Paris.
- Scapova, J.L. (1992). Un lissoir de Novgorod, réflexions sur la verrerie médiévale. *Acta Archéologica*, 62, 231–243.
- Schibille, N., De Juan Ares, J., Casal García, M.T., Guerrot, C. (2020). Ex novo development of lead glassmaking in early Umayyad Spain. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 117(28), 16243–16249.
- Shevchenko, M., Jak, E. (2018). Experimental Phase Equilibria Studies of the PbO-SiO₂ System. *J. Am. Ceram. Soc.*, 101, 458–471.
- Shortland, A.J. (2002). The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass. *Archaeometry*, 44, 517–530.
- Shortland, A.J., Tite, M.S. (2000). Raw materials of Glass from Amarna and implications for the origins of Egyptian Glass. *Archaeometry*, 42(1), 141–151.
- Siemianowska, S., Pankiewicz, A., Sadowski, K. (2019). On technology and production techniques of early medieval glass rings from Silesia. *Archaeometry*, 61, 614–646.
- Sode, T., Gratuze, B., Lankton, J. (à paraître). The glass beads of Ribe, evidence of local glass bead making and long-distance trade. Dans *Glass as a trade commodity in the Early Middle Ages – Cologne and the European North, Workshop, 20.-22. March 2018 in Ribe*, Messal S. (dir.).
- Stephan, H.-G., Wedepohl, K.H., Hartmann, G. (1997). Mittelalterliches Glas aus dem Reichskloster und der Stadtwüstung Corvey. *Germania*, 75(2), 673–715.
- Tamura, T., Oga, K. (2014). Distribution of Lead-barium Glasses in Ancient Japan. *Crossroads*, 9 (numéro spécial), 63–82.
- Tite, M.S., Pradell, T., Shortland A.J. (2008). Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: reassessment. *Archaeometry*, 50, 67–84.
- Truffa-Giachet, M. (2019). Étude archéométrique des perles en verre d'Afrique de l'Ouest : vers une meilleure compréhension des dynamiques techniques et commerciales à l'époque des empires pré-coloniaux. Thèse de doctorat, Université de Genève, Genève.
- Valente, F., Coutinho, I., Medici, T., Brain, C., Vilarigues, M. (2016). A Group of Early English Lead Crystal Glass Goblets Found in Lisbon. *J. Glass Stud.*, 58, 211–225.

- Velde, B., Gratuze, B. (2009). Vaisselle, verre plat et petits objets en verre : aspects analytiques. Dans *Une résidence des comtes d'Angoulême autour de l'an Mil, Le castrum d'Andone (Villejoubert, Charente). Publication des fouilles d'André Debord (1971-1995)*, Bourgeois, L. (dir.). CRAMH, Caen, 244–249.
- Wang, K.-W., Jackson, C. (2014). A review of glass compositions around the South China Sea region (the late 1st millennium BC to the 1st millennium AD): placing Iron Age glass beads from Taiwan in context. *Journal of Indo-Pacific Archaeology*, 34, 51–60.
- Wedepohl, K.H. (2000). The change in composition of medieval glass types occurring in excavated fragments from Germany. Dans *Annales du 14^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Venezia-Milano 1998*. AIHV, Loosdrecht, 253–257.
- Wedepohl, K.H. (2001). The composition of glass from the Carolingian and post-Carolingian period in Central Europe. Dans *Il Colore nel Medioevo*, Dell'Acqua, F., Silva, R. (dir.). Lucca, 257–270.
- Wedepohl, K.H., Baumann, A. (1997). Isotope composition of Medieval lead glasses reflecting early silver production in Central Europe. *Mineralium Deposita*, 32, 292–295.
- Wedepohl, K.H., Krueger, I., Hartmann, G. (1995). Medieval lead glass from north western Europe. *J. Glass Stud.*, 37, 65–82.

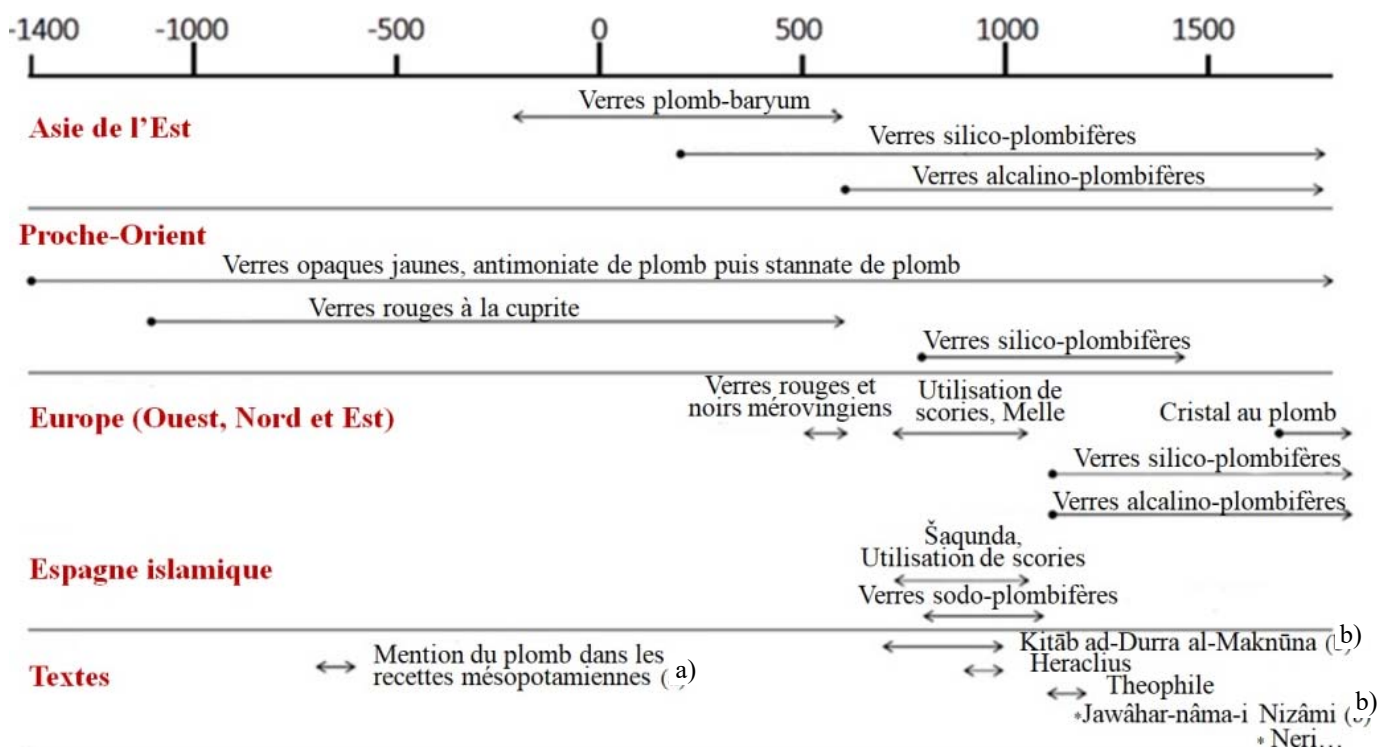


Figure 6.1. Chronologie simplifiée de la fabrication des verres plombifères et de l'emploi du plomb dans l'industrie verrière. a) (Brill 1970), b) Schibille, chapitre