



HAL
open science

Affiner l'argent au verre et au savon: expérimentation d'une recette atypique du Proberbüchlien de 1524

Florian Téreygeol, Bernard Gratuze

► To cite this version:

Florian Téreygeol, Bernard Gratuze. Affiner l'argent au verre et au savon: expérimentation d'une recette atypique du Proberbüchlien de 1524. *Meridies. Estudios de Historia y Patrimonio de la Edad Media*, 2022, 36 (13), pp.123-142. 10.21071/meridies.vi13.14280 . hal-03987445

HAL Id: hal-03987445

<https://hal.science/hal-03987445>

Submitted on 14 Feb 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

AFFINER L'ARGENT AU VERRE ET AU SAVON:
EXPERIMENTATION D'UNE RECETTE ATYPIQUE DU
PROBIERBÜCHLIEN DE 1524

REFINING SILVER WITH GLASS AND SOAP:
EXPERIMENTATION WITH AN ATYPICAL RECIPE FROM THE
PROBIERBÜCHLIEN OF 1524

FLORIAN TÉREYGEOL¹
CNRS
BERNARD GRATUZE²
CNRS

Recibido: 8 de marzo de 2022.

Aceptado: 19 de julio de 2022.

RESUME

Pour les périodes anciennes, l'affinage de l'argent se pratique classiquement par coupellation. Il existe cependant d'autres procédés permettant d'obtenir un argent pur. En se basant sur une recette du début du XVI^e siècle, nous montrons grâce à l'expérimentation archéologique la pertinence d'un traitement d'un alliage argentifère par ajout de verre et de savon. L'approche archéométrique sur les argents produits comme sur les verres permettent de qualifier les différentes productions expérimentales. Nous montrons également la filiation de ce procédé depuis le Xe siècle jusqu'au XX^e siècle.

MOT CLEF

Expérimentation, affinage, argent, verre, savon.

ABSTRACT

For the ancient periods, the refining of silver is classically practiced by cupellation. However, there are other processes that can be used to obtain fine silver. Based on a recipe from the beginning of the 16th century, we show through archaeological experimentation the relevance of treating a silver alloy by adding glass and soap. The archaeometric approach on the refining silvers as well as on the glasses allows to qualify the different experimental productions. We also show the filiation of this process from the 10th century to the 20th century.

KEYWORDS

Experiment, refining, silver, glass, soap.

¹ Director de Investigación CNRS. Laboratorio Archéomatériaux et Préviation de l'Altération (LAPA) - IRAMAT UMR7065 CNRS et NIMBE UMR3685 CEA/CNR, CEA Saclay, Bâtiment 637, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France. ORCID : 0000-0003-0629-2473, tereygeol@cea.fr.

² Director de Investigación CNRS. Centre Ernest Babelon (CEB) - IRAMAT UMR7065 CNRS, 3D rue de la Férollerie, 45100, Orléans, France. ORCID : 0000-0001-6136-8085, bernard.gratuze@cnrs-orleans.fr.

1. INTRODUCTION

Dans la séquence de production de l'argent qui va du minerai à l'objet fini, l'affinage tient une place discrète pour deux raisons principales. En premier lieu, ce terme est souvent associé à l'unique coupellation. Il entraîne une confusion, car cette opération qui permet de séparer les métaux vils des métaux précieux se retrouve à trois moments de la chaîne de production : lors du traitement du plomb d'œuvre, lors du titrage de l'argent et enfin au moment de l'affinage proprement dit qui correspond autant à la préparation des argents marchand³ et monétaire⁴ qu'à un travail préparatoire en orfèvrerie⁵. Deuxièmement, les traces matérielles sont difficilement identifiables puisque les produits affinés se retrouvent rarement, et que les vaisselles et les structures métallurgiques sont d'abord identifiées comme des vestiges de la coupellation. L'exemple des travaux récents sur les productions de l'orfèvre Adam Van Vianem montre cependant qu'une voie existe permettant de détecter cette opération si discrète⁶. C'est dans une volonté de prolongation de ce travail que nous nous sommes interrogés sur la pertinence technique d'un des textes abordés dans ces travaux sur l'orfèvre hollandais. Il s'agit d'une courte recette prenant place dans le « *Bergwerk und probierbüchlein* » publié en 1524⁷. Elle apparaît en 91^e position en suivant la numérotation des éditeurs qui n'existe pas dans le texte original. Elle est précédée par une courte série de recettes impliquant l'antimoine et suivie par une autre faisant appel à l'acide pour le recyclage des argents dorés. Dans la liste des paragraphes regroupés selon leur contenu, la recette est classée par les éditeurs sous le thème des « diverses opérations sur l'argent » (p.75 de l'édition commentée de 1949). Ce choix repose sur son titre qui évoque la recherche de la malléabilité, et qui s'inscrit plus dans le registre des techniques de l'orfèvre que dans celles de l'essayeur : « *How to make silver malleable again* ». De fait, elle semble se trouver décalée par rapport à l'objet principal de l'ouvrage qui demeure la détermination de la qualité des minerais, des métaux et des alliages, principalement d'or et d'argent. Pourtant il s'agit bien d'une opération d'affinage qui a bien toute sa place dans ce traité. C'est un des points que nous souhaitons démontrer dans cet article sur la base de l'expérimentation. L'autre interrogation au cœur de notre démarche expérimentale repose sur la pertinence des matériaux mis en jeu pour obtenir cet argent malléable, et notamment le verre : sont-ils strictement nécessaires ? L'analyse des matériaux expérimentaux apporte naturellement

³ Sisco A.G., Smith C.S., (dir.), *Lazarus Ercker's treatise on ores and assaying translated from the german edition of 1580* [1er ed. 1574], The University of Chicago Press, Chicago, 1951, p. 70 et ss.

⁴ Clairand A., Kind J.-Y., (dir.), *Le traité des monnaies de Jean Boizard d'après l'édition de 1692*, Documents d'Histoire Monétaire, 1, C&K éd., Paris, 2000, p. 94.

⁵ Smith C.S., Gnudi M.T., *The pirotechnia of Vannoccio Biringuccio, the classic sixteenth-century treatise on metals and metallurgy*, Dover Publications, New York, 1990, p. 364 et p. 365.

⁶ Van Bennekom J., Van Bork E., Téreygeol F., «Explorative Studies in 16th Century Silver Refining Recipes», Special section on «Contributions of Experimental Archaeology to Excavation and Material Studies»; Guest Edited by Frederik W Rademakers, Georges Verly, Florian Téreygeol, Johannes Auenmüller, *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 36, (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102775>.

⁷Sisco A.G., Smith C.S., *Bergwerk und Probierebüchlein*, The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1949, p. 196.

Les « petits livres de l'essai » apparaissent au début du XVI^e siècle. Celui utilisé ici est le premier du genre. Ces traités connaissent dans le monde minier et métallurgique une large diffusion faisant l'objet de multiples rééditions jusqu'au début du XVII^e siècle. Il est bien, selon Sisco et Smith, à destination des essayeurs. L'édition anglaise qui a servi pour ce travail est basée sur la réédition de 1534, sans que le texte de la recette utilisée n'ait varié par rapport à l'édition originale.

son lot de réponses. Enfin à la lumière d'un essai de filiation sur cette technique, nous montrerons qu'elle apparaît plus fréquemment qu'il ne semble de prime abord, qu'elle évolue et perdure jusqu'à nos jours.

2. LA RECETTE

La recette telle qu'elle est traduite dans l'édition de 1949 se présente avec un titre rappelant sa finalité et quelques indications devant permettre à un homme de l'art d'aboutir à un résultat positif :

« How to make silver malleable again
Take crushed Venetian Glass and Venetian soap, and when the brittle silver drives [on a test], add the crushed glass and the soap gradually. The sulfur will then fume away and [the silver] become malleable ».⁸

Les éditeurs ont ajouté en insert deux mots pour faciliter la lecture des consignes. Si le second, l'argent, va de soi eu égard au titre, le premier mérite un arrêt puisqu'il définit le contenant devant passer au feu et qu'il est donc un élément fondamental pour la reconstruction expérimentale du procédé. Les éditeurs avaient plusieurs choix : « *vessel*, *crucible*, *test*, *cupel* »⁹. Le terme « *vessel* » est générique, désignant un récipient sans plus de détail tout en restant dans les registres métallurgique et alchimique. Il n'apparaît pas dans le « *probierbüchlein* ». Ce terme aurait été sûrement plus neutre, et, nous le verrons, aurait été mieux adapté à la filiation de cette recette. Le creuset (« *crucible* ») est décrit avec la recette n°66 de l'ouvrage. Il intervient pour les fontes, mais non pour les affinages des matières d'argent. La coupelle de cendres (« *cupel* ») dont le mode d'élaboration est donné à la recette n°31 se rattache au titrage des métaux précieux. Elle se rapproche très fortement du *test*. En choisissant le terme têt (« *test* »), les éditeurs ont fait le choix d'inscrire la recette dans la logique du traité qui porte sur les savoir-faire de l'essai des métaux. La fabrication d'un têt est donnée à la recette n°67. Il s'agit soit d'une forme ouverte en cendre (elle est alors similaire, sauf par la taille, à la coupelle), soit en céramique. Dans ce dernier cas, le têt est rempli de cendre d'os au sein desquelles il faut creuser une dépression devant accueillir les matières à fondre. Nous avons choisi de suivre les éditeurs et avons utilisé un têt en céramique de notre fabrication.

Les quelques lignes d'explication qui sont données pour parvenir à un argent malléable renseignent les fondants à mettre en œuvre : du verre de Venise et du savon du même lieu. Il est assez courant que les recettes mentionnent une qualité ou une origine pour un produit sans que nous puissions affirmer la pertinence d'un tel usage¹⁰. C'est le cas ici avec la mention de Venise. Les deux produits, pour le début du XVI^e siècle, existent sans nul doute dans la cité des Doges. C'est une évidence pour le verre, c'est moins connu pour le savon dont, dès le XV^e siècle, Venise est le principal lieu de production en Europe grâce aux cendres, sous-produit de l'industrie verrière. Reste que faire reposer le changement de qualité d'un métal sur un ajout de verre et de savon peut étonner au premier abord.

⁸ *Idem*, p. 122.

⁹ Dans cette liste des contenants pour des opérations métallurgiques, nous excluons le scorificatoire, *scorifier* en anglais, qui est dédié à la première étape de l'essai des minerais. Sa forme peut se rapprocher de celle du têt, mais son volume utile est bien plus réduit, surtout il ne semble apparaître qu'à partir de la seconde moitié du XVI^e siècle. Voir à ce propos la thèse de Joseph Gauthier: *Les techniques d'essai des minerais, histoire et archéologie (X^e-XVI^e siècles)*, Université de haute Alsace, 2012, p. 305 et ss.

¹⁰ Il suffit pour s'en convaincre de lire dans la discussion de cet article, les mentions de verre de « Cléopâtre ».

L'auteur mentionne également le départ de fumées sulfurées qui devaient être identifiées par leur odeur et, le cas échéant, par la couleur. Cela suppose que le métal porté à l'affinage peut contenir une part non négligeable de soufre (il s'agirait alors d'un métal blanc de primo extraction à partir d'un minerai sulfuré, c'est le cas le plus fréquent). La présence de soufre rend le métal cassant et justifie l'affinage. A ce stade de nos recherches, nous n'avons considéré que la possibilité d'un traitement d'un alliage d'argent déjà élaboré, et non l'usage d'un argent provenant de la fusion d'un minerai sulfuré argentifère.

Rien n'est dit sur la durée de l'opération, sinon que les adjuvants sont à mettre au feu dès l'argent fondu. Ce dernier point indique également que l'opération doit se dérouler à une température bien sûr supérieure au point de fusion de l'argent (961,8°C), mais sans excès. Devant ajouter au mélange des matières froides, la logique veut que le travail s'effectue quelques dizaines de degrés au-dessus de 961,8°C pour éviter de figer le métal lors de l'ajout du savon comme du verre. Un travail autour de 1000°C semble raisonnable.

Il n'y a pas non plus d'informations directes sur la nature de la structure de chauffe à utiliser. Cependant l'usage d'un têt proposé par Sisco et Smith implique de travailler dans un four à essai doté d'un moufle. Ce n'est en rien aberrant puisqu'il s'agit d'un traité sur l'essai, que le four à moufle est la seule structure métallurgique décrite¹¹ et qu'il se trouve mis en avant sur la plupart des premières de couverture des différentes éditions de l'ouvrage au XVIe siècle : 9 fois sur les 15 éditions recensées¹². Ces ouvrages donnent ainsi les premières représentations iconographiques des fours à essai.

3. OUTILS ET MATIERES

La mise en œuvre de ce procédé nécessite l'usage d'un matériel relativement simple dont nous disposons sur notre plateforme expérimentale de Melle¹³ : un four à moufle chauffé au charbon de bois, des têts tapissés de cendres d'os, un ringard et une fourche pour manipuler le vase céramique. À cela il faut ajouter un lingot d'argent de teneur connue, du verre et du savon de Venise. Enfin, seule concession à la modernité, un thermocouple est utilisé pour mesurer les températures obtenues dans l'enceinte du moufle.

2.1. *Le four à moufle*

Le four que nous utilisons est un four à moufle en usage depuis l'ouverture de notre plateforme en 2007 (Fig. 1). Les seules pièces qui ont été changées sont le moufle et la sole. Élaboré par François Peyrat notre céramiste, ce four se compose d'une enceinte en trois parties. La première partie est une base en forme de plat circulaire à bords droits s'élevant de 11 cm ce qui laisse une profondeur interne de 4 cm. Sur la couronne interne, des emplacements inscrits dans la céramique permettent de disposer des barreaux séparant la base qui fait office de cendrier de la seconde partie. Ce cendrier peut être vidangé en cours de travail par deux ouvertures ménagées dans l'axe de travail. La seconde partie est la chambre de chauffe proprement dite. C'est un cylindre de 27 cm de hauteur. Une ouverture en arche de 12 cm de haut est ménagée à mi-

¹¹ Respectivement pour les recettes 28 «How to make an assay furnace, either round or square» et 29 «How the muffle is made under which the cupels will stand», p. 94 et p. 95.

¹² Sisco A.G., Smith C.S., *Bergwerk und Proberbuchlein...* pp. 164-178.

¹³ <https://iramat.cnrs.fr/nos-equipements/plateforme-experimentale-des-mines-dargent-de-melle/>.

hauteur. En extérieur, elle se prolonge par une petite plateforme de chargement, alors qu'en intérieur des corbeaux latéraux permettent de disposer une sole mobile de 20 cm de long par 12 cm de large. Cette sole reçoit le moufle qui isole la zone de travail sur sole, de la chambre de chauffe. Le cylindre est chapeauté par une coupole de 22 cm de haut disposant de 2 ouvertures latérales par lesquels se fait l'approvisionnement en combustible. Les parois ont 7 cm d'épaisseur et le diamètre interne est de 24 cm. Une ouverture sommitale de 13 cm de diamètre assure l'évacuation des fumées.



Fig. 1. Le four à moufle utilisé à Melle.

2.2. Les têts

Sur la base de la description donnée dans le « *probierbüchlein* », il s'agit d'un bol en terre passant au feu. Le volume requis n'étant pas disponible dans le commerce, nous avons dû réaliser les céramiques en amont de l'expérience. Le modèle produit est un bol quasi hémisphérique contenant 200 ml pour un diamètre sommital de 9 cm. Le têt est rempli de cendres d'os industrielles tamisées à 250 microns. La cendre est légèrement humidifiée et compactée dans le têt. Avant séchage, une dépression destinée à concentrer le métal et les ajouts est réalisée par retraits progressifs de cendre au centre de l'objet. Enfin, pour présenter un état de surface sans aspérité, la cendre osseuse a été surfacée à la main avec une boule d'agate polie. L'objet est laissé à sécher durant 3 jours.

2.3. *Les matières premières*

Le savon est réalisé à partir d'un corps gras mélangé à des cendres. Si les cendres sont majoritairement sodiques, le savon qui se forme est solide. Si elles sont potassiques, le savon sera plus mou, voire liquide. Aujourd'hui, le savon « de Venise » acheté dans le commerce est une matière solide à température ambiante. Les analyses par pXRF réalisées sur ce matériau montrent une absence de potassium qui corrobore l'hypothèse d'un savon sodique¹⁴. À ce stade il est évident que le savon a un rôle de fondant, quel que soit son état. Son mélange avec le verre a pour effet d'abaisser le point de fusion du verre pour le ramener dans une plage accessible dans le four d'essai et surtout en adéquation avec le métal blanc soumis au traitement.

Le verre dit « de Venise » disponible dans le commerce a fait l'objet d'une série analytique par LA-ICP-MS (Tabs. 3, 4 et 5). Il s'agit d'un verre moderne qui contient du bore, du zinc et de l'antimoine, soit une formulation récente, sans lien avec le verre de Venise du XVI^e siècle autre que sa dénomination¹⁵. À l'exception du zinc, ce verre ne contient pas, ou simplement à l'état de traces, les métaux lourds qui entrent dans le procédé d'affinage (plomb, cuivre, bismuth, argent, et zinc). Parallèlement nous testons deux autres types de verre : du verre Pyrex et du verre de bouteille. Il s'agit d'apprécier l'importance d'un choix spécifique de verre au travers de qualités d'argent obtenues à l'issue des opérations. À ce stade de l'étude, nous avons cherché la simplicité en sélectionnant deux types de verre : du verre de bouteille et du verre Pyrex. Par rapport au verre de Venise moderne, le verre de Bouteille est pauvre en bore et plus riche en silice et alumine, alors que le verre Pyrex est plus riche en bore et silice, mais ne contient plus de calcium et a un faible taux en sodium (Tabs. 3, 4 et 5). Les trois compositions de verre sont donc nettement différentes et permettent d'apprécier l'importance du verre dans la recette puisqu'il s'agit de la seule variable que nous faisons évoluer d'un essai à l'autre.

Pour conduire ces affinages, il a fallu réaliser un lingot servant de matière première. Sa composition a été définie pour correspondre à la fois à un argent à haut titre et tenant des éléments d'alliage qu'il nous serait difficile de retirer par simple coupellation. Nous avons donc coulé un lingot d'argent de 94,5 g dont la composition en masse est de 94% d'argent, 5,8% de cuivre et 0,2% de plomb. En suivant le diagramme de phase Ag-Cu, la température de fusion de cet alliage s'établit vers 910-920°C. Le lingot a été découpé en 6 prises entre 14 et 15 g chacune. Le reliquat d'alliage est conservé à titre d'échantillon.

¹⁴ Le système analytique utilisé ne permet pas de détecter la présence de sodium qui est un élément trop léger. En revanche, nous n'avons pas dosé de potassium alors que le seuil de détection de cet élément avec notre appareil s'établit autour 100 ppm. Ainsi le savon devant comporter du sodium ou du potassium, l'absence d'un élément dosable, ici le potassium, permet de conclure sur la famille du savon utilisé : un savon sodique.

¹⁵ Le verre vénitien du XVI^e siècle est un verre calco-sodique aux cendres de plantes halophiles de composition très différente du verre de Venise moderne : Verità, M., (2011), Venetian innovations in glassmaking and their influence on the European glass history In : Carré A.L., Lagabrielle S., Maitte C. et Philippe M. (dir.), Les Innovations verrières et leur devenir, Actes du deuxième colloque international de l'association Verre & Histoire, Paris, Association Verre & Histoire, sur <http://www.verre-histoire.org/colloques/innovations>

Verità, M.; Zecchin, S., (2009), Thousand Years of Venetian Glass: The Evolution of Chemical Composition from the Origins to the 18th Century, Annales du 17e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Antwerp, Belgium: AIHV, p. 602-613.

4. PROTOCOLE ET SYNTHÈSE DES EXPÉRIENCES

Nous avons choisi de conduire 6 essais à l'aide de nos matériaux en faisant varier uniquement les natures de verre. Deux essais sont donc réalisés avec chaque type de verre. Pour chaque essai, nous utilisons une prise d'alliage d'une quinzaine de grammes. Ils sont réalisés les uns après les autres, le moufle ne pouvant accueillir qu'un seul têt à la fois. Dès l'alliage fondu, nous ajoutons 16 g de verre, en bille pour le verre de Venise, en poudre non calibrée pour les deux autres types. Le savon étant mou, il est dosé à la seringue. Nous prenons 6 ml (soit 4,8 g). Il est déposé dans une cuillère pour pouvoir être versé sur le verre. Cette manipulation entraîne des pertes que nous ne quantifions pas. Arbitrairement, le mélange est laissé à haute température durant 20 minutes. Puis le têt est retiré du moufle et mis à refroidir. Aucun brassage n'est réalisé.

Nous avons essayé de standardiser au mieux nos essais pour faciliter l'inter-comparaison (Tab. 1). Cette standardisation est effective pour ce qui touche aux quantités et à la durée de l'opération après ajout des fondants (20 minutes). Pour les autres variables, et notamment la température, nous sommes tributaires des conditions climatiques, de la chauffe au charbon et de notre capacité à conduire le four. Les 6 essais ont été conduits le même jour par temps couvert et orageux. La mesure du temps donnée ci-dessous prend pour T0 l'enfournement du têt. Elle ne tient pas compte de la montée en température du four avant le début de l'essai 1 qui a nécessité 2 heures. Pour les autres essais qui se sont enchaînés, le four est à température de travail. Le moment d'ajout des fondants marque le moment où nous constatons que l'alliage est fondu. Le retrait s'effectue 20 minutes après l'ajout du verre et du savon.

La prise de température se fait à l'aide d'un thermocouple inséré dans la chambre du moufle sur 10 cm de profondeur. Elle ne doit être regardée que comme indicateur général de la température dans le moufle et ne correspond en aucun cas à la température de l'alliage.

Tableau 1. Résumé des séquences expérimentales.

	Verre de Venise		Pyrex		Verre de bouteille	
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
T° d'enfournement (T0)	800°C	1000°C	870°C	900°C	800°C	950°C
Moment d'ajout des fondants	1h12	0h17	0h28	0h15	0h15	0h20
Maintien au chaud	0h20	0h20	0h20	0h20	0h20	0h20
T° au moment du retrait	1040°C	1020°C	996°C	1020°C	1033°C	1040°C
Durée totale de l'opération	1h32	0h37	0h48	0h35	0h35	0h40

La durée de l'essai 1 diffère des 5 autres, car, suite à l'enfournement, la température a chuté jusqu'à 750°C et 30 minutes ont été nécessaires pour atteindre de nouveau notre plage de travail (ce qui n'a pas été le cas pour les essais 3 et 5). Une fois les fondants ajoutés, la température s'élève facilement suite à la combustion rapide du savon et la plage des 1000°C est maintenue sans problème. Au terme de 20 minutes, le creuset est retiré sans pratiquer aucun brassage, et laissé à refroidir. Avec le verre de Venise comme avec le verre de bouteille, le bain de verre présente une surface calme au terme de l'opération bien que le métal adhère fortement à cette couche supérieure. Dans le cas du Pyrex, nous avons noté de nombreux dégazages entraînant des particules d'argent qui se retrouvent piégées dans le verre (Fig. 2).



Fig. 2. Les 6 essais réalisés à l'aide des 3 types de verre.

La récupération du bouton d'argent appelle deux remarques. D'une part, comme les matières fondues reposent sur la cendre, il est aisé de retirer le métal et le verre permettant de récupérer le têt qui peut être réemployé. D'autre part, nous avons éprouvé une grande difficulté à séparer le bouton métallique de sa couche de verre. À chaque fois, nous avons dû fragmenter au marteau la couche de verre pour récupérer l'argent. La conséquence de ce traitement mécanique est l'incrustation de nombreuses particules vitreuses dans le métal. Il semblerait alors préférable de couler le bain encore liquide afin de libérer plus facilement l'argent. Le traitement des expériences n'ayant été fait qu'une fois au laboratoire et les couvertures photographiques effectuées, nous n'avons pas pu tester ce dernier geste. Il n'influe cependant pas sur la composition des produits qui suivent.

5. RESULTATS ANALYTIQUES

Le succès de cette opération s'apprécie par la détermination des qualités des argents récupérés à partir de l'alliage qui se compose à chaque fois de 94Ag, 5,8Cu et 0,2Pb. Il importe également d'observer la nature des verres formés à l'issue du traitement.

5.1. L'argent

Les 6 boutons d'argent ont été découpés. Le dosage par pXRF a été fait sur la tranche en utilisant le mode « métaux précieux » de notre appareil. Pour chaque analyse, la durée est de 60 secondes avec une surface d'analyse de 8 mm. L'analyse a été doublée pour chaque bouton. Pour plus de clarté et dans la mesure où il ne s'agit que d'analyses semi-quantitatives, les résultats sont présentés normés à 100 (Tab. 2). Nous proposons également une moyenne de l'argent pour chacun des types de verre. Dans le cas du plomb, cette moyenne est calculée sur la base des réponses positives. Ne tenant

pas compte des analyses n'ayant pas détecté le plomb, nous avons tendance à surestimer celui-ci.

Tableau 2. Analyses par pXRF des argents affinés.

Reading No	Duration sec.	Units	SAMPLE	Verre	Pb norm	Cu norm	Ag norm	Total
4620	60	%	All 1	Venise	0,02	1,66	98,31	100,00
4621	60	%	All 1	Venise	<LOD	1,36	98,64	100,00
4622	60	%	All 2	Venise	0,02	1,66	98,32	100,00
4623	60	%	All 2	Venise	0,02	1,68	98,30	100,00
Moyenne					0,02	1,59	98,39	
4624	60	%	All 3	Pyrex	0,01	1,44	98,55	100,00
4625	60	%	All 3	Pyrex	0,05	1,49	98,47	100,00
4626	60	%	All 4	Pyrex	0,12	1,85	98,02	100,00
4627	60	%	All 4	Pyrex	0,09	1,99	97,92	100,00
Moyenne					0,07	1,69	98,24	
4628	60	%	All 5	Bout.	<LOD	1,62	98,38	100,00
4629	60	%	All 5	Bout.	<LOD	1,54	98,46	100,00
4630	60	%	All 6	Bout.	0,04	1,69	98,28	100,00
4631	60	%	All 6	Bout.	0,02	1,54	98,45	100,00
Moyenne					0,03	1,60	98,39	

D'une manière générale, la nature du verre semble très peu influencer sur le résultat final¹⁶. En suivant la recette et en appliquant une durée de fusion avec le verre de 20 minutes, nous arrivons à évacuer 90% du plomb et 72,4 % du cuivre. Dans le détail, le verre de Venise et le verre de bouteille permettent d'obtenir les mêmes résultats alors que le Pyrex pourrait être un peu moins efficace pour se débarrasser du plomb. Cela n'a aucune importance en soi eu égard à la composition très moderne de ce dernier verre.

L'efficacité de la recette semble redoutable. Dans l'exemple d'alliage choisi, pour espérer retirer le cuivre par coupellation, il faut ajouter 60 fois sa masse en plomb. Dans notre cas, aux 15 g d'alliage tenant 5% de cuivre (0,75g), il faut ajouter 45 g de plomb. Cet ajout augmente la durée de l'opération qui, pour cette masse, se monterait selon nos autres expériences à près d'une heure pour un résultat similaire¹⁷.

5.2. Les verres formés

Les verres ont été analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS¹⁸). Le spectromètre de masse utilisé est un Element XR de Thermo Fisher Scientific et le système d'ablation laser une microsonde laser de Resonetics (Laser ArF, 193 nm, Resolution M50E). Les

¹⁶ Sont considérés ici uniquement les oxydes formateurs et modificateurs des principaux types de verres incolores médiévaux européens à savoir : silice, alumine, soude, magnésie, potasse et chaux. Nous ne prenons pas en compte ici les oxydes métalliques présents dans les autres types de verres, tels que les verres au plomb ou les verres fortement colorés et/ou opacifiés.

¹⁷ Téreygeol F., Thomas N., « La coupellation des alliages cuivre - argent : Approches expérimentales de l'essai d'argent par voie sèche », *Revue d'Archéométrie*, 27, (2003), pp. 171-181.

¹⁸ Gratuze B. « Application de la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) à l'étude des recettes de fabrication et de la circulation des verres anciens, in Dillmann Ph. et Bellot-Gurlet L. (dir.), *Circulation des matériaux et des objets dans les sociétés anciennes*, Collection Sciences Archéologiques, Éditions Archives Contemporaines, Paris, (2014), pp. 259-291.

Gratuze B., Glass Characterization Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Methods, in: Dussubieux L., Golitko M., Gratuze B. (Eds.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer-Verlag, Ltd., Berlin/Heidelberg, (2016), pp. 179-196.

compositions des trois verres ont été déterminées avant de procéder aux essais (Tabs. 3, 4 et 5).

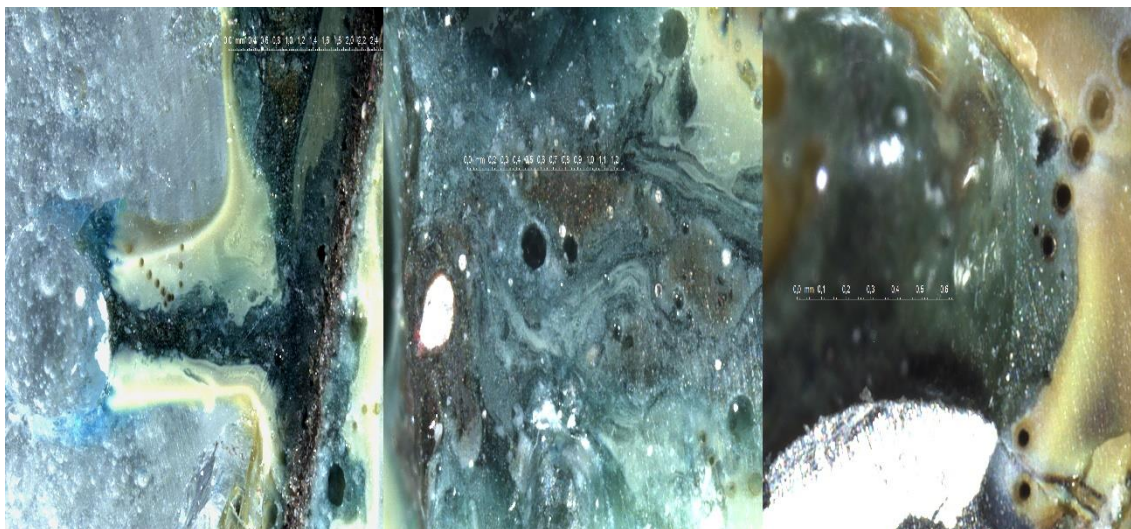


Fig. 3. Zones de réaction entre le verre et le métal (de gauche à droite, verre de Venise x2, verre de bouteille de bière x4, et verre Pyrex x8). À proximité du bouton d'argent, on observe une zone de convection hétérogène verte contenant du verre et des phases minérales avec de nombreuses billes métalliques. Autour de cette zone se développe une zone de diffusion caractérisée par une phase vitreuse plus homogène jaunâtre. Les analyses effectuées concernent principalement le verre incolore et la zone de diffusion jaunâtre. Les analyses par LA-ICP-MS ne permettent pas de caractériser correctement la zone de convection hétérogène verte.

Les échantillons de verre issus des expérimentations ont été observés à la loupe binoculaire afin d'identifier les zones les plus propices aux analyses. Ceux-ci ont ensuite été polis afin de pouvoir effectuer des profils de concentrations entre les zones du verre ayant gardé leur aspect initial (absence de coloration induite) et les zones du verre au contact du bouton d'argent (zones modifiées et fortement colorées en vert ou jaune). À proximité du métal, on observe la présence d'une zone de forte convection caractérisée par la présence de cheminées de teinte verte à marron noir contenant de petites billes d'argent (Fig. 3). La matière présente dans cette zone a un aspect hétérogène et la présence des billes de métal les rend impropres à une analyse représentative par ablation laser.

Les analyses réalisées à proximité ou à l'intérieur de cette zone (Tabs. 3, 4 et 5) mettent en évidence la présence de fortes concentrations d'étain et parfois de plomb, alors que l'étain est quasiment absent des autres parties analysées (Fig. 3 haut). Une contamination du verre par les cendres d'os du creuset est aussi observée dans cette zone (Tabs. 3, 4 et 5 et fig. 3 bas). Entre cette zone de convection et le verre sain, on observe une zone moins perturbée de teinte jaune-orangé à l'intérieur de laquelle semble avoir eu lieu la diffusion d'un agent colorant jaune. Différents points d'analyse ont été réalisés dans un premier temps, afin d'identifier les zones de diffusion des différents constituants métalliques. Un profil plus complet a ensuite été réalisé sur chacun des verres (Fig. 5 et Tabs. 3 à 5)).

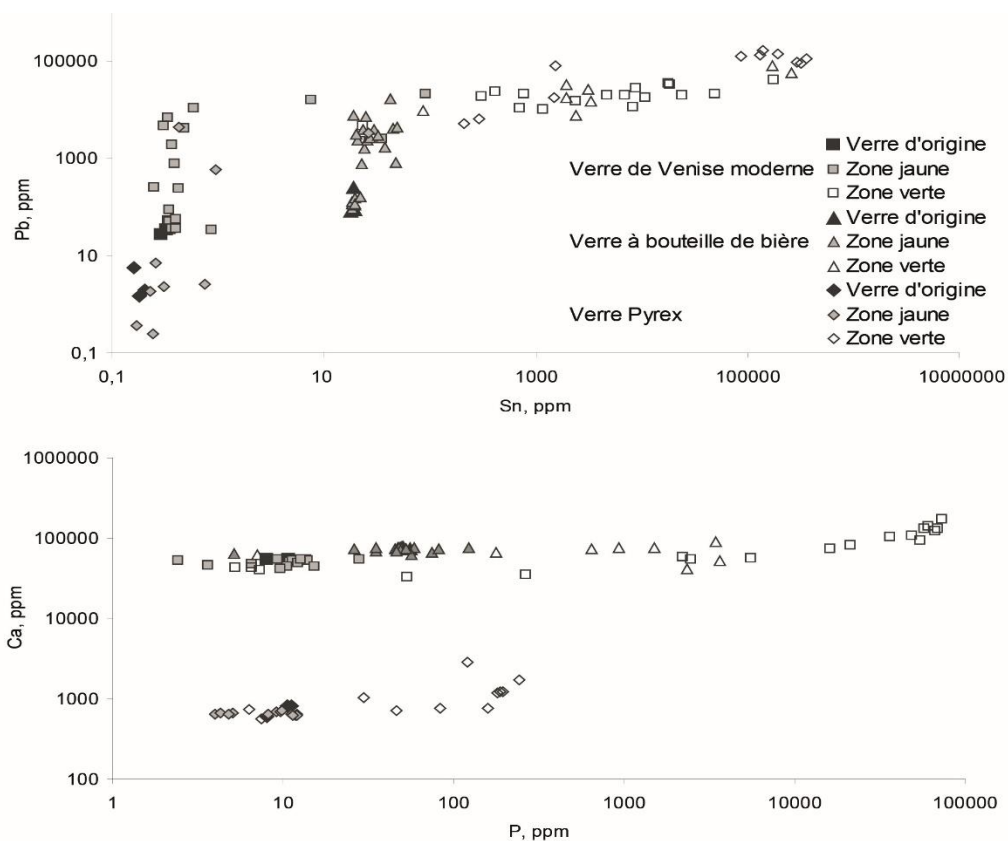


Fig. 4. En haut : Teneurs en étain et en plomb mesurées sur les différentes zones de verre. L'étain semble surtout concentré dans la zone de convection hétérogène vert sombre, tandis que les teneurs en plomb décroissent plus régulièrement de l'interface zone de convection verte / zone de diffusion jaune vers le verre incolore. À l'intérieur de la zone de convection verte, les teneurs de ces deux éléments peuvent atteindre 8 à 11 % pour le plomb et 36,5 % pour l'étain (billes de métal ?). En bas : teneurs en calcium et en phosphore mesurées sur les différentes zones de verre. Une contamination par ces deux éléments s'observe principalement dans la zone de convection vert sombre.

Les analyses effectuées sur les parties d'aspect homogène : zones de diffusion (verre jaune) et verre non modifié mettent principalement en évidence un enrichissement du verre en argent et en cuivre et dans une moindre mesure en zinc (surtout pour le verre de Venise), en plomb et en bismuth. Cette diffusion d'éléments métalliques est corrélée avec une perte de sodium (figs.5 & 6 haut) et une légère perte en calcium dans le verre jaune situé à proximité de la zone verte ($d < 200\mu\text{m}$). L'enrichissement en zinc observé dans le verre de Venise n'est pas confirmé par les analyses effectuées sur les autres verres (fig. 5 et 6 bas). Il n'est pas exclu que cet enrichissement soit artificiel et dû à une migration du zinc à l'intérieur du verre de Venise, qui contient à l'origine environ 1 % de zinc. Le plomb et le bismuth apparaissent, eux, principalement concentrés près de l'interface métal/verre et à l'intérieur de la zone hétérogène verte. À la différence de l'argent et du cuivre (fig. 7 haut), ces éléments ne semblent pas diffuser de façon importante à l'intérieur du verre (fig. 4 haut et 7 bas).

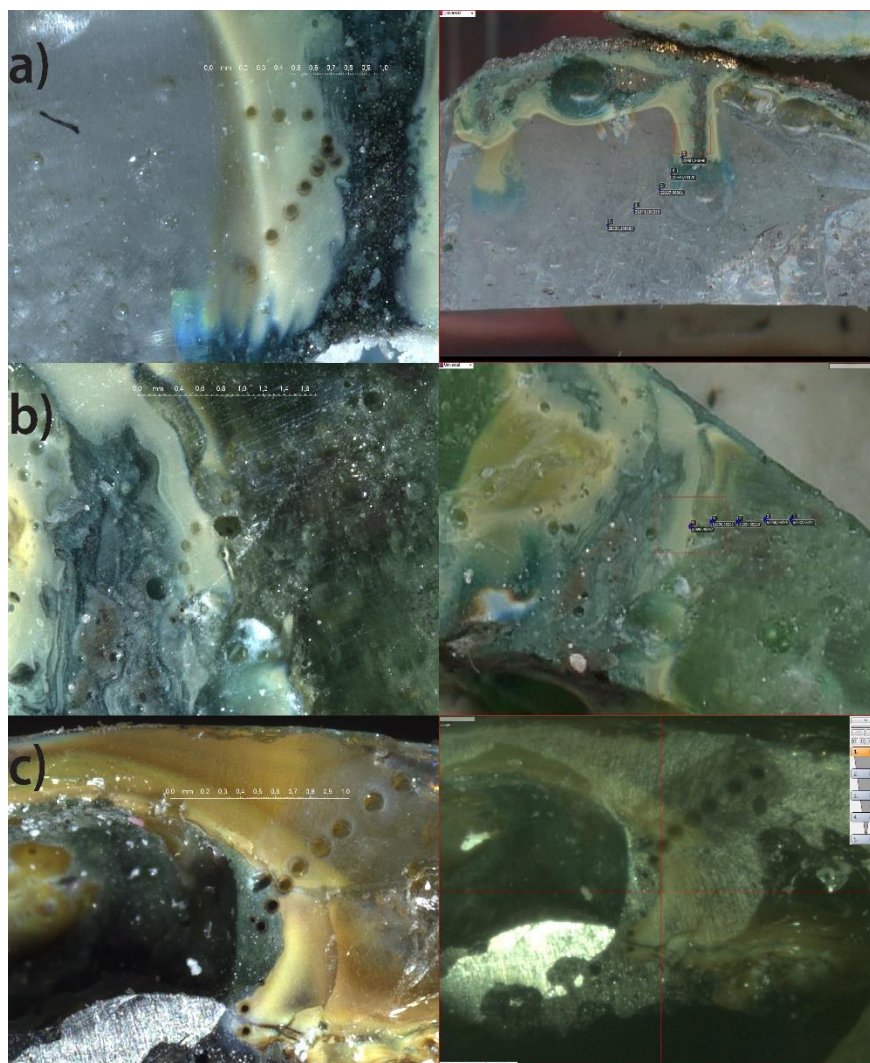


Fig. 5. Profils de concentration effectués sur les différents verres : a) Venise x5, b) bouteille de bière x3, c) Pyrex x5.

Pour le verre de Venise et le verre de bouteille moderne (tous deux sodiques), on observe une très nette corrélation entre la perte de sodium et l'incorporation de l'argent et du cuivre (fig. 6). La migration des ions sodium et leur remplacement par d'autres espèces ioniques sont des phénomènes bien connus dans les verres¹⁹. Les résultats obtenus sur ces trois verres confirment l'importance du sodium pour ce type de diffusion. Le verre pyrex, qui contient le moins de soude, s'avère le moins réactif. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de la mention « verre de Venise » dans le « *Probierebüchlein* ». En effet, au 16^e siècle en Europe, on produit trois types de verre principaux : les verres calco-sodiques fabriqués à partir de cendres de plantes littorales comme les salicornes ou les soudes, les verres calco-potassiques et les verres HLLA (« *high lime low alkali* ») fabriqués à partir de cendres de plantes forestières plus ou moins calciques²⁰. Ces trois principaux types de verres caractérisent respectivement les

¹⁹ Dubiel M, Haug J., Kruth H., Hofmeister H., Schicke K.-D., Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles, *Materials Science and Engineering B*, 149, (2008), pp.146–151. Chorfa A., Belkhir N., Belbali A., Rubio F., Rubio J., Coloration and structure behavior after silver and copper nanoparticles formation in soda lime glass, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, 48, (2017), pp. 1166–1172.

²⁰ On observe aussi à cette époque une production plus anecdotique de verre au plomb.

productions méditerranéennes dont Venise est l'un des pôles emblématiques et les productions de l'Europe continentale. Même si l'on observe, du fait de la migration des verriers italiens à partir du 15^e siècle, une large diffusion de la production des verres sodiques de l'Europe méditerranéenne vers l'Europe du nord-ouest, l'appellation « de Venise » reste attachée à cette recette verrière. On peut donc faire l'hypothèse que les métallurgistes de l'époque avaient probablement testé différents types de verres et qu'ils avaient observé que les verres sodiques « dits de Venise » permettaient d'obtenir une meilleure purification de l'argent. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser l'expérience avec des verres calco-potassiques et HLLA contenant peu ou pas de sodium.

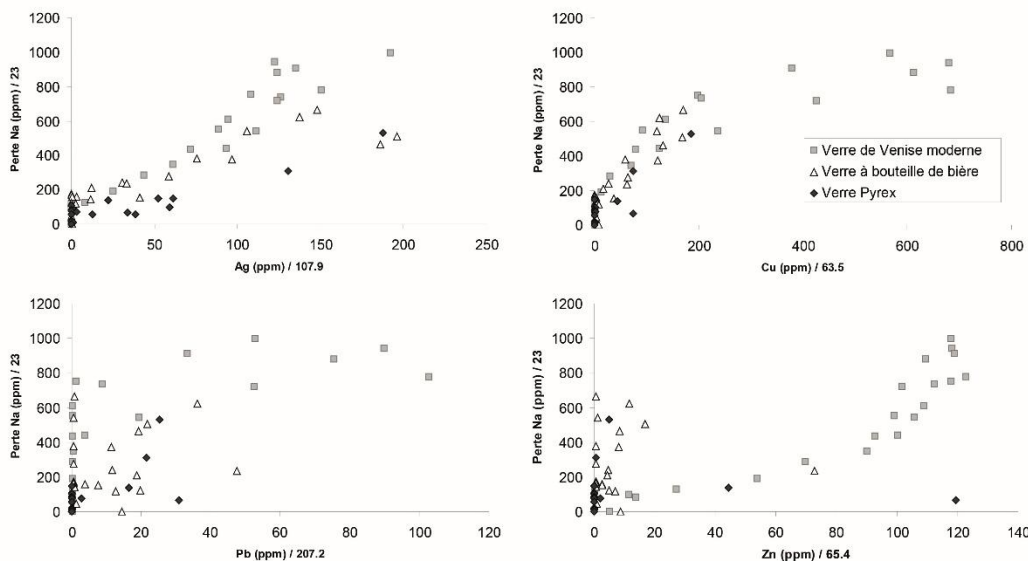


Fig. 6. Concentrations molaires en argent, cuivre, plomb et zinc (exprimées en ppm) en fonction de la perte en sodium du verre (concentration molaire en Na du verre de base – concentration molaire en Na de la zone analysée, exprimée aussi en ppm).

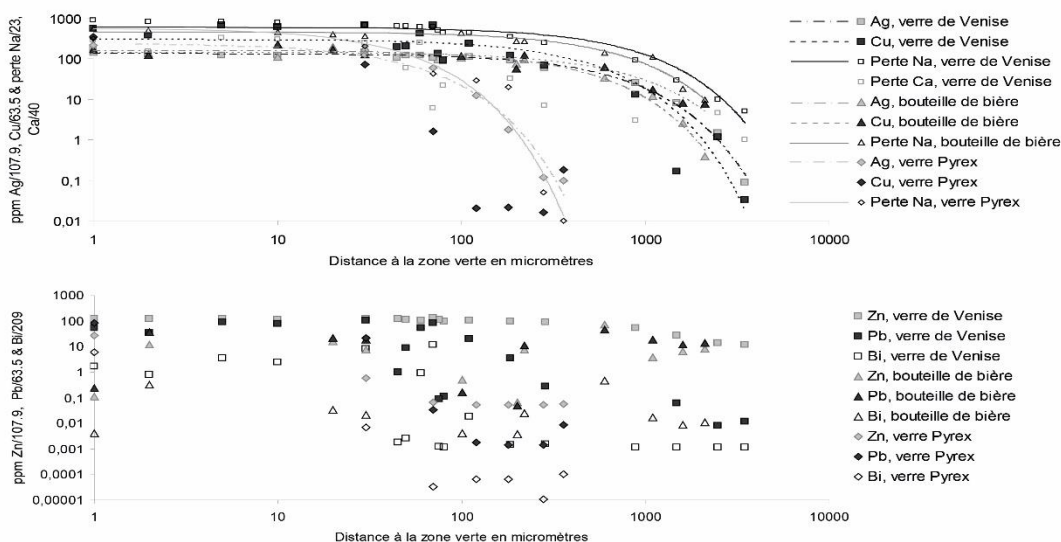


Fig. 7. Haut : concentrations molaires en Ag, Cu, et perte en Na et Ca, en fonction de la distance à la zone hétérogène verte pour les différents types de verre. **Bas :** concentrations molaires en Pb, Zn et Bi, en fonction de la distance à la zone hétérogène verte pour les différents types de verre.

Tableau 3. Composition mesurée pour les différentes zones analysées du verre de Venise, teneurs des principaux oxydes en % massique et teneurs des éléments mineurs et traces en parties par million (ppm).

Oxydes/ éléments	Verre de Venise, composition initiale	Teneurs minimales et maximales mesurées pour les zones jaune et incolore		Teneurs minimales et maximales mesurées pour la zone verte	
		B ₂ O ₃	3,40%	2,79%	3,27%
Na ₂ O	15,9%	13,4%	16,0%	13,2%	14,1%
MgO	1,69%	1,44%	1,66%	1,43%	1,55%
Al ₂ O ₃	3,91%	3,51%	3,92%	3,45%	3,65%
SiO ₂	65,7%	59,8%	66,1%	56,7%	61,6%
P ₂ O ₅	0,0023%	0,0015%	0,0064%	0,0015%	0,57%
Cl	0,054%	0,069%	0,10%	0,10%	0,11%
K ₂ O	0,023%	0,016%	0,057%	0,035%	0,067%
CaO	7,58%	5,82%	7,60%	5,63%	7,51%
TiO ₂	0,022%	0,018%	0,022%	0,018%	0,019%
Cr ₂ O ₃	0,0004%	0,0007%	0,0011%	0,0010%	0,0012%
MnO	0,0011%	0,0010%	0,0014%	0,0010%	0,0013%
Fe ₂ O ₃	0,020%	0,017%	0,024%	0,020%	0,027%
Cu	0,71	0,71	43482	36084	43218
Zn	9699	10284	18302	17986	18721
As	1,50	0,73	1,39	0,84	3,32
Ag	2,59	4,54	16266	11346	20739
Sn	0,32	0,34	92,3	308	10966
Sb	3824	3647	4602	4103	4497
Pb	32,1	33,7	21299	10962	18655
Bi	0,23	0,23	1763	361	2509

Tableau 4. Composition mesurée pour les différentes zones analysées du verre de bouteille, teneurs des principaux oxydes en % massique et teneurs des éléments mineurs et traces en parties par million (ppm).

Oxydes/ éléments	Bouteille de bière, composition initiale	Teneurs minimales et maximales mesurées pour les zones jaune et incolore		Teneurs minimales et maximales mesurées pour la zone verte	
		B ₂ O ₃	0,023%	0,0000%	0,19%
Na ₂ O	12,3%	10,7%	12,7%	10,6%	11,0%
MgO	1,09%	1,02%	1,09%	1,09%	1,17%
Al ₂ O ₃	1,25%	1,11%	1,26%	1,25%	1,29%
SiO ₂	73,4%	70,2%	73,3%	66,4%	68,1%
P ₂ O ₅	0,012%	0,010%	0,15%	0,34%	0,78%
Cl	0,061%	0,065%	0,11%	0,096%	0,11%
K ₂ O	0,44%	0,40%	0,47%	0,36%	0,39%
CaO	10,6%	9,78%	10,8%	10,8%	12,5%
TiO ₂	0,041%	0,039%	0,049%	0,038%	0,039%
Cr ₂ O ₃	0,19%	0,18%	0,19%	0,15%	0,16%
MnO	0,020%	0,019%	0,020%	0,020%	0,020%
Fe ₂ O ₃	0,45%	0,39%	0,50%	0,49%	0,51%
Cu	15,6	15,4	10806	14423	17897
Zn	46,2	41,9	4753	2254	2985

As	6,74	6,77	19,9	7,26	8,10
Ag	0,29	0,91	21175	11839	15547
Sn	18,9	18,5	87,0	1937	3360
Sb	9,05	9,26	58,3	31,7	38,7
Pb	84,3	94,12	9821	14937	18182
Bi	0,77	0,79	99,8	1421	1462

Tableau 5. Composition mesurée pour les différentes zones analysées du verre Pyrex, teneurs des principaux oxydes en % massique et teneurs des éléments mineurs et traces en parties par million (ppm).

Oxydes/ éléments	Verre Pyrex, composition initiale	Teneurs minimales et maximales mesurées pour les zones jaune et incolore		Teneurs minimales et maximales mesurées pour la zone verte	
B ₂ O ₃	13,2%	13,1%	14,2%	4,45%	13,4%
Na ₂ O	3,29%	2,44%	3,41%	1,62%	3,20%
MgO	0,0082%	0,0073%	0,010%	0,0077%	0,033%
Al ₂ O ₃	1,94%	1,81%	2,13%	1,92%	2,17%
SiO ₂	80,2%	78,0%	80,4%	22,09%	77,4%
P ₂ O ₅	0,0023%	0,0009%	0,0028%	0,0014%	0,037%
Cl	0,11%	0,098%	0,13%	0,059%	0,14%
K ₂ O	1,08%	0,96%	1,18%	0,26%	1,08%
CaO	0,10%	0,086%	0,10%	0,079%	0,15%
TiO ₂	0,022%	0,021%	0,051%	0,0000%	0,024%
Cr ₂ O ₃	0,0010%	0,0011%	0,0021%	0,0017%	0,0056%
MnO	0,0004%	0,0003%	0,0011%	0,0005%	0,0021%
Fe ₂ O ₃	0,023%	0,021%	0,039%	0,030%	0,084%
Cu	2,32	0,88	4673	4684	55862
Zn	3,55	3,33	2897	321	7803
As	4,32	1,85	4,80	0,72	3,70
Ag	1,30	0,54	14077	3630	30716
Sn	0,18	0,17	26,3	212	365919
Sb	2,77	1,26	21,8	0,51	259
Pb	1,69	0,24	4471	5259	112679
Bi	0,00	0,00	4,30	11,3	3474

6. DISCUSSION

Cette série expérimentale donne à voir un procédé permettant d'obtenir dans un temps court un argent affiné. Travaillant pour la première fois sur cette recette, nous n'avions aucun repère sur la durée. Les 20 minutes choisies ici sont insuffisantes puisqu'il reste encore un peu plus de 1% de cuivre dans l'argent à l'issue de l'opération, mais l'efficacité du protocole a bien été démontrée. Le choix d'un verre sodique, qu'il soit de Venise ou non, est pertinent. Cependant des essais à l'aide de verres calco-potassiques et de verres HLLA devront être conduits pour qualifier l'importance de la mention d'origine du verre.

Cette recette a le grand avantage de ne pas nécessiter de surveillance et d'être facilement mise en œuvre. Elle semble également permettre le départ du cuivre de l'argent plus facilement qu'à l'aide du procédé par coupellation. A l'inverse, à l'exception de la zone de convection, le plomb (mais aussi le bismuth) ne diffuse pas

dans le verre de façon importante. Ainsi ce procédé serait particulièrement adapté pour traiter non pas les argents issus des mines souvent associés au plomb, mais ceux provenant d'un recyclage d'objets finis (bijoux, vaisselles) et contenant d'abord du cuivre comme composé secondaire. En effet, l'argent seul, trop mou, est communément allié au cuivre pour le durcir et autoriser les réalisations en orfèvrerie et argenterie²¹.

Ces essais sont également l'occasion d'inscrire cette recette dans une filiation technique. Les plus anciennes mentions que nous ayons trouvées proviennent du recueil du « *corpus chemicum* ». Ce mode d'affinage est mentionné à plusieurs reprises : dans « *Marcianus Graecus 299* » (fin X^e siècle, début XI^e siècle), puis dans « *Parisinus Graecus 2325* » (XIII^e siècle) et 2327 (datant de 1478). Ces textes ont été récemment édités aux Belles Lettres par Robert Halleux²², et postérieurement à la réalisation de nos expérimentations. L'affinage au verre apparaît ainsi : « Quand il a expulsé l'argent si vous le voulez purifier jetez dans le creuset du verre de Cléopâtre et vous aurez de l'argent pur »²³. Cette recette mentionne d'abord un travail par coupellation, comme le propose Robert Halleux (« quand il a expulsé l'argent »), puis, pour aboutir à de l'argent pur, un affinage au verre. Dans cette première série, il n'est pas question de savon, et le verre de Cléopâtre n'est pas identifié bien qu'on puisse légitimement penser à un verre sodique puisque l'histoire du verre donne l'Égypte comme une des principales sources de natron²⁴.

Ce texte remontant aux X^e-XI^e siècles est suivi par celui du moine Théophile au XII^e siècle. Encore après avoir décrit une coupellation, le moine Théophile ajoute que si l'argent n'est pas pur alors il faut le mélanger avec du verre finement broyé²⁵. Il propose également d'ajouter du plomb qui aura alors le rôle de fondant sur le verre à l'instar du savon. L'auteur a bien perçu que l'ajout de verre permet le départ de métaux oxydables comme l'étain, le zinc et le cuivre (les deux derniers étant mentionnés sous le nom de leur alliage : le laiton).

Au début du XIV^e s., une recette de l'anonyme de Zuretti se rapproche du procédé, mais elle a une connotation alchimique plus prononcée en dissociant les éléments chimiques nécessaires : « la poudre suivante réalisera cette transformation [l'obtention d'un métal pur], donnant malléabilité et douceur à l'or ainsi qu'à l'argent [...] prenez sel ammoniac, sel de nitre, borax en quantités égales ; écrasez bien et mélangez. Mélangez dans un peu d'eau, mélangez dans un peu de vin et laissez sécher »²⁶. Nous retrouvons ici une approche similaire. Il s'agit bien de rendre doux un métal précieux. Le sodium a été remplacé par le potassium du sel de nitre (salpêtre), le borax est un fondant permettant d'obtenir facilement un bain vitreux. En revanche, le texte ne précise pas comment mettre en œuvre cette poudre avec le métal.

Sans surprise et dans la droite filiation du « *probierbüchlein* », c'est avec les traités métallurgiques du XVI^e siècle que nous retrouvons la recette de 1524. Vannoccio

²¹ Par exemple, mais cela varie selon les lieux et périodes, un ajout de cuivre de 5% pour la vaisselle, 20% pour les bijoux, 12 à 33% pour la soudure. Voir Berthier P., *Traité des essais par la voie sèche ou des propriétés, de la composition et de l'essai des substances métalliques et des combustibles*, Tome second, Paris, Thomine libraire, 1834, p. 796.

²² Halleux R., *Traité des arts et métiers, coll. Les Alchimistes grecs*, tome IX, 1^{er} partie, Paris, Les Belles-Lettres, 2021, p. 205.

²³ *Idem*, p. 114.

²⁴ Schibille N., *Islamic glass in the making, chronological and geographical dimensions*, coll. Studies in Archaeological Sciences, 7, Leuven University Press, 2022, p. 263.

²⁵ Hawthorne J. G., Smith C. S., *Theophilus, On Divers Arts, the foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*, Dover publication, 1979, p. 97.

²⁶ Colinet A., *L'anonyme de Zuretti ou l'art sacré et divin de la Chrysopée par un anonyme*, coll. Les Alchimistes grecs, tome X, Paris, Les Belles-Lettres, 2002, p. 27, §11.2.

Biringuccio explique clairement dans sa *pirotechnia* de 1540 comment rendre « doux » un argent: « [...] *when silver is raw and harsh, it is softened by putting it in cupelling hearth, or by melting it with salpeter, tartar, crushed glass, or sal alkali, and many other things composed and discovered by the alchemists* »²⁷. C'est également le premier qui oppose clairement ce procédé d'affinage avec la coupellation. Ici encore, le savon n'est pas mentionné, mais les « *many other things composed and discovered by the alchemists* » font écho à l'anonyme de Zuretti.

Avec Lazarus Ercker, nous franchissons encore une étape dans le détail de l'opération. Dans son traité des essais de 1574, sans reprendre expressément le procédé du « *probierbüchlein* », il précise comment préparer le plat et la cendre devant recevoir l'argent. Il insiste sur la finition de la dépression dans la cendre qu'il faut modeler en y roulant une bille de bois (ce que nous avons fait également, mais en utilisant une bille en agate). Il insiste également sur la notion de qualité d'argent qui s'entend dans un registre marchand alors même que l'essayeur sait que son métal n'est pas pur au sens chimique²⁸.

En se reprochant encore de nous, les exemples se multiplient. Le procédé se retrouve dans les traités monétaires comme celui de Boizard en 1692²⁹. Il trouve également sa place dans les dictionnaires de chimie comme celui de Macquer en 1766³⁰. Ce dernier engage un long développement sur cette méthode à l'article « purification de l'argent par le nitre ». Surtout, il fournit les proportions pour cette recette : pour 1 en masse d'argent, il préconise « ¼ de nitre, 1/8 de potasse ou de quelques autres alkalis et un peu de verre ordinaire » (p. 330). Les ingrédients identifiés dans le « *probierbüchlein* » se retrouvent bien, y compris cette fois les composés du savon (sodium et potassium).

Enfin il nous a été donné de travailler avec un essayeur encore en activité dans une entreprise familiale fondée vers 1870 aux dires de l'actuel propriétaire. Il nous a permis de copier son cahier d'atelier qui répertorie les techniques utilisées et qui a été tenu jusque dans les années 1950³¹. Par deux fois (page 117 annotée en 1941 et page 120 annotée en 1942), l'essayeur note une recette d'affinage de l'argent nécessitant dans le premier cas du sel Solvay (carbonate de Sodium de synthèse), du salpêtre et du borax, et dans le second cas du sel Solvay, du borax et du verre.

Ainsi il est clair que les 4 lignes rédigées dans le « *probierbüchlein* » de 1524, s'inscrivent bien dans une filiation remontant au moins au X^e siècle et perdurant jusqu'au XX^e siècle. L'efficacité de la recette a pu être éprouvée expérimentalement et la seule limite que nous identifions repose sur l'adhérence du verre sur le métal au terme de l'opération.

7. CONCLUSION

Ces essais forment une première approche de l'affinage l'argent au verre et au savon. Nous avons pu tester son efficacité qui tranche avec le laconisme de la recette tenant en quelques lignes. Il faut bien reconnaître que l'auteur du « *probierbüchlein* » ne semble pas accorder plus d'attention à ce procédé. La recette arrive à la fin du feuillet

²⁷ Smith C.S., Gnudi M.T., *The pirotechnia of Vannoccio Biringuccio*..., p. 365.

²⁸ Sisco A.G., Smith C.S., (dir.), *Lazarus Ercker's treatise on ores and assaying...*, pp. 71-73.

²⁹ Clairand A., Kind J.-Y., (dir.), *Le traité des monnaies de Jean Boizard*..., p. 94.

³⁰ Macquer P.-J., *Dictionnaire de chimie*, tome 2, Paris, 1766, pp. 330-332.

³¹ Document inédit. Cahier de 200 pages numéroté, manuscrit de plusieurs mains. La mention datée la plus ancienne est de 1882. L'actuel propriétaire a posé comme seule condition à l'usage de son cahier que son anonymat soit préservé.

36 recto, après une série de 3 recettes de poudre à base d'antimoine pour affiner l'argent. *A contrario* la perduration de ce procédé et son évolution sur une dizaine de siècles attestent bien de son intérêt au sein des ateliers métallurgiques.

Techniquement, une inconnue majeure demeure : la durée de l'opération influe-t-elle sur la qualité de l'affinage. Il semble assez évident que plus la fusion se prolonge, plus les métaux oxydables se mélangeront au verre, mais ce rapport n'est pas forcément linéaire. De nouveaux essais doivent être conduits faisant entrer en ligne de compte ce paramètre. Il nous importe également de mieux maîtriser cette opération dans toutes ces variations, à la fois en modifiant les types de verre utilisés et en utilisant les matériaux venant se substituer au savon (salpêtre, borax, etc.). C'est à ce prix que nous serons en mesure de produire des argents expérimentaux de référence permettant, comme dans le cas des pièces d'orfèvrerie de Van Vianem de réfléchir à la mise en œuvre des métaux dans ces ateliers.

Au final, ce procédé apparaît dédié à la purification poussée de l'argent. Il ne s'oppose pas au procédé par coupellation, mais vient en complément de celui-ci puisqu'il permet de franchir aisément un seuil difficilement atteignable par le seul affinage à la cendre. Cette pureté poussée de l'argent peut être atteinte par coupellation en acceptant une dépense en combustible très importante, ce qui n'est pas le cas avec l'affinage au verre et au savon. Il est dès lors logique de voir cette opération rejoindre un réceptaire dédié à l'essai des minerais, moment pour lequel la connaissance la plus fidèle de la teneur en métal précieux est économiquement fondamentale. Bien que la place de la recette dans le « *probierbüchlein* » reste atypique, elle ne l'est pas au vu de la gamme des savoir-faire en orfèvrerie. Elle traduit la porosité entre ces deux mondes opérant l'un comme l'autre sur le métal blanc et dont les acteurs sont également mobiles comme dans le cas de Biringuccio ou de Lazarus Ercker, tour à tour essayeurs de minerai, monnayeurs, fondeurs.

Recette simple, disposant d'une filiation identifiée dès le haut Moyen-Âge, cette technique évolue au XVI^e siècle vers l'usage du borax et de différents sels. Et nous voyons encore son utilisation au XX^e siècle y compris avec du verre.

BIBLIOGRAPHIE

- CHORFA A.; BELKHIR N.; BELBALI A.; RUBIO F.; RUBIO J., (2017), «Coloration and structure behavior after silver and copper nanoparticles formation in soda lime glass», *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 48, p. 1166–1172. <https://doi.org/10.1002/mawe.201600754>.
- BERTHIER, P. ; *Traité des essais par la voie sèche ou des propriétés, de la composition et de l'essai des substances métalliques et des combustibles*, Tome second, Paris, Thomine libraire, 1834.
- CLAIRAND, A. ; KIND, J.-Y., (dir.), (2000), « Le traité des monnaies de Jean Boizard d'après l'édition de 1692 », *Documents d'Histoire Monétaire*, 1, C&K éd., Paris.
- COLINET, A., (dir.), (2002), *L'anonyme de Zuretti ou l'art sacré et divin de la Chrysopée par un anonyme*, coll. Les Alchimistes grecs, tome X, Les Belles-Lettres, Paris.
- DUBIEL, M.; HAUG, J.; KRUTH, H.; HOFMEISTER, H.; SCHICKE, K.-D., (2008), «Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles», *Materials Science and Engineering B*, 149, p. 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.035>

- GAUTHIER, J., (2012), *Les techniques d'essai des minerais, histoire et archéologie (X^e-XVI^e siècles)*, Université de Haute-Alsace, thèse de doctorat sous la direction de P. FLUCK et F. TEREYGEOL, 2 vol., Mulhouse.
- GRATUZE, B., (2016), « Glass Characterization Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Methods », DUSSUBIEUX L., GOLITKO M., GRATUZE B. (Eds.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*, Springer-Verlag, Ltd., Berlin/Heidelberg, p. 179-196.
- GRATUZE, B. (2014), « Application de la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) à l'étude des recettes de fabrication et de la circulation des verres anciens », DILLMANN PH. et BELLOT-GURLET, L. (Eds.), *Circulation des matériaux et des objets dans les sociétés anciennes*, Collection Sciences Archéologiques, Éditions Archives Contemporaines, Paris, p. 259-291.
- HALLEUX, R., (dir.), (2021), *Traité des arts et métiers*, coll. Les Alchimistes grecs, tome IX, 1^{er} partie, Les Belles-Lettres, Paris
- HAWTHORNE, J. G.; SMITH, C. ST., (dir.), (1979), *Theophilus, On Divers Arts, the foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*, Dover publications, New York.
- MACQUER, P.-J., (1766), *Dictionnaire de chimie*, tome 2, Chez Lacombe Libraire, Paris.
- SCHIBILLE, N., (2022), *Islamic glass in the making, chronological and geographical dimensions*, coll. Studies in Archaeological Sciences, 7, Leuven University Press, Louvain.
- SISCO, A. GR.; SMITH, C. ST., (dir.), (1949), *Bergwerk und Probierebuchlein*, The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York.
- SISCO, A. GR.; SMITH C. ST., (dir.), (1951), *Lazarus Ercker's treatise on ores and assaying translated from the german edition of 1580* [1^{er} ed. 1574], The University of Chicago Press, Chicago.
- SMITH, C. ST.; GNUDI, M. TEACH, (dir.), (1990), *The pirotechnia of Vannoccio Biringuccio, the classic sixteenth-century treatise on metals and metallurgy*, Dover publications, New York.
- TEREYGEOL FL. ; THOMAS, N., (2003), « La coupellation des alliages cuivre - argent : Approches expérimentales de l'essai d'argent par voie sèche », *Revue Archéométrie*, 27, p. 171-181.
- VAN BENNEKOM, J.; VAN BORK, E.; TEREYGEOL, FL., (2021), «Explorative Studies in 16th Century Silver Refining Recipes», Special section on «Contributions of Experimental Archaeology to Excavation and Material Studies»; Guest Edited by FR. W RADEMAKERS, G. VERLY, FL. TEREYGEOL, J.S AUENMÜLLER, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 36, non paginé, <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102775>
- VERITÀ, M., (2011), «Venetian innovations in glassmaking and their influence on the European glass history». In : CARRE A.L., LAGABRIELLE S., MAITTE C. ET PHILIPPE M. (dir.), *Les Innovations verrières et leur devenir*, Actes du deuxième colloque international de l'association Verre & Histoire, Paris, Association Verre & Histoire, sur <http://www.verre-histoire.org/colloques/innovations>.
- VERITÀ, M.; ZECCHIN, S., (2009), «Thousand Years of Venetian Glass: The Evolution of Chemical Composition from the Origins to the 18th Century», *Annales du 17e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Antwerp, Belgium: AIHV, pp. 602-613.