

# DE LA FABRICATION ET DE L'UTILISATION DU SAFRE OU ZAFFERA (COBALT) ET DU SMALTE, PAR LES VERRIERS DURANT LES XVI ÈME, XVII ÈME ET XVIII ÈME SIÈCLES

©

Jean Hartwig.

Maître Artisan. Meilleur Ouvrier de France.

---

Le cobalt : son extraction et sa préparation en vue de son utilisation comme colorant en verrerie d'art.

Nous étudierons également des compositions de verres provenant de Bohême, de Venise qui nous sont parvenues grâce à des carnets et notices de Maîtres de verreries de l'époque. Certaines de ces compositions seront « reconstituées » avec des produits utilisés à l'origine dont on connaît la composition d'après des analyses récentes, d'autres le seront avec des produits actuels et finalement comparées entre elles afin de déceler s'il y a lieu, des points de convergence dans l'élaboration de ces compositions.

---

Avant toutes choses, il faut parler de ce colorant incontournable en verrerie d'art : le cobalt. Connue dès l'antiquité cet élément est assez rare en occident, et les gisements ne sont pas légion, loin s'en faut. Les seuls gisements de notre vieux continent ont été ceux des Monts métallifères (Erzgebirge). Frontière naturelle il y a peu de temps encore, entre l'ex République Démocratique Allemande et la Tchécoslovaquie. Les sites de Schneeberg, Freiberg et Marienberg étaient ceux d'où on tirait la Cobaltite. Sur les places de Siegen, Littfeld, Eisenfeld et Grünau étaient extraits de la Siegenite, un autre minerai contenant du cobalt mais en moindres proportions. La richesse de cette région montagneuse en minerais divers et rares nous éclaire sur l'explosion des verres colorés issus de ce creuset naturel. Autrefois et aujourd'hui encore, siège de nombreuses verreries qui ont contribué durant des siècles à la renommée des verres colorés de Bohême, dont Friedrich Egermann et sa verrerie de Haida (Novy-Bor) en fut un des principaux acteurs. Ce minerai appelé « cobalt, kobold » par les mineurs locaux, était d'un rendement assez faible : une demi-once, soit une quinzaine de grammes pour cent kilogrammes de minerai, et cela dans le meilleur des cas. Les verriers connaissaient le cobalt sous différents noms : zaffera, safre, smalte, smolte, smalta, zaffer, safflor, zofloer, saffleur, sinolte .... Ces dénominations étaient liées à des régions verrières de l'occident. C'étaient surtout des produits bien spécifiques et différents dans leur composition. Très vite les propriétaires des lieux se sont aperçus qu'il était bien plus rentable de fabriquer des sous-produits du cobalt sur place, plutôt que de livrer le minerai brut. Un marché florissant et pratiquement un monopole pour cette région en fut la conséquence. La cobaltite dont la composition chimique donnait en moyenne 35,41 % de Cobalt, 45,27 % d'arsenic et 19,33 % de soufre était épurée par calcination dans un four adapté mais non sans risques pour les personnels. Un tel four est reproduit ci-dessous d'après une estampe de l'époque. La particularité de ce four tient dans la position horizontale de sa cheminée. Celle-ci servait à récupérer l'arsenic dont étaient chargées les fumées blanches. Le procédé d'épuration de la cobaltite, calcination + pochage était répété plusieurs fois. Ensuite on lavait, séchait et pulvérisait le cobalt résiduel.

## La zaffera des vénitiens, ou safre des français

C'est par comparaison au saphiero (saphir naturel) que les Vénitiens baptiseront cette matière bleue « zaffera, Zaffra, Zafro, zaffaro, Chafarone, Cafarone, Gafaro, Azura, Saferina, Saffra ».

Sous ce nom est désigné un mélange de cobalt et de quartz en poudre. Le cobalt calciné, poché, séché et tamisé, était mélangé à du quartz en poudre dans des proportions allant de 1/1 jusqu'à 1/4. On obtenait ainsi des produits de concentration en cobalt différents. La zaffera ordinaire, la moyenne, la fine et l'extra fine, ou cobaltite épurée.

Ces mélanges étaient humidifiés et battus en pains, qui une fois séchés devenaient très durs. C'est ainsi que la zaffera ou safre, étaient livrés et exportés. Cette technique est reprise de nos jours par la vente des pellets<sup>01</sup>.

Bien entendu, pour le quartz ou sable, on n'utilisait que du sable local : celui de la région de Meissen où est née la porcelaine européenne. Monopole oblige.

L'utilisation de la zaffera en provenance des mines de Schneeberg amènera des traces de Fe, Ni, et Sb dans les analyses. Si c'est la Siegenite qui est utilisée pour la zaffera, on aura dans les traces une prédominance de Sélénium, de cuivre et de fer. Il n'est pas exclu que l'on a utilisé à un moment donné, un mélange de ces deux minerais pour l'élaboration de cette zaffera.

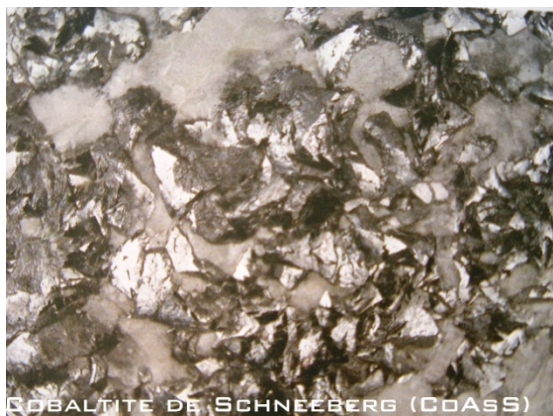
---

<sup>01</sup> pellets. Anglais : billes. Mélange vitrifiable (composition) humidifié donnant des billes par rotation sur un plateau oblique. Facilement transportables et évitant les poussières une fois durcies.

## Minéraux contenant du cobalt issus des Monts Métallifères . Sites de Schneeberg, Siegen et Annaberg .

Nom du minéral	Composition chimique	% CoO. + Traces (autres	Site d'extraction
Siegénite	Sulfures ( Co,Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	29,02% Co.+Se, Cu, Fe	Siegen
Biebérite	CoO So <sub>4</sub> – 7 H <sub>2</sub> O	26,66 % de CoO	Siegen. Bieber
Erythrite	Co <sub>3</sub> [AsO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> – 8H <sub>2</sub> O	37,54 % de CoO	Schneeberg. Saalfeld.
Safflorite	CoAs <sub>2</sub>	28,23% CoO. + Fe,Ni.S	Schneeberg
Linnéite	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	57,96 % CoO Mi.Cu.Se	Siegen
Chloanthite	Sulfures (Ni,Co)As <sub>3</sub>	Nickel > au cobalt	Schneeberg. Annaberg
Skuttérodite	Sulfures (Co,Ni)As <sub>3</sub>	Cobalt > au nickel	Schneeberg. Annaberg
Cobaltite	CoAsS	35,41% CoO+ Fe,Ni, Sb	Schneeberg. Annaberg

Bien avant l'isolement du cobalt en tant qu'élément chimique par Brandt en 1735, les mineurs de cette région de Bohême utilisaient les minéraux divers des Monts Métallifères (Erzgebirge) pour produire du safre ou de la zaffera. On peut constater la diversité des minéraux ayant servi à obtenir du cobalt plus ou moins affiné, pour l'utilisation en céramique et verrerie. La teneur en cobalt des produits n'était pas une donnée fixe et garantie.



Cobaltite ( Co As S )



Safflorite ( Co As 2 )

La zaffera ou safre de Schneeberg, a été utilisée par les verriers occidentaux jusqu'aux années 1920 / 1930 environ. Après quoi, elle fut supplantée par des produits plus purs et moins coûteux, élaborés avec des minerais provenant d'outre- mers ( Afrique, Amériques....).

On peu citer pour exemple, les verreries Schneider d'Épinay sur Seine<sup>Biblio.</sup>, la plus importante des verreries d'art de France de l'époque arts –décos (1918 à 1932). Cette verrerie d'art, avec plus de cinq cent employés, était l'établissement qui fabriquait et utilisait le plus de verres de couleurs, avec une production mensuelle moyenne et un roulement de stock de 2 à 3 tonnes de verres colorés, réservés en grande partie pour son usage personnel ( ballottes, poudre et granulés confondus ).Le stock permanent oscillait en moyenne aux alentours de 15 tonnes. La palette se composait d'une trentaine de teintes qui devaient s'accorder entre-elles, du point de vue de la dilatation. Ce fut l'unique établissement verrier français capable de rivaliser avec les verriers de Bohême sur le plan des couleurs fabriquées. Certains verres bleus étaient obtenus par le safre. Une partie de la production de verre clair était décolorée à l'aide du safre. En effet, le cobalt employé à très faible dose permet de décolorer physiquement le verre. La teinte bleutée engendrée par cet oxyde puissant se superpose à la couleur verdâtre due aux traces d'oxyde de fer contenues dans les divers composants, rendant ainsi l'aspect du verre plus agréable à la vision humaine. Enfin, la verrerie Schneider fournissait des émaux et baguettes bleus au safre, à bon nombre de souffleurs et fileurs de verre , ainsi que des pièces teintées et préformées à des artistes de renom de l'époque.

<sup>Biblio.</sup> Schneider.Maître verrier. De G. Bertrand - Editions Faton



Four à cobalt. SCHNEEBERG. Monts Métallifères. Bohême. XV<sup>e</sup> - XVI<sup>e</sup> siècles

## Le Smalte

Le smalte, ( smalta, smolte, schmolte, sinolte...) la racine ou l'origine de ce mot provient certainement de la « smaltine » qui est un arséniure naturel de cobalt :  $\text{CoAs}_2$ . Le mot allemand « schmelze » signifiant fusion, bain de verre, mais qui désigne également l'émail pourrait aussi avoir une part composante de ce terme. Le smalte était avant tout utilisé pour la décoration des porcelaines et faïences. Il existe du smalte de différentes couleurs. Des recettes de smaltes sont données dans « l'Ars Vitaria » de P. Anthonii Neri revu et corrigé par J. KUNCKEL (XVII<sup>e</sup> siècle) et confirment les variétés de couleurs.

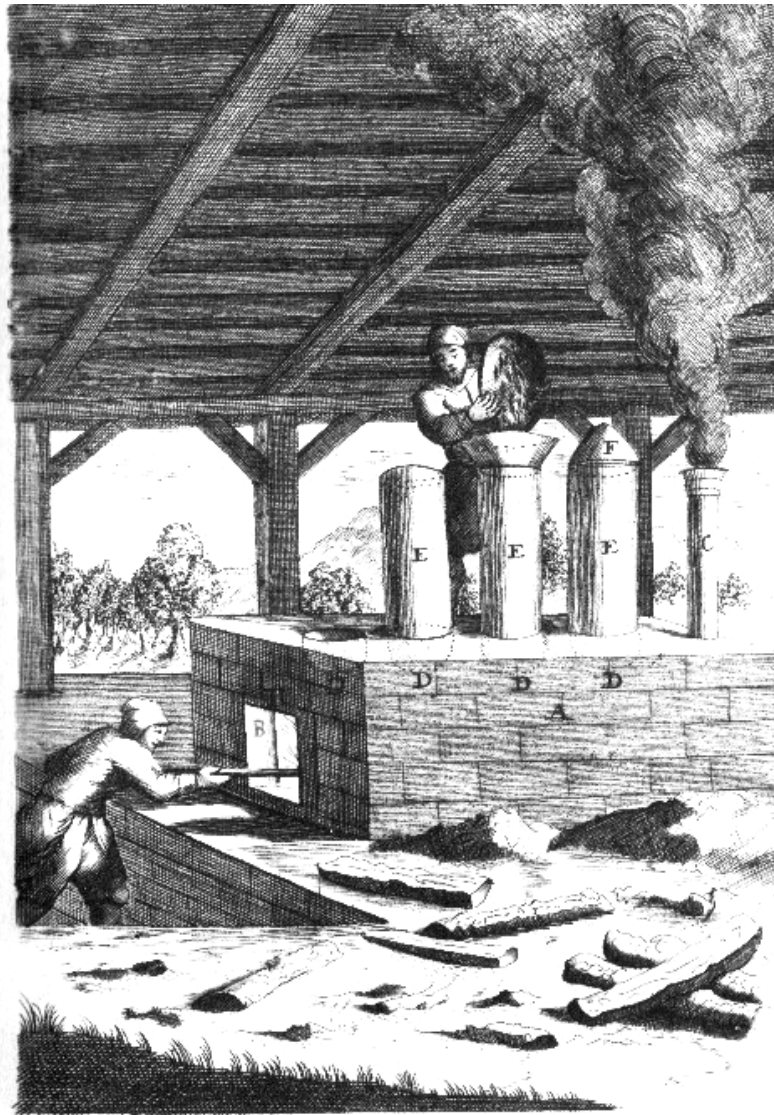
Le smalte bleu est un autre produit dérivé du cobalt de Schneeberg. Très utilisé par les céramistes les potiers, les peintres, et même les teinturiers, le smalte est en fait un verre bleu porphyrisé très fin. Un mélange subtil de cobalt, de quartz, et de potasse. Le tout finement broyé, était fondu, poché (tiré à l'eau)<sup>I</sup> et également réduit en poudre. La nuance est infinie, allant du bleu très clair au bleu noir profond entièrement opaque. Exporté en morceaux ou en poudre dans l'Europe entière. Le smalte bleu est la base des merveilleux bleus « au four » des céramistes. On peut donc considérer le smalte comme un émail en poudre. Le pouvoir colorant du cobalt étant si puissant, que les verriers ont employé le smalte bleu pour teinter leurs verres. Des recettes de verres colorés par le smalte sont évoquées par un manuel du Maître de verrerie J.B Eisner en Bohême.<sup>II</sup> La teneur en cobalt du smalte bleu était variable, la plage moyenne était comprise entre 2 et 8 %.

Dans les verres anciens, le cobalt donne dans les verres sodiques un bleu violacé. Les verres potassiques donnent un bleu franc et pur. D'autre part, il suffit de 150 grammes de  $\text{CoO}$  pour 100 kgs de sable d'un mélange vitrifiable pour obtenir un verre bleu déjà fortement prononcé, sombre.

<sup>I</sup>) Tiré à l'eau : verser, faire tomber le verre en fusion dans un bacquet d'eau froide

<sup>II</sup>) H. BROZKOVA. Le manuel de recettes de Jean - Baptiste Eisner (1797-1848)

## Traitement de l'arsenic récupéré dans le four à cobalt



FOUR À ARSENIC. SCHNEEBERG (BOHÈME)

Une fois la cobaltite calcinée dans le four approprié, on récupérait la poudre d'arsenic qui s'était déposée dans la cheminée. Cet arsenic poudreux non affiné était traité dans un four à sublimation. Ce four était équipé de cuves encastrées dans la structure du four (D) surmontées de tubulures démontables (E) pourvues de couvercles (F). Le tout était en métal. L'arsenic en poudre était déposé dans les cuves (D) et sous l'action de la chaleur, se sublimait et venait se déposer sur les parois des tubulures (E). Après refroidissement, les tubulures étaient démontées pour la récupérer. En tapant sur les tubulures refroidies, l'arsenic se détachait et était récupéré en blocs.

On obtenait ainsi de l'arsenic épuré, qui était vendu tel quel en vrac, ou concassé et tamisé. Il va sans dire que cette méthode de traitement était aussi risquée, sinon plus, que pour le traitement du cobalt. Pour les personnels travaillant à cette élaboration. Si des verriers ont apuré eux même l'arsenic, vu le danger auquel ils s'exposaient, bon nombre préféraient se l'approprier déjà concassé et tamisé. Dans un recueil vénitien du XVI<sup>ème</sup> siècle concernant une recette de cristallo devant contenir de l'arsenic on peut lire à ce sujet la mise en garde suivante : « qu'il faut bien se garder de la fumée dégagée car elle est empoisonnée, et que toute inhalation de celle ci vous entraînera en terre morte. Et que pour cette recette de cristallo fin, il est recommandé d'utiliser l'arsenic traité et tamisé (arsenico cristallino) qui se vend couramment, car celui ci est d'un emploi plus aisé et sans pour cela devoir risquer sa vie ».

Vu le traitement de l'arsenic dans les mines de Schneeberg, il est plus que probable que des verres clairs (tel le cristallo par exemple) affinés avec l'arsenic des Monts Métallifères montreront des traces de CoO à l'analyse. Ces

traces pourront être attribuées au sable et par conséquence, interprétées d'une manière erronée . Ceci n'étant pas une affirmation mais une hypothèse qu'on ne doit pas négliger.

### **Investigations et analyses.**

Si les investigations sur des échantillons et concernant les compositions chimiques des verres anciens à l'aide de moyens les plus perfectionnés actuellement, telle la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA ICP MS) permettent d'une part de déceler d'infimes (quelques ppm)<sup>III</sup> parties des éléments dont un verre est constitué, par contre d'une autre part, elles ne nous révèlent pas la manière d'introduction de ces éléments dans le mélange vitrifiable.

Si ces éléments « traces » sont considérés comme « parasites (pour certains d'entre-eux et en fonction du verre élaboré), ce sont cependant et pratiquement tous des éléments constitutifs ou colorants des verres. Ces traces décelées permettent, dans le cas où l'on connaîtrait exactement la composition brute du mélange vitrifiable, « la recette », de localiser la provenance du verre, voir l'origine de certains des éléments constitutifs, par recoupements d'analyses. Mais il faut prendre ces recoupements, avec des réserves, car tous les éléments « traces » d'un même constituant sont souvent amenés par des matières premières différentes et, de ce fait se superposent et s'ajoutent dans les résultats d'analyse d'un verre. Ceci est particulièrement vrai pour les analyses de verres anciens d'une même région ou d'un site prédéfini. Parfois et assez souvent même, on retrouve une différence de pourcentage très conséquente sur un ou plusieurs éléments : ceci ne veut pas dire pour autant, que la composition a été changée volontairement ou provenait d'un autre atelier, mais résulterait très certainement de l'emploi des matières premières dont l'origine et la pureté étaient parfois fort fluctuantes. Ceci n'est qu'un des multiples facteurs pour ces écarts d'analyse.

### **Reconstitutions de zaffera de Schneeberg**

La cobaltite brute tirée de la mine était calcinée, lavée , porphyrisée puis séchée.<sup>IV</sup> Mélangée ensuite avec du sable porphyrisé et humide, elle était battue en pains . Après dessiccation, ces pains avaient une dureté semblable aux cailloux.

En prenant comme base la cobaltite naturelle dont la composition chimique nous est donnée plus haut, et un sable courant analysé de type verrerie, on retrouve la constitution des quatre produits proposés aux verriers de l'époque.

Zaffera extra fine	Zaffera fine	Zaffera moyenne	Zaffera ordinaire
Minerai épuré	Minerai épuré 1	Minerai épuré 1	Minerai épuré 1
	Sable/quartz 1	Sable/quartz 2	Sable/quartz 3
90 % de cobalt	47,17 % de cobalt	30,86 % de cobalt	22,94 % de cobalt

Ce sont ces quatre produits dérivés de la cobaltite dont se servaient les verriers pour obtenir la grande variété de verres bleus. en se rappelant que :

20 grammes de CoO dans 100 kgs de Sable(SiO<sub>2</sub>) = verre bleu léger  
 200 grammes = bleu foncé moyen et 500 grammes donnent un verre bleu très foncé

### **LE SMALTE BLEU.**

Le smalte, dont la base était : une partie de quartz en poudre  
 : une partie de potasse raffinée  
 : du cobalt épuré finement tamisé

ce mélange était porté au four. Après fusion, ce verre bleu était poché-lavé, filtré et finement broyé. La teneur en cobalt variait de 2 à 8 % . Il existait un smalte « Royal » dont la teneur était de 23 % et qui correspondait à la zaffera ordinaire.

### **Reconstitutions de smaltes bleus en poids (grammes)**

Détail	Quartz en poudre	Potasse raffinée	Cobalt épuré	Facteur chimique
Smalte à 2%	1000	1000	38	0,839
Smalte à 4%	1000	1000	77	0,840
Smalte à 6 %	1000	1000	119	0,841
Smalte à 8%	1000	1000	162	0,842

En prenant la composition du smalte dosé à huit % et comme éléments constitutifs : le sable de Nemours comme base vitrifiante , le carbonate de potasse et la cobaltite affinée ; nous nous trouvons en présence d'un mélange

<sup>III</sup>) quelques parties pour mille

<sup>IV</sup>) Ars Vitraria. ( Johan Kunckel & A. Neri. (1679)

vitreux potassique ( non stable comme verre) ayant une température moyenne de régime de 1079 C°. Une dilatation linéaire de 128 ( 10-7/C°). Avec un résultat de pourcentages massiques suivant :

SiO <sub>2</sub>	54,74 %
K <sub>2</sub> O	36,95
CoO	8, -
Na <sub>2</sub> o	0,27
Al <sub>2</sub> o <sub>3</sub>	0,02
CaO	0,01
FeO	0,01

Les éléments traces, Na<sub>2</sub>O, FeO, CaO, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent varier selon la provenance du sable et des autres éléments constituant le mélange vitrifiable. C'est un verre très fusible, un émail pour ainsi dire. Les pré-visualisations des autres formules ne s'écartent pratiquement pas de celle-ci : une dizaine de degrés C° pour la température de régime , la dilatation linéaire restant pratiquement la même.

Madame Helena BRODZKOVA, directrice du musée des arts décoratifs de Prague, suite à son article paru dans les actes du onzième colloque de l'AFAV<sup>v</sup>, m'a fait parvenir quelques recettes issues du livre de J.B Eisner. Parmi celles-ci quelques recettes de verres opales teintés par le cobalt. A la lecture de ces recettes, confirmation est donnée que d'une part : les verriers de Bohême utilisaient le smalte bleu (recettes N° 27(opale bleu-violet) et 28( opale vert- pomme), N° 25 (opale bleu ciel avec annotation sur différentes qualités de smalte) et que d'autre part ils mélangeaient parfois le smalte et le cobalt : ceci est démontré dans le détail de la recette N° 26 concernant un verre opale bleu, où il est incorporé du smalte bleu et du cobalt.

#### **Recette N° 26** (première moitié du XIX éme > Bohême)

Franzblaus « Beinglas<sup>vi</sup> . opale bleu français ? peut être, mais plus vraisemblablement un bleu dit « François », en l'honneur de l'empereur d'Autriche –Hongrie : François-Joseph.

Sable :	90 livres
Potasse	50 «
Chaux vive	6 «
Salpêtre	1/2 «
Os calcinés	20 «
Arsenic	(16 Loth) = 240 grammes
Smalte bleu à 8 %	2,5 livres
Cobalt	( 8 Loth ) = 120 grammes

Où il est noté que ce verre devient très beau si le cobalt contenu dans le smalte est de bonne qualité . Dans le cas contraire la couleur « vire » et devient laide d'aspect, et, c'est pourquoi il faut également choisir le smalte le plus fin.

Il y est dit également que ce verre est très « difficile et sensible » à obtenir car on l'obtient soit trop foncé, et ce n'est plus la couleur voulue ; soit trop clair et, contrairement aux autres verres, on ne peut plus « forcer, réveiller » la couleur en rajoutant du colorant dans le bain de verre fondu sous peine de voir le verre devenir « caillouteux, taché et strié. Il est donc conseillé de faire le mélange vitrifiable, d'en prendre une petite partie en volume ou poids, et de fondre cela dans un petit creuset ou pot d'essai ( cochonnet). Une fois cette masse fondue on doit évaluer visuellement la couleur. Trop clair, on ajoutera du colorant, trop foncé on ajoutera de la composition. C'est le seul moyen efficace et sans risque de grosse perte, qui permet de prévoir si on doit « forcer ou alléger » le colorant dans le mélange avant sa fusion. Il faut ensuite bien mélanger ( macler ) trois fois le bain de verre avant de commencer à travailler.

Cette description nous démontre clairement les difficultés rencontrées par les verriers au moment du dosage des produits, quand il s'agissait d'introduire des éléments en très petites quantités, tels les colorants. Surtout quand ceux ci ont un pouvoir colorant très puissant et étaient livrés comme sous-produits, dont ils ne connaissaient pas la composition exacte. C'est le cas du smalte et de la Zaffera. Seule l'expérience pratique permettait de maîtriser quelque peu ces colorants très sensibles.

<sup>v</sup>) La décennie décisive (1830-1840) dans l'industrie du verre en Bohême (d'après J.B Eisner) p-91..97  
<sup>vi</sup>. Beinglas : verre opale, opaline obtenue avec des cendres d'os calcinés.

Un autre aspect technique est remis en lumière en ce qui concerne les verres opales et opalines obtenues avec du phosphate de chaux naturel ( cendres d'os de bovins calcinés. A la fusion, ces mélanges ont tendance à « mousser » fortement, et la volatilisation importante réduit fortement l'action des colorants introduits à faible dose, ces derniers se trouvent évaporés en partie pendant la phase primaire de fusion. Les couleurs obtenues dépendaient donc de cette volatilisation, elle-même liée à la marche du four, et ce, à une époque où l'empirisme était roi. Cet état de fait confirme l'utilisation conjointe du smalte et du cobalt épuré, ou de zaffera.

En effet en introduisant du smalte, qui est un verre déjà fondu, les verriers assuraient une coloration bleue de base , en évitant ainsi la volatilisation du cobalt contenu dans ce smalte. Le complément de cobalt (cobaltite épurée, zaffera) assurant la correction en plus foncé. L'emploi combiné du smalte et du cobalt avait également un caractère économique. Plus on avait du smalte dans la composition, moins on ajoutait du cobalt épuré dont le prix était beaucoup plus élevé, et qui se trouvait perdu en partie ; volatilisé lors de la fusion. La limitation du smalte tenait à sa faible concentration de cobalt. Il incombait à chaque maître de verrerie de trouver un juste milieu pour cette combinaison. Force est de constater que si la coloration bleue par le cobalt est actuellement une des plus facile à réaliser, il n'en était pas de même pour les verres opalisés par les cendres d'os. Si on devait fabriquer de tels verres opalescents aujourd'hui ; on serait confronté exactement aux mêmes problèmes de dosage et de volatilisation. Le cobalt pur disponible de nos jours n'apportant que sa pureté contrôlée : il faudrait le sabler<sup>VII</sup> fortement avant de l'introduire dans le mélange vitrifiable, afin d'obtenir une répartition la plus homogène possible : en fait une pseudo zaffera non humidifiée. En décoloration cette technique est toujours utilisée.

Il est certain, que des verriers, on du transformer eux même de la cobaltite épurée en smalte. L'exportation de la cobaltite épurée de Schneeberg était en effet prohibée, afin de promouvoir les sous –produits, zaffera et smalte. Les verriers locaux ont certainement eu des avantages sur ce point. Ayant accès aux produits concentrés et transformant celui ci en zaffera beaucoup plus puissante en cobalt pour leurs recettes spécifiques. Ces avantages sont tombés dès lors que du cobalt venant d'autres gisements situés dans les colonies de certains pays fut commercialisé à moindre coût en Europe. L'emploi du smalte dans les verres opales cessera, dès lors que l'opalisation par les cendres d'os fut supplantée par des opacifiants chimiques plus stables et plus faciles d'emploi. Le smalte reste néanmoins un émail qui sert encore dans les industries céramiques, et dans la peinture sur verre. Si de nos jours on ne parle et ne se sert plus de safre ou zaffera dans les verreries, le procédé d'introduire du cobalt dans une composition n'a guère changé : on sable le cobalt pur ,à raison d' une partie de CoO pour cent, voir mille parties de sable très fin , puis on dose la quantité voulue pour la composition. Ce cobalt « sablé » est introduit tel quel dans la composition ( le mélange vitrifiable) qui est mélangée puis fondue.

En utilisant un programme informatique de prévisualisation mis au point en 1996<sup>VIII</sup> avec son extension pour les archéo-verres en 1999 ; et en saisissant la composition N° 26 (en retenant pour le smalte la teneur de 8%), ce programme va nous révéler une bonne cinquantaine de points et propriétés prévisibles que l'on pourrait attendre d'un tel mélange vitrifiable. On retiendra pour ce verre opale N° 26 , qu'il est potasso-calcique ( SiO<sub>2</sub> 60,85% , K<sub>2</sub>O 23,49%, CaO 9,21 % , P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5,20 %). C'est un verre opale obtenu par le phosphate de chaux naturel introduit sous forme d'os calcinés. Reconnaissables aux reflets « fauves chatoyants » des opales et opalines préparés avec cet élément, quand ils sont orientés et soumis à contre jour. Ces reflets sont d'ailleurs un des critères d'authenticité concernant les opalines anciennes des XVIII<sup>ème</sup> et XIX<sup>ème</sup> siècles. Les autres éléments : Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , FeO sont tous présents avec un taux inférieur à 1%. Pour la coloration nous avons une teneur en cobalt de 0,42 % , ce qui nous donne 694,57 grammes de CoO pour 100 Kgs de sable. La coloration bleue foncée normalement obtenue avec cette dose est affaiblie par l'opalisation de ce mélange. Le palier de recuisson allant de : 519,5 °C (point haut) vers 420,58 °C (point bas). Son coefficient de dilatation linéaire est de 103,65 (10<sup>-7</sup>/C°) et sa densité moyenne de 2,55 Kgs/dm<sup>3</sup>.

### **Recettes de verres Vénitiens<sup>IX</sup>**

Avec les verres Vénitiens nous entrons dans les compositions complexes, mais empiriques . Ces verres suscitent toujours une multitude de questions se rapportant à leur composition et surtout de leur résistance chimique dans le temps. Ils sont basés sur une préfusion de la silice et du fondant principal : « la fritte ». Cette « fritte », qui refondue avec les éléments colorants et autres affinants, donnait le verre final.

Les deux compositions de verres vénitiens suivantes N° 58 et N° 59, sont tirées d'un livre de recettes (privé) du XVIII<sup>ème</sup> siècle ( 1616 à 1700) d'un auteur anonyme.

<sup>VII</sup>) sabler le cobalt : mélanger le cobalt à n parties de sable très fin.

<sup>VIII</sup>) Glastechnische Berichte. Glass Sciences and Technology. 69. N°9 .pages 302-303 .J.Hartwig . Glass Computs Programms for previewing of Glass Compositions and Properties.

<sup>IX</sup>) Ricettari Muranesi (XVI-XX secolo) in Rivista della Stazione Sperimentale. Vetro. N. 4 1992. p 197-202. figura 12. T. Toninato & C. Moretti.

Recettes exprimées en livres et onces		
Matières premières	N° 58. Azzuro du 26 Juillet 1616	N° 59 azzuro
Tarso sal		
Cuogolo di quartz		24 «
Fritta di cristallo	108 livres	
Coletti di cristallo	108 «	6 «
Zafero bon brusado	55,5 “	6 “ 3 onces
Ramina negra	7 “	1 «
Soit un total de --->	278,5 livres	37 livres 3 Onces
<b>Lexique</b>		
Tarso ,sal Tarso (Neri & Kunckel)	Calcite (marbre pilé, lessivé).	
Coletti di cristallo	Calcin de cristallo	
Ramina negra	Oxyde de cuivre calciné et noir	
Zafero bon brusado	Safre,zaferra bien calcinés	
Une once = 30 grammes		
<u>BASE DE FRITTE DE verre commun ( en livres et onces )</u>		
Cogolo del Tessino	150	Quartz en poudre
Cenere di soda (Catania) tal quale	100	Cendres sodiques non épurées
Manganèse del Piemonte	0,18	Manganèse. Peut être mis de côté (décolorant de la fritte )

Pour la fritte du « cristallo in tutta perfezione » les proportions sont les mêmes mais on utilise les cendres lessivées et épurées après les avoir « tirées à l'eau « traghettar in acqua » plusieurs fois de suite, on obtient « le sel de verre » cristallisé. La fritte subissant les mêmes opérations.

Pour reconstituer et pré-visualiser les propriétés de ces deux verres , il faut dans un premier temps avoir une base standard de fritte de cristal. Etant donné qu'il s'agit de verres bleus on peut admettre que tout Maître de verrerie n'utiliserait logiquement qu'une fritte de verre commun, ce qui est amplement suffisant. La recette de cette fritte de base est tirée d'un manuscrit anonyme de la seconde moitié du XV<sup>e</sup> siècle.<sup>X)</sup> Après avoir « prévisualisé » la fritte, on a reconstitué le calcin sur la même base, et la recette de ce verre N° 58 azzuro (fritte + coletti (calcin) serait la suivante :

#### Recette N° 58 reconstituée :

Cogolo del Tessino	:	146,188	Lbs
Cendres de Catania	:	97,459	«
Zaffera ordinaire (à 23 %)	:	55,000	«
Ramina negra	:	7,000	«

Les cendres sodiques de Catania : tal quale (telles quelles, c'est à dire non affinées) si on se base sur du verre ordinaire.

Cette recette de verre est typique des compositions de Murano de cette époque : forte teneur en silice 75,08 % Soude 8,89 % . Potasse 2,29 % . Chaux 3,49 % . MgO 1,01 % . et alumine 0,92 % .

Une densité moyenne de 2,48 et une dilatation linéaire moyenne de 70,73 (10-7/ C°).

La coloration donne CoO 4,93 % . CuO 2,73 % et fer 0,61 % . Fusion moyenne 1448 C°.

Cela explique bien souvent le mode opératoire des verriers de Murano : la fusion en quatre jours en partant de la fritte et autres « tirages à l'eau » suivis de fusions successives.

Ceci soulève toute la problématique des verres vénitiens des XV<sup>e</sup> ème ,XVI<sup>e</sup> ème et XVII<sup>e</sup> ème siècles : verres à forte teneur en silice, souvent absence de stabilisants, résistance chimique dans le temps incertaine.

<sup>X)</sup> Anonimo(a far il sal di vetro) 98 pagine-Ricettario della seconda metà del 1500.collezione privata. in Rivista della Stazione Sperimentale.Vetro. N.1-1987. P 31..40. C.Moretti & T.Toninato.

Pour la recette **N° 59** et en partant toujours sur la même base de calcin nous arrivons à la formule suivante :

Cogolo del Tessino	24	Lbs	
Coletti di cristallo	7,536	«	
Zaffera ordinaire ( 23 %)	6	«	et trois onces
Ramine negra	1	«	

Ici nous avons à faire à une transformation de Zaffera de base (à 23% de CoO) en une fritte colorée , pour fusion ultérieure. La teneur en silice est de 88 % . L'autre élément étant la soude à hauteur de 3,79 % . Le cobalt étant à 3,82 % . La fusion moyenne serait aux alentours de 1604 C° ! cette formule donne donc une fritte bleue : verre, Zaffera ou Smalte ? . Un mélange des trois adapté par les vénitiens à leurs verres : une zaffera frittée dont la teneur en cobalt est ramenée à 3,82 % et plus facile d'emploi pour la coloration.

Le tableau ci dessous récapitule l'analyse prévisionnelle des compositions reconstituées.

Si le verre de Bohême constitue sans équivoques une formule de verre bleu opale bien définie, la composition du **N° 58** n'est plus un verre « utilisable » Avec 75 % de silice, nous avons à faire à un verre très dur. Et avec 4,93 % de CoO c'est un verre bleu très très sombre ,et de ce fait il pouvait servir en tant que « Smalte » . Tiré à l'eau et réduit en poudre pour une utilisation de coloration ultérieure.

Détails/ éléments	Opale Bleu N° 26 J.B EISNER. Bohême.	Azzuro N° 59 Murano . Venise	Azzuro N° 58 Murano. Venise
SiO2	60,85 %	88,08 %	75,08 %
Na2O	0,42	3,79	8,89
K2O	23,49	0,59	2,29
CaO	9,21	0,15	3,49
MgO	0,14	0,10	1,01
Al2o3	0,02	0,59	0,92
P2O5	5,20	0,01	
As2o3	0,24		
FeO	0,01	0,16	0,61
CoO	0,42	3,82	4,93
MnO2		0,03	0,02
CuO		2,69	2,73
Température /régime	1144 C°	1604,6 C°	1448,2 C°
Densité moyenne	2,55 Kg/Dm3	2,37 Kg / Dm3	2,48 Kg / Dm3
Dilatation linéaire	103,65 (10-7/ C° )	44,58	70,73

## Conclusions :

Comme on le voit, si les recettes de verres bleus teintés par le cobalt sont bien définies dès la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle ; ce qui se passe durant les siècles précédents, particulièrement à Venise ,est du domaine de « l'empirisme d'art ». Les verriers savaient se servir de ce colorant ultra –puissant qui leur était livré dans une teneur d'oxyde souvent incontrôlable. Ce qui est certain, c'est que Le même atelier pouvait avoir des différences assez notoires dans ses teintes bleues, et par conséquences les analyses qui en résulteraient montreraient une nette différence quant à la teneur en cobalt. Si les compositions de safre ou zaffera tels qu'ils étaient livrés au départ des mines de Schneeberg nous sont bien connues, il faut savoir que les compositions de verres bleus au cobalt des différents ateliers verriers sont bien souvent des mélanges « maison » et le plus souvent tiennent du domaine des « secrets » de l'époque.

A Murano, la zaffera venant de Bohême, était bien souvent transformée en une fritte<sup>XI)</sup> bleue dans les verreries, en fonction de la composition du verre de base utilisé. Ce verre de base, propre à chaque atelier était lui-même une fritte dont le principal fondant (sodique à Murano ou potassique en Bohême) était tiré de cendres végétales. Fondant qui se trouvait de par sa nature(cendres brutes ou lessivées) plus ou moins chargé en oxyde : selon l'année, la provenance et les conditions climatiques lors de sa récolte, et de son traitement ultérieur par le verrier lui-même. Le résultat étant une variation assez sensible de composition à l'analyse .Les variations pouvant même atteindre quelques % sans qu'il y ai changement des volumes ou poids des éléments introduits dans la composition. L'interprétation d'analyses de verres archéologiques doit tenir compte de ce facteur important et incontournable. Si la spectrométrie de masse issue de l'ablation laser couplée à un plasma inductif nous donne de remarquables et inégalés résultats au point de vue % massique, elle est limitée pour les verres archéologiques dont l'interprétation est liée aux produits naturels employés par les verriers de l'époque. J'ai pu travailler sur les verres Vénitiens grâce aux analyses de matières premières, faites et publiées dans la Revue de la Stazione Sperimentale del Vetro<sup>XII)</sup> de Venise . Il serait bon d'avoir d'autres analyses de tels produits : tels sables, cailloux, cendres, de différentes régions connues pour avoir eu une production verrière ,etc.....

Là, l'analyse spectrométrique couplée à l' ablation laser peut nous rendre d'énormes services, quant à la compréhension et l' interprétation des pourcentages massiques obtenus en traitant les archéo-verres. Encore faut il pouvoir prendre le risque de traiter par cette méthode des objets antiques rarissimes et de grande valeur archéologique .En effet, la cuisson de ces objets n'ayant pas toujours été optimale , tout prélèvement si infime soit-il, peut détériorer un objet en verre mal recuit en amorçant une rupture fatale si l'ablation se situe sur une zone de tensions résiduelles et internes. Le problème ne se pose pas sur des débris ou autres tessons isolés.

---

<sup>XI)</sup> mélange du vitrifiant et du fondant, cuits dans un four à 700/800 C°.les morceaux sont jetés dans l'eau froide et concassés,voir tamisés avant de passer à la fusion proprement dite. (avant le XVIII<sup>ème</sup> siècle).

<sup>XII)</sup> Ricettari Muranesi(XVI-XX secolo) in Rivista della Stazione Sperimentale.Vetro. N. 4 1992. p 197-202.figura 12.T.Toninato & C.Moretti.

Contact :

Mr HARTWIG JEAN .

ANTIQUES GLAS COMPUTS PROGRAMMS.©

1010,Rue de la Nivelles.45200.AMILLY

phone/fax : (33) 02 38 98 17 81.

E MAIL : [HartwigJean@hotmail.com](mailto:HartwigJean@hotmail.com)

[http:// cristallerie-hartwig.com](http://cristallerie-hartwig.com)

le 26/05/2001.© Hartwig Jean.

Publié dans la revue « Verre » Vol 7. N° 4 Octobre 2001.

**PJ** : ANALYSE DU VERRE OPALE BLEU DE JB. EISNER ( Bohême XIX ème siècle)

**ANALYSE PREVISIONNELLE ( avec Hartwig Glass Modelisation programms )**

Type de verre : Essai                      Analyse N° 20031  
 Catégorie : Opale Bleu  
 Origine : J.B EISNER ( Bohême )

Poids total matières brutes en Kgs / Lbs	170,46	SiO2	:	60,85	%
Poids total net en Kgs / Lbs	149,49	Na2O		0,42	
Volatilisation en Kgs / Lbs	20,97	K2O		23,49	
Volatilisation en %	12,30	CaO		9,21	
Dilatation cubique calculée sur % moléculaire	303,82	MgO		0,14	
Dilatation linéaire calculée :20° à 300 C° (10-7/C°) dito	101,27	Al2O3		0,02	
Indice de réfraction moyen	1,36	P2O5		5,20	
Masse molaire verre fondu	7208,02	As2O3		0,24	
Température de régime moyen pratique en C°	1144,30	FeO		0,01	
Densité pure calculée                      Kgs / Dm3	2,58	CoO		0,42	
Densité moyenne observée	2,55				
Volume moyen occupé en Dm3	58,74				
Température d'affinage maxi : en C°	1407,49				
Point théorique de Transformation dilatométrique C°	762,87				
Point haut de recuisson pratique C°	519,58				
Point théorique d'ébullition en C°	1782,12				
Résistance électrique en microhoms / Cm	8,02				
Indice de dureté Mosh	3,58				
Enthalpie moléculaire de fusion en Kj Mol-1	27,49				
Enthalpie moléculaire de vaporisation en Kj Mol-1	235,83				
Enthalpie moléculaire d'atomisation en Kj Mol-1	304,21				
Volume moléculaire en Cm3 Mol-1	23,43				
Capacité thermique moléculaire ( j mol-1 K1 )	23,78				
Conductibilité électrique (µHoms-1 / Cm)	0,1247				
Plage de travail depuis T/ régime. S'étendant sur ( C° )	381,43				
Constante diélectrique (4,5. 10(8) Hz( permittivité)	8,17				
Dispersion moyenne (Appen) nf-nc	0,00854				
Résistance à l'étirement en M Pa	79,625				
Résistance à l'écrasement en M Pa	822,38				
Module d'élasticité de Young en kp cm-2	5,79				
Tension superficielle (J M-2) à 1300 °C	230,77				
Coefficient de torsion	0,25				
Conductivité thermique en W(M-1. K-1) à 0°C	0,00133				
Point de transformation théorique Tg en °C	508,58				
Chaleur spécifique du verre ( 0 à 20 °C )	0,189				
Résistance au choc thermique ( gradient en K )	98,74				
Dilatation cubique calculée sur % pondéral	243,79				
Dilatation linéaire calculée : 20 à 300° (10-7/C°) dito	81,54				
Formule de Zschimmer pour verres au Pb (% :K2O<16)	20,52				
Point bas de recuisson pratique (Tu) en °C	420,58				
Rapport stœchiométrique : Ro /SiO2	0,39				
Rapport stœchiométrique : NaO, K2O, CaO / SiO2	0,35				
Conductibilité calorifique [ J(cm.s.K)-1] à 0°C	2,30				
Vitesse ascensionnelle : bulle D (spécifié) en Cm heure	20,21				
Temps de remontée dans le bain spécifié (en minutes)	74,23				
Coefficient de rendement de la composition	0,877				
Indice de « redox » de la composition ( + ou - )	0,45				
Densité calculée Coeff. J&M en g/cm3 2,54					
Densité calculée selon Coeff. W&S g/cm3	2,52				
Dilatation linéaire calculée : 20 à 300 °C (10-7/ C°) W&S	103,65				
Dilatation linéaire calculée : 20 à 300 °C (10-7/ C°) M&H	145,11				
Coefficient inverse de la composition	1,14				

