



Technè

La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels

47 | 2019

Bernard Palissy : nouveaux regards sur la céramique française aux XVI^e et XVII^e siècles

Le bore dans les glaçures des céramiques post-palisséennes

Boron in post-Palissian ceramic glazes

Patrice Lehuédé, Jacques Castaing et Anne Bouquillon



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/techne/1590>

DOI : 10.4000/techne.1590

ISSN : 2534-5168

Éditeur

C2RMF

Édition imprimée

Date de publication : 1 juin 2019

Pagination : 116-125

ISBN : 978-2-11-152830-7

ISSN : 1254-7867

Référence électronique

Patrice Lehuédé, Jacques Castaing et Anne Bouquillon, « Le bore dans les glaçures des céramiques post-palisséennes », *Technè* [En ligne], 47 | 2019, mis en ligne le 01 juin 2020, consulté le 23 juillet 2020. URL : <http://journals.openedition.org/techne/1590> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/techne.1590>



La revue *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels* est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.



Fig. 1. Paris (?), première moitié du XVII^e siècle. *Joueur de cornemuse*, terre cuite à glaçure plombifère (H. 17 cm, L. 7 cm, l. 10,8 cm), Écouen, musée national de la Renaissance, E.Cl. 13199. © RMN-Grand Palais (musée national de la Renaissance, château d'Écouen)/René-Gabriel Ojéda.

Patrice Lehuédé
Jacques Castaing
Anne Bouquillon

Le bore dans les glaçures des céramiques post-palisséennes

Boron in post-Palissian ceramic glazes

Résumé. Le bore a été utilisé essentiellement à partir de la fin du XVIII^e siècle dans la formulation des verres et glaçures. Toutefois, sa présence en très faibles quantités dans certaines glaçures post-Renaissance, donc dès le XVII^e siècle, nous a incités à évoquer l'histoire de cet élément dans les matériaux vitreux. Nous tenterons de comprendre l'origine du bore dans ces glaçures et discuterons son impact sur les questions de datation et d'authentification des productions post-palisséennes.

Mots-clés. Bore, glaçures plombifères, Renaissance, Palissy, céramiques post-palisséennes, XVIII^e siècle, authentification.

Abstract. Boron was mainly used in the production of glass and glazes from the late 18th century onwards. However, its presence in very tiny quantities in certain post-Renaissance glazes, thus from the 17th century onwards, has prompted us to recall the history of this element in vitreous materials. We shall attempt to explain the origins of boron in these glazes and discuss its impact on the dating and authentication of post-Palissian production.

Keywords. Boron, lead glazes, Renaissance, Palissy, post-Palissian ceramics, 18th century, authentication.

117

Depuis longtemps, et même encore aujourd'hui dans certains musées, on confond les œuvres authentiques de Bernard Palissy et les céramiques à décor moulé sorties d'ateliers postérieurs, traditionnellement connues sous la dénomination de « suiveurs de Palissy ». Dans le cadre de la recherche pluridisciplinaire destinée à discriminer ces productions, l'étude physico-chimique des matériaux constitutifs est essentielle et devrait conduire à proposer des critères d'authentification plus objectifs. Dans cet article, nous allons développer la réflexion, initiée dans Bouquillon *et al.*¹ sur le bore, élément chimique qui apparaît riche d'enseignements.

Le bore dans les matériaux vitreux : petite histoire des verres boro-silicatés

Le bore, élément chimique, de numéro atomique 5 dans la classification de Mendeleïev, est un métalloïde. Il est bien connu des verriers et céramistes d'aujourd'hui. On détecte déjà sa présence dans le natron qui est utilisé dès l'Antiquité dans les procédés de momification, mais surtout, pour ce qui nous concerne ici, comme fondant dans les verres antiques (Égypte, Grèce et Rome²).

Une des propriétés principales de cet élément est d'abaisser les températures de fusion : le bore est mentionné fréquemment dès le Moyen Âge pour la soudure des métaux, notamment dans les recettes alchimiques. À cette époque, on le nommait *Tincar* ou *Tinckal* et cette matière, très onéreuse, était importée en Europe depuis le Tibet via la Route de la Soie sous forme de borax³.

En Chine, le bore a jusqu'à présent été identifié uniquement dans quelques glaçures Liao (900-1200 apr. J.-C.) découvertes dans le four de Longquanwucun situé à 27 kilomètres au nord de Pékin. Les teneurs en B₂O₃ y sont de l'ordre de 10 % et cet élément remplace le plomb, fondant traditionnel de ces productions⁴. Le très petit nombre de tessons retrouvés suggère que cette expérience a été sans lendemain.

À partir de 1500, dans le monde occidental, il prend le nom de *Burak*, terme persan qui signifie brillant et qui donnera le mot « bore ». On trouve assez peu d'indices de son usage dans l'histoire de la céramique et du verre avant la fin du XVIII^e siècle. Néanmoins, certains traités publiés aux XVII^e et XVIII^e siècles démontrent que l'on connaissait parfaitement les propriétés du bore, lequel permettait, entre autres, d'obtenir des couleurs plus vives : ainsi Kunckel, chimiste et verrier allemand mort en 1703, mentionne-t-il dans ses commentaires accompagnant sa traduction de l'*Art de la*

Patrice Lehuédé, chercheur bénévole au C2RMF/IRCP (patrice.lehuede@culture.gouv.fr). Jacques Castaing, chercheur, Sorbonne Université/UPMC Univ. Paris 06/CNRS UMR 8220 (jacques.castaing@upmc.fr). Anne Bouquillon, ingénieur de recherche au C2RMF/IRCP (anne.bouquillon@culture.gouv.fr).

Verrerie de Neri, parue dans sa version française en 1752, l'emploi de borax dans les « préparations [de] verre qui ressemble à la porcelaine, au moyen duquel on fait toutes les couleurs non transparentes d'une grande beauté⁵ ». Dans les compléments qui accompagnent sa traduction, Kunckel donne d'autres recettes de verre avec du borax.

Plusieurs auteurs⁶ suggèrent que Ravenscroft, pour mettre au point la formule du verre cristal en 1673, aurait utilisé du borax dans sa composition. Darduin, dans son recueil de recettes de verres, mentionne aussi son usage à la fin du XVII^e siècle⁷. Dans son livre *De l'Art de la Verrerie*, publié en 1697, Haudicquer de Blancourt signale l'usage du bore comme fondant. Il indique également que le borax peut être utilisé pour luter⁸ les creusets en en vitrifiant la surface⁹.

C'est au XVIII^e siècle que les mentions de l'usage du bore se font à la fois plus nombreuses et plus explicites. Pour Kingery et Vandiver¹⁰, c'est à cette époque que le bore entre dans la fabrication des glaçures au plomb pour en améliorer les propriétés ou comme fondant pour la préparation des couleurs. Cette dernière pratique est décrite en détail dans le livre de D'Arclais de Montamy (1765) consacré à la peinture sur émail et porcelaine : il y indique qu'il a pris le parti de n'utiliser que du borax et du nitre pour attendrir et rendre plus fusible le verre des tubes de baromètre dont il se sert pour faire ses couleurs pour émail¹¹. Toujours au XVIII^e siècle, on trouve également des mentions d'utilisation du bore pour les céramiques de Böttger¹². L'emploi du bore est resté limité, à cette époque, à cause de son coût élevé qui chute au XIX^e siècle¹³.

Jusqu'au XIX^e siècle, on trouve donc peu de glaçures et de verres réellement boraciques. Avec le développement de la chimie, le bore devient moins onéreux, il est utilisé plus largement et, en 1915, apparaissent les verres Pyrex qui en contiennent 12,9 % (en poids de B₂O₃). Le bore est intégré dans les glaçures essentiellement sous forme de borax ou de colémanite (borate de calcium hydraté). Ce sont des substances que l'on trouve dans le milieu naturel, notamment dans des zones désertiques et arides, à proximité d'activité volcanique, dans des argiles d'anciens lacs¹⁴. Il n'existe pas de gisements exploitables en France, les plus importants sont de nos jours en Californie et en Turquie. L'acide borique est extrait en 1702 par Homberg et il faut attendre 1808 pour que Gay-Lussac et Thénard isolent le bore du borax¹⁵. En 1844, dans son *Traité des arts céramiques*, Alexandre Brongniart souligne que l'acide borique n'a pas une composition systématiquement pure et il préconise, dans le domaine de la céramique, l'emploi du borax synthétisé quelques années auparavant par M. Payen, dont la composition est particulièrement stable¹⁶.

Propriétés des verres boraciques

Avant de nous focaliser sur la présence de bore dans les glaçures des céramiques post-palisséennes, il convient de récapituler l'ensemble des propriétés de cet élément dans un

matériau vitreux : c'est à la fois un élément formateur du réseau vitreux, un stabilisateur de ce réseau et un puissant fondant ; il facilite la digestion des particules réfractaires de la composition (quartz, colorants, etc.), grâce à la faible viscosité des borates et à leur faible tension de surface ; cet effet est sensible même pour des teneurs en bore aussi faibles que 1 % en poids de B₂O₃¹⁷. Il permet de diminuer drastiquement la température de fusion, tout comme le plomb, mais sans les effets néfastes de celui-ci pour la santé. Depuis le XIX^e siècle, cet élément est donc utilisé en remplacement du plomb dans les matériaux vitrifiés, verres ou glaçures.

Outre son innocuité, le bore donne à la glaçure des propriétés intéressantes pour éviter le tressaillement¹⁸. En effet, pour des teneurs de 12-15 % B₂O₃, le bore diminue le coefficient de dilatation des glaçures alcalino-boraciques, abaisse la tension de surface à chaud et améliore la résistance aux chocs thermiques. Il élargit la gamme des températures de maturation et peut produire, à fortes doses et selon le vecteur (colémanite, borax, etc.) lors de l'ajout des oxydes métalliques traditionnels, des palettes colorées subtiles¹⁹. Le verre boracique a moins tendance à dévitrifier à cause d'une température de liquidus²⁰ plus basse. Enfin, le bore améliore la résistance hydrolytique.

Les effets néfastes concernent surtout les phénomènes de rétractions de glaçure (*crawling*). Ces effets, bénéfiques ou non, sont pour la plupart sensibles seulement pour des ajouts de bore significatifs (supérieurs à 1 %), et il est raisonnable d'admettre que, pour les teneurs inférieures à 1 %, la présence de bore ne correspond pas à un ajout volontaire.

Dans nos recherches sur les céramiques glaçurées attestées de Bernard Palissy, comme jusqu'à présent dans toutes celles de la Renaissance italienne et française (par ex. Della Robbia, Abaquesne), les compositions chimiques des glaçures n'ont pas fait apparaître de bore. En revanche, de faibles teneurs, en général égales ou inférieures à 2 % B₂O₃ existent dans la grande majorité des productions post-palisséennes en France (fig. 1)²¹. Ces très faibles teneurs ne sont pas de nature à modifier en profondeur les propriétés des glaçures, et il est peu probable qu'elles aient été ajoutées intentionnellement à la recette du mélange glaçurant. Mais des exceptions existent (voir l'article de A. Bouquillon dans ce volume). Avant de discuter l'origine de ces traces de bore qui peuvent apparaître comme marqueur chronologique possible du XVII^e au XIX^e siècles, nous évoquerons les difficultés que présente son analyse, notamment quand les teneurs sont très faibles.

Méthodes d'analyse du bore dans les glaçures

Le bore est un élément difficile à analyser par les méthodes de spectroscopie d'émission des rayons X, comme tous ceux de la deuxième ligne de la classification de Mendeleïev : les méthodes classiques sont peu efficaces, la raie B K-alpha (énergie des rayons X de 0,18 keV) est facilement absorbée dans les matériaux et dans les gaz, et le rendement de fluo-

rescence est faible ; autant de raisons qui imposent de travailler sous vide.

La fluorescence

Compte tenu des difficultés mentionnées ci-dessus, les mesures à l'aide d'un appareil portable sont exclues²². Dans les meilleures conditions, par fluorescence X, une limite de détection de 0,2 % en poids de B_2O_3 peut être atteinte²³. Par microsonde électronique, les contraintes restent les mêmes. Si l'on peut disposer d'un petit échantillon poli, la mesure est possible, mais on atteint difficilement des limites de détection meilleures que 1 % en poids de B_2O_3 .

La spectrométrie de masse

Les techniques par spectrométrie de masse conviennent mieux mais elles sont micro-destructives par nature. La technique LA-ICP-MS donne de bons résultats avec une limite de détection de quelques ppm. C'est aussi le cas du SIMS, mais seulement sur un prélèvement ou quand l'objet est suffisamment petit.

Le LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectrometry)

Le LIBS est une technique légèrement destructive (il faut pulvériser un peu de matière avec un laser), mais elle a l'avantage de pouvoir être utilisée directement sur les objets sans préparation. Encore peu répandue, elle semble donner de bons résultats pour le bore²⁴, avec une limite de détection de l'ordre de 0,1 % en poids de B_2O_3 .

Le PIGE (Particle-Induced Gamma-ray Emission)

Le PIGE est une technique d'analyse analogue au PIXE pour les rayons gamma qui ont des énergies supérieures à 100 keV, jusqu'à 2000-3000 keV ; elle est mise en œuvre systématiquement avec l'accélérateur AGLAE depuis dix ans environ. Elle permet de mesurer les concentrations en bore sur les distances de pénétration des protons dans la matière, soit 50 μm . Trois réactions peuvent être utilisées, correspondant à des énergies de rayons gamma de 429 keV (très proche de celle du Na), 718 keV et 2125 keV²⁵. Les concentrations sont déterminées en comparant les aires de pics de bore

d'un étalon avec ceux de l'œuvre, en appliquant une correction pour tenir compte de la différence du pouvoir de ralentissement du faisceau de protons entre les deux matériaux. La limite de détection est de l'ordre de 0,1 % en masse de B_2O_3 . La mesure est non destructive comme pour le PIXE.

Le petit nombre de techniques disponibles et, surtout dans le domaine qui nous intéresse ici, la nécessité de travailler de façon non destructive ou micro-destructive expliquent d'une part qu'il existe encore peu de bibliographie sur ce sujet et, d'autre part, que l'intérêt de la prise en compte du bore ne soit apparu que très récemment dans les discussions.

Bore et glaçures des œuvres de Palissy et des céramistes post-palisséens

119

Rappelons d'abord, qu'à ce jour, aucune trace de bore n'a été détectée dans les productions attestées de la Renaissance (Della Robbia, majoliques, Palissy *stricto sensu*, etc.).

C'est en 2002, en analysant des pièces du musée de Lisieux dans le cadre de l'exposition « Les céramiques du Pré-d'Auge », que nous avons pour la première fois repéré ces traces de bore dans certaines glaçures de céramiques post-palisséennes²⁶ ; ont suivi, depuis les années 2010, des études régulières d'œuvres sélectionnées pour le projet « Palissy ». En parallèle, des développements continus sur l'accélérateur AGLAE, notamment sur les détecteurs et les logiciels de dépouillement des données, ont permis de mieux détecter et quantifier les éléments légers (B, Li, F) dans les matrices vitreuses. Plusieurs articles ont fait mention des différents résultats obtenus²⁷. Dans les œuvres que nous avons analysées jusqu'alors, ce n'était qu'à partir du XIX^e siècle que des glaçures au bore apparaissaient dans la palette de certains céramistes, comme Pull ou Avisseau. Mais elles ne sont absolument pas systématiques car d'autres œuvres de ces mêmes artistes ont des glaçures sans bore²⁸. C'est pourquoi nous

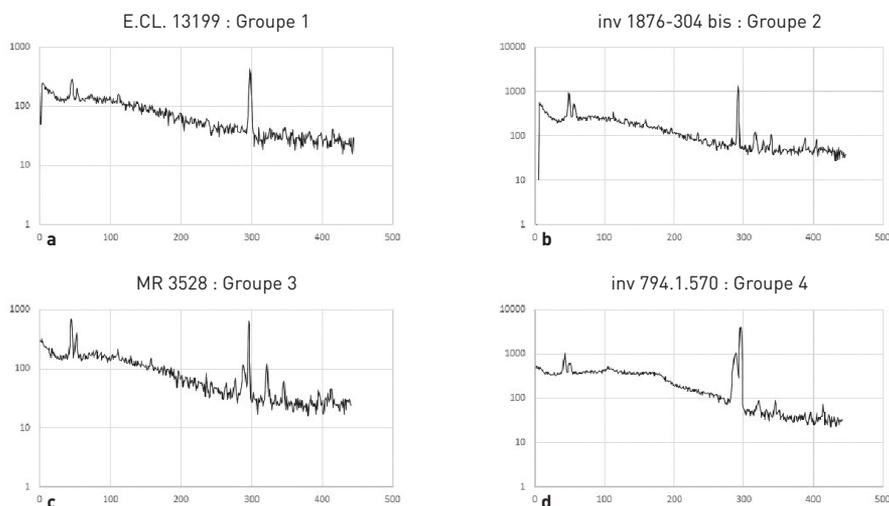


Fig. 2. Détail des spectres PIGE autour de la raie du bore à 429 KeV.

Tableau 1. Teneurs en bore (% en poids de B₂O₃ dans les différentes glaçures étudiées)

	Trans- parent	Jaune	Gris	Brun	Vert	Bleu	Violet	Groupe
E.Cl. 13199	nd	nd			nd	nd		1
M.86.1.4			0,45					2
MNC 6016	0,4		0,35	0,3	0,35	0,4		2
OA 1361	0,4	Nd	0,1	0,1	0,3	0,4	0,5	2
E.Cl. 13020			0,2				0,2	2
E.Cl. 1143					nd	nd	0,2	2
MNC 965-1	0,6		0,5		0,4	0,3		2
1969-106	0,5	nd	0,3	nd	0,3	nd		2
1986-57	nd	0,2	0,2	nd		nd		2
OA 12072	0,1	0,2		0,1	0,1	0,3		2
OA 12071	0,6			0,6	0,2			2
1876-304 bis	0,2	0,15		0,15	0,14	0,11		2
MP 273	<0,1	<0,1			0,2	<0,1	0,1	2
1975-32	0,4	0,3	0,5	0,3				2
OA 1323	0,5	0,5			0,3	0,5	0,5	2
MNC 4902	0,4	0,3				0,4	0,3	2
MNC 5505	0,7	0,3	0,4			0,5	0,4	2
m 84.1.3		0,2				0,8		2
1986-58	0,8							2
MRR 148	0,7		0,5		0,3	0,2		2
1975-33	0,6		0,3					2
1986-51	nd	nd	0,7	0,6	nd	nd		2
OA 1561	0,5 - 1	0,4	0,6	0,5	nd	0,5	0,5	3
1986-53	2,1		0,4		0,7			3
E.Cl. 1141			1,1	0,7				3
MR 2293	2	0,4	1		0,25	0,26		3
MR 2370	1,5	nd			tr	0,8	0,1	3
MR 2368	1,95							3
MR 3528	2,3	0,5-1,6	2,7	0,4	0,9	1,1	0,7-2,5	3
794.1.569	1,5	0,6		0,4	0,5	0,5	0,6	3
MP 1876-295	0,1	0,4	1,1		0,3	0,5	0,1	3
MNC 3145	10	5	7	3,5	1	7		4
794.1.570	6				2	13,5		4

120

n'étudierons pas ici ces œuvres tardives pour nous concentrer sur celles des céramistes post-palisséens.

Les glaçures de ces céramistes étudiées jusqu'à présent ont comme caractéristiques communes d'être très plombifères (plus de 50 % PbO), siliceuses (40-50 %), légèrement alumineuses (3-7 % Al₂O₃) et peu alcalines (moins de 5 %). Elles sont colorées à partir des oxydes métalliques les plus habituels : cuivre pour le vert, manganèse pour le brun ou le violet, fer pour le jaune, mélanges pour le gris et le noir. Seules les glaçures bleues diffèrent par des teneurs

systématiquement plus élevées en alcalins et/ou en calcium, signe que les céramistes utilisent de la fritte bleue ou recyclent des verres bleus anciens, alcalins ou calco-alcalins²⁹. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant une synthèse des mesures de bore réalisées sur l'ensemble des 33 pièces étudiées (voir tableau 1).

Quatre cas de figures existent (fig. 2) :

1) Absence totale de bore : 1 œuvre.
2) Présence en moyenne de moins de 0,5 % B₂O₃, aucune couleur ne contient 1 % B₂O₃ : 21 œuvres.

3) 0,8 < B₂O₃ < 3 %, une couleur au moins contient plus de 1 % de bore : 9 œuvres.

4) Plus de 5 % B₂O₃ jusqu'à 16 % : 2 œuvres.

Groupe 1 (fig. 2a) : seule une œuvre ne présente aucune trace de bore, une petite statuette de joueur de cornemuse (E.Cl. 13199) (fig. 1). Nous pouvons émettre trois hypothèses : soit il s'agit d'une œuvre Renaissance *stricto sensu*, soit elle est du XIX^e siècle comme certaines productions de Pull ou d'Avisseau sans bore, soit elle est contemporaine de la majorité des pièces étudiées, mais provient d'un atelier particulier utilisant d'autres matières premières.

Groupe 2 (fig. 2b) : le bore est largement majoritaire. Il n'est pas régulièrement réparti dans la gamme des couleurs d'une même œuvre. Prenons l'exemple d'un plat à rustiques figulines conservé au musée du Louvre (OA 1361, fig. 4) : toutes les couleurs présentent des traces de bore sauf le jaune. Sur un autre plat conservé au musée de Cleveland (1969-106), sur les six couleurs analysées, le bore n'est détecté que dans la glaçure transparente, la grise et la verte. L'interprétation des résultats invite à une certaine prudence : nous travaillons directement sur les pièces par PIGE et validons les données par l'étude simultanée de trois standards de verres plombifères (SV4001, SV4002, SV4003) contenant des teneurs de 1,09, 0,84 et 0,02 % B₂O₃. La quantification du bore ne pose aucun problème pour les deux premiers standards et, plus généralement, pour des teneurs supérieures ou égales à 0,5 % B₂O₃, mais, pour les teneurs inférieures, elle est beaucoup plus

complexe. L'existence sur les spectres gamma d'un épaulement à 429 KeV sur le pic du sodium montre sans ambiguïté que des traces de bore sont effectivement présentes ; en revanche, la concentration élémentaire exacte est plus aléatoire. Pour ne pas sur-interpréter les variations chiffrées pour ce groupe, nous parlerons simplement de « présence de bore ».

Groupe 3 (fig. 2c) : les concentrations en bore sont plus élevées (0,6 à 3 % B₂O₃) que dans le groupe 2, mais une semblable hétérogénéité des teneurs en bore selon les

couleurs se retrouve dans ce groupe. On remarque néanmoins que ce sont souvent les glaçures transparentes incolores et les grises, donc les plus claires, qui sont les plus riches en bore (entre 1 et 2 % B_2O_3), pour le jaune, la concentration est plus faible, les teneurs sont plus variables encore pour les bleus, les violets et les verts.

Groupe 4 (fig. 2d) : pour ce dernier groupe, des tendances plus nettes se dessinent : les glaçures transparentes incolores et les bleues, qui dépassent même parfois les 10 % B_2O_3 sont les plus boracées, les jaunes et les verts sont les moins riches en bore.

Ces quelques observations faites sur un nombre encore faible de pièces et de couleurs montrent, si besoin était, l'extrême difficulté à comprendre l'origine de cet élément dans ces productions. Nous ne donnons donc que quelques pistes de réflexion à approfondir.

Discussion

Dans les groupes 2 et 3, les teneurs sont faibles. Le bore serait donc plutôt à considérer soit comme une impureté apportée par un ingrédient de la glaçure – sable, fondant, colorant –, soit comme un résidu d'une préparation spécifique d'un pigment coloré. Dans le groupe 4 et dans certaines couleurs du groupe 3 (teneurs supérieures à 1 % B_2O_3), on ne peut plus penser à une présence fortuite, mais bien à une volonté d'introduire cet élément dans des proportions étudiées.

Mais à quoi le bore est-il associé ou à quel moment de la fabrication est-il ajouté ? Quelles sont nos pistes de réflexion ?

Le bore pourrait-il être naturellement associé à des constituants de base ? Les éléments les plus abondants dans les glaçures étudiées ici sont le plomb, l'aluminium et le silicium. Selon les connaissances en géochimie, bore et plomb ne se trouvent pas associés dans les mêmes gisements. En revanche, les relations avec les alumino-silicates (argiles essentiellement) sont plus souvent évoquées. Ici, on ne détecte pas de bore dans les argiles de la pâte.

Récemment, des teneurs en bore variant de 30 à 2000 ppm (exprimées en poids de bore) ont été mesurées dans des verres byzantins trouvés à Pergame³⁰, dans des glaçures d'Iznik (Empire ottoman, actuelle Turquie occidentale) et dans des verres de lampe³¹. Les auteurs proposent que les alcalins utilisés dans les matériaux vitreux proviennent des produits d'évaporation des eaux de sources de la région, qui sont riches en bore. On ne trouve pas de telles sources en France et il est peu probable que les ateliers français se soient approvisionnés en natron ottoman ! Dans nos régions, on peut trouver du bore dans certaines cendres végétales. Mais d'une part, les teneurs en bore sont minimales, d'autre part, ces cendres sont constituées en majorité de potassium, sodium, phosphore et magnésium, éléments malheureusement très minoritaires dans les compositions des glaçures étudiées ici, sauf dans les bleues dont le cobalt colorant est introduit par le biais d'une fritte de verre alcaline ou calco-alcaline. Mais il n'y a aucune relation de proportionnalité

entre teneurs en alcalins et teneurs en bore. Il n'y a donc pas lieu de retenir cette piste.

Le bore serait-il un résidu de préparation de certaines couleurs ? L'hétérogénéité de la répartition des concentrations en bore d'une couleur à l'autre dans une pièce donnée incite à approfondir cette idée. On devrait dans ce cas avoir une relation entre quantité de bore et une couleur spécifique. Il convient ici de discuter séparément des pièces du groupe 3 et de celles du groupe 4 dans lequel les teneurs en bore sont plus élevées. Il semble effectivement que les glaçures grises et les bleues contiennent un peu plus de bore que les autres couleurs, sans que cela soit systématique. De plus, plusieurs plages blanches qui, rappelons-le, correspondent à une glaçure transparente sur une pâte kaolinitique contiennent du bore et, parfois, ce sont même les plus riches. Pour les œuvres du groupe 3, rien ne permet de dire qu'il y a une relation directe couleur/bore.

Les pièces du groupe 4 contiennent souvent de fortes teneurs en bore dans les plages bleues : aiguière du musée

121



Fig. 3. Paris (?), première moitié du XVII^e siècle, Aiguière, terre cuite à glaçure plombifère (H. 32 cm, D. 16 cm), Rennes, musée des Beaux-Arts, 794.1.570. © Musée des Beaux-Arts de Rennes.

des Beaux-Arts de Rennes (fig. 3), bleu de la palette d'Avisseau, bleu d'un plat à rustiques figulines de Sèvres MNC 3145 (fig. 5). Nous avons recherché des recettes de verres bleus ou transparents boraciques et plombifères. Dans son encyclopédie de 1847, Laboulaye explique la fabrication de faux saphirs³² : la base transparente (appelée « strass ») est un verre boro-silicaté contenant du plomb auquel, pour le colorer, on ajoute des oxydes métalliques très purs, par exemple le cobalt pour faire un saphir bleu. On notera la similitude des constituants, y compris dans la pureté du cobalt que nous avons déjà soulignée pour l'aiguière et le plat. L'hypothèse est séduisante, mais cette recette date du XIX^e siècle.

Nous ne pouvons à l'heure actuelle que constater et noter cette présence de bore, qu'elle soit à l'état de traces ou dans des concentrations plus importantes. Nous avons ici fait un point des différentes hypothèses qui nous sont venues à l'esprit. Sans doute en existe-t-il d'autres ? Toujours est-il que le bore apparaît comme un élément intéressant, chronologique, ne serait-ce que dans le cadre des recherches palisséennes.

Le bore peut-il être un élément chronologique pour le corpus des céramiques post-palisséennes ? Nous avons répété à plusieurs reprises dans nos articles que les faibles teneurs en bore signaient des pièces postérieures à la Renaissance,



Fig. 4. Paris (?), première moitié du XVII^e siècle, Plat ovale à décor de rustiques figulines, terre cuite à glaçure plombifère (L. 53,3 cm, l. 41,5 cm, H. 7 cm), Paris, musée du Louvre, département des Objets d'art, OA 1361. © RMN-Grand Palais (musée du Louvre)/Jean-Gilles Berizzi.



Fig. 5. Paris (?), première moitié du XVII^e siècle, Plat ovale à décor de rustiques figulines, terre cuite à glaçure plombifère (L. 49 cm, l. 37 cm, H. 8 cm), Sèvres, Cité de la céramique, MNC 3145. © C2RMF/D. Bagault.

datables du XVII^e ou XVIII^e siècle. L'analyse d'œuvres trouvées en contexte stratigraphique certain ou pour lesquelles des mentions incontestables existent dans des documents antérieurs au XIX^e siècle (registres de saisies par exemple, voir l'article de F. Barbe *et al.* dans ce volume) confirment cette hypothèse. Il faut toutefois rester extrêmement prudent : l'absence de bore ne signifie pas forcément une œuvre Renaissance comme nous l'avons montré avec des pièces du XIX^e siècle signées et attestées.

À la lecture de ces quelques pages se dégage l'impression que la détection de bore dans des glaçures anciennes pose

plus de questions qu'elle n'en résout. On ne sait ni d'où il vient, ni ce qu'il signe, période chronologique, recette spécifique ou zone de production géographique. Mais petit à petit se dessine un nouveau champ de recherche ; au fur et à mesure que les corpus d'œuvres s'étoffent, que des pièces de provenance ou de datation parfaitement établies seront étudiées et comparées, alors de nouvelles synthèses permettront de débrouiller l'écheveau dense des productions de céramiques décoratives des XVII^e et XVIII^e siècles en France. L'apport de textes techniques anciens sur les céramiques ou de fouilles détaillées d'ateliers céramiques serait précieux.

Notes

1. Bouquillon *et al.*, 2017, 2018.
2. Devulder *et al.*, 2014.
3. <https://www.universalis.fr/dictionnaire/bore/> <https://www.universalis.fr/encyclopedie/bore/> [consulté le 19 mars 2019]. C'est sous la forme oxydée B₂O₃ que le bore est actif dans les verres et les glaçures. Le borax (Na₂[B₄O₅(OH)₄].8H₂O) est une des matières premières naturelles classique.
4. Wood, 1999, p. 207-209.
5. Neri, Merret, Kunckel, 1752 (voir les remarques de Kunckel sur le chapitre XXXVI de Neri, Livre I, p. 104).
6. Brain, Dungworth, 2005, p. 252 ; Watts, 1990, p. 211.
7. Voir Moretti, 2003, pour une synthèse des publications à ce sujet.
8. Luter un creuset : le recouvrir d'une couche (par exemple d'argile) qui le protège, améliore ses propriétés mécaniques et sa tenue au feu.
9. Haudicquer de Blancourt, 1697, Chap. CCVI : « Comme il faut de bons creusets pour ces sortes de calcinations, qui restent un tems considerable dans le feu, il faut les lutter d'un tres-bon lut, ou se servir de ceux que nous avons enseigné au Chapitre CIX en ajoutant à la Poudre de Verre dont on les saupoudre pour les vitrifier, du Borax réduit en poudre, qui aide à la fusion du Verre, & que nous avons omis de declarer dans ce même Chapitre », p. 452-453.
10. Kingery, Vandiver, 1986.
11. D'Arclais de Montamy, 1765. En ce qui concerne la couleur, l'auteur affirme qu'au « *moyen de couleurs que nous allons donner, on est en état de composer un aussi grand nombre de différentes teintes que les Peintres à l'huile* » (chap. I, p. 9). Le chap. II décrit les fondants qui doivent faire pénétrer la couleur dans l'émail blanc lors de la fusion. Sa recette est la suivante (livre II, p. 24 – *Poudre de verre de tuyaux de baromètre 4 gros (15 g), Borax calciné 2 gros, 12 grains (Na₂B₄O₇ ; 8,2 g) Nitre ou salpêtre purifié 4 gros, 24 grains (KNO₃ ; 16,5 g)*. M. de Montamy semble avoir mené de nombreuses expériences pour valider ses recettes. On voit que le bore est présent pour son action fondante seulement dans la « *peinture* » à poser sur le support vitreux.
12. Simsek *et al.*, 2014.
13. Speel, Bronk, 2001.
14. Bureau des Ressources Géologiques et Minières.
15. Vos, 2011.
16. Brongniart, 1977, tome I, p. 77.
17. Voir par exemple Smith, 1986 ; Simon, 1993.

18. Tressaillage : réseau de fines fissures se formant dans la glaçure quand la contraction de la couche vitrifiée est plus grande que celle du support.
19. Weyl, 1945.
20. Température au-dessus de laquelle ne subsiste aucun cristal.
21. Bouquillon *et al.*, 2017, 2018.
22. Spectrométrie de fluorescence des rayons X. Voir http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X&oldid=156171456 [consulté le 26/01/2019].
23. Bach, Krause, 1999, p. 83.
24. Voir https://www.tsi.com/getmedia/9f1f4534-7914-42f6-a6a0-7f5c674a8a9c/LIBS_Direct_Glass_Sampling_LIBS-027-A4-web?ext=.pdf
25. Castaing, Menu, 2006.
26. Cat. Exp. Lisieux, 2004, p. 101-102.
27. Castaing, Menu, 2006 ; Bouquillon *et al.*, 2017 et 2018 et références.
28. Bouquillon *et al.*, 2002, 2017.
29. Bouquillon *et al.*, 2002, 2017.
30. Schibille *et al.*, 2011.
31. Tite *et al.*, 2016.
32. Laboulaye, 1847 – « La base de toute pierre artificielle est un boro-silicate à base de potasse et d'oxyde de plomb qui porte le nom de strass. » Suivent quatre recettes dans lesquelles le borax entre pour une part non négligeable dans la composition qui contient en outre sable ou cristal de roche/ minium/ céruse/ potasse à l'alcool/ borax et acide arsénieux. Voir p. 3799-3800.

Bibliographie

- Anonyme, "Analysing glass with laser induced breakdown spectroscopy", Note d'application TSI n° 27, voir https://www.tsi.com/getmedia/9f1f4534-7914-42f6-a6a0-7f5c674a8a9c/LIBS_Direct_Glass_Sampling_LIBS-027-A4-web?ext=.pdf [consulté le 19/03/2019].
- D'Arclais de Montamy D., 1765, *Traité des couleurs pour la peinture en émail et sur la porcelaine*, éditions G. Cavelier.
- Bach H., Krause D. (eds.), 1999, *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Bouquillon A., Pouthas C., avec le concours de Musculus G. et Gratuze B., 2002, « Les techniques des céramistes tourangeaux : analyses de laboratoire », dans Cat. Exp. Tours, 2002, Le Leyzour P., Meslin-Perrier C., Oger D. (dir.), *Un Bestiaire fantastique – Avisseau et la faïence de Tours – 1840-1910* [Exp. Tours, musée des Beaux-Arts, 19 octobre 2002-13 janvier 2003, Limoges, musée national Adrien-Dubouché, 4 février-12 mai 2003], RMN Éditions, Paris, p. 69-72 et annexes.

- Bouquillon A., Castaing J., Barbe F., Paine S. R., Christman B., Crépin-Leblond T., Heuer A. H., 2017, "Lead-glazed Rustiques Figulines (Rustic Ceramics) of Bernard Palissy (1510-90) and his followers", *Archaeometry*, vol. 59, issue 1, p. 60-83.
- Bouquillon A., Castaing J., Barbe F., Crépin-Leblond T., Tilliard L., Paine S. R., Christman B., Heuer A. H., 2018, "French decorative ceramics mass-produced during and after the 17th century: Chemical Analyses of the Glazes", *Archaeometry*, vol. 60, issue 5, p. 946-965.
- Brain C., Dungworth D., 2005, "English 17th century crystal glass study: phase 1", *Annales du 16^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Nottingham AIHV, p. 249-253.
- Brongniart A., 1977, *Traité des arts céramiques ou Des poteries*, fac-similé de la 3^e édition de 1877, Dessain et Tolra, Paris.
- Castaing J., Menu M., 2006, "Analysis of art works and nuclear physics at the laboratory of Centre de recherche et de restauration des musées de France", *Nuclear Physics News*, 16, p. 4-10.
- Cat. Exp. Lisieux, 2004, Bergeret J. (dir.), *Les céramiques du Pré-d'Auge. 800 ans de production* [Exp. Lisieux, musée d'Art et d'Histoire de Lisieux, 3 juillet 2004-30 septembre 2004], musée d'Art et d'Histoire de Lisieux, Lisieux.
- Cueilleron J. « Bore », Encyclopædia Universalis [en ligne], <http://www.universalis.fr/encyclopedie/bore/> [consulté le 19/03/2019].
- Devulder V., Vanhaecke F., Shortland A., Mattingly D., Jackson C., Degryse P., 2014, "Boron isotopic composition as a provenance indicator for the flux raw material in Roman natron glass", *Journal of Archaeological Science*, 46, p. 107-113.
- Haudicquer de Blancourt J., 1697, *De l'Art de la Verrerie*, Jombert, Paris.
- Kingery D., Vandiver P., 1986, *Ceramic masterpieces: Art, structure and technology*, Free Press, New York.
- Laboulaye M. C. (éd.), 1853, *Dictionnaire des Arts et manufactures de l'agriculture, des mines, etc. Description des procédés de l'Industrie française et étrangère*, seconde édition, Paris.
- Moretti C., 2003, "The development of lead crystal in England. A critical analysis of the formulation attributed to George Ravenscroft and points not yet clear on the process for manufacture of 'flint' glass", *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 6, p. 19-30.
- Neri A., Merret C., Kunckel J., 1752, *Art de la Verrerie*, trad. fr. par le Baron d'Holbach, Paris.

- Schibille N., 2011, "Late Byzantine mineral soda high alumina glasses from Asia Minor: a new primary glass production group", *PLoS ONE* 6(4): 18970. doi:10.1371/journal.pone.0018970 [consulté le 18/03/2019].
- Simon J. M., 1993, "Boron additions to container and flat glasses", *Fundamentals of Glass Science and Technology ESG 1993, Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 23, p. 579-582.
- Simsek G., Casadio F., Colomban Ph., Bellot-Gurlet L. *et al.*, 2014, "On-Site identification of early Böttger red stoneware made at Meisen", *J. Am. Ceram. Soc.*, 97-9, p. 2745-2754.
- Smith R. A., 1986, "Boron in glass and glass making", *J. Non-cryst. Solids*, 84, p. 421-432.
- Speel E., Bronk H., 2001, "Enamel painting materials and recipes in Europe from c. 1500 to c. 1920", *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 18, p. 43-100.
- Tite M. S., Shortland A. J., Schibille N., Degryse P., 2016, "New data on the soda flux used in the production of Iznik glazes and Byzantine glasses", *Archaeometry*, vol. 58, issue 1, p. 57-67.
- Vos A., 2011, « Le bore, de l'acier damassé à la fibre de verre », *Le Temps*, 7 juillet 2011, <https://www.letemps.ch/sciences/bore-lacier-damasse-fibre-verre>
- Watts D. C., 1990, "Why George Ravenscroft introduced lead oxide into crystal glass", *Glass Technology*, 31-5, p. 208-212.
- Weyl W. A., 1945, "The colours produced by copper", *Coloured Glasses*, chap. XI, Society of Glass technology, p. 154-167.
- Wood N., 1999, *Chinese glazes, Their Origins, Chemistry and Recreation*, A & C Black Publishers, London.