

F I S O



ARCHÉOMÉTRIE ET ORFÈVREURIE MOSANE : ÉMAUX DU MUSÉE CURTIUS SOUS L'ŒIL DU CYCLOTRON

par

Georges WEBER, Lucien MARTINOT,
Joseph GUILLAUME et Philippe GEORGE

En 1999, la préparation du déménagement des collections du Musée Curtius de Liège a offert des conditions particulièrement favorables à des recherches d'archéométrie sur les oeuvres d'orfèvrerie mosane. C'est l'émaillerie qui a principalement retenu l'attention dans le choix de quatre pièces des collections. En effet, si les émaux mosans sont bien connus, le corpus de référence des analyses de laboratoire les concernant est assez pauvre. Quant aux textes médiévaux qui traitent du sujet, ils sont eux aussi rares et incomplets.

Il fallait profiter de l'opportunité offerte par les circonstances et d'une exceptionnelle conjoncture de compétences pluridisciplinaires mises ensemble au travail pour engranger un maximum de résultats d'analyses et pour les publier ici. On insistera sur le caractère expérimental de ces recherches dont la synthèse est difficile, comme un constant défi du vrai dialogue indispensable à nouer entre les spécialistes des différentes disciplines.

L'exposition *Rhin-Meuse* en 1972 est évidemment le point de départ des recherches d'archéométrie en orfèvrerie pour le pays mosan. En 1993, l'inventaire des émaux du British Museum permet une première analyse par Ian C. Freestone¹ : y sont traités cinq objets datés du premier quart du

• Georges Weber et Lucien Martinot, chercheurs de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires à l'Université de Liège, IPNAS, Université de Liège, B15, Sart Tilman, 4000 Liège.

• Joseph Guillaume, ingénieur à l'Institut Supérieur Industriel de Bruxelles.

• Philippe George, conservateur du Trésor de la Cathédrale de Liège.

¹ N. STRATFORD, *Catalogue of Medieval Enamels in the British Museum*, vol. II, *Northern Romanesque Enamels*, British Museum Press, London, 1993. Appendix : I. FREESTONE, *Composition and origins of glasses from Romanesque champlevé enamels*, pp. 37-45.

XII^e siècle et considérés comme représentatifs de la production des ateliers mosans. Isabelle Biron et Dominique Morel³ font l'étude de deux triptyques reliquaires mosans, les reliquaires Dutuit, du Musée du Petit Palais, dont l'authenticité avait, par ailleurs, été contestée quant à certaines parties. Récemment, I. Biron et S. Beauchoux ont publié une synthèse consacrée à la problématique des émaux mosans⁴.

Les résultats analytiques des travaux menés aux laboratoires du British Museum et du Louvre concordent : les émaux mosans sont des verres de silicate sodocalcique, pauvres en potassium et en magnésium, élaborés avec de la soude minérale ou natron. Ils sont, par leur composition, identiques aux verres romains. Ils se démarquent des verres européens des XII^e et XIII^e siècles qui sont des verres aux cendres végétales, cendres sodiques ou plus généralement cendres potassiques. Les verres médiévaux des régions méditerranéennes sont des verres sodiques tandis que les verres dits « continentaux » sont potassiques, conformes aux recettes de Théophile et d'Héraclius, qui préconisent respectivement les cendres de hêtre ou de fougère comme fondants⁴. Le passage progressif des verres au natron à des verres conçus au départ de cendres sodiques puis potassiques a été suffisamment décrit par I. Biron, P. Dandridge et M. Wypyski⁵ ainsi que par D. Foy et M.-D. Nenna⁶ pour que nous n'y revenions pas ici. Les verres antiques, provenant de Syro-Palestine ou de régions proches, contiennent de la silice pratiquement pure, liée à la disponibilité de grandes quantités de sable blanc. Ces sables sont des sables faiblement calcareux mais la chaux (CaO) ainsi apportée dans le verre est en quantité suffisante pour stabiliser le matériau fini. Les textes anciens ne mentionnent pas l'addition systématique de chaux. L'action de la chaux, comme stabilisant du verre, ne sera découverte qu'au XVIII^e siècle⁷.

Sur la base de ses propres résultats, I. Freestone⁸ a formulé l'hypothèse suivante : les émailleurs mosans ne réalisaient pas eux mêmes leurs émaux en partant de matières premières d'origine locale mais ils remployaient des

² I. BIRON & D. MOREL, *Les triptyques reliquaires Dutuit : de l'œil du connaisseur à l'examen en laboratoire, histoire d'une réhabilitation*, TECHNÉ, vol. n° 8, 1998, pp. 97-106.

³ I. BIRON et S. BEAUCHOUX, *Ion beam analysis of mosan enamels*, MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, 14 (2003), pp. 1564-1578.

⁴ *Tout feu tout sable. Mille ans de verre antique dans le Midi de la France*, Musées de Marseille, Editions Edisud, 2001. D. FOY et M.-D. NENNA, *Les Savoir-Verre*, pp. 21-44 ; voir aussi dans le même catalogue *La révélation des analyses*, par P. PICON, pp. 32-33.

⁵ I. BIRON, P. DANDRIDGE & M.T. WYPISKI, *Le cuivre et l'émail, technique et matériaux dans L'Œuvre de Limoges. Émaux limousins du Moyen Age*, Paris, 1996, pp. 48-62.

⁶ Voir note 4, pp. 24-25.

⁷ Voir note 4, p. 153.

⁸ Voir note 1, pp. 43-44.

émaux romains qui leur étaient fournis grâce à de longs circuits commerciaux. L'auteur se base sur la convergence entre les éléments principaux de la composition des émaux qu'il a analysés et ces mêmes éléments quantifiés dans les trois émaux romains qu'il prend en référence. Il mentionne également le fait qu'en Europe occidentale et septentrionale il n'y a pas de sources de soude minérale. D'autre part, dans son célèbre ouvrage, Théophile cite le emploi de tesselles romaines « opaques comme du marbre ». Ni l'utilisation systématique d'oxydes colorants ni la manière d'opacifier un verre pour en faire un émail ne semble connue en fonction des sources historiques qui nous sont parvenues.

Notre recherche porte sur un important corpus d'émaux mosans du XII^e siècle conservés au Musée Curtius, ceux de l'Évangélaire de Notger, de l'Évangélaire d'Arenberg, de la croix de Kemexhe et d'un reliquaire dit d'Amay. Elle a pour but de déterminer leur composition. Ont-ils été élaborés sur place, avec des matériaux locaux, comme le suggère Jean Lejeune⁹ à propos des orfèvres mosans¹⁰ ? Les émailleurs mosans se limitaient-ils à fondre des matériaux de remplissage ? Existe-t-il une relation chronologique et géographique entre ces objets ? Sont-ils homogènes et conservés dans leur état originel ?

DESCRIPTION SOMMAIRE DES OEUVRES

La première et la principale œuvre sélectionnée est l'Évangélaire dit de Notger, évêque de Liège (972-1008) (inv. 12/1). Stylistiquement et iconographiquement, les émaux sont datés du troisième quart du XII^e siècle.

Le plat supérieur de reliure (300 x 240 mm) de ce manuscrit sur parchemin est composé d'un ivoire figuratif¹¹, encadré par quatre plaques curvilignes d'émaux champlevés sur cuivre doré figurant les vertus, soulignées par des éléments rhomboïdes rapportés au XVII^e siècle ; l'encadrement est

⁹ J. LEJEUNE, *À propos de l'art mosan. Renier l'orfèvre et les fonts de Notre-Dame*, ANCIENS PAYS & ASSEMBLÉES D'ÉTATS, t. III, 1952, p. 19, cité et commenté dans Ph. GEORGE, « *Le plus subtil ouvrir du monde* », *Godefroid de Huy, Orfèvre mosan*, CAHIERS DE CIVILISATION MÉDIÉVALE, t. XXXIX, Poitiers, 1996, p. 335.

¹⁰ Description générale dans S. COLLON-GEVAERT, J. LEJEUNE, J. STIENNON, *Art roman dans la vallée de la Meuse aux XI^e, XII^e et XIII^e siècles*, Bruxelles, 1966, pp. 162-167.

¹¹ Dernières notices sur l'ivoire par J. STIENNON, *L'ivoire de Notger dans Liège. Autour de l'an mil. La naissance d'une principauté (X^e-XII^e siècle)*, Liège, Trésor de la Cathédrale, 2000, pp. 131-132 ; cf. aussi J.-Cl. GHISLAIN, *Les ivoires mosans et romans dans le diocèse de Liège*, *Ibidem*, pp. 124-130, et IDEM, *Les ivoires médiévaux*, dans *Liège. La cité des Princes-Evêques. Du Musée Curtius au Trésor de la Cathédrale*, FEUILLETS DE LA CATHÉDRALE DE LIÈGE, n° 54-60, 2001, p. 10.

terminé par quatre écoinçons d'émaux champlevés sur cuivre doré présentant les fleuves du Paradis. Selon le répertoire iconographique et théologique médiéval, au tétramorphe de l'ivoire répondent d'abord les quatre vertus cardinales et ensuite les quatre fleuves du Paradis, sorte de préfiguration. Ces dernières plaques comptent parmi les plus belles représentations du genre dans l'orfèvrerie mosane¹² : les fleuves antiques sont personnifiés tenant un grand vase à panse d'où s'échappent des flots ondulants, qui fécondent la terre ; ils sont identifiés par des inscriptions, de haut en bas et de gauche à droite, respectivement : le Phison (FISON), le Géon (GEON), le Tigre (TIGRIS) et l'Euphrate (EUFRATES). La palette présente les couleurs : bleu, vert, blanc, et rouge¹³.

Trois des quatre vertus cardinales sont identifiées par des inscriptions ; à gauche la force (FORTITUDO), à droite la justice (IUSTITIA), en bas la tempérance (TEMPERANTIA) et en haut, sans inscription un ange symbolise la prudence. La palette est identique. En un fin trait, l'émail blanc souligne les formes curvilignes tri et quadrilatérales des différentes plaques d'émaux.

La deuxième pièce retenue est le plat supérieur de la reliure de l'Évangélaire de l'ancienne collection d'Arenberg (Inv. 60/360)¹⁴.

La reliure de ce manuscrit sur parchemin est composée de deux ais de bois (145 x 245 mm). Seul le plat supérieur d'une épaisseur de 2 cm présente sur tout son encadrement trois plaques rectangulaires d'émaux champlevés, assez détériorées, sur cuivre doré, aux bords perlés par endroits. Dans la dépression médiane taillée dans l'âme de bois, le relief central en repoussé montre un Christ en majesté, au nimbe crucifère en vernis brun, bénissant entre l'Alpha et l'Oméga. Le bas-relief est très abîmé, encadré d'abord par un perlé très lacunaire, puis par un chanfrein de lames estampées d'une frise d'inspiration végétale, et enfin par les quatre bandeaux.

Sur le bandeau horizontal supérieur entre deux figures du tétramorphe se succèdent, séparés par des colonnes, et identifiés par des inscriptions verticales, trois bustes d'apôtres, présentés de trois quarts et auréolés. De

¹² J. de BORCHGRAVE d'ALTENA, *Emaux mosans du XII^e siècle*, dans *Reflets du Monde*, 1952, p. 8 et P. LASKO, *Ars sacra 800-1200*, New Haven-Londres, 1994, p. 197.

¹³ Dans l'appendice de son article *Le groupe du triptyque de Stavelot : notes sur un atelier mosan et sur les rapports avec Saint-Denis*, Joyce BRODSKY (CAHIERS DE CIVILISATION MÉDIÉVALE, t. XXI, 1978, pp. 119-120) procède à un contrôle des couleurs des émaux. Au vu du développement des techniques, nous ignorons à l'heure actuelle quel code de couleurs est principalement utilisé mais cela n'a pas grande importance pour le propos qui nous occupe.

¹⁴ Description dans M.-Mad. GAUTHIER, *Emaux du Moyen Age*, Fribourg, 1972, p. 134 ; M. MONVILLE, *L'évangélaire d'Arenberg*. Mémoire inédit de licence en Histoire de l'Art et Archéologie de l'Université de Liège, année académique 2000-2001.

gauche à droite respectivement : le lion de saint Marc, Simon (S. SIMON), Thaddée (S. THADEUS), Mathias (S. MATHIAS) et le bœuf de saint Luc.

La palette présente les couleurs : vert malachite ourlé d'un vert plus clair ou de blanc, rouge grenadier ourlé de jaune, jaune ourlé de bleu azuré, bleu azuré ourlé d'un bleu plus profond et vert turquoise.

Sur le bandeau vertical gauche, de haut en bas, trois apôtres en pied sont superposés ; dans l'ordre : André (S. ANDREAS), Barthélemy (S. BARTOLOMEUS) et Jacques (S. IACOBUS). La palette : vert malachite, bleu d'outremer, bleu azuré, blanc et jaune.

Sur le bandeau vertical droit : Jean (S. IOHANNES), Thomas (S. THOMAS) et Philippe (S. PHILIPP (US)). La palette : bleu azuré, vert malachite, blanc, bleu et jaune.

Enfin le bandeau horizontal inférieur fait défaut et a été remplacé par une plaque de cuivre par suite d'usage.

Les rapprochements stylistiques ne manquent pas¹⁵ et l'orfèvre a probablement travaillé d'après un recueil de modèles ; les maigres informations recueillies ne permettent pas une localisation précise de l'atelier si ce n'est le rattachement de l'émaillerie à l'école mosane de la seconde moitié du XII^e siècle.

La troisième pièce est la Croix de Kemexhe (inv. I/39/606). Fortement remaniée au XIV^e siècle¹⁶, la croix (414 x 302 mm) est décorée de quatre plaques carrées émaillées en champlevé sur cuivre doré avec des inscriptions. Comme l'évangélaire de Notger, les émaux sont datés du troisième quart du XII^e siècle. En haut la plaque la mieux conservée (750 x 500 mm) montre la scène du serpent d'airain (*Nombres XXI, 9*) : au centre, sur une colonne, le serpent déroule sa queue, avec à gauche Moïse tenant les tables de la Loi et à droite Aaron avec sa verge, tous deux en buste et identifiés par des inscriptions MOYSES/AARON ; la plaque de gauche (630 x 500 mm) en réfère à un passage de l'Exode (XXVIII, 36-38) quand Aaron doit porter le signe de Dieu sur sa tête : un personnage en pied trace le signe sur le front d'Aaron, qui cache deux autres personnes dont les têtes sont visibles derrière en étagement (Inscriptions : SIMI/LISA/AARON) ; la plaque de droite (630 x 500 mm) représente l'épisode bien connu du tau (Exode XII, 22) : un juif en pied trace le tau sur une maison ; à sa porte un agneau tué répand

¹⁵ D. KÖTZSCHE, *Ein wiedergewonnener Buchdeckel des 12. Jahrhunderts*, dans *Scriptum Berolinense. Tilo Brandis zum 65. Geburtstag*, Berlin, 2000, pp. 113-127, avec bibliographie.

¹⁶ Le Christ a déjà fait l'objet d'analyses, cf. *Dinanderies médiévales. La technologie au service de l'art et de l'histoire*, FEUILLETS DE LA CATHÉDRALE DE LIÈGE, n° 27, 1996.

son sang dans un bol (Inscriptions SIGNUM TAU) ; enfin la plaque inférieure (630 x 500 mm), la plus abîmée, montre un personnage féminin tenant en mains une croix devant un autre personnage nimbé, tous deux figurés en buste ; les inscriptions sont difficiles à lire, la proposition : HELAS/ (M)ULIER/DE SAR(E)PTA permettrait d'y voir l'épisode du Premier Livre des Rois, XVII, 8-16 de la veuve de Sarepta (cf. aussi Luc, IV, 26). La palette présente les couleurs : bleu, vert, jaune, rouge, blanc ; seul le bleu subsiste sur la plaque inférieure. Ici aussi les rapprochements stylistiques ne manquent pas et nous renverrons principalement à l'étude récente consacrée à une croix du même genre¹⁷.

La quatrième pièce sélectionnée est le reliquaire dit d'Amay par sa provenance supposée de la localité mosane (inv. 18/10)¹⁸. De forme quadrilobée allongée et de petites dimensions (11,5 x 8,5 cm), d'une typologie s'apparentant aux phylactères¹⁹, l'œuvre présente en son centre une cavité circulaire destinée à abriter la relique - une dent - et protégée par un volet discoïde mobile sur charnière avec fermeture. Toute la face est couverte d'émaux champlevés sur cuivre doré, d'inspiration végétale. La palette présente les couleurs : bleu cobalt, blanc et vert. Le revers est décoré en or sur vernis bruns. L'âme en bois d'une épaisseur de 3 cm incorpore la cavité-reliquaire ; sur la tranche est clouée une lame de cuivre, très abîmée, avec un décor interrompu de vernis bruns. L'originalité de l'objet réside dans sa forme et dans l'association de vernis bruns, technique rhéno-mosane utilisée pour les décors secondaires et datable ici de la fin du XII^e siècle, avec une émaillerie en décor principal dont le style des éléments végétaux fait pencher pour une datation plus tardive, vers 1200, et dont l'attribution à l'école mosane est plus hypothétique.

¹⁷ D. KÖTZSCHE, H. MEURER & A. SCHALLER, Signa Tau, *Grubenschmelzplatte eines typologischen Kreuzes*, Stuttgart, Württembergisches Landesmuseum, 2000. On rappellera aussi l'excellent article de Philippe VERDIER, *Émaux mosans et rhéno-mosans dans les collections des États-Unis*, REVUE BELGE D'ARCHÉOLOGIE & D'HISTOIRE DE L'ART, t. XLIV, 1975, p. 34 sv. et du même *Un monument inédit de l'art mosan du XII^e siècle. La crucifixion symbolique de Walters Art Gallery*, IBIDEM, t. XXX, 1961, p. 156 sv.

¹⁸ Dernière notice par A. LEMEUNIER, dans le *Catalogue de l'exposition Amay*, 1985, p. 182.

¹⁹ Ét. BERTRAND, *Les phylactères mosans du XII^e siècle*, dans *Liège. Autour de l'an mil*, op. cit., pp. 156-160.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

La technique analytique employée est l'association des méthodes PIXE/PIGE (Particle Induced X-Ray Emission, Particle Induced Gamma-Ray Emission). Les émaux sont bombardés sous pression atmosphérique par des protons de 2,58 MeV. Le faisceau est collimaté à 0,5 mm de diamètre avant la feuille de sortie (Ni 2,5 µm) ; après diffusion dans l'atmosphère sur 28,3 mm, il présente un diamètre proche de 1 mm. L'intensité du courant de protons est de l'ordre de 10 nA. Aucun prélèvement n'est effectué, la seule préparation est le nettoyage de la zone analysée à l'aide d'alcool isopropylique²⁰. La durée d'une analyse varie entre 10 et 15 minutes. La mesure relative du nombre de protons ayant frappé l'échantillon durant l'irradiation est réalisée au moyen d'un hacheur de faisceau. Ce dernier est constitué d'une feuille de polypropylène de 0,5 mm d'épaisseur sur laquelle 50 nm d'or ont été déposés. Placée à 45° part rapport à la direction du faisceau incident, elle intercepte ce dernier pendant 10% du temps d'irradiation. La mesure du nombre de protons diffusés élastiquement (Rutherford) par l'or, réalisée au moyen d'un détecteur à barrière de surface au Si et dans un angle solide donné, fournit une grandeur proportionnelle au nombre de protons précité. Cette grandeur permet de normaliser les différentes irradiations entre elles (échantillons de référence et émaux). En PIGE, la détection du rayonnement gamma s'effectue au moyen d'une diode en Ge hyperpur de type XTRA. Pour la mesure PIXE un seul détecteur est utilisé. Il est équipé d'un filtre « funny » constitué d'une feuille de mylar de 380 µm percée en son centre d'un trou de 1 mm de diamètre. Un dispositif d'injection de gaz lui est également associé. Il permet de remplacer l'air situé entre le point d'impact et le détecteur par de l'hélium, ce qui réduit considérablement l'absorption des rayons X de faible énergie et donne accès au dosage des éléments légers (Na, Mg, Al, Si ...). Le dépouillement des spectres PIXE est effectué par le logiciel WinAxil (Canberra) et les valeurs quantitatives sont obtenues par comparaison avec des étalons : SRM610 (NIST) et Glaverbel S.A. Belgium.

Le dispositif expérimental relatif à ce qui précède a été décrit par ailleurs²¹.

²⁰ L'efficacité de cette pratique a été préalablement bien établie.

²¹ G. WEBER, D. STRIVAY, L. MARTINOT and H.P. GARNIR, Use of PIXE - PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements, NUCL. INSTRUM. AND METHOD, B189 (2002), pp. 950-957.

Pour rappel, la même méthode a été appliquée par I. Biron et D. Morel²² lors de l'examen des reliquaires Dutuit. En revanche, I. Freestone²³ a travaillé par microscopie électronique à balayage au départ de petits prélèvements. Cette technique, qui présente une résolution spatiale remarquable (1 µm), implique néanmoins de faire un prélèvement et sa sensibilité est inférieure d'un ordre de grandeur à celle du couple PIXE/PIGE. Elle est cependant très intéressante pour la localisation et le dosage d'inclusions.

RÉSULTATS

COMPOSITION DES ÉMAUX

L'essentiel des données numériques est reporté dans les tableaux annexés. Les valeurs mentionnées sont des valeurs moyennes relevées sur une même plage. Nous n'exploitons que les résultats requis pour situer notre recherche par rapport aux travaux de référence mentionnés ci-dessus.

Les émaux verts, bleus, turquoise, blancs et jaunes sont des silicates alcalins sodiques contenant de 60 à 68 % en poids de silice (SiO₂) et de 13 à 19 % en poids de soude (Na₂O). La chaux (CaO), avec une teneur allant de 5 à 7 % en poids, est le stabilisant. La composition est tout à fait similaire à celle des verres romains où la soude est d'origine minérale. Dans les émaux étudiés ici, l'origine minérale de la soude est attestée par de faibles teneurs en potasse (K₂O) et en magnésie (MgO), inférieures ou légèrement supérieures au pourcent. L'alumine (Al₂O₃) est présente avec des concentrations un peu plus élevées de 1,6 à 2,1 % ce qui correspond encore à la fourchette de compositions des verres romains. L'alumine provient probablement du constituant principal (sable, silice) et semble liée à l'origine de ce matériau. Le tableau I reprend les constituants marquants des émaux du Musée Curtius et ceux d'émaux mosans du XII^e siècle, de mêmes couleurs, répertoriés dans le corpus du British Museum sous les numéros 1913, 12-201 ; 28711-106 et 78, 11-1,15. La comparaison des constituants principaux de ces émaux mosans est étendue à des émaux romains, aussi de mêmes couleurs, conservés dans le même Musée²⁴. Les faibles divergences

de composition ne permettent pas de les différencier. La même comparaison reprenant les reliquaires Dutuit (D1237 et D1238) conduit à la même conclusion. Nous considérons que tous ces émaux sont issus d'une même origine ou du même savoir-faire.

La représentation graphique des données caractérisant la matière brute, SiO₂, CaO, Na₂O + K₂O, matérialise bien cette situation (graphique 1). Tous les points figuratifs se superposent, à l'exception peut-être des deux plages de la croix de Kemexhe : le jaune de *Moyses* et le bleu profond, également dans la représentation de *Moyses*. Dans ce diagramme, nous avons additionné les concentrations en K₂O et Na₂O : ces deux oxydes agissent de la même façon sur la structure tri-dimensionnelle du verre.

Que tous les émaux du Musée Curtius aient été élaborés avec de la soude minérale est encore confirmé par les très faibles concentrations en phosphore (P) qui sont de l'ordre de 0,1 % en poids. En effet, la soude minérale, le natron (hydroxycarbonate de soude ou tronite) ne contient pratiquement pas de phosphore²⁵.

Les émaux du Musée Curtius correspondent à des verres antiques et non pas à des verres médiévaux de la même époque.

Comme nous l'avons mentionné, seules deux plages de la croix de Kemexhe semblent s'écarter de l'ensemble. Une analyse graphique (graphique 2) évaluant la variation du pourcentage en potasse (K₂O) en fonction de la teneur en chaux (CaO) montre aussi cette distanciation. Ce type de diagramme, utilisé en tant que critère de sélection, est préconisé par I. De Raedt, K. Janssens et J. Veeckman²⁶. Les singularités décelées peuvent provenir soit d'une intervention ultérieure, soit d'émaux d'origine différente mais il s'agit toujours de verres au natron.

Pour vérifier l'origine antique des émaux, il convient d'en comparer la composition avec celle de verres sodiques européens du XII^e siècle élaborés avec de la soude obtenue par calcination de plantes, varechs, salicornes, salsones, ... que l'on rencontre en bord de mer, dans des prés-salés ou encore dans des zones semi-désertiques. Les caractéristiques de la soude ainsi obtenue sont assez fluctuantes mais les concentrations en potasse, magnésie, phosphore sont systématiquement plus élevées que dans le natron.

²² I. BIRON & D. MOREL, voir note 2, p. 106.

²³ I. FREESTONE, voir note 1, pp. 37-38.

²⁴ Voir note 1, p. 43.

²⁵ Voir note 4, p. 24.

²⁶ I. DE RAEDT, K. JANSSENS & J. VEECKMAN, *Compositional distinctions between 16th century « façon-de-Venise » and Venetian glass vessels excavated in Antwerp, Belgium*, J. ANAL. SPECTROM., vol. 14, 1999, p. 495.

En restant limité par les données analytiques cohérentes disponibles dans la littérature, nous avons pris comme références des compositions de verres méditerranéens, attribués à la fin du XII^e et au XIII^e siècle, répertoriés par D. Foy dans son ouvrage « Le verre médiéval »²⁷. La distinction entre ces verres aux cendres, typiquement européens, et les verres du groupe constitué par les émaux mosans et romains du British Museum, les émaux des reliquaires Dutuit, les émaux du Musée Curtius est évidente sur la base du diagramme triangulaire SiO₂, CaO, K₂O-Na₂O (graphique 1). R. Newton et S. Davison²⁸ ont proposé un autre critère pour différencier les verres sodiques : la représentation graphique de la variation de la concentration en MgO en fonction de la concentration en K₂O. On voit que les points figuratifs des émaux mosans (soude minérale) se groupent dans le coin inférieur gauche tandis que les verres français figurent en un essaim dispersé (graphique 3).

Pour distinguer les verres antiques des verres aux cendres, nous proposons d'introduire une représentation graphique supplémentaire : la variation du pourcentage de manganèse (Mn) en fonction de la teneur en fer (Fe). Les premiers verres sont pauvres en manganèse, le natron n'en contenant guère et le sable de la région syro-palestinienne n'apporte que de petites quantités de fer. À titre d'exemple, le graphique 4 démontre bien une séparation nette entre les émaux de l'Évangélaire de Notger et le corpus de verres européens déjà cité.

D'une manière analogue, les sables de type syro-palestinien, géologiquement similaires, doivent être caractérisés par une teneur constante en chaux (CaO) capable de stabiliser le verre fini, mais ce rapport constant n'a aucune raison de se retrouver dans les verres médiévaux. Le graphique 5 confirme bien cette hypothèse : les verres au natron s'opposent aux verres aux cendres.

Il apparaît finalement que les teneurs en éléments principaux des émaux mosans du XII^e siècle analysés au British Museum, au Louvre et à Liège sont tout à fait comparables aux concentrations des mêmes éléments caractérisant la verrerie romaine dans son ensemble²⁹ et les émaux romains

²⁷ D. FOY, *Le verre médiéval et son artisanat en France méditerranéenne*, Éditions du CNRS, Paris, 1988, p. 45, Annexe 14 ; analyses des verres attribués à la fin du XII^e et au XIII^e siècle.

²⁸ R. NEWTON & S. DAVISON, *Conservation of Glass*, Butterworth-Heinemann, London, 1997, p. 9, fig. 1.8.

²⁹ Voir note 4, p. 24.

repris dans l'étude de I. Freestone³⁰. Ces émaux sont différents des verres sodiques européens.

Dans les différents émaux sodiques que nous avons analysés, le paramètre le plus constant reste le quotient SiO₂/CaO dont la valeur fluctue entre 8,8 et 11,5 selon les données du tableau 1. Cependant, lorsqu'il s'agit de la soude ajoutée, les variations sont plus importantes. Les valeurs maximales atteignent 21 % pour les plages de couleur blanche et bleue de l'évangélaire de Notger et du reliquaire polylobé tandis que les teneurs minimales vont de 11 à 13% pour ces mêmes plages de l'évangélaire d'Arenberg et de la croix de Kemexhe. Des écarts plus faibles (15 – 18 %) sont reportés par I. Freestone³¹ et par I. Biron et D. Morel³², de 14 à 16 %. Rappelons que D. Foy et M.D. Nenna³³ constatent une teneur moyenne en soude de 16,8 % pour 227 verres antiques. En ce qui concerne les émaux, le nombre restreint d'analyses ne permet pas de tenter de définir des sous-groupes distincts. Il faut probablement rechercher ces différences dans des artefacts dus à l'échantillonnage.

Les émaux rouges ne répondent pas à une composition constante : des émaux potassiques coexistent sur une même pièce avec des émaux rouges sodiques. Les verres potassiques étaient connus à l'époque romaine mais restaient peu utilisés à cause de leur durcissement trop rapide lors du refroidissement. La composition d'un verre potassique romain - il s'agit d'un exemple isolé cité par Z. Goffer³⁴ - est caractérisée par une teneur élevée en potasse (K₂O) soit 20,8 % avec seulement 4,8 % de soude (Na₂O) pour 8,6 % de chaux (CaO).

Des émaux rouges potassiques sont mis en évidence aussi bien dans les objets du Musée Curtius que dans les reliquaires du Petit Palais mais les données numériques ne montrent aucune corrélation directe entre eux, notamment au niveau de la soude (Na₂O). Les émaux mosans décrits par I. Freestone³⁵ se distinguent des précédents par une teneur plus élevée en magnésie, qui atteint 3,4 % mais les quantités de potasse et de phosphore ne sont pas statistiquement différentes de celles des émaux de Liège et du Petit Palais. Par rapport aux reliquaires Dutuit 1237 et 1238 où le caractère potassique est nettement affirmé avec un quotient K₂O/Na₂O compris entre

³⁰ Voir note 1, p. 43.

³¹ Voir note 1, p. 40.

³² Voir note 2, pp. 100-101.

³³ Voir note 4, p. 24.

³⁴ Z. GOFFER, *Archaeological Chemistry*, J. Wiley and Sons, New-York, 1980, p. 141.

³⁵ Voir note 1, p. 41.

10 et 12, les verres de Liège peuvent plutôt se définir comme des verres mixtes avec un rapport K_2O/Na_2O égal à 1,3 seulement (Tableau 2a).

Les émaux rouges potassiques sont-ils des émaux antiques ou des émaux médiévaux ? Les concentrations des éléments les plus significatifs (SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3) des émaux repris ici ne présentent aucune similitude avec le tableau chronologique de D. Foy et M.-D. Nenna³⁶ : il ne nous semble pas possible de répondre à cette question. Nos analyses de cendres de hêtre et de fougère ne rendent pas compte non plus des rapports Na_2O/K_2O rencontrés dans les émaux mosans : il ne s'agirait pas de verres aux cendres mais peut-être de verres au salpêtre. Les faibles teneurs en magnésium infirment plutôt l'emploi de cendres.

Des émaux rouges sodiques ont été placés sur la Croix de Kemexhe, où une seule zone, *Moyses*, est potassique ; sur l'Évangélaire de Notger, *Fortitudo* est aussi sodique (Tableau II).

I. Freestone³⁷ a mis en évidence une plage sodique sur un Christ en Majesté (Limoges, vers 1185-1192), avec 11,9 % de soude (Na_2O) mais seulement 1,6 % de potasse (K_2O) ce qui le détache de nos propres résultats.

Le fait le plus significatif que nous ayons pu mettre en évidence dans notre étude est la juxtaposition sur le même objet d'émaux potassiques, ou mixtes, et sodiques : ces émaux sont de provenances différentes ou certains d'entre eux ne sont pas d'origine. Vus sous cet aspect, les objets de Liège se démarquent des autres émaux mosans analysés.

OPACIFIANTS ET COLORANTS

Dans la gamme des plages colorées analysées, trois types d'émaux sont à la fois opacifiés et colorés par la même substance : les émaux rouges, jaunes et blancs.

Il est bien connu que l'opacification des émaux rouges, sodiques et potassiques, est apportée par un oxyde colorant (rouge de cuivre, oxyde cuivreux, Cu_2O) ou par la dispersion de fines particules de cuivre métallique. Dans le cas présent, le PIXE établit bien une concentration accrue en cuivre mais ne permet pas de faire la différence entre les deux espèces.

³⁶ Voir note 4, p. 24.

³⁷ Voir note 1, p. 40.

La coloration rouge est atteinte dans un four maintenu sous atmosphère réductrice. Dans les émaux du Musée Curtius, comme dans les émaux similaires analysés par I. Freestone³⁸ ainsi que par I. Biron et D. Morel³⁹, une concentration élevée en fer (oxyde ferreux, FeO) est toujours observée. Selon les auteurs précités, la présence additionnelle de fer est un adjuvant pour la réduction chimique du cuivre bivalent (oxyde cuivrique, CuO) en espèces réduites (Cu_2O ou Cu). La thermodynamique ne semble pas pouvoir rendre compte de cette assertion⁴⁰.

Dans l'Évangélaire de Notger, le quotient cuivre/fer est proche de 0,5 alors que dans l'Évangélaire d'Arenberg, il fluctue entre 1,1 et 1,5. Selon ce critère, des lots différents d'émaux ont été utilisés.

La couleur jaune de *S. Simon*, dans l'Évangélaire d'Arenberg, semble amenée par de l'antimoniote de plomb ($Pb_2Sb_2O_7$) qui joue aussi le rôle d'opacifiant. Une teneur élevée en plomb (PbO ; 5,3 %) en présence d'antimoine (~ 0,7 %) caractérise cet émail. L'usage de l'antimoniote de plomb s'est maintenu depuis le milieu du second millénaire jusqu'à la fin du IV^e siècle⁴¹. De l'étain est aussi décelé mais sa proportion dans l'émail est faible : environ 0,2 % avec un quotient $PbO/SnO_2 = 32$.

En revanche, la plage jaune *Iustitia* de l'Évangélaire de Notger contient à la fois de l'oxyde d'étain (SnO_2) et de plomb (PbO) ce qui laisse supposer la présence du double oxyde jaune $Pb_2Sn_2O_6$. R. Newton et S. Davison⁴² situent l'usage régulier de ce composé entre le V^e et le XVII^e siècle tandis que Z. Goffer⁴³ estime que l'opacification à l'étain commence à se répandre entre le II^e et le IV^e siècle. Pour D. Foy et M.-D. Nenna⁴⁴, l'opacification à l'étain n'est pas connue avant le Bas Empire.

³⁸ Voir note 1, p. 41.

³⁹ Voir note 5, p. 56.

⁴⁰ Les mesures expérimentales des potentiels standards apparents des différents couples rédox impliqués dans la phase de réduction du verre liquide, Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cu^{2+}/Cu^{+0} indiquent des écarts trop faibles pour que la réduction du cuivre par le fer puisse avoir lieu, du moins dans des conditions d'équilibre. D'autre part, J.Y. Tilquin, E. Herman, J. Glibert et P. Claes ont montré que la stabilisation de l'ion cuivreux (Cu^+) était dépendante de la concentration en ions oxydes (O^{2-}) dans le verre fondu. Selon ce concept, l'oxyde ferreux pourrait, par une fonction accepteur, fixer les ions oxydes, diminuer la basicité du milieu et favoriser la formation du Cu^+ . Voir à ce sujet H.D. SCHREIBER & G.B. BALAZS, *Electron exchange interactions of the redox couples*, J. OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 71, 1985, pp. 59-67 ; J.Y. TILQUIN, E. HERMAN, J. GLIBERT & P. CLAES, *ELECTROCHIMICA ACTA*, vol. 40, n° 12, 1995, pp. 1933-1938.

⁴¹ Voir note 28, p. 11.

⁴² Voir note 28, p. 11.

⁴³ Voir note 34, p. 153.

⁴⁴ Voir note 4, p. 27.



Fig. 1 : Évangélaire de Notger (Musée Curtius), © Georges Goosse - 2005



Fig. 2 : Évangélaire d'Arenberg (Musée Curtius), © Georges Goosse - 2005

Dans la Croix de Kemexhe, *Moses*, nous retrouvons une concentration élevée en plomb, de l'ordre de 3 %, en présence d'étain, avec $PbO/SnO_2 = 48$. Cependant, avec une teneur de l'ordre du pourcent, l'antimoine est aussi rencontré et l'antimoniate de plomb peut apporter une nuance supplémentaire. Il faut noter que l'emploi d'antimoine ou d'étain entre le II^e et le IV^e siècle est mentionné par Z. Goffer⁴⁵.

Pour les plages blanches de l'Évangélaire de Notger *Geon* et de la croix de Kemexhe *Aaron*, c'est l'antimoine, en quantités de l'ordre de 3 à 4 %, qui apporte à la fois la coloration et l'opacification. Il s'agit d'antimoniate de calcium ($Ca_2Sb_2O_7$ ou peut-être $CaSb_2O_6$) ; ce composé se trouve habituellement à l'état de particules dispersées⁴⁶. En l'absence d'un oxyde colorant, c'est un autre opacifiant, la cassitérite ou oxyde d'étain (SnO_2), qui donne aux plages blanches de l'Évangélaire d'Arenberg, *S. Philippus et S. Iacobus*, leur aspect visuel. L'absence d'antimoine oppose cette dernière pièce aux précédentes.

L'emploi d'antimoine ou d'étain comme opacifiant indique des anciennetés différentes pour des émaux produits entre l'apparition de la technique du verre et la dislocation de l'empire romain. Le fait de trouver trois types différents d'opacification - à l'antimoine, à l'antimoine/étain et à l'étain - dans des objets mosans datés entre la seconde moitié et la fin du XII^e siècle est un argument en faveur du remploi de verres antiques.

Les autres plages colorées sont caractérisées par l'emploi simultané d'un opacifiant et d'oxyde(s) colorant(s).

Dans les émaux analysés, la coloration bleue est amenée par de l'oxyde de cobalt (CoO) mais la présence d'oxyde cuivrique (CuO) donne probablement les différentes nuances observées visuellement. Selon les zones colorées, les valeurs numériques du quotient CuO/CoO varient entre 2 et 20. Nous n'avons pas trouvé de corrélation entre le cuivre et le cobalt ou le zinc. Cette corrélation, qui a été mise en évidence pour des verres européens antérieurs au XIV^e siècle, serait liée à l'origine du minerai de cuivre ou à l'emploi de scories provenant de la métallurgie du cuivre⁴⁷. Tous les émaux bleus de notre corpus sont uniformément opacifiés à l'antimoine.

⁴⁵ Voir note 34, p. 153.

⁴⁶ Voir note 2, p. 104.

⁴⁷ B. GRATUZE, I. SOULIER & J. BARANDON, *The origin of cobalt blue pigments in French glasses from the C13 to the C14* dans *Trade and Discovery*, BRITISH MUSEUM OCCASIONAL PAPERS, vol. 109, London, 1995, p. 125.

L'oxyde cuivrique (CuO) est le composé responsable de la couleur turquoise sur toutes les pièces. Il n'y a pas non plus de relation définie entre le cuivre et le zinc ; le cobalt est totalement absent des zones turquoise. L'opacification à l'antimoine est généralisée.

La coloration verte a été développée selon des concepts différents dans les objets du Musée Curtius. I. Freestone⁴⁸ attribue la coloration verte de ses échantillons à une présence accrue d'oxyde cuivrique (CuO), environ 2 %, accompagnée d'une teneur en plomb (PbO) comprise entre 2,2 et 2,4 %. I. Biron et D. Morel⁴⁹ arrivent à la même conclusion mais la concentration de l'oxyde de plomb est systématiquement plus élevée dans les reliquaires Dutuit : elle va de 3,8 à 6,3 %. Dans l'Évangélaire de Notger, il semble que la coloration verte, *Geon*, *Fison*, *Fortitudo*, *Tigris*, *Eufrates* et *Iustitia* provienne d'un mélange d'oxydes colorants, oxyde cuivrique (CuO), oxyde ferrique (Fe_2O_3) et oxyde de manganèse (MnO_2). L'intervention de Fe_2O_3 et MnO_2 comme agents chromophores est justifiée par une valeur différente du quotient $Fe_2O_3/MnO_2 = 1,2$ dans les zones vertes alors que la valeur moyenne pour le reste de l'évangélaire vaut $2,5 \pm 0,2$. Les plages rouges ne sont pas considérées pour calculer cette dernière moyenne. Il y a donc une intention délibérée du verrier d'utiliser le fer et le manganèse en tant que colorants. Cette technique était déjà utilisée en Mésopotamie et à l'époque romaine⁵⁰. Si l'oxyde cuivrique peut donner une coloration verte en présence d'oxyde de plomb⁵¹, les concentrations en plomb que nous mesurons, de 0,4 à 0,6 %, ne rendent pas bien compte de cette possibilité.

Cependant, dans l'Évangélaire d'Arenberg, c'est bien l'oxyde cuivrique (CuO) qui donne la coloration verte, fixée par une forte teneur en oxyde de plomb, respectivement 3,8 et 1,2 % pour la représentation d'un aigle, symbole de *S. Iohannes*, et pour celle de *S. Andreas*. La conception de ces émaux les oppose aux émaux correspondants de l'Évangélaire de Notger.

Dans la Croix de Kemexhe, la couleur verte paraît résulter d'un mélange d'oxyde cuivrique bleu, de 3,2 à 4,9 % en poids, et d'oxyde ferrique jaune (Fe_2O_3 , environ 1,1 %). La même situation caractérise le reliquaire polylobé.

⁴⁸ Voir note 1, p. 41.

⁴⁹ Voir note 2, p. 104.

⁵⁰ Voir note 34, pp. 148-150.

⁵¹ Voir note 28, p. 58.

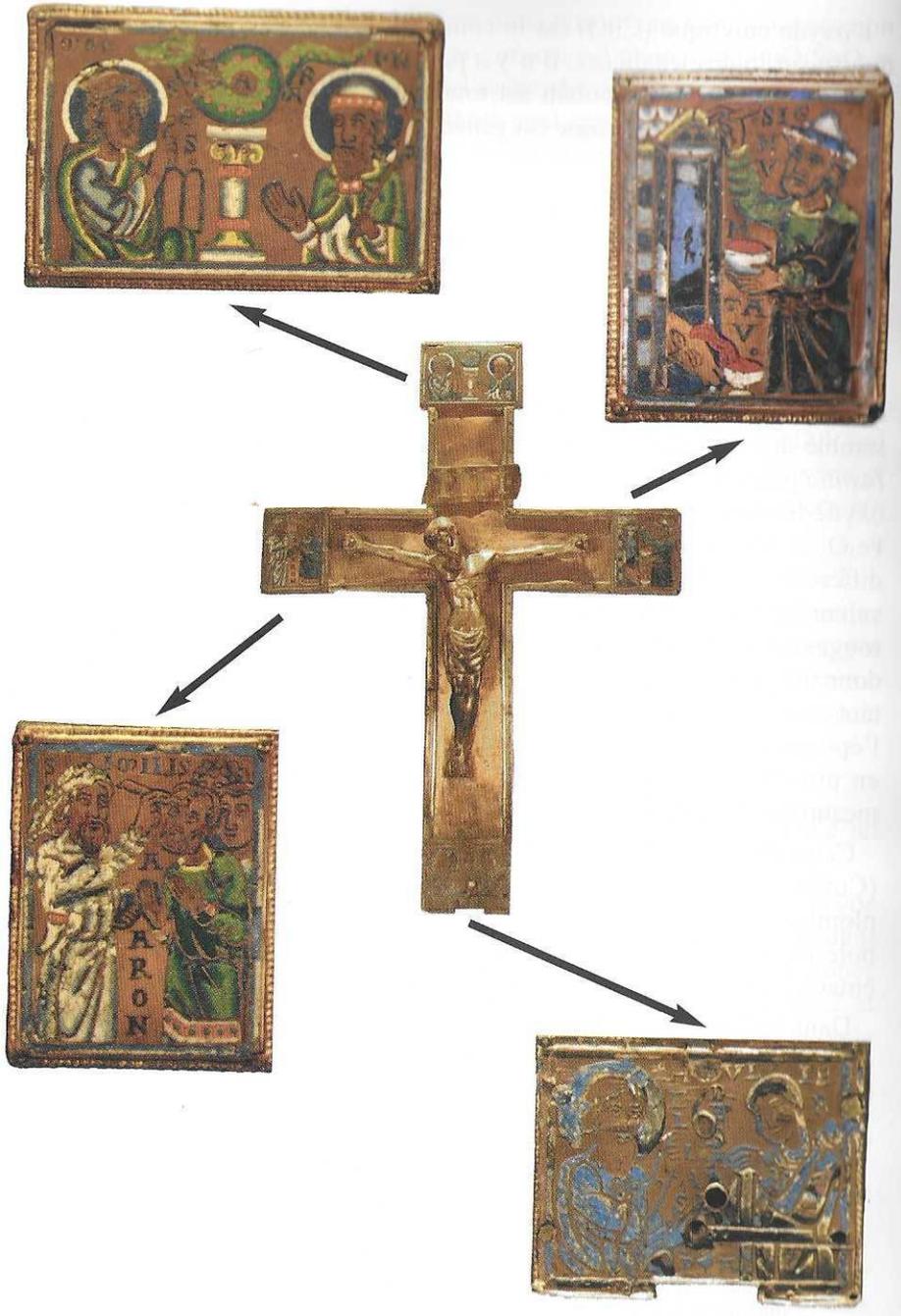


Fig. 3 : Croix de Kemexhe (Musée Curtius), © Georges Goosse - 2005



Fig. 4 : Reliquaire dit d'Amay (Musée Curtius), © Georges Goosse - 2005

Les différents procédés que nous avons identifiés pour la réalisation des émaux verts, semblent bien s'inscrire dans le cadre de la thèse défendue par O. Dussart⁵². Il existait des ateliers primaires, sur les côtes sablonneuses de la Syro-Palestine et dans les régions limitrophes, qui fabriquaient des blocs de verres bruts exportés ensuite vers des ateliers secondaires où les verres bruts étaient refondus, colorés et opacifiés. Ceci explique que les émaux verts aient tous des « structures » identiques (chaux, silice, soude, potasse, magnésie) mais qu'ils aient été colorés, non pas en fonction d'une recette unique, mais selon une technologie propre à chaque atelier. Notons que tous les émaux verts sont opacifiés à l'antimoine, ce qui indique une réalisation antérieure à la période charnière IV^e-V^e siècles, comme nous l'avons signalé pour les émaux turquoises.

LES ÉLÉMENTS MINEURS, LES IMPURETÉS

L'analyse PIXE met en évidence une série d'impuretés provenant des divers constituants des émaux. Il s'agit de titane (TiO₂), soufre (S), phosphore (P), chlore (Cl), zinc (Zn) et strontium (Sr). En revanche, nous n'avons pas trouvé certains éléments déjà signalés dans la littérature : zirconium, nickel, argent, barium et arsenic.

Quatre éléments ont retenu plus particulièrement notre attention : le soufre, le chlore, le titane et le strontium.

La soude minérale ou natron, présente dans les émaux mosans, est susceptible d'amener du chlore sous forme de chlorure de sodium, ainsi que du soufre et du phosphore sous forme de sulfate et de phosphate. En examinant les rapports numériques entre l'oxyde de sodium (Na₂O) et ces impuretés, on arrive à la conclusion que c'est de la soude, de provenances différentes, qui a du servir de fondant aux émaux du Musée Curtius. Cette situation confirmerait l'existence de plusieurs sources de natron exploitées en Égypte et probablement dans plusieurs pays du Proche-Orient connaissant le même type de climat que l'Égypte mais « on sait peu de chose sur leur utilisation et leurs caractéristiques »⁵³.

⁵² O. DUSSART, *La verrerie à la fin de l'époque hellénistique en Syrie du Sud*, dans *Actes du Colloque de Tours sur la Syrie hellénistique*, octobre 2000, à paraître dans *Topoi*. Texte cité dans : *D'Alexandre à Zénobie*, par M. SARTRE, Fayard, Paris, 2001, p. 224.

⁵³ Voir note 4, p. 22.

Le titane est en concentration d'autant plus élevée que la teneur en fer augmente ; c'est surtout le cas dans les émaux rouges. Le titane provient de l'ilménite, un oxyde naturel de titane et de fer.

Le strontium est un élément « trace » intéressant. Avec une concentration en poids comprise entre 0,03 % et 0,06 %, il est quantifié dans tous les émaux du Musée Curtius - y compris dans les rouges - mais seulement dans les émaux verts des reliquaires Dutuit⁵⁴. La proportion chaux/strontium est de l'ordre de 150 dans les émaux que nous avons étudiés. Cette proportion constante dépend de l'origine géographique du sable primaire qui contient la chaux : le strontium et le calcium ont des propriétés chimiques semblables et sont liés dans les processus géologiques. Il vient que les émaux verts des reliquaires Dutuit ont pu être fabriqués avec un sable particulier, en tout cas différent du sable rencontré dans les émaux que nous avons répertoriés. Puisque nous sommes en présence de verres antiques au natron, il faut alors admettre que des ateliers primaires, utilisant des sables locaux, travaillaient parallèlement aux ateliers de la Syro-Palestine. Cependant, tous ces sables devaient être jugés suffisamment purs par les verriers pour fabriquer du verre brut incolore. Il est bien connu que la présence d'oxydes de fer dans le sable donne au verre la traditionnelle couleur « vert-bouteille ». Cette coloration résiduelle peut être éliminée par un traitement au bioxyde de manganèse (MnO₂) communément appelé le « savon des verriers ». La réaction chimique de la décoloration est assez complexe⁵⁵ : à notre avis, il faut introduire un excès de manganèse par rapport au fer mais I. Freestone⁵⁶ estime qu'un excès n'est pas nécessaire.

⁵⁴ Voir note 2, p. 104.

⁵⁵ À la température usuelle d'un four verrier, soit 1250°C, et sous atmosphère neutre, le bioxyde de manganèse (MnO₂) est instable et réduit à l'état d'oxyde (Mn₂O₃) selon la réaction $4 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$. A son tour, Mn₂O₃ est probablement réduit à l'état bivalent (oxyde manganéux, MnO) : $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{MnO} + 1/2 \text{O}_2$ mais cette réaction n'est que partielle dans les conditions usuelles de travail dans le four (A. ABRAHAM, *La coloration des verres*, VERRE, vol. 6 (n° 2), mars-avril 1992, p. 115). Selon M. POLLARD & C. HEBRON (*Archaeological Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, London, 1996, pp. 171-172), il existe un équilibre chimique entre les oxydes de manganèse et les oxydes de fer :



Mn₂O₃ : pourpre ; MnO : jaune pâle ou brun ; Fe₂O₃ (oxyde ferrique), couleur foncée ;

FeO (oxyde ferreux) : bleu pâle, vert.

Habituellement, dans les fours verriers, l'équilibre chimique est déplacé vers la droite et la couleur résiduelle du verre est due en grande partie à l'oxyde ferrique (Fe₂O₃). L'oxyde manganéux (MnO) a un effet décolorant vis-à-vis de l'oxyde ferrique mais il faut un excès de manganèse manganéux (MnO) par rapport à Fe₂O₃. Alors, dans ces conditions, les quatre oxydes sont simultanément présents, ce qui change la couleur résiduelle du verre. Les méthodes usuelles d'analyse des verres ne permettent pas d'identifier séparément chaque oxyde.

⁵⁶ Communication personnelle d'I. Freestone en mars 2000.

Dans les émaux bleus, turquoise et blancs de notre corpus, où le fer n'est jamais le chromophore, le quotient $Fe_2O_3/MnO_3 = 2,5 \pm 0,1$ est toujours supérieur à l'unité. Il en est de même pour les reliquaires Dutuit et le corpus mosan du British Museum. Un excès de manganèse par rapport au fer n'existe donc pas dans les émaux mosans, ce qui fait présumer l'usage exclusif de sables purs. Pour rappel, nous avons suggéré la mesure du quotient fer/manganèse pour classer des verres au natron par rapport aux verres aux cendres (graphique 4).

EN GUISE DE CONCLUSION

Les différents objets du Musée Curtius de Liège portent des émaux comparables à ceux qui ont été employés par les ateliers mosans au XII^e siècle. L'Évangélaire d'Arenberg contient des émaux d'ancienneté différente et la Croix de Kemexhe a dû subir une intervention tardive. Les émaux du reliquaire polylobé se différencient légèrement des autres : les émaux blancs ne contiennent pas de soufre en présence d'antimoine, ce qui semble contradictoire avec l'usage possible de stibine (Sb_2S_3 ou sulfure d'antimoine) comme opacifiant mais, en fonction des conditions opératoires, le soufre a pu être éliminé sous forme d'anhydrides gazeux (SO_2 , SO_3).

Les émaux mosans du XII^e siècle sont essentiellement sodiques. Ils correspondent à l'analyse chimique des émaux antiques de type romain et non pas de type médiéval. Les très faibles divergences de composition entre les émaux mosans et les émaux romains ne sont explicables qu'en admettant l'existence d'ateliers primaires en Syro-Palestine qui fournissaient des ateliers secondaires ou de finition. La seule recette antique connue mentionne cette démarche⁵⁷. La quantité de verre brut ainsi produite était suffisante pour alimenter de vastes régions, certains fours verriers étant capables de fournir 8 à 12 tonnes de verre⁵⁸. Cette technique semble avoir subsisté jusqu'à la dislocation de l'empire romain. En intégrant ces données historiques aux convergences observées dans les analyses chimiques, nous estimons que les émailleurs mosans remployaient tout simplement des émaux romains de sources variées, dont l'ancienneté s'échelonnait sur plusieurs siècles comme l'indiquent les deux techniques d'opacification rencontrées : à l'antimoine et à l'étain.

⁵⁷ *Five Thousand Years of Glass*. Ed. par H. TAIT, British Museum Press, London, 1995, pp. 8, 21, 22.

⁵⁸ Voir note 4, p. 41.

Les émaux rouges sont majoritairement potassiques sans que l'on puisse les ranger parmi les verres médiévaux aux cendres⁵⁹ ni les comparer aux résultats de la seule analyse de verre romain potassique dont nous disposons. Quelques émaux rouges sont sodiques ce qui est plus rarement signalé dans la littérature. L'Évangélaire de Notger et la Croix de Kemexhe présentent à la fois des plages rouges sodiques et potassiques. C'est une situation techniquement difficile à assumer puisque ces émaux ont des températures de fusion, des viscosités et des coefficients de dilatation différents. Cela laisse présumer soit l'usage de matériaux de remploi provenant de lots différents soit d'une réparation. Selon notre expérience, cette seconde hypothèse est peu plausible : la majorité des réparations anciennes étant effectuées avec de la cire colorée. Ce n'est qu'au XIX^e siècle que des émailleurs ont commencé à retoucher des pièces abîmées avec des émaux de composition bien spécifique⁶⁰. La seule réparation envisageable pour ne pas endommager l'ensemble de l'objet consisterait à utiliser des émaux au plomb, à basse température de fusion, mais aucun émail au plomb n'a été mis en évidence dans les émaux du Musée Curtius.

Des émaux mosans ont-ils été vraiment préparés avec des matériaux locaux, dans la vallée de la Meuse, au XII^e siècle ? Une résurgence ou une réutilisation de la technologie romaine est-elle concevable ? Nous pensons qu'une partie des importantes quantités de verre produites pendant toute l'existence de l'empire romain pouvait encore subsister en quantités suffisantes pour subvenir aux besoins inhérents à l'Europe occidentale au début du Moyen Âge. Rappelons qu'avec un seul défournement de 8 tonnes de verre brut, il était possible de produire, par exemple, 615 000 petits flacons⁶¹. D'autre part, D. Foix⁶² atteste l'existence d'un commerce de groisil dès l'époque romaine et toujours en activité au Moyen Âge.

En pratique, la soude minérale manque en Europe occidentale et septentrionale et l'exploitation de sables calcaires, similaires aux sables syro-palestiniens, reste inconnue en région mosane et dans les régions voisines.

Marie-Madeleine Gauthier avait déjà mis en évidence « les sources italiennes de l'émaillerie romane » et bien investigué le substrat de métallurgie précieuse de « l'aire septentrionale » de l'Europe occidentale, héritage de l'Antiquité et du haut Moyen Âge. En terminant nous voudrions aussi rappeler son hypothèse, reprise par Jean-Claude Ghislain, à propos de l'apparition du procédé d'émaillerie utilisé, le champlevé. Ce procédé, bien

⁵⁹ Voir note 4, p. 25.

⁶⁰ Voir note 2, p. 105.

⁶¹ Voir note 4, p. 37.

⁶² Voir note 27, p. 39.

connu en Limousin au XII^e siècle, fait ses premiers pas en pays mosan vers 1140. Wibald de Stavelot aurait servi d'intermédiaire entre les deux régions⁶³.

Les résultats de laboratoire des émaux du Musée Curtius ont été la première fois exposés lors de notre communication commune à l'Institut archéologique liégeois le 18 mars 2003⁶⁴. Un pareil corpus de références méritait publication.

⁶³ Hypothèse étayée dans une communication encore inédite, cf. Ph. GEORGE, *Les orfèvres mosans et l'émaillerie*, Université d'été d'Angoulême 28 août 2002. *Les arts précieux au Moyen Âge*.

⁶⁴ La bibliographie est arrêtée à cette date.

REMERCIEMENTS

Au terme de cet article, c'est pour nous un réel plaisir d'exprimer nos remerciements à tous ceux qui, à des titres divers, nous ont apporté leur aide et leur soutien : le Bureau de l'Institut Archéologique Liégeois qui a mis à notre disposition les oeuvres, et son Conservateur Mademoiselle Ann Chevalier ; Ian Freestone (British Museum) et P. Claes (Université de Louvain-la-Neuve) qui nous ont apporté toute leur compétence pour l'interprétation de certaines données ; Dominique Bossiroy (Institut Scientifique de Service Public) qui a clarifié les données géologiques nécessaires à ce travail et Isabelle Biron (Louvre) dans son dialogue nourri avec nous ; le Professeur Jean-Louis Kupper (Université de Liège) et le Professeur Pierre Colman (Université de Liège) ; enfin l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires (Bruxelles) qui a financé cette recherche.

Nous avons examiné par la méthode des faisceaux d'ions plusieurs oeuvres d'émaillerie du Musée Curtius à Liège : deux plats d'évangélistes, celui de Notger et celui d'Arenberg, la croix de Kemexhe et un reliquaire quadrilobé d'Amay. Plus de neuf cents résultats analytiques ont été pris en compte.

Les émaux de notre corpus sont des verres de silicate sodocalcique, élaborés avec de la soude minérale ou natron, ce qui recoupe les données publiées antérieurement par I. Freestone ainsi que par I. Biron et D. Morel à propos d'autres émaux mosans du XII^e siècle.

La composition de ces émaux correspond également à celle des verres romains mais une différenciation nette est établie par rapport aux verres sodiques européens contemporains. Seuls les émaux rouges ont une composition variable ; ils sont majoritairement potassiques mais nous avons trouvé sur un même objet à la fois des émaux rouges sodiques et potassiques.

Certaines plages émaillées du même objet sont parfois opacifiées à l'antimoine et d'autres à l'étain, ce qui implique l'emploi de matériaux d'ancienneté différente.

Nos résultats dénotent l'usage d'un verre « brut », de composition assez constante, produit d'abord dans des ateliers « primaires » fonctionnant avec des ressources locales, puis ensuite coloré et opacifié dans des ateliers « secondaires ».

Ceci nous amène à proposer l'hypothèse selon laquelle les émailliers mosans remployaient des émaux anciens, d'origine méditerranéenne, très probablement d'époque romaine.

- 177 -
ARCHEOMETRY AND MOSAN GOLDSMITH'S WORK :
ENAMELS OF THE LIÈGE CURTIUS MUSEUM
UNDER THE CYCLOTRON BEAM

We investigated by the PIXE/PIGE method several Mosan enamels kept in the « Musée Curtius » (Liège) : the book-cover of bishop Notger's gospel (Liège), the book-cover of the Arenberg gospel (Liège), an enamelled cross from Kemexhe, and a reliquary from Amay in the Meuse valley.

More than 900 analytical data have been collected. All the enamels are of the soda-lime-silica type, prepared with mineral soda (natron) as a flux. These results are in agreement with the data concerning mosan enamels that were previously discussed by I. Freestone and by I. Biron and D. Morel.

The composition of our enamels is similar to that of Roman enamels but markedly differs from the composition of European romanesque glasses of the same period. The red enamels only have a different composition : they are mainly potash-lime-silica glasses but surprisingly we found also soda-lime and potash-lime enamels together on the same object. We also evidenced tin-opacified and antimony-opacified areas on the same artefact denoting so the use of materials of different ancientness.

Our results clearly suggest the existence of a « raw glass » prepared with makers able to frit and melt the ingredients (sand containing lime and natron) and then the re-melt of glass ingots with addition of metallic oxide(s) and opacifier.

We reach to the conclusion that Mosan enamellers re-used ancient Mediterranean natron glasses, very probably Roman glasses.

TABLEAU I :

Composition de verres « bruts » correspondant à des émaux de couleur blanche, turquoise et bleue (% pondéral).

Émail blanc	Romain, British Museum (1)	Atelier mosan, British Museum (2)	Évangélique de Notger (3)	Évangélique d'Arenberg (4)	Croix de Kemexhe (5)	Reliquaire polylobé (6)
SiO ₂	65	65,8	62	65	66	60
Al ₂ O ₃	2,1	2,3	1,7	1,8	1,8	1,8
MgO	3,3	0,5	1,4	1,0	1,2	0,8
CaO	6,4	7,3	6,1	7,4	7,3	5,4
Na ₂ O	17,3	15,1	18,7	11,0	13,4	21,0
K ₂ O	0,6	0,5	0,6	0,8	0,9	0,8

(1) Une plage unique

(2) Une plage unique

(3) Valeur moyenne sur deux plages (Géon)

(4) Valeur moyenne sur deux plages (Philippus, Jacques)

(5) Valeur moyenne sur deux plages (Aaron, colonne)

(6) Valeur moyenne sur deux plages différentes

Émail turquoise	Romain, British Museum	Atelier mosan, British Museum	Évangélique de Notger	Évangélique d'Arenberg
SiO ₂	66	65	66	68
Al ₂ O ₃	2,2	2,1	1,9	1,9
MgO	0,6	0,6	1,2	0,8
CaO	4,7	4,8	5,9	6,2
Na ₂ O	17,2	17,9	16,3	9,7
K ₂ O	0,6	0,3	0,8	0,7

(1) Une plage unique

(2) Une plage unique

(3) Valeur moyenne sur cinq plages (Géon, Fortitudo, Tigre)

(4) Valeur moyenne sur deux plages (Philipus, St Jean)

Émail bleu	Romain, British Museum (1)	Atelier mosan, British Museum (2)	Évangélique de Notger (3)	Évangélique d'Arenberg (4)	Croix de Kemexhe (5)	Reliquaire polylobé (6)
SiO ₂	67	66	61	65	66	65
Al ₂ O ₃	2,4	2,2	1,6	1,7	1,7	1,7
MgO	0,4	0,5	1,0	0,8	0,8	0,7
CaO	6,6	6,3	5,3	6,6	7,5	6,1
Na ₂ O	15,1	15,5	21,2	15,6	13,0	19,4
K ₂ O	0,6	0,5	0,8	0,9	0,7	0,6

(1) Une plage unique

(2) Une plage unique

(3) Valeur moyenne sur quatre plages (Géon, Fison, Tigre)

(4) Valeur moyenne sur deux plages (André, Barthélemy)

(5) Valeur moyenne sur trois plages (Fond, Moïse, Aaron)

(6) Valeur moyenne sur deux plages différentes

TABEAU II :

Composition de verres « bruts » correspondant à des émaux de couleur rouge (% pondéral).

II-a. Émaux potassiques et émaux mixtes

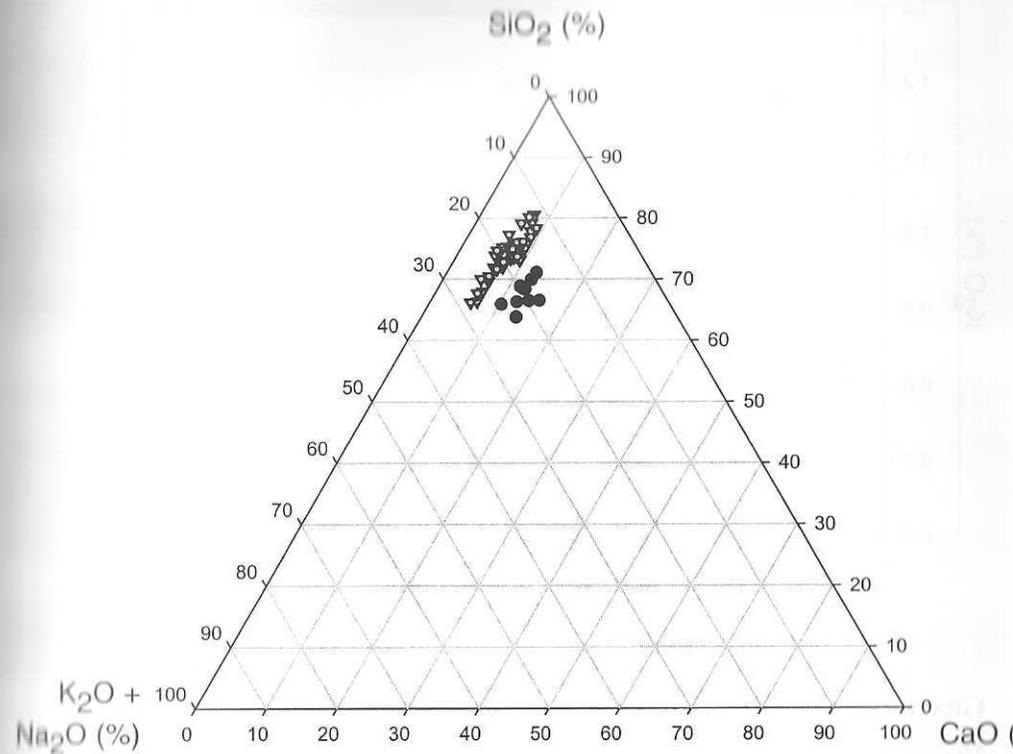
	Reliquaire Dutuit 1237 (Louvre) (1)	Évangélaire de Notger (2)	Évangélaire d'Arenberg (3)	Croix de Kemexhe (4)
SiO ₂	54	56	59	59
Al ₂ O ₃	2,4	1,5	1,8	1,5
MgO	1,3	1,2	1,0	1,3
CaO	10,8	9,6	8,9	7,6
Na ₂ O	1,2	10,2	8,0	8,7
K ₂ O	14,8	13,5	10,4	11,3

- (1) Valeur moyenne sur huit plages rouges
- (2) Valeur moyenne sur cinq plages différentes
- (3) Valeur moyenne sur les deux plages rouges
- (4) Une seule plage (Moïse)

II-b. Émaux sodiques

	Christ de Limoges, British Museum (1)	Croix de Kemexhe (2)	Évangélaire de Notger (3)
SiO ₂	54	61	42
Al ₂ O ₃	2,1	1,6	1,2
MgO	2,2	1,0	1,0
CaO	7,2	8,0	8,5
Na ₂ O	11,9	12,3	10,3
K ₂ O	1,6	7,2	5,9

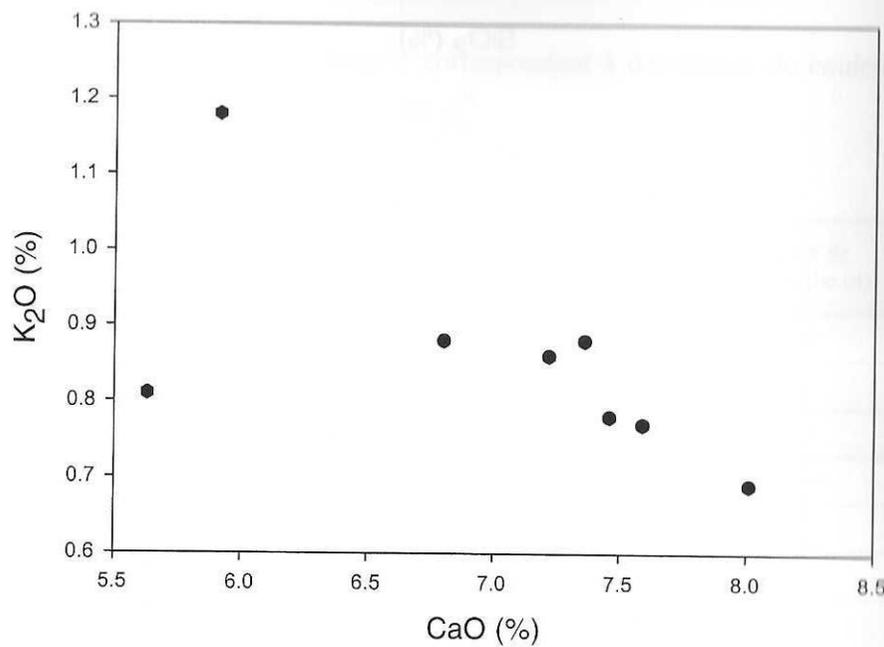
- (1) Une plage unique
- (2) Une seule plage (Aaron)
- (3) Une seule plage (Fortitudo)



GRAPHIQUE 1.

Comparaison des constituants principaux d'émaux mosans étendue à des verres romains de mêmes couleurs (triangles) et de verres français attribués à la fin du XII^e et au XIII^e siècle (cercles).

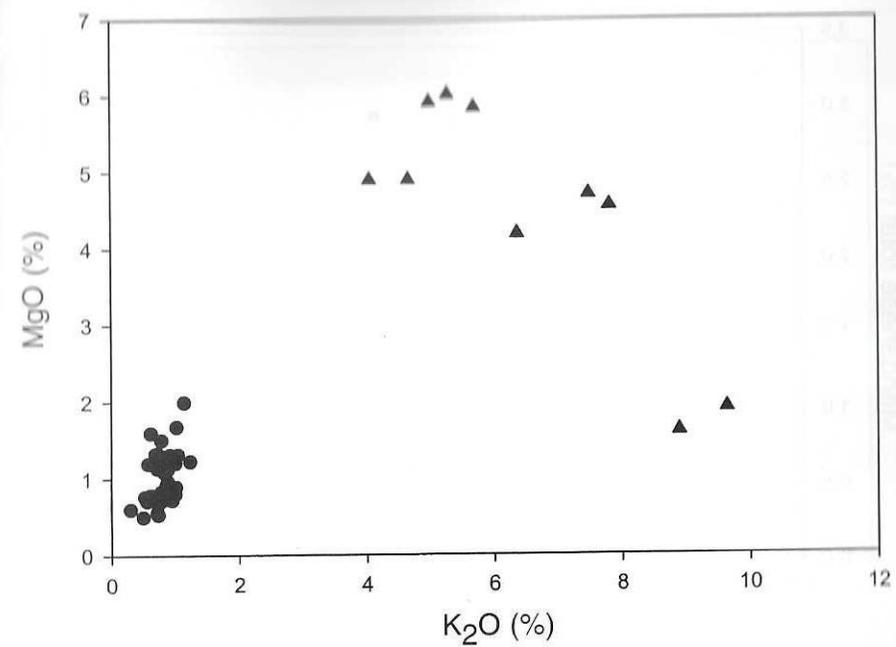
Les points figuratifs des émaux mosans et des verres romains sont confondus.



GRAPHIQUE 2.

Variation de la teneur en K₂O en fonction de la teneur en CaO pour la croix de Kemexhe (à l'exception des plages rouges).

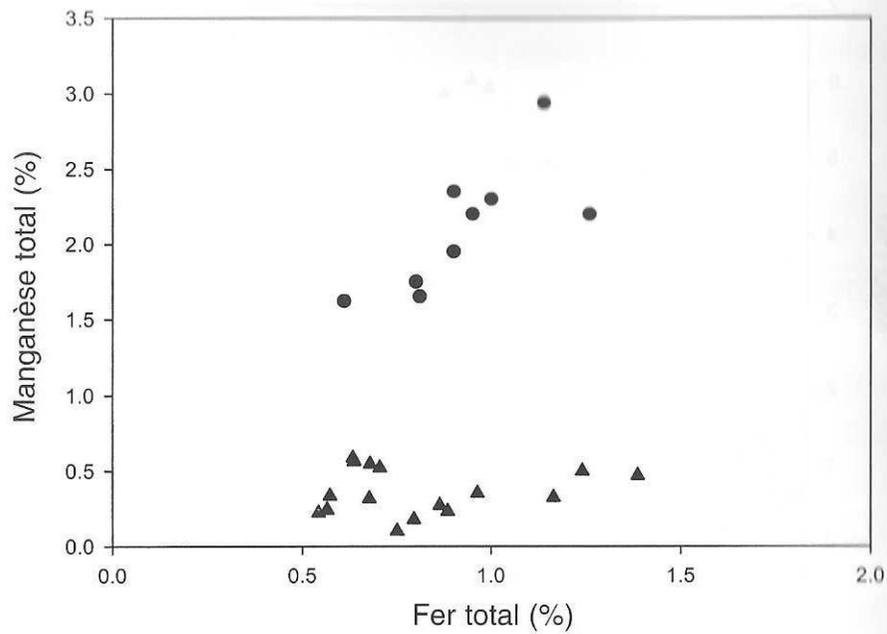
La plage « jaune » Moïse et la plage « bleu profond » Moïse se séparent de l'ensemble par les deux points figuratifs de gauche.



GRAPHIQUE 3.

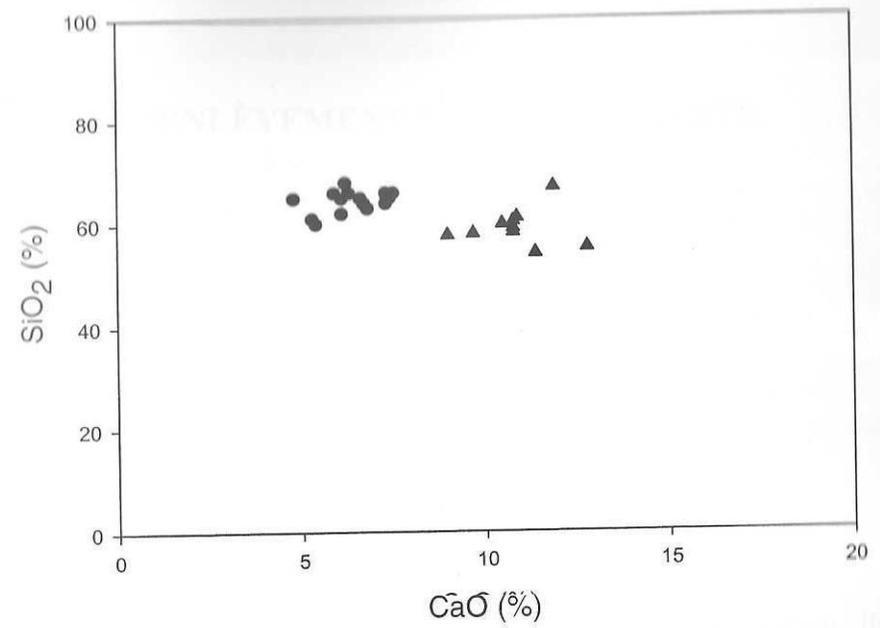
Comparaison des teneurs en K₂O et MgO pour toutes les plages des émaux du Musée Curtius (groupe de gauche) avec des verres sodiques médiévaux attribués à la fin du XII^e et au XIII^e siècle (groupe de droite).

Les verres et les émaux rouges ne sont pas considérés.



GRAPHIQUE 4.

Comparaison entre les teneurs en fer et en manganèse de l'Évangélaire de Notger et de verres sodiques médiévaux attribués à la fin du XII^e et au XIII^e siècle dont les points figuratifs se situent dans la partie haute du graphique. Les plages rouges sont exclues.



GRAPHIQUE 5.

Relation chaux-silice caractérisant un corpus du XII^e siècle provenant des musées Curtius, du Petit Palais et du British Museum (groupe de gauche) et des verres sodiques médiévaux attribués à la fin du XII^e et au XIII^e siècle (groupe de droite, verres aux cendres). Les plages rouges sont exclues.