ANNÉE 2021-2022

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

présenté devant l'Université de Nantes U.F.R. des Sciences et des Techniques

> par *M. Marco PALUMBO*

Étude gemmologique de quelques verres archéologiques datant de l'Antiquité romaine

soutenu publiquement le 12 09 2023 au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH **Président** Professeur **M. C. LATOUCHE Vice-Président** Maître de Conférences M. F. BUTINI **Co-encadrant** Chef gemmologue, IGN, Roma M. C. EWELS Directeur de Recherche Examinateur M. S. KARAMPELAS Examinateur Chef gemmologue, LFG, Paris M. F. NOTARI Directeur, GGTL, Genève **Examinateur** M. B. LASNIER Invité **Professeur émérite**

« Ignoscetis mihi qvod dixero: ego malo mihi vitrea, certe non olvnt. Qvod si non frangerentvr, mallem mihi quam avrvm; nvnc avtem vilia svnt.»

> Gaivs Petronivs Arbiter, Satyricon, 50, 3-7.

¹ «Quant à moi, pardonnez-moi ce que je vais dire, je préfère le verre, qui au moins n'a pas d'odeur. Et s'il n'était pas si fragile, je le préférerais à l'or. Dommage que ce défaut lui donne peu de valeur.» (Petronio Arbitro, Satyricon. Rizzoli. Milano, 1981. Texte latin d'Alfred Ernout dans Les Belles Lettres, Paris 1923. Trad. en italien par Ugo Dèttore.)

REMERCIEMENTS

Il n'est pas d'usage de remercier son professeur, du moins dans la tradition universitaire italienne, mais il m'est impossible de ne pas remercier ici <u>Emmanuel Fritsch</u> pour l'enthousiasme contagieux qu'il met à enseigner cette discipline fascinante et compliquée. Je lui suis également très reconnaissant pour la patience avec laquelle il a systématiquement digéré mes longues « dissertations » et, bien sûr, pour ses suggestions et corrections.

Je remercie tout particulièrement <u>Flavio Butini</u>, qui m'a non seulement très aimablement prêté les échantillons archéologiques qui font l'objet de ce mémoire, mais qui m'a également soutenu dans mon travail, en particulier en mettant à ma disposition les instruments du Laboratoire IGN de Rome pour compléter la phase d'acquisition des données.

Je tiens de même à remercier <u>Cassandre Moinard</u>, pour son soutien amical lors de la session d'acquisition des données fluorimétriques et pour ses encouragements pendant mes études.

Index

INTRODUCTION						
AB	ABRÉVIATIONS*2					
Α.	A. CADRE THÉORIQUE					
	1. Le verre archéologique romain					
	2. Aperçu des propriétés physico-chimiques du verre					
	2.1.	Introduction et structure	8			
	2.2.	Propriétés physiques : densité	12			
	2.3.	Propriétés optiques	13			
		A. Réfraction et dispersion	13			
		B. Transparence UV ; Photoluminescence	15			
		C. Absorption dans le visible et couleur des verres	18			
		D. Absorption dans l'infrarouge	20			
		E. Vibrations ; rôle de l'eau, des hydroxydes et des silanes	20			
В.	ÉTUDE EXPÉ	ÉRIMENTALE	25			
	1. Les écha	antillons	25			
	2. Méthod	les	28			
	3. Résultat	-S	32			
	3.1.	Gemmologie classique	32			
	3.2.	Spectroscopie UV-Vis-NIR	35			
	3.3.	Spectroscopie FT-IR	39			
	3.4.	Spectroscopie FT-Raman	42			
	3.5.	Spectroscopie de Photoluminescence	45			
	3.6.	Images SEM et analyse chimique par microsonde EDS	48			
	3.7.	Analyse chimique par ED-XRF	52			
C.	DISCUSSION	I ET CONCLUSIONS	56			
	1. Discussi	on	56			
	2. Conclus	ions	57			
D.	ANNEXES		59			
	1. Quelques notions supplémentaires sur le verre romain59					
	2. Notes sur l'effet de ions Fe2+, Fe3+, Mn2+ et Mn3+ dans le spectre UV-Vis-NIR des verres archéologiques					
	3. Tentativ	ve d'interprétation du spectre FTIR de mp24	68			
BIB	BIBLIOGRAPHIE					

INTRODUCTION

Ce mémoire expérimental, réalisé dans le cadre de l'obtention du Diplôme Universitaire de Gemmologie de Nantes, prend pour objet d'étude un petit ensemble de vestiges archéologiques de nature vitreuse datés de l'antiquité romaine : six pièces en verre proprement dit et une pièce difficile à qualifier. Tous les verres portent des signes plus ou moins visibles de facture glyptique.

L'approche suivie peut être définie comme archéo-gemmologique et répond à mon péchant pour l'interdisciplinarité qui, à partir d'une formation en physique employée dans le domaine du patrimoine culturel, m'a conduit à la gemmologie.

Bien que le sujet soit relativement peu étudié en gemmologie, le verre archéologique, en particulier le verre travaillé à glyptique, répond pleinement à la notion de gemme. Le marché des antiquaires et des faussaires lui-même (actif depuis le XVIII^e siècle) atteste d'ailleurs de leur caractère précieux et désirable (Alberti, 2012).

Il me semble en outre que les techniques gemmologiques peuvent enrichir et approfondir de manière significative la recherche archéométrique, qui n'en fait pas encore un usage généralisé et systématique.

Le présent mémoire passe en revue la littérature pertinente et présente les recherches effectuées en utilisant différentes techniques de gemmologie classique et de laboratoire. Les résultats obtenus, malgré leur caractère incomplet, ouvrent des pistes de réflexion et recherche intéressantes.

ABRÉVIATIONS*

- SLS = Soda Lime Silicate (verre silicate à soude et chaux)
- LMLK = Low Magnesium Low K (potassium)
- HMHK = High Magnesium High K
- HIMT = High Iron Manganese and Titan

*Toutes les autres abréviations employées sont explicitées dans le texte.

A. CADRE THÉORIQUE

Le verre existe à l'état naturel dans diverses espèces minéralogiques (verre volcanique comme l'obsidienne, tectites comme la moldavite et le verre libyque, fulgurite, et autres types). Toutefois, dans ce mémoire, je ne traiterai que du **verre synthétique**, et en particulier du verre produit pendant la **période hellénistique-romaine**.

1. Le verre archéologique romain

La synthèse du verre a vraisemblablement été un événement progressif et largement fortuit lié aux activités métallurgiques et céramiques ; elle remonte au moins à l'âge du bronze (quatrième millénaire av. J.-C.) dans une région située entre la Mésopotamie, la Syrie et l'Égypte.

La plus ancienne source relative aux techniques de fabrication du verre est une tablette à écriture cunéiforme trouvée à Ninive parmi les ruines de la bibliothèque du roi assyrien Ashurbanipal (époque du Second Empire) et datant du VII^e siècle av. J.-C. Le verre serait composé de : « 60 parties de sable, 180 parties de poudre d'algues séchées et cinq parties de craie » (Squarcina, 2021 ; Mellissari, 2021).

Ce qui signifie que les anciens avaient compris ou deviné la recette de base du verre : cuire (dans un four) le principal matériau susceptible de se vitrifier (le **sable à** forte teneur en **quartz**), le fondant (la **soude** : Na₂CO₃ à partir du **natron** et d'« algues ») et le stabilisateurliant (le **gypse** : CaSO₄·2(H₂O) **ou** la **chaux**: CaO). Il convient toutefois de préciser d'emblée que ces « algues » ne contiennent pas uniquement de la soude, mais également des carbonates de potassium et de magnésium : K₂CO₃ et MgCO₃. C'est précisément cette caractéristique qui permet (en théorie) de discriminer le verre au natron du verre dit « *Ash-Plant* ». Pour ce dernier, la concentration pondérale des oxydes (de K et Mg) doit être typiquement d'au moins > 1,5 % (Foresta Martin *et al.*, 2020).

Aujourd'hui, nous savons qu'un verre de silice pure ne peut être obtenu qu'à des températures proches de 1 700 °C, qui étaient absolument inaccessibles dans l'Antiquité (Degryse, 2014). Les fours antiques atteignaient 1 000÷1 200 °C (entrée Treccani : *Fornace* ; Freestone, 2006), ce qui est largement suffisant pour fabriquer du verre si le fondant est de bonne qualité et en quantité appropriée. Des températures beaucoup plus basses (600÷800 °C) permettent de faire fondre le verre et le rendre plastique, donc malléable (Cherian, 2015). Quant aux températures de déshydratation et de calcination (Natron + KT -> Na₂CO₃ ; Na₂CO₃ + KT -> Na₂O + CO₂ et *idem* pour Na -> K,Ca), des températures situées respectivement autour de 150÷200 °C et 900÷1 000 °C doivent être atteintes pour l'apport de fondant et de stabilisant (article Wikipedia : *lime*).

On trouvera des détails supplémentaires en annexe (§D.1).

Nous avons grossièrement présenté la composition du verre, mais les détails sont d'une importance cruciale. Tout d'abord, le mélange doit être correctement équilibré, sous peine d'affecter la pureté et la stabilité du produit. Un verre à forte teneur en silice sera plus pur, mais nécessite des températures de fusion élevées. D'autre part, le stabilisateur (qu'il s'agisse de calcite ou de gypse) – qu'on introduit pour améliorer les propriétés mécaniques et prévenir la solution en eau – ne doit pas être utilisé en excès, sinon le processus de **dévitrification** devient important (voir § A.2.1). Celui-ci peut être contré par de l'alumine (Al₂O₃) ou de la magnésie (MgO). Les anciens n'en savaient évidemment rien au niveau théorique, pourtant il est avéré que leur verre contenait souvent des pourcentages appréciables d'alumine et, un peu moins fréquemment, de magnésie, qu'ils pouvaient respectivement trouver dans les sables, comme le dit Pline « de la meilleure qualité », et dans les « algues » (salicorne) (Degryse, 2014 ; Freestone, 2006).

En ce qui concerne le stabilisateur, Freestone cite pour les verres pauvres en magnésie (à des concentrations < \approx 1 % en poids, mentionné ici à partir de ce point %wt) deux sources d'approvisionnement en **chaux** : l'ajout de **coquilles** dans le sable ou la présence d'une teneur élevée en chaux (micro-granulaire) préexistante dans le **sable**, typique des sables de l'Est. Les coquilles contiennent (sous forme de calcite ou d'aragonite) entre 90 et 95 % de carbonate de calcium (entrée Treccani : *Conchiglia*).

Pline (Pline, 77) nous dit qu'à l'époque impériale, le verre transparent a commencé à être apprécié et demandé, au lieu du verre commun légèrement bleu-vert (AQUA). Il faut pour cela que le pourcentage d'oxyde de fer dans le sable soit exceptionnellement bas, < 1 en %wt. C'est le cas pour les sables de l'embouchure du Bélus (Richet, 2003).

Comme il est naturel, le natron peut difficilement être pur. C'est pourquoi les sources d'approvisionnement étaient sélectionnées avec soin. Les sulfates et les chlorates était indésirables car, aux températures que l'on pouvait atteindre dans l'antiquité, ils ne s'amalgament pas avec la silice. Ainsi, pratiquement tous les verres romains contiennent de faibles concentrations de chlore (Cl⁻) et de soufre (SO₄²⁻) : \approx 0,5÷1,2 et 0,2÷0,5 %wt respectivement.

D'autre part, le dioxyde de **manganèse** avec des concentrations d'environ 0,4 à 0,7 % wt, utilisé comme **décolorant (verre** presque **incolore)**, est courant à partir du l^{er} siècle de notre ère. Pline lui-même rapporte son utilisation dans l'industrie du verre sous forme de pyrolusite (MnO₂)[MnIV] (entrée Treccani : *Manganese*). Cependant, les sources citées dans ce mémoire sont divisées entre les partisans de la pyrolusite et de la bixbite (Mn₂O₃)[MnIII], et pour ajouter à la confusion, toutes les tables rapportent la concentration de MnO (manganosite, rare) [MnII]. Nous avons donc (au moins) quatre possibilités : MnII, MIII, MnIV, Mn(II,III,IV). La décoloration (qui n'est normalement pas totale, puisqu'une teinte jaunâtre peut en résulter) serait due à la fois à la transformation du Fe²⁺ en Fe³⁺ (Fe₂O₃) et à la compensation des teintes dues au FeII et au MnIII. Freestone, Degryse, et en partie Cherian penchent pour la première cause. Cependant, selon D. Stewart (Stewart, Manganese), qui

cite D. Dingledy (Dingledy, 1965), la couleur du verre dépendrait plutôt de la présence de silicate de manganèse (MnO₃Si (*Nat. Center for Bio.*, 2023) qui, en tant que tel, produirait une teinte violette. Celle-ci contrasterait avec la teinte verte du ferII (qui prévaut sur les autres états d'oxydation), en la neutralisant (théorie des couleurs opposées). Je cite enfin une troisième source, Bidegaray *et al.*, 2019, pour laquelle ces deux situations coexistent avec diverses complications supplémentaires où la température de fusion et le rapport des concentrations de Fe et de Mn jouent un rôle cardinal.

Dans le même but (décoloration), le pentoxyde d'antimoine (Sb₂O₅) était déjà utilisé à l'époque classique, mais pour la production de verre opaque, et se retrouve dans le verre romain – dès le l^{er} et jusqu'au IV^e siècle après J.-C. – à des concentrations de l'ordre de 1 % en poids. Les principales sources parlent de pentoxyde d'antimoine (Arletti *et al.*, 2005, trouvent des cristaux de Pb₂Sb₂O₇ (bindheimite/oxyplumboroméite)). D'autres sources (par exemple l'entrée Treccani : *Antimonio* et Degryse, 2014) mentionnent toutefois le trioxyde de Sb, qui est obtenu à partir de stibine (sulfure de Sb), beaucoup plus courante – et également connue de Pline – par « torréfaction » : $2Sb_2S_3 + 9O_2 + KT \rightarrow 2Sb_2O_3 + 6SO_3$ (article Wikipedia: *Ossido di Antimonio III*). Le IV^e siècle marque d'ailleurs un tournant : à partir de ce moment, les « algues » sodiques commencent également à être utilisées, avec une augmentation conséquente... de potassium (Arletti et al., 2006 ; Cherian, 2015 ; Degryse, 2014).

Une discussion plus large et plus systématique de l'utilisation des colorants, décolorants et opacifiants pourrait trouver sa place ici. Il s'agit toutefois d'un sujet vaste et problématique auquel je consacrerai une brève mention, en me référant à la littérature citée ici, et en partie au chapitre suivant, où l'on privilège une approche moins archéologique et plus cristallochimique.

Chez les Romains, surtout dans la première phase de développement de l'industrie du verre, le verre appelé **AQUA**, c'est-à-dire **bleu-vert pâle**, contenant de l'**oxyde de fer**, était très répandu. Plus précisément, la couleur dépend du rapport entre les ions de fer Fe²⁺/Fe³⁺ (FeO et Fe₃O₄ ; Fe₂O₃), ce qui donne une teinte jaune et bleue respectivement. Le même manganèse mentionné ci-dessus, lorsqu'il est présent à des concentrations plus élevées, environ 3 % en poids, provoque une couleur violette. Un bleu intense, *Royal Blu* ou **bleu de cobalt**, peut être obtenu avec des pourcentages infimes, de l'ordre de quelques dixièmes de % en poids, de cobalt (Gedzevičiūtė *et al.*, 2009 ; Degryse, 2014 ; de Ligny & Moncke, 2019).

J'ai étudié plusieurs tableaux sur la composition du verre romain au cours de mes recherches, mais on retiendra comme principale celui résultant d'une étude analytique impressionnante (227 échantillons) du verre romain du l^{er} au IV^e siècle après J.-C. provenant de l'Est et de l'Ouest du continent européen.

	Mean	StDev	Lower limit	Upper limit
SiO ₂	69,54	2,53	64,48	74,60
Na ₂ O	16,63	1,50	13,63	19,63
K ₂ O	0,75	0,24	0,27	1,23
CaO	7,48	1,18	5,12	9,84
MgO	0,59	0,29	0,01	1,17
Fe ₂ O ₃	0,62	0,48	0,00	1,58
Al ₂ O ₃	2,59	0,38	1,83	3,35
P ₂ O ₅	0,12	0,05	0,02	0,22
MnO	0,73	0,74	0,00	2,21
TiO ₂	0,13	0,14	0,00	0,41

Tableau A.1.1 Composition moyenne[*] de 227 verres au natron romains datés du l^{er} au IV^e siècle après J.-C. et provenant de fouilles européennes.(Nenna et al., 1999 ; avec des contributions de Foster & Jackson, 2009 et Degryse, 2014). [*]On reporte les valeurs dans les intervalles de confiance à 95 % ($E(x) = \bar{x} \pm 2S_{\bar{x}}$) de x = %wt avec inf(x) fixé à zéro dans le cas d'une valeur statistique négative.

Nous allons maintenant aborder brièvement la question de la **provenance**. Il convient tout d'abord de préciser ce que l'on entend par provenance. Celle du matériau brut ? Celle du produit transformé ? Celle de la taberna d'achat ? Le domaine de l'étude archéométrique se limite à la première acception, laissant aux méthodes classiques de l'archéologie la reconstruction, pourtant significative, de l'ensemble de la chaîne. Dans l'étude archéométrique, il faut certainement formuler une hypothèse de base, qui peut rester implicite si elle n'est pas ouvertement réfutée par les évidences : on suppose que l'empreinte géochimique du verre original n'est pas significativement altérée par le traitement et l'altération due à son âge, par les conditions de conservation. Pour cette dernière question, le terme technique généralement employé est le weathering (Gueli et al., 2019 ; Terreni, 2013 ; Laubengayer, 1931 ; Roman Glass/Weathering, PennMuseum), qui est souvent très important. En définitive, il est capable de rendre compte, lorsque son effet va jusqu'à la limite (processus de désintégration), des quantités après tout très faibles des verres ancien qui nous sont parvenus. L'un des phénomènes d'altération les plus typiques est l'irisation, qui se produit surtout lorsque le verre a été en contact avec des sols humides et acides. La solution acide (aqueuse) est capable de dissoudre la soude et la chaux à la surface, produisant un gel fin et hydratant la silice (lixiviation). Avec l'alternance saisonnière (c'est-àdire par hydratation et anhydratation), plusieurs couches minces de silice se forment, qui sont fragiles et sujettes à l'écaillage. Ces conditions sont idéales pour l'irisation, c'est-à-dire une interférence intégrale incohérente et par conséquent une diffraction multi-chromatique de la lumière. En revanche, un sol fortement basique (pH > 9, alcalin ou azoté) favorise la corrosion par dépolymérisation (rupture de la chaîne Si-O-Si). La couleur peut également être altérée dans de nombreuses combinaisons différentes ; par exemple, en présence de sels de carbonate de magnésium, on observera un brunissement prononcé. En définitive, le problème de l'altération est vaste et ses origines et ses mécanismes ne sont pas encore pleinement compris.

Le verre est un matériau dont la description physique et la compréhension sont loin d'être aisées, de sorte que la relation entre le produit final et le matériau primaire est souvent difficile à identifier. Peut-on alors réellement espérer arriver à des « compositions typiques » à mettre en corrélation avec une provenance plausible ? Oui, mais avec prudence et non sans difficulté.

Les méthodes employées sont essentiellement deux : 1) en supposant qu'il existe pour les constituants principaux une composition quelque peu acquise et caractéristique pour une région donnée, la composition des échantillons analysés (d'origine inconnue) est comparée à celle-ci ; 2) on tente d'identifier les propriétés chimiques-physiques de base de l'échantillon, qui se situent à un **niveau intime** de la nature **du matériau** étudié, et qui sont donc en mesure de nous permettre de retracer directement les caractéristiques géochimiques d'une région particulière (connues à partir de spéculations théoriques ou par la littérature). Cette seconde technique nécessite une instrumentation avancée capable de garantir une étude analytique au niveau isotopique (typiquement les isotopes du bore, du néodyme et du strontium). En ce qui concerne la première méthode, des références existent pour l'Égypte, la Phénicie syrienne, les verres HIMT de la Méditerranée occidentale, York (Angleterre), Hambach (Allemagne), *et c.* (Degryse, 2014).

Selon la vaste étude réalisée dans le cadre du projet ARCHGLASS, les meilleurs candidats parmi les composants majeurs (qui devraient donc normalement être détectables par Energy Dispersive X Ray Fluorescence et sonde électronique Energy Dispersive (X-ray) Spectroscopy) sont l'alumine, l'oxyde de titane (TiO₂) et les éléments contenant du zirconium (ZrO₂). Des concentrations élevées d'alumine, allant jusqu'à 4,5 % en poids, sont observées dans le verre romain de la période tardive et dans le verre d'origine byzantine (Degryse, 2014). Comme indiqué plut haut, des concentrations élevées d'oxyde de titane (jusqu'à 0,8 % en poids) sont caractéristiques du verre HIMT. Pour l'étude isotopique (pour laquelle la spectroscopie de masse, par exemple Secondary Ion Mass Spectrometry ou Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, est nécessaire), les chercheurs ont pu cartographier les sables à l'aide d'isotopes de néodyme, tandis que les isotopes de bore se sont révélés être un bon indicateur de source pour le natron. Voici les rapports

isotopiques d'intérêt : ¹¹B/¹⁰B ; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ; ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd d'ou $\delta^{11}B = (\frac{11B/^{10}B}{(^{11}B/^{10}B)_{std}} - 1)$ et

similaires.

2. Aperçu des propriétés physico-chimiques du verre

2.1. Introduction et structure

Du point de vue physico-chimique, le verre est un matériau d'une extrême complexité. Cette complexité apparaît immédiatement lorsqu'on tente de lui donner une définition satisfaisante, c'est-à-dire qui mette en évidence ses principales propriétés.

En toute rigueur théorique, nous aurions tendance à considérer le verre comme un fluide très particulier – sous-refroidi donc théoriquement métastable – de viscosité extrêmement élevée (et donc, selon la définition même du fluide, un système complexe/ chaotique). Cette définition s'éloigne donc du solide cristallin, pour lequel on peut établir une description physico-mathématique plutôt rigoureuse. Mais en étudiant cet état agrégé de la matière, cette approche finit par s'avérer étroite et improductive dans plusieurs contextes, et nous préférons décrire le verre comme un solide, tout en étant conscient de son instabilité thermodynamique vers le liquide (qui n'est cependant appréciée qu'à des échelles de temps ultra-géologiques). Qu'un solide amorphe soit en fait un fluide doit en tout cas finalement être admis, sinon la notion de viscosité, pourtant indispensable à la description des verres (voir l'analyse de $log(\eta)^T$ telle qu'elle est par exemple décrite au § 1.4.3 dans Bogana, 2013), perd son sens. Or, il s'agit toutefois d'un solide amorphe qui n'a une structure ordonnée qu'à l'échelle microscopique locale, c'est-à-dire celle de polyèdres de coordination formés de quelques atomes, avec des angles de liaison bien définis. On parle donc d'un arrangement avec une régularité topologique (au lieu de la périodicité habituelle des solides cristallins). Un verre idéalement pur (c'est-à-dire mono-composant, par exemple la silice) est alors imaginé comme étant constitué d'un réseau continu et stochastique de polyèdres élémentaires. Tels sont les principes de la moderne Random Network Theory, élaborée sur la base du modèle de verre structurel proposé par Zachariasen en 1934. Comme les solides amorphes n'ont pas de symétrie de translation, ils sont, par définition, statistiquement isotropes et, en fait, similaires aux cristaux monométriques avec une symétrie ponctuelle cubique (Shelby, 2005).

La description structurale adoptée est fondée sur une hypothèse aujourd'hui universellement acceptée, formulée dans la première moitié de 1932 par William H. **Zachariasen**, sur la base de considérations empiriques de V. M. Goldshmidt : dans le verre et les cristaux, les forces interatomiques doivent être similaires, puisque telles sont les propriétés mécaniques. Ainsi, en définitive, bien que la notion de cellule unitaire perde son sens, le **verre siliceux** doit être **similaire** dans sa structure fondamentale **au quartz**, c'est-àdire qu'il doit être un pseudo-tectosilicate caractérisé par la répétition d'**associations élémentaires d'atomes de Si en coordination tétraédrique : (Si0**₄)⁴⁻. La structure se caractérise notamment par l'établissement de « **liaisons en pont** » du type A-O-B, où les ions A et B sont en grande partie constitués de silicium, mais peuvent également être un cation d'oxyde métallique générique dans un verre de silice normal et non pur. Ces détails et d'autres sont précisément contenus dans l'essai fondamental de Zachariasen de 1934. J'en rendrai compte dans quelques lignes, car si nous nous arrêtions au solide amorphe pour décrire le verre, nous ne pourrions pas saisir sa caractéristique particulière : la **transition vers l'état vitreux** (seuls les solides amorphes qui admettent cette transition sont des verres).

Par définition, si l'on veut, le verre est obtenu par solidification d'un fluide sans cristallisation et, en théorie, ceci devrait être possible pour n'importe quel fluide. En réalité, certains oxydes à faible vitesse de cristallisation sont favorisés, tels que la silice, l'alumine, l'anhydride borique (B₂O₃) et quelques autres. Il est également possible de former du verre à partir de composants organiques et métalliques. La figure suivante (figure 1) décrit, sur une base empirique, le refroidissement d'un fluide en distinguant le comportement des solides cristallins de celui des verres et, entre eux, en faisant une distinction sur la base de la dynamique, c'est-à-dire de la **vitesse de refroidissement** (T : température, t : temps ; T_f < T_i

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} < 0, \text{ place } c = \left| \frac{\partial T}{\partial t} \right|, \text{ T}_{\text{glass}}(c) \text{ est une fonction croissante}). \text{ Pour le verre, et uniquement}$$

pour le verre, il est possible de définir une **température de transition vers l'état vitreux T**_{glass} (T_f dans la figure, alors que T_m est la température de fusion d'un solide cristallin). En ordonnée, le graphique représente l'enthalpie, mais il est tout à fait équivalent, et plus immédiatement compréhensible, de décrire le phénomène en termes de volume spécifique ($v = 1/\rho = V/M$, avec ρ : densité, V: volume et M: masse). Comme on peut le constater, la phase de transition est caractérisée par une déviation de la tendance linéaire de v(T). En termes microscopiques, la température de fusion indéfinie est interprétée comme étant due à une rupture progressive des liaisons du réseau en raison de la distribution stochastique.



Figure 1. Transition vers l'état vitreux (Shelby, 2005).

Il est possible de formuler une théorie cinétique de la formation du verre à partir des modèles de nucléation et des taux de croissance des cristaux qui permet une description analytique (approximative) de la dépendance temporelle de la température de vitrification (*Transition Time Temperature curve: TTT*), et donc de prédire les conditions expérimentales optimales pour la vitrification en estimant une vitesse de refroidissement critique pour « chaque » matériau. En effet, un matériau est dit bon pour la formation de verre s'il ne nécessite pas une vitesse de refroidissement trop élevée (c) pour que la cristallisation ne soit pas déclenchée. En fin de compte, on <u>spécule</u> que n'importe quel fluide peut former du verre s'il est refroidi à une « vitesse suffisamment élevée ». En fait, il n'y a pas de verre qui ne contienne pas une certaine fraction de cristallisation ; habituellement, la condition limite pour définir un solide à l'état vitreux est qu'il contienne moins de quelques ppm, en volume, de cristallisation.

Le verre n'est cependant pas thermodynamiquement stable en ce qui concerne un processus plus ou moins rapide et important de **dévitrification**. Celui-ci consiste en une cristallisation partielle et progressive du verre, qui entraîne également une perte de transparence. Il peut être favorisé par un grand nombre de conditions, et notamment par la présence d'eau. Cette circonstance est particulièrement pertinente pour les verres volcaniques naturels (Marshall, 1961). En revanche, pour un verre artificiel tel que celui qui nous intéresse, l'ajout de chaux introduit dans le réseau un ion modificateur métallique (alcalin-terreux, en espèces) qui, en établissant une liaison plus faible que la liaison silicium-oxygène, aura tendance à diminuer la force du réseau et donc à diminuer la viscosité, favorisant ainsi la cristallisation (Olsen, 2004).

Zachariasen a aussi établi une distinction entre les **oxydes formateurs** et les **oxydes modificateurs** qui, bien qu'ils puissent pénétrer dans le réseau d'un verre, ne sont pas en mesure de le former individuellement. Les exemples <u>classiques</u> d'oxydes <u>modificateurs</u> dans un verre de silicium sont l'<u>alumine</u> et la <u>chaux</u>. Les **cations des oxydes alcalins** utilisés comme fondants, tels que l'oxyde de potassium et de sodium (K⁺, Na⁺), <u>ne pénètrent pas</u> <u>directement dans la structure du réseau</u>, mais finissent par se répartir dans les microcavités structurelles, attirés par la charge négative d'un oxygène non liant (non engagé dans des liaisons). L'introduction de ces ions alcalins provoque une rupture de la chaîne du réseau, ce qui entraîne un **abaissement de la température de transition vitreuse**.



Figure 2. Modèle physico-chimique schématique de la silice cristalline (quartz, à gauche) et du verre de silice soude-calcique (à droite) (Foresta Martin et al., 2020).

Un modèle quantitatif pour les verres silico-alcalins peut être obtenu en calculant les concentrations d'oxygènes pontants et non pontants par tétraèdre en fonction de la concentration d'oxyde alcalin. Le système de nomenclature le plus courant, la notation Q_n, exprime la concentration d'oxygènes non pontants par tétraèdre lorsque n varie. Un tétraèdre complètement ponté par quatre oxygènes pontants est désigné par l'unité Q₀ [(SiO₄)₄], tandis qu'un tétraèdre isolé sans oxygènes pontants est désigné par Q₄ [(SiO₄)₀]. La détermination des concentrations de chacune des cinq unités Q_n possibles caractérise donc le réseau.

Quant à l'efficacité du modèle structurel que nous venons d'évoquer, il est évident que les nouvelles technologies ont permis de nombreuses validations. J'aborderai ici la technique de choix pour l'étude de la structure, à savoir la diffraction des rayons X, appliquée à l'étude d'un verre silicate. La figure de diffraction $I(\theta/2\theta)$ obtenue montre clairement la nature amorphe, mais pas complètement aléatoire du verre (argument d'interprétation subtile : le réseau est effectivement de nature stochastique, mais dans des limites et des contraintes bien définies), avec l'absence des pics prononcés caractéristiques d'une structure cristalline et la présence d'une bande très large et « bruyante » qui chevauche la courbe du continuum. L'angle 20 représente une référence habituelle à un dispositif expérimental particulier dans lequel, si la source entre dans le plan du réseau à un angle θ , le détecteur est placé à un angle 2 θ . Les mesures sont effectuées lorsque l'inclinaison du plan du réseau change, les positions de la source et du détecteur restant fixes. Le spectre montre un maximum clair à environ 27,5° correspondant – relation de Bragg: $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ où h,k,l sont les indices de Miller et n est un nombre naturel – à une distance linéaire d'environ 3,2 Å, ce qui est immédiatement interprétable comme une conséquence de la régularité tétraédrique à l'échelle locale.



Figure 3. Spectre de diffraction des rayons X d'un verre siliceux avec chaux et soude (Chakraborty et al., 2010).

2.2. Propriétés physiques : densité

Pour l'étude du comportement physique macroscopique du verre (thermodynamique, mécanique statistique), il est évidemment crucial d'analyser la dépendance de la densité par rapport à la température, à la pression et à la composition chimique. En effet, les mesures de la densité, de la viscosité, de l'indice de réfraction et de la compressibilité en fonction de la composition constituent une base pour la validation des modèles structurels. Il ne s'agit cependant pas ici de privilégier une approche théorique visant principalement à décrire la formation et la stabilité du verre – pour cela on accédera à la littérature spécialisée (Richet *et al.* 2021 ; Shelby 2005) –, mais plutôt sa caractérisation à température et pression ambiantes (idéalement une atmosphère et 25 °C) en fonction de la composition chimique.

Comme nous le savons, le verre peut contenir des bulles d'air et d'autres impuretés étrangères à sa composition, il convient donc de garder à l'esprit que la densité mesurée est toujours la densité « apparente ». Dans la pratique, la densité est toujours mesurée à l'aide d'une balance hydrostatique, c'est-à-dire en exploitant le principe d'Archimède et en considérant que la densité du liquide utilisé est connue. Pour des mesures précises, on utilise des liquides très denses, mais normalement, en gemmologie, on se contente de l'eau, dont la densité est conventionnellement évaluée à 1 g/cm³. En général $\rho=(P_A \rho_L)/(P_A - P_L)$, où P_A , P_L , ρ_L , sont respectivement le poids dans l'air (assimilée au vide), le poids dans le liquide et la densité du liquide. À noter que δ indique généralement la densité spécifique (par rapport à l'eau ; $\rho \neq \delta$).

La pression et la température étant fixées, la densité du verre dépend fortement de la composition chimique. Toutefois, le degré de cristallisation a également un effet significatif et, comme on peut s'en douter, entraîne une augmentation de la densité. Par exemple, la densité du quartz (α -SiO₂) est de \approx 2,65 g/cm³ alors que le verre de silice pur a une densité de \approx 2,20 g/cm³. Pour étudier la dépendance en densité de la cristallisation, il est utile d'introduire le volume molaire V_m et le volume libre V_f définis comme suit : étant donné PA le poids atomique de l'espèce chimique x, V_x son volume molaire dans la phase cristalline, M la masse, V le volume et V_g le volume molaire de l'espèce chimique dans la phase vitreuse -> V_m = PA/ ρ = PA(V/M) ; V_f = 1 - V_x/V_g. Dans le cas du verre pur, V_f \approx 0,27 (27%), ce qui représente une part considérable de l'espace (beaucoup d'espace interstitiel à disposition).

L'ajout d'alcalins entraîne une augmentation de la densité, même importante. Cela ne dépend pas du poids atomique des ions ajoutés, mais du réarrangement structurel. Selon Shelby (Shelby, 2005), l'effet sur la densité dû à la soude peut atteindre jusqu'à 3 dixièmes d'augmentation en fonction de la concentration spécifique.

Pour conclure cette brève introduction aux caractéristiques physiques macroscopiques du verre, je pense qu'il est intéressant d'ajouter ce qui a été constaté par Thiemson *et al.*, 2007 : la densité et l'indice de réfraction sont positivement corrélés, c'est-à-

dire qu'une augmentation de la densité correspond également à une augmentation de l'indice de réfraction, ce qui est également tout à fait intuitif.

2.3. Propriétés optiques

Le verre, comme les pierres précieuses, est généralement transparent dans le visible, ce qui, pour un matériau « solide », est l'exception et non la règle. Si nous limitons notre intérêt au verre traditionnel, nous pouvons alors faire la distinction entre les propriétés optiques macroscopiques du verre telles que l'indice de réfraction et la dispersion chromatique – qui est une immédiate conséquence du fait que n=n(λ) – et les propriétés étroitement liées aux caractéristiques cristallochimiques telles que la couleur et l'absorption dans l'infrarouge.

A. Réfraction et dispersion

Dans le cadre valide de l'optique géométrique, il est possible de décrire le phénomène en termes de la relation de Snell, qui définit l'indice de réfraction comme le rapport des sinus de l'angle incident et de l'angle réfléchi. Une autre interprétation semiclassique peut être donnée en termes de rapport entre la vitesse (de phase) de la lumière dans le vide et dans le milieu (réfringent) (ou, ce que c'est la même chose, entre deux milieux optiquement inhomogènes). En général, et en gemmologie en particulier, on utilise l'indice de réfraction relatif à l'air, qui est supposé être pratiquement égal à 1.

En fait, n est une fonction de la longueur d'onde. Pour l'indice de réfraction, on utilise alors généralement – mauvaise idée – le doublet jaune du sodium (nd), qui se produit autour de 589 nm. Le doublet jaune du sodium (splitting de spin-orbite) a des longueurs d'onde de 589,0 et 589,6 nm (entrée Treccani : Doppietto). Le pouvoir dispersant dépend du matériau et peut être plus ou moins rutilant. En tout état de cause, il n'existe pas de milieu à dispersion nulle. Pour la dispersion, on utilise $\Delta_{FC} = n_F - n_C$, des indices qui se réfèrent aux longueurs d'onde caractéristiques de l'hydrogène à 486,1 nm et 656,3 nm. Plus précisément, la description physico-mathématique correcte de l'indice de réfraction présuppose l'utilisation d'un nombre complexe, puisque sa dépendance à l'égard de la longueur d'onde répond au fait qu'un milieu réel présente toujours une certaine (petite) partie d'absorption de la lumière entrante, ce qui peut être aisément décrit dans le formalisme complexe de l'indice de réfraction et du champ électrique d'une onde plane. Une décroissance exponentielle de l'intensité du champ est obtenue conformément à la loi d'extinction de Lambert-Beer. Les équations de Maxwell permettent également de montrer que l'indice de réfraction dépend de la constante diélectrique du milieu ($n=\sqrt{arepsilon_r\mu_r}$ et, très souvent, la perméabilité magnétique relative μ_r est égal à environ 1). En outre, dans un milieu anisotrope, la constante diélectrique doit être décrite par une entité numérique de nature tensorielle, ce qui conduit à la biréfringence observée dans ces conditions (Feynman, 2001 ; Jackson, 1999). Plus en détail, l'indice de réfraction dépend de (augmente avec) la densité électronique et de la polarisabilité du verre. Par conséquent, des indices de réfraction plus faibles seront mesurés pour les ions de faible numéro atomique (par exemple, 1,27 pour le verre de fluorure de béryllium (Be₂F), alors que des valeurs autour de 1,46 sont attendues pour le verre de silicium (pur) et qu'un verre de plomb peut sans risque enregistrer des indices entre 2,0 et 2,5). La contribution des anions (oxygène) est significative, car ils sont généralement prédominants dans la composition du verre. Il est clair que ceux qui sont engagés dans des liaisons simples, c'est-à-dire «non pontantes», seront beaucoup plus polarisables, de sorte que la présence de silicates alcalins aura tendance à augmenter l'indice de réfraction. Pour le sodium et le potassium, en fonction de leur concentration, **on s'attend** à **des valeurs autour de 1,5** (Shelby, 2005).

Il existe une <u>relation entre la réfraction et la dispersion</u> dont l'importance est apparue immédiatement dans le domaine de l'optique de précision. Cette relation a été étudiée empiriquement pour différents types de verre et une <u>dépendance presque linéaire</u> a été constatée. Aujourd'hui, il existe des modèles théoriques basés sur le concept du moment

spectral des spectres d'absorption IR et UV – défini comme
$$\mu_n = \int E^n k(E) dE$$
 – où $k(E)$ est

le coefficient d'extinction – et sur la modélisation des niveaux électroniques du verre, c'est-àdire la théorie des bandes de Mott (entrée Treccani : Amorfo, stato.) capables de rendre compte de la tendance observée (Smith & Karstens, 2010).

La contribution de la région spectrale IR est négligeable (moins de 0,3 %) et, finalement on trouve que $n_D \approx 1 + 2\mu_{-1}/\pi$ et $\Delta_{FC} \approx 2\mu_{-3}(E_F^2 - E_C^2)/\pi$ (*).

Le verre est généralement classé optiquement en fonction du nombre d'Abbe v_{λ} – un nombre caractéristique de la géométrie des lentilles optiques – défini en correspondance avec n_D comme v_D = (n_D – 1)/ Δ _{FC}. Ce nombre est alors égal à la tangente de l'angle θ illustré dans la figure ci-dessous, où l'on retrouve la relation linéaire mentionnée ci-dessus.



Figure 4. Relation entre l'indice de réfraction et la dispersion (modifié d'après Smith & Karstens, 2010).

Or, les relations (*) que nous venons d'écrire sont susceptibles d'être considérablement simplifiées à la lumière du théorème de la moyenne, selon lequel $\mu_{-1}/\mu_{-3} = \langle E_{UV}^2 \rangle$ et donc $v_D = \langle E_{UV}^2 \rangle / (E_F^2 - E_C^2)$. Les valeurs expérimentales typiques de $\langle E_{UV}^2 \rangle ^{1/2}$ sont comprises entre 7,4 et 15,1 eV. Historiquement, les verres étaient classés en « *crown*, à faible dispersion » (verres de silicate sodique-alcalin) et « *flint*, à forte dispersion » (verres de silicate alcalin-Pb) ; si nous idéalisons la classification en identifiant comme *crown* un verre de nombre d'Abbe > ou \approx 50, nous obtenons $\langle E_{UV}^2 \rangle ^{1/2} \approx 12,4$ eV. Nous sommes alors en mesure de décrire de manière moderne, dans le cadre de la théorie des bandes à deux niveaux, les verres *crown* comme des verres caractérisés par un *gap* large (> 12,4 eV) et les verres *flint* comme ceux caractérisés par un *gap* étroit.

B. Transparence UV ; Photoluminescence

Dans la pratique, le verre silice-soude-chaux normal est essentiellement opaque aux UV de longueurs d'onde inférieures à environ 300 nm. Il existe un *ultraviolet edge* qui serait dû à la dynamique du réseau électronique, c'est-à-dire aux transitions entre les niveaux de valence et de conduction des anions. Cette dynamique est fortement influencée par la présence d'ions alcalins. En réalité, cette limite est rarement observée, car un autre phénomène domine largement : des concentrations même infimes de fer et d'autres impuretés produisent des bandes d'absorption très intenses. Ces absorptions sont généralement qualifiées de transferts de charge. Elles produisent des bandes si intenses que seules leurs queues peuvent être détectées, de sorte que l'apparence du spectre est identique à celle d'une absorption intrinsèque dans l'ultraviolet. En fin de compte, la teneur en impuretés de fer de la plupart des silices utilisées dans la production de verre est si élevée que l'*ultraviolet edge* est généralement indétectable (Shelby, 2005).

Le verre aussi, lorsqu'il est touché par la lumière UV (et pas seulement), peut émettre de la fluorescence (lumière visible). L'étude de ces émissions est une source possible d'analyse de leur structure et (surtout) de leur composition.

En concernant l'étude de la photoluminescence, la configuration qui devient de plus en plus courante actuellement implique une source de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation et un seul monochromateur, puis l'étude du seul spectre d'émission (éventuellement en utilisant aussi des techniques cryogéniques). Cependant, les meilleurs résultats sont obtenus avec une source laser et un double monochromateur (en amont et en aval de l'échantillon étudié) (Hainschwang *et al.*, 2013).

Des concepts importants dans le contexte de la photoluminescence sont sa relation fondamentale avec les spectres d'absorption UltraViolet-Visible-NearInfraRed et les phénomènes du quenching et autoquenching. Le rubis est un cas d'étude classique. Sa couleur provient en grande partie d'impuretés de chrome trivalent en coordination octaédrique, pourtant sa teinte profonde et brillante est due à la photoluminescence du

chrome lui-même. Mais la présence fréquente de concentrations significatives – plus de quelques dixièmes de % en poids – de fer (bivalent) entraîne l'absorption de cette luminescence : c'est le *quenching*. Dans le cas du rubis, si la concentration en chrome dépasse environ 0,6 % en poids, c'est le chrome lui-même qui absorbe sa propre luminescence : c'est l'*autoquenching* (Fritsch & Rossman, 1999-2001).

Un autre concept pertinent, en relation avec le comportement du verre dans le domaine UV et la spectroscopie de photoluminescence, est celui de « basicité optique » (optical basicity). La prise de conscience du lien étroit entre les propriétés optiques et mécaniques du verre et sa basicité chimique, entendue comme caractérisée par les ions O²⁻, n'est certes pas récente, mais ce n'est que depuis les années 1970 que l'émergence d'une bonne théorie a permis de mettre un peu d'ordre. On peut deviner les difficultés en considérant une situation emblématique de la production verrière. Pour le couple d'ions Fe^{2+}/Fe^{3+} , l'équilibre chimique peut s'écrire : $4Fe^{3+} + 2O^{2-} = 4Fe^{2+} + O_2$. Cependant, les approches thermodynamiques de ces équilibres sont loin d'être simples. En effet, cette équation suggère que l'augmentation de la basicité du flux favorise le cation à faible degré d'oxydation, alors qu'expérimentalement, c'est le contraire qui est généralement observé. L'idée de base de l'édifice théorique est de considérer un ensemble de cations constitutifs comme susceptibles d'établir des liaisons chimiques avec les anions O²⁻, éventuellement décrites par la théorie de Lewis (acides-bases de Lewis). Mais, comme nous l'a appris la mécanique quantique, la théorie de Lewis n'est pas une bonne théorie. Elle rende compte convenablement de la majeure partie de la charge négative des ions oxygène. La charge restante est exactement celle prise en charge par la théorie de la basicité optique, qui décrit finalement de la façon la plus correcte et exhaustive les propriétés optiques et mécaniques d'un composé vitreux. Les détails techniques sont complexes et j'estime qu'ils dépassent le cadre de ce mémoire (voir le chapitre 5.3 dans Richet 2019 pour approfondir).

Nous en venons maintenant à la photoluminescence dans le verre. Il a été démontré que les ions de configuration s², tels que Sb³⁺, Sn²⁺,..., de configuration d⁰, tels que Ti⁴⁺,... et de configuration d¹⁰, tels que Cu⁺,... absorbent fortement dans la région ultraviolette et produisent de larges bandes d'émission principalement dans la zone spectrale ultraviolette et bleu-vert, en fonction de la composition globale du verre. L'effet le plus important a été constaté pour les ions Mn²⁺ (3d⁵), qui <u>fournissent une émission verte importante dans les verres de silicate à haute basicité optique en raison de la coordination tétraédrique</u>. Les ions de terres rares de configuration 4fⁿ présentent de nombreuses bandes d'excitation et d'émission très nettes. Les ions Sm³⁺ (4f⁵) produisent, par exemple, une émission rouge-orange.

J'aborde maintenant les verres que j'ai étudiés plus directement en me basant sur le travail de De Ferri *et al.* 2010, dans lequel un ensemble de verres **SLS** de type HIMT de l'époque romaine tardive sont examinés, ainsi qu'un verre SLS de comparaison, de synthèse moderne, ne contenant que 1% de MnO en poids. Ils utilisent diverses méthodologies, mais en particulier la spectroscopie de photoluminescence avec un appareil expérimental assez similaire à celui que j'ai utilisé (spectrofluorimètre Spex Jobin-Yvon FluoroMax3 équipé d'une lampe au xénon de 150 W *ozone-free*). D'un point de vue théorique, on pense que le cation **Mn**²⁺ doit générer une **émission** large et assez intense avec un maximum autour de **550÷580 nm** et/ou autour de **640÷660 nm**. La première émission a été attribuée à Mn²⁺ en **coordination tétraédrique**, la seconde en coordination **octaédrique**. D'autre part, les spectres d'émission et d'excitation sont clairement liés, et la théorie prévoit deux bandes d'**excitation** nettes proches de **430 et 415 nm** pour l'émission susmentionnée, respectivement. Comme le montre la figure suivante, les résultats obtenus avec le verre de synthèse contemporain sont tout à fait cohérents avec les attentes théoriques.



Figure 5. Spectre de photoluminescence pour un verre SLS contenant ≈ 1% en poids d'oxyde de manganèse. À gauche, le spectre d'excitation, qui avec λ_{em} de 540 nm produit les deux maxima à 415 et 430 nm. À droite, lui correspond le spectre d'émission avec λ_{exc} égal à 420 nm et des maxima à ≈ 535 nm et ≈ 630 nm (De Ferri *et al.*, 2010).

Curieusement, l'un de leurs verres antiques (violet) avec un rapport de concentration entre les oxydes de manganèse et de fer d'environ 2 à 1 présente, malgré le bruit spectral, le deuxième maximum d'émission, avec λ_{exc} à 380 nm, qui est plus défini que celui obtenu avec le verre de manganèse de référence (les maxima sont à \approx 535 nm – qui est rapporté par erreur à 550 nm dans l'article – et à \approx 675 nm).

C. Absorption dans le visible et couleur des verres

Le royaume de la couleur est aussi vaste que le risque de s'y perdre. Nous en donnerons ici une description qui repose largement sur la théorie du champ cristallin (ou des ligands) en raison de la présence de chromophores tels que les métaux de transition et certaines terres rares (lanthanides + Sc, Y) aussi bien que des transferts de charge (orbitales moléculaires). D'autres sources de couleur peuvent être liées aux défauts de réseau dus aux radiations ionisantes ou à d'autres raisons entraînantes défauts (centres colorés|centres F). Puis en théorie la couleur peut être liée à la théorie des bandes pour le verre, qui est pourtant encore plus compliquée que celle des solides cristallins. Enfin, certaines couleurs dérivent de phénomènes qu'on décrit en optique physique (interférence, diffraction et diffusion de la lumière). Nous verrons quelques exemples sans entrer dans les détails de la théorie – je renvoie pour cela aux classiques de la littérature sur la physique des solides (Kittel & McEuen, 2005 ; Ashcroft & Menir, 1976), aux articles d'Emanuel Fritsch décrivant l'origine de la couleur des gemmes (Fritsch & Rossman, 1999-2001) et enfin au texte spécifique de de Ligny & Möncke, 2019.

La couleur ambrée du verre commun silice-soude-chaux est due à la présence simultanée de fer et de soufre et serait notamment due à l'absorption par transfert de charge entre les ions ferriques (Fe³⁺) en coordination tétraédrique avec 3 O^{2-} et un S²⁻; le spectre d'absorption dans le visible présente deux maxima à 420 nm et 478 nm (Shelby, 2015 ; Morsi et al., 2017). Dans le travail de 1987 de Green et al. étudiant le verre romain tardif, cependant, le maximum est signalé comme étant de 405 nm. Morsi et al. associent quant à eux le décalage λ à un temps de fusion prolongé. Enfin, pour compliquer davantage la question, les trois sources font état de trois complexes différents. En plus du groupe de Shelby mentionné ci-dessus, Morsi et al. présentent Fe³⁺O₃-S²⁻ et Green et al. avancent SiO₃-S--Fe³⁺. Il y a ensuite le cas des verres « rubis-rouge » connus sous le nom de Gold-Ruby. L'or est présent sous la forme d'une phase dispersée de particules très fines dans une suspension colloïdale (en fait des nanocristaux). Selon Shelby (Shelby, 2005, qui cite à son tour Robert H. Doremus, 1994) la couleur serait due à l'absorption intense et sélective provoquée par ces particules d'or aux alentours de 530 nm. Cette bande peut être considérée comme une bande de résonance du plasma électronique, où les électrons libres dans les particules sont traités comme un plasma lié (c'est-à-dire qu'on postule des transitions stimulées par la lumière des plasmons (« électron gaz » quantas). Cette situation est très similaire à celle où c'est l'argent qui est dispersé, donnant lieu à une couleur dite Silver-Yellow (à mon avis beaucoup plus proche d'un vert). Shelby déclare expressément que la couleur observée ne dépend pas des phénomènes de diffusion. Selon lui, la couleur de la fameuse coupe diatrète de Lycurgue, qui est même dichroïque (le verre étant un matériau - tendanciellement isotrope on ne s'attendrait pas à un comportement dichroïque, caractéristique des cristaux biréfringents uniaxes ; en revanche, il est vrai que la biréfringence anormale est assez fréquente dans les solides cristallins à symétrie cubique, en raison d'imperfections dans la

croissance cristalline (déformation résiduelle)), serait obtenue précisément avec une suspension colloïdale d'argent et d'or, probablement alliés. Telle est également la thèse qui à mon avis ressort de l'entrée Wikipedia correspondante (entrée Wikipedia: Lycurgus Cup). Cependant, le travail récents de de Ligny et Monke (de Ligny & Monke, 2019), nous propose une thèse différente. Les particules colloïdales joueraient à la fois le rôle d'absorbeurs et de diffuseurs (à condition que leurs concentrations soient bien inférieures à environ 0,01%, car sinon la réflexion et la réfraction entreraient également en jeu). Absorption par transitions plasmoniques, comme déjà vu, et diffusion Rayleight – $\propto 1/\lambda^4$: les hautes fréquences sont plus diffuses. Le comportement dichroïque peut alors être interprété en fonction de la contribution variable avec la direction de la diffusion, et plus précisément en fonction du rapport des deux contributions à la couleur.



Figure 6. Coupe diatrète de Lycurgue (BritishMuseum.org)

Le <u>verre rouge</u> obtenu avec du cuivre est d'une qualité esthétique légèrement inférieure. On ne sait pas s'il s'agit de nanocristaux de cuprite (Cu₂O) ou de cuivre natif en suspension colloïdale. Shelby (Shelby, 2005) opte tel roi Salomon pour un mélange des deux composants. Le spectre d'absorption présente un pic à 565 nm et une forme similaire à celle du verre Gold-Ruby.

Bien que le verre de silice pur reste incolore lorsqu'il est exposé à des rayonnements de haute énergie (rayons X, rayons γ et particules), une coloration peut facilement apparaître en présence d'impuretés. C'est le cas typique du <u>violet-pourpre</u> causé par les <u>Aluminum– Oxygen Hole Centers</u> (les impuretés d'aluminium, lorsqu'elles sont irradiées à des énergies élevées, produisent des centres de trous et absorbent dans la partie centrale du spectre visible, ce qui donne une couleur violette) et de ce que l'on appelle la <u>solarisation du verre</u> <u>de manganèse</u>, c'est-à-dire l'exposition – suffisamment prolongée – à la composante UV du spectre solaire. Il en résulte la réaction chimique Mn²⁺ + Fe³⁺ + $h\nu \rightarrow$ Mn³⁺ + Fe²⁺. La coloration violette peut être aussi très intense (Shelby 2015 ; Abd-Allah, 2009). Enfin, un autre type intéressant d'interaction entre la lumière (visible) et le verre est celui qui caractérise ce que l'on appelle le <u>verre opale</u>. La diffusion due à des couches inhomogènes liquide-liquide ou liquide-solide domine. Nous nous sommes toutefois éloignés de la contrainte temporelle, car ce type de verre a vu le jour à Murano au XVI^e siècle. Baptisé *lattimo*, il était prosaïquement obtenu par addition de phosphate de calcium (Ca₃(PO₄)₂) provenant de la calcination d'os (article Wikipedia : *Opalino*).

D. Absorption dans l'infrarouge

La grande partie de l'absorption dans cette région spectrale est due à la **dynamique vibratoire du réseau et des autres molécules qui y sont dispersées**. En fait, l'absorption peut être divisée en : une composante due aux molécules libres ou à la liaison hydrogène (avec éventuellement une certaine substitution isotopique) ; une composante attribuable aux transitions dipolaires, c'est-à-dire les fréquences phononiques fondamentales (le lecteur intéressé par un cadre théorique peut consulter, outre les classiques de la théorie quantique de l'état solide déjà mentionnés, l'ouvrage plus moderne de Franchetti & CoA. (Franchetti *et al.*, 2011)); et enfin, ce que l'on appelle techniquement *IR Cutoff*, qui est assez complexe à interpréter (il est dû à des interactions quantiques d'ordre supérieur du type photon-multiphonon (Paschotta, RP Photonics)). La position du *cutoff* dépend du verre et de son épaisseur optique ; dans le cas que nous intéresse – quelques millimètres de verre de silice-soude-chaux, il devrait se situer autour de 5 μ m (**2 000 cm**-1). Cependant, la fréquence de *Cutoff* est très sensible à la composition chimique réelle du verre et en particulier à la teneur en Na₂O (Blanc, 2023).

Les molécules diatomiques sont normalement (presque complètement) inertes dans l'IR car elles sont (presque complètement) apolaires ; cependant, si des molécules d'hydrogène (H₂) sont dissoutes dans le verre, elles provoquent une faible absorption autour de 2,41 µm (4 150 cm⁻¹). En revanche, le **CO**₂ génère un pic très net (petite Full Width Half Maximum) autour de 4,26 µm (**2 347 cm**⁻¹), ce qui est particulièrement important en présence d'alumine. La deuxième contribution mérite une discussion séparée et est abordée immédiatement ci-dessous.

E. Vibrations ; rôle de l'eau, des hydroxydes et des silanes

Il est évident que, d'une manière ou d'une autre, une molécule d'eau et un ion hydroxyle OH- ou un silane H²⁺ seront toujours présents dans le verre. Par conséquent, on peut s'attendre à une caractérisation dominante due à l'absorption vibratoire de l'eau, des liaisons Si-OH et Si-H sur le plan spectral. L'eau peut être dispersée dans les cavités interstitielles de la structure du verre, avec des concentrations qui, dans la nature, peuvent

atteindre quelques %A (nombre de moles de l'espèce A sur le total) et qui, dans le verre commercial, sont de l'ordre de centaines de ppm – selon la définition généralement admise, on parle d'éléments majeurs pour un %wt > 1 %, et de traces si elles ne dépassent pas 0,1 % (1000 ppm). Le cas intermédiaire concerne les éléments mineurs. L'eau et les hydroxydes sont présents dans la région spectrale allant de 2 000 à 4 000 cm⁻¹ et bien qu'il n'y ait pas de consensus complet sur l'ensemble de la structure spectrale, certaines caractéristiques de base seraient – selon Shelby – largement partagées. La **principale bande d'absorption associée à la liaison Si-OH** se situe aux alentours de **3 673 cm**⁻¹. Bien que beaucoup plus faibles et difficiles à observer si l'échantillon n'est pas suffisamment fin, on a aussi les

harmoniques supérieures ($2\bar{\nu}, 3\bar{\nu}, ...$) et les combinaisons d'harmoniques $\bar{\nu} = \sum_{i=1}^{N} n_i \bar{\nu}_i$; $n_i \in$

 \mathbb{N} . Harmoniques qui dérivent de l'anharmonicité du potentiel de Morse (développement du potentiel au second ordre en série de Taylor) et des contributions multipolaires (ordres

successifs de l'interaction dipolaire) :
$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \mu}{dx^2} |_0 \left\langle \phi_{\nu i} \left| x^2 \right| \phi_{\nu j} \right\rangle \neq 0 \rightarrow \Delta \nu = \pm 2$$

La présence d'ions non engagés dans des liaisons de pontage entraîne une modification des bandes attendues, et en particulier un léger déplacement des pics caractéristiques vers des fréquences plus basses. Cependant, en présence d'oxydes alcalins (ce qui est précisément le cas pour Na₂O et K_2O), le spectre change de manière significative, avec l'introduction de nouvelles bandes fondamentales dues à la liaison hydroxyle. Shelby, pour le verre commercial silice-soude-chaux, ne signale de façon générique que des bandes dans les plages : **2 600+3 000** et 3 450+3 650 cm⁻¹ et une bande à \approx **2 350 cm⁻¹**. En ce qui concerne l'eau, il est possible d'introduire une limite de concentration de 1÷2 % en poids à partir de laquelle, outre la composante des hydroxydes et des silanes, apparaît une composante moléculaire appréciable. Dans ce cas, nous observerons tous les modes vibrationnels fondamentaux de l'eau (également actifs en Raman), précisément : à l'état gazeux v_A, v_S, $\delta \approx 3.755$, 3.652, 1595 cm⁻¹ et à l'état liquide v_A, v_S, $\delta \approx 3.445$, 3.220, 1545 cm⁻¹ (Atkins et al., 2020 ; E. Fritsch, communication privée). La vibration fondamentale due aux silanes, c'est-à-dire la liaison Si-H, devrait être observée à ~ 2 250 cm⁻¹ avec un profil beaucoup plus net que les bandes dues aux hydroxydes. Cependant, la situation est compliquée par la superposition d'une harmonique supérieure de la liaison Si-O-Si.

L'étude des modes de vibration de la structure Si-O-Si est assez complexe. McMillen a réalisé un ouvre pionnier et fondamental en 1984 (McMillan, 1984) en proposant de caractériser les modes en termes de structures Q_n (d'un verre de silicium pur), comme le montre la figure ci-dessous.



Figure 7. Fréquences des modes vibrationnels proposées par McMillen pour les vibrations de *stretching* asymétriques silicium-oxygène dans un réseau tétraédrique entièrement polymérisé (= Si =) et pour les vibrations de *stretching* symétriques des unités de silicate tétraédriques avec un, deux, trois et quatre *non-bridging* oxygènes (modifiée d'après McMillen, 1984).

Naturellement, le scénario a changé au cours des dernières années, en raison de modèles théoriques de plus en plus sophistiqués et assistés numériquement, ainsi que de la complexification de la description. Je tire du remarquable travail de Hongshen *et al.* (Hongshen *et al.*, 2022) un tableau résumant les attributions actuelles et une figure comparant différentes modélisations d'un verre soude-silicate auquel une petite quantité d'alumine (stabilisateur) a été ajoutée ([Na₂O]_x[Al₂O₃]₂[SiO₂]_{98-x}).



Figure 8. Caractérisation récente des modes vibrationnels IR et Raman d'un verre soude-silicate (modifiée d'après Hongshen *et al.*, 2022).

De toute façon, il ne semble pas y avoir d'image particulièrement claire ni de consensus unanime dans l'attribution des fréquences – en termes de fréquence de crête et

d'identification des modes de vibration – comme le montrent Robinet *et al.* (Robinet *et al.*, 2006) qui attribuent au spectre Raman d'un verre SLS, au moyen d'un modèle de décomposition *ad hoc*, les fréquences indiquées dans le tableau ci-dessous.



Figure 9. Caractérisation des modes vibrationnels et du spectre Raman d'un verre SLS. δ⇔*bending*; *ν* ⇔*stretching* (figure et tableau modifiés d'après Robinet *et al.*, 2006).

Pour en venir au verre romain, je présente dans la figure suivante les spectres Raman et IR issus de l'analyse d'un fragment de verre SLS trouvé lors d'une campagne de fouilles à Pompéi dans les années 1950, de type LMLK avec la présence de cobalt (et donc d'une coloration bleue) (Gelzo *et al.*, 2021).



Figure 10. Spectres Raman et IR d'un verre SLS LMLK provenant de Pompéi (Gelzo et al., 2021).

Le spectre **Raman** montre deux **pics principaux à ~ 584 et 1 090 cm**-1, ce dernier comprenant des composantes à ~ 945 et 995 cm⁻¹. Les auteurs identifient cette figure spectrale comme **caractéristique du verre SLS** et attribuent les maxima principaux à la **flexion de la liaison Si-O et à l'étirement Si-O dans la structure (SiO**₄)_n (plus ou moins polymérisée), respectivement. En revanche, ils indiquent que le <u>maximum à ~ 773 cm-1</sub> est généralement attribué au mode d'<u>étirement des structures Q</u>₄ (c'est-à-dire des entités SiO₄ non pontants). Quant au spectre **IR**, qui est beaucoup plus articulé, il présente une **large bande** que les auteurs centrent – ce qui me semble discutable – à 3 590 cm⁻¹ et qui attribuent à l'**étirement de la liaison hydroxyle** O-H **associée soit au** silicium (Si-OH **silanol**), **soit à l'eau**. Deux **maxima** sont également observés **à ~ 2 844 et 2 926 cm**-1, qui sont génériquement attribués à des **groupes fonctionnels**. Le **maximum principal** se trouve **à ~ 1 264 cm**-1, et est attribué à l'**étirement symétrique de la liaison Si-O**. Enfin, ils identifient également des maxima à ~ 798 cm-1 et 893 cm⁻¹, qu'ils attribuent à l'étirement de la liaison O-Si-O et à la flexion de la liaison Si-OH.</u>

B. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

1. Les échantillons

Dans ce travail, 7 pièces archéologiques appartenant à une collection privée et provenant de fouilles effectuées dans la ville romaine d'Ostie (*Ostia Antica*) ont été étudiées. Elles portent l'acte de notification à la Surintendance archéologique spéciale (Beaux-Arts et Paysage) de Rome, selon le protocole n° 13987/2018. Il s'agit de 6 verres plus ou moins transparents de différentes couleurs, ainsi que d'une pâte vitreuse opaque de couleur turquoise, probablement à l'imitation de la pierre semi-précieuse de la même couleur. Le collectionneur suppose une datation entre le l^{er} siècle avant J.-C. et le III^e siècle après J.-C. Bien que les échantillons devraient être identifiés simplement comme du matériel gemmologique, par respect pour le travail déjà effectué par la Surintendance archéologique et les gemmologues du Laboratoire du I*stituto Gemmologico Nazionale* de Rome, où la collection est conservée, ils sont considérés comme des verres/pâtes vitrées archéologiques – sauf démenti très improbable.

La nomenclature des échantillons et des fichiers qui s'y réfèrent suit la convention suivante : tout d'abord un préfixe « mp », que j'ai jugé utile pour distinguer les fichiers produits lors de l'acquisition des données dans le cadre du Laboratoire de l'Institute des Matériaux de Nantes (IMN) et repris ensuite dans tous les autres contextes ; il est suivi d'un numéro d'identification dérivé du numéro de catalogue de la collection d'origine ; enfin, les contextes expérimentaux sont décrits afin d'avoir un nom unique pour chaque fichier produit (le discours sur la nomenclature a été introduit principalement dans le but de retrouver les fichiers de données et leur réduction en vue d'un éventuel approfondissement et/ou amendement de cette étude).

Je vais présenter maintenant les caractéristiques de base de ces pièces. Le tableau suivant se réfère entre autres à leurs **dimensions**. L'épaisseur « h », la dimension maximale « M » et la dimension minimale « m » sont reportées. Pour l'épaisseur, il s'agit plus précisément d'une valeur moyenne obtenue à partir de trois mesures effectuées en des points différents. L'erreur sur la moyenne n'est pas significativement différente de la précision annoncée de l'instrument. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calibre linéaire numérique Borletti de 150 mm, avec une erreur de mesure déclarée par le fabricant de 2 centièmes de millimètre. En ce qui concerne la **masse**, les mesures ont été effectuées par le personnel du laboratoire de l'IGN à Rome, à l'aide d'une balance numérique à laquelle on peut attribuer une erreur de 2 centièmes de carat. Ne connaissant ni la balance ni la procédure de mesure, il semble raisonnable d'attribuer une erreur maximale $\Delta = 2 \Delta S$, où, bien sûr, $\Delta S = 0,01$ ct. Dans le cas contraire, une approche statistique aurait été autorisée

même avec des mesures individuelles, en supposant que $\Delta = \frac{2\Delta S}{\sqrt{12}} \approx 0.006$ ct (D'Agostini,

1999).

Les descriptions de la **couleur et** de la **transparence** ont été réalisées à l'aide d'une lampe gemmologique au laboratoire de l'IGN à Rome. L'observation en lumière transmise s'entend avec un microscope optique à 10x.

mp\$	h; M; m [mm]	Masse [ct]	Transparence & Couleur
11	1,97; 11,07; 9,62	1,88	Transparent Orange foncé
13	2,68; 12,32; 9,85	2,00	Opaque Marron foncé
21	3,33; 9,48; 8,29	1,71	Transparent Bleu cobalt (Thénard)
24	0,96; 9,60; 8,47	0,60	Transparent Bleu clair
30	11,66; 19,78; 16,93	16,22	Opaque Turquoise
42	3,53; 13,00; 8,96	2,55	Assez transparent en lumière transmise, sinon presque opaque. Irisé dans le tons turquoise en lumière diffuse ; Orange foncé en lumière transmise.
45	2,27; 11,78; 10,05	1,84	Transparent Incolore (presque) avec une légère nuance jaune

Tableau B.1.1 Caractéristiques principales des échantillons.

Je présente donc les images microphotographiques obtenues au laboratoire de l'IMN à Nantes par le microscope Leica MZ6 avec la caméra Leica MC120 HD et traitées numériquement via Adobe Light Photoshop pour iPad.





↑De gauche à droite : mp11, mp13, mp21



↑De gauche à droite : mp24, mp30 ; mp42 en lumière diffusée

*m*p45

Figure 11. Documentation microphotographique des échantillons. La dimension correspondant à un millimètre est visualisée par une barrette linéaire.

Ces images (et d'autres) permettent de se rendre aisément compte que tous les verres, à l'exception de mp30, sont gravés (glyptique), bien que la reconnaissance iconographique soit évidemment beaucoup moins évidente. Je ne fais ici que rapporter une impression de profane, tout en estimant que pour certains de ces verres une reconstruction iconographique est tout à fait possible et utile pour leur classification (Alberti, 2012). Voici mon esquisse de description iconographique :

- mp11: Figure non reconnue. Une main (en bas)?
- mp13: Quadrupède. Pégase ? Hippogriffe ?
- mp21: Figure enfantine. Portant un instrument à vent ? Enfant Pan ??
- mp24: Corne d'abondance.
- mp42: Figure humaine. Femme ? Danseuse orientale ??
- mp45: Forme indistincte.

Une considération importante et immédiate que l'on peut faire à partir de la simple observation de **mp42** est l'**irisation** due à l'**altération** (voir § A.1).



Figure 12. mp42 en lumière transmise. On peut voir ce qui était probablement la couleur originale (ou presque), masquée par la couche superficielle altérée qui génère l'irisation.

2. Méthodes

Les premières analyses à envisager pour l'étude gemmologique de ces verres archéologiques sont naturellement celles qui font appel aux techniques les plus habituelles.

Les mesures de la **masse spécifique relative** δ — se référant à de l'eau pure à 25 °C — ont été effectuées à l'aide d'une **balance hydrostatique numérique Mettler-Toledo XS104**. Cet instrument permet une mesure automatique de la densité, procédure que je n'ai cependant pas utilisée, préférant la méthode traditionnelle. La sensibilité instrumentale est supposée être celle représentée par le dernier chiffre. Dans ce cas, l'erreur associée aux mesures était bien supérieure à celle dérivée de la sensibilité (comme il se doit) et j'ai donc effectué N=5 mesures pour chaque détermination. Considérant donc qu'une approche statistique est permise, les erreurs correspondant à un niveau de confiance de 95 % sont indiquées avec deux chiffres significatifs et sont estimées à partir des mesures x_i à l'aide de

l'écart-type $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$. Pour une variable stochastique dont la distribution peut

être considérée comme gaussienne – comme c'est le cas pour un nombre suffisamment grand de mesures indépendantes ou pour une composition de plusieurs erreurs aléatoires non corrélées – P(x -2σ < μ < x +2σ)=P(x - Δ x < μ < x + Δ x) ≈ 0,95. Par conséquent, la moyenne arithmétique m = < μ > (estimation de la valeur vraie) se voit attribuer l'erreur $\Delta\delta$ = 2<σ> = 2S/ \sqrt{N} (D'Agostini, 1999).

Les mesures de l'indice de réfraction relatif ont été effectuées avec un réfractomètre analogique classique en lumière monochromatique de fabrication russe (on assume que n=n_d ; voir A.2.2.A). Il n'a pas été possible de mesurer – quelle que ce soit la technique utilisée – l'indice de réfraction de mp30. Pour tous les autres échantillons, ayant vérifié que pour chacun d'entre eux toute répétition de la mesure fournissait des valeurs identiques, dans les limites de ma capacité de résolution de lecture, les mesures doivent être considérées comme uniques. En supposant, par conséquent, que la sensibilité instrumentale est $\Delta s = 0,01$, il serait courant d'estimer l'erreur de mesure, avec un niveau de signification de 95 %, à 0,006 (D'Agostini, 1999). Cependant, une disposition plus conservatrice et réaliste, compte tenu de la qualité de l'instrument et des conditions de mesure, me conduit à préférer l'approche non statistique, estimant ainsi une erreur (maximale) de 0,02. L'instrument utilisé est analogique. En théorie, on devrait pouvoir apprécier au moins une demi-encoche de l'échelle représentée. Cependant, à mon avis en général, et dans mon cas sûrement, compte tenu de limites de lecture (erreurs de parallaxe, défauts de vision, etc.), cette perspective est sans doute illusoire. Ceci est également dû à l'espacement malheureux des graduations, qui est beaucoup trop étroit.

Tous les échantillons transparents ont été analysés à l'aide d'un **filtre Chelsea** et se sont révélés inertes.

En ce qui concerne l' « étude classique » de la photoluminescence UV à ce que l'on appelle les ondes longues (Long Wawe Ultra Violet) – de longueur d'onde nominale (largeur de bande centrée sur environ) 365 nm – et les ondes courtes (Short Wawe Ultra Violet) – de longueur d'onde nominale (largeur de bande centrée sur environ) 254 nm – elle a été observée au moyen de la source Vilber-Lourmat VL-215-LC, avec une puissance totale de 30W répartie entre deux tubes d'environ 30 cm de long et de 15W chacun. Cette catégorisation traditionnelle est imprécise et problématique, et cela pour diverses raisons. Les échantillons ont été placés à environ 7 cm de la lampe, dans une chambre noire, sur un fond noir.

Enfin, les échantillons ont été observés au **polariscope** pour étudier d'éventuelles figures de biréfringence anormales.

Nous en venons maintenant à la partie expérimentale qui porte sur les méthodes de la gemmologie de laboratoire.

Tous les échantillons ont été analysés dans la **région spectrale** U*ltra* Violet-Visible-Near InfraRed (**UV-Vis-NIR**) de \approx 365 nm à \approx 950 nm, à l'aide de l'instrument **GemmoSphere** de Magilab (GemmoSphere, Magiliab). Le fabricant revendique une résolution de \approx 1,3 nm, mais précise que elle n'est pas uniforme, tendant à se dégrader au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente.

Pour **mp30**, j'ai effectué une analyse de **réflexion** avec un instrument beaucoup plus performant, le **Perkin Elmer Lambda1050**, qui, dans le domaine spectral de 180 nm à 3 000 nm, présente une résolution spectrale de 1 nm pour un pas d'échantillonnage de 1 nm. Dans le visible et jusqu'à environ 860 nm, il utilise un photomultiplicateur.

L'analyse spectroscopique d'**absorption** dans la région **infrarouge** du spectre, **entre 400 et 7 000 cm**-1, a été réalisée à l'aide du **spectromètre à Transformée de Fourier** (FT) **Bruker Vertex 70**, qui a une résolution spectrale de 4 cm-1. L'instrument utilise un détecteur à Deuterated Lanthanum α -alanine Doped Triglycine Sulphate (DLaTGS) et nécessite normalement de 100 scans pour le spectre de background et les échantillons. Dans mon cas, cependant, afin d'améliorer la qualité du signal (rapport S/N), une moyenne de 300 scans, et dans certains cas 500, a été nécessaire. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. $S/N = \frac{\langle s^2(\nu) \rangle}{\langle n^2(\nu) \rangle}$ est la définition formelle du rapport signal:bruit ; d'autres

définitions plus opérationnelles sont couramment rencontrées en littérature.

L'analyse spectroscopique de **diffusion Raman** a été réalisée à l'aide du **spectromètre** à transformée de Fourier Bruker Multiram, qui dispose d'une source laser au Neodymiumdoped Yttrium Aluminum Garnet (Nd:YAG) avec une longueur d'onde de 1 064 nm, délivrant jusqu'à 2 000 mW. Plus de 1 000 spectres peuvent être accumulés (si vous avez la patience d'attendre suffisamment longtemps). La résolution spectrale et le rapport S/N dépendent considérablement de la puissance de la source et du nombre de spectres accumulés. Les résolutions spectrales typiques se situent entre 2 et 4 cm⁻¹. Dans le domaine de l'analyse des objets archéologiques (comme dans le domaine du patrimoine culturel et de la gemmologie en général), il est évident que, à l'exception de cas très particuliers et fort peu fréquents, l'utilisation de techniques non destructives (ou, à la limite, micro-destructives, comme c'est le cas avec les principales techniques de spectroscopie de masse) est impérative. Si la spectroscopie Raman est connue pour être une technique non destructive, il faut néanmoins veiller à calibrer la puissance du laser et le temps d'exposition de l'échantillon à cette source, car une concentration de puissance de 1÷2 W n'est pas du tout négligeable.

La **spectroscopie de photoluminescence**, à partir d'une source de lumière visible ou d'UV, est une technique analytique non destructive très sensible et assez précise bien que complexe. Dans ce cas, il a été décidé de n'étudier que les échantillons mp21, mp42 et mp45 et d'effectuer les mesures à température ambiante.

L'instrument utilisé était un Fluorolog-3 Horiba (Jobin Yvon inc.). En mode de base, il fonctionne avec une lampe à arc au xénon de 450 W capable de fournir un spectre quasicontinu entre 230 et 800 nm en conjonction avec un spectromètre monochromateur à double réseau de haute sensibilité. Le fabricant revendique une résolution de 0,2 nm et une erreur/précision de 0,5 nm (Choen, Horiba Technical Reports). Le détecteur est un photomultiplicateur sensible dans le domaine spectral de 240 à 850 nm. En principe, les mesures peuvent être effectuées selon trois modes : en émission, avec une longueur d'onde d'excitation fixe et un balayage en émission ; en excitation, avec un balayage en excitation et une longueur d'onde d'émission fixe ; et en mode synchrone, avec un balayage en excitation et en émission. L'instrument utilisé à l'IMN de Nantes est également équipé d'une source laser de 365 nm et d'un détecteur *Charge-Coupled Device* (CCD) associé au spectromètre de *imaging* iHR320.

Trois pièces : mp11, mp24 et mp30, ont été étudiées à l'aide d'un **Microscope Électronique à Balayage** (MEB ou Scanning Electron Microscope) (**imagerie** par Back Scattered Electrons) associé à la **spectroscopie en dispersion d'énergie** (EDS) qui, en balayant les rayons X secondaires émis par l'échantillon (après interaction avec le faisceau d'électrons primaires), permet une **analyse chimique** quantitative (constituants principaux – jusqu'à des concentrations $\approx 0,1 \%$ wt – à partir, théoriquement, d'éléments plus lourds que le lithium). Un **microscope** électronique à balayage **JEOL-5800LV** fonctionne à l'IMN de Nantes, auquel est associé un **détecteur** à dispersion d'énergie **SanX** Silicon Drift Detector (**SDD**), dont la surface active est de 10 mm². Le système nécessite un vide et les mesures sont effectuées avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 0,5 nA. La distance de travail entre la pièce polaire et l'échantillonne est de 15 mm.

Un système d'étalonnage est nécessaire pour l'analyse chimique quantitative. Dans ce cas, les étalons utilisés sont des éléments purs ou des composés individuels. La teneur en oxygène est calculée sur la base du pic relatif dans le spectre et non sur une base stœchiométrique. La précision de la mesure devrait être de l'ordre de 1-2 % pour un échantillon idéalement préparé (surface bien polie, perpendiculaire au faisceau).

Idéalement, l'étude d'échantillons au microscope électronique à balayage est une technique non destructive, même si elle est coûteuse et compliquée. Cependant, **l'échantillon, s'il n'est pas un bon conducteur, doit être préparé par métallisation** (nécessaire afin d'éviter l'accumulation de charges sur la surface, ce qui entraînerait une dégradation de l'image), dans ce cas précis, il s'agit d'une micro-couche de carbone, de sorte

que, d'après mon expérience personnelle, j'irais jusqu'à dire qu'en pratique, il s'agit plutôt d'une technique non invasive sur le plan macroscopique, si elle est correctement utilisée. Il est finalement assez compliqué d'éliminer les restes de métallisation lorsque l'échantillon présente une surface rugueuse, comme c'est le cas pour les pièces étudiées ici. En effet, pour mp30, loin d'être un échantillon à la surface uniforme et plane, il a été décidé de masquer une grande partie de l'échantillon avec du papier d'aluminium et de ne métalliser qu'une petite partie de celui-ci en conséquence. Malgré cet expédient, l'analyse à la loupe de l'échantillon montre des traces de métallisation localisées dans la petite zone découverte.

Au laboratoire de l'IGN à Rome, j'ai réalisé une **analyse chimique ED-XRF** des échantillons à l'aide de l'instrument **SciAps X-200**, qui utilise une source X activée par un excitateur à anode en Au fonctionnant entre 6 et 50 kV, qui développe une puissance de 10 W et un courant de 200 μ A. Le détecteur est un **SDD** de 20 mm², a une résolution de 135 eV pour la rangée K_a du manganèse (FWHM). Il est calibré selon la méthode des paramètres fondamentaux (Fundamental Parameters Method) (X-200 XRF Analyze, SciAps).

Malheureusement, l'instrument n'est pas optimisé pour détecter les éléments légers, pour lesquels l'efficacité de la fluorescence est faible en raison du pourcentage élevé d'électrons Auger (Gualtieri, 2018). Seules les concentrations des éléments ayant un Z > 15 sont mesurées et donc celles de B, O, Na, Mg, Si et Al, notamment, ne peuvent être mesurées.

3. Résultats

3.1. Gemmologie classique

Compte tenu de ce que j'ai précisé dans le paragraphe qui précède, j'ai calculé les **densités spécifiques** indiquées dans le tableau.

mp\$	δ	Δδ
11	2,459	0,015
13	2,415	0,014
21	2,413	0,023
24	2,397	0,079
30	2,106	0,007
42	2,412	0,013
45	2,411	0,006

Tableau B.2.1 Masse spécifique relative.
Comme on peut le constater, tous les échantillons ont un δ compatible de manière homogène à la première décimale $(2,4 \pm 0,1)$, à l'exception de mp30, qui est inférieur d'environ 3 dixièmes. La densité spécifique moyenne mesurée $\langle \delta \rangle$, dans un intervalle de confiance de 95 %, est de 2,418 ± 0,019. Je n'ai trouvé que trois sources en littérature, se référant à d'anciens verres bulgares, chinois et thaïlandais. Les premiers sont datés entre les VI^e et IV^e siècles avant J.-C. ; j'ai calculé à partir de leurs données un $\langle \delta \rangle$ de 2,405 ± 0,059 – ce qui est assez cohérent avec mes données (Tzankova & Mihaylov, 2019). Le verre étudié par la seconde source couvre une période beaucoup plus longue ; en tout état de cause, la source rapporte les données de manière peu rigoureuse en ce qui concerne la datation, se référant plutôt à la composition. Pour le verre dominé par le sodium, elle considère plausible une fourchette de 2,47÷2,58, tandis que pour le verre dominé par le potassium, elle suggère 2,32÷2,42 (Brill, 1995). Enfin, la troisième source se réfère à des verres datés entre le IIIe et le VIe siècle après J.-C. et indique une valeur moyenne de gravité spécifique de 2,25, sans préciser d'estimation de l'erreur. La composition de ces verres est clairement dominée par le sodium (%wt Na₂0 > 16 ; %wt K₂0 < 2.6) (Saminpanya *et al.*, 2016). Comme on peut le constater, il est impossible de tirer des conclusions solides, tant en raison de la pénurie et du caractère exotique des sources que de leur incompatibilité (la troisième source contredit la seconde).

mp\$	n
11	1,45
13	1,47
21	1,44
24	1,44
30	_
42	1,46
45	1,43

Le tableau des indices de réfraction mesurés suit.

Tableau B.2.2 Indice de réfraction relative.

L'indice de réfraction spécifique mesuré se situe entre 1,43 et 1,47. Je me réfère ici à l'indice le plus bas et à le plus élevé des indices mesurés. Une approche statistique, compte tenu de l'erreur expérimentale élevée (0,02) de chaque mesure individuelle, me semble déplacée. Les verres sodiques thaïlandais, étudiés par Saminpanya *et al.*, ont un indice de réfraction moyen de 1,55 (comme d'habitude, l'erreur n'est pas signalée). Brill fait la distinction entre les verres anciens sodiques et potassiques, en indiquant les plages 1,516÷1,524 et 1,478÷1,506 respectivement. Enfin, Shelby (Shelby, 2005) (cf. § A2.2) indique de manière plus conservatrice une valeur autour de 1,5 pour les verres silico-alcalins, variant en fonction de la concentration alcaline. Sur base de ces données, les mesures de mes

échantillons sont difficiles à classer, également parce que, comme dans le cas précédent, les sources sont trop maigres et pas toutes concordantes. Toutefois si l'on fait confiance à la bonne fiabilité de ces sources et aux mesures effectuées, en ce qui concerne l'indice de réfraction, il faudrait attribuer aux résultats une composition majoritairement potassique, ce qui n'est pas le cas, comme on verra (§B.3.6 & §B.3.7) pour mes verres. L'indice de réflexion que j'ai mesuré est-il trop bas ? Encore une fois, c'est difficile à dire et une étude approfondie et systématique serait nécessaire. En effet, on doit considérer la variabilité des compositions et probablement aussi des conditions de vitrification. Même en se limitant à considérer les verres SLS modernes on a du mal à tirer des conclusions fiables, la fourchette des valeurs étant plutôt significative – 1,46 \div 1,53 (Karazi *et al.*, 2017; Che, 2005; Polyanskiy, 2023).

mp\$	SWUV	LWUV
11	Inerte	Faible lueur violette (lumière de lampe réfléchie ?)
13	Inerte	Inerte
21	Faible luminosité jaune-vert	Une tache de faible luminosité jaune est observée (de la poussière ?)
24	Faible luminosité jaune-vert	Plusieurs taches de luminosité bleue (probablement de la poussière) sont observées dans le contour
30	Très faible luminosité bleu-violet	Inerte
42	Faible luminosité vert clair	Entre faible et moyenne luminosité de couleur jaune opaque
45	Faible lueur orange	Luminosité orange moyenne

Suit le tableau concernant la luminosité (visible) en SWUV et LWUV.

Tableau B.2.3 Photoluminescence classique SWUV et LWUV.

Aucune preuve notable de **biréfringence anormale** n'a été enregistrée pour les échantillons mp13 et mp30 ; mp24 a montré une faible figure de *strain*, tandis que dans mp11, mp21 et mp45, les motifs de « *writhing snakes* » sont clairement reconnaissables. Ces sont des **figures typiques dans les verres artificiels** (Griffith, 2020).







Figure 13. Figures de biréfringence anormale dues à la contrainte mécanique (déformation) pour mp11, mp21 et mp45.

Pour ce qui concerne les **inclusions**, je reporte ci-dessous quelques caractéristiques plus particulières obtenues à fort grandissement et par immersion dans une solution d'alcool. mp42 montre dans son volume une texture dense de fissures et une **bulle** (d'air) parfaitement **sphérique**. Curieusement, d'**autres** verres présentent des bulles de forme beaucoup plus **ellipsoïdale**. Ceci devrait indiquer une **technique de production différente** (impression [*colatura/stampo*] pour les bulles sphériques et soufflage pour les bulles non sphériques) (Montanari, 2020 ; Cherian, 2015).



Figure 14. mp42 en immersion.



Figure 15. mp11 et mp21 en immersion.

3.2. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Pour tous les échantillons transparents, j'ai facilement obtenu un spectre d'**absorption**. Curieusement, alors que pour mp30 j'ai pu obtenir, en augmentant le temps d'intégration (nombre de *scan*), le spectre d'absorption (bien que très bruité), dans le cas de **mp13** j'ai dû recourir au spectre de **transmittance**. Les maxima et minima ont été identifiés à

partir des données et non du graphique : je n'ai mis en évidence que les principaux, en termes d'émergence par rapport au signal du *continuum* et de netteté de la bande spectrale. Là où c'est indiqué, S/N fait référence à une estimation du rapport signal/bruit.





Figure 16a. Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de mp11 et mp21.



Figure 16b. Spectres UV-Vis-NIR de mp24, mp42, mp45, mp13 et mp30. Probable absorption totale pour mp42 en correspondance de $\lambda < \approx 450$ nm.



Figure 16c. Spectres UV-Vis-NIR de transmission de mp13 (avec absorption totale); spectre Visible en réflexion pour mp30, un (petit) maximum d'absorption est relevé à 485 nm.

Les spectres enregistrés dans le **domaine UV-Vis-NIR** sont assez bien compatibles avec les couleurs observées. L'absorption attribuable à la présence de l'ion **Fe³⁺** autour de **380 nm** est clairement présente dans mp11, mp21, mp24 et mp45 (Richet *et al.*, 2021 ; Ehrt, 2009 ; Green *et al.*, 1987). Quelque note supplémentaire sur l'effet des ions Fe³⁺, Mn²⁺ et Mn³⁺ fait l'objet de l'annexe D.2.

Il est significatif d'observer dans **mp11** la présence, en association avec la bande de 380 nm, également de la bande de **405 nm**, qui pourrait (elle est quelque peu bruitée) être attribuée au transfert de charge pour le complexe $SiO_3 - S^- - Fe^{3+}$ que l'on trouve dans le **verre ambré** (cf. § A.2.3.C). Toutefois la cautèle s'impose car on ne voit pas la montée habituelle aux petites longueurs d'onde et on peut soupçonner une absorption totale.

La présence d'un pourcentage même faible de cobalt, tel que rapporté dans la littérature (Gedzevičiūtė *et al.*, 2009 ; Degryse, 2014), se traduit par un spectre très caractéristique avec des maxima d'absorption que Richet *et al.*, 2021 rapportent – pour un verre SLS – à 540, 595, et 645 nm. Le spectre de **mp21** est tout à fait compatible avec celui

d'un **verre SLS au cobalt**, avec une présence détectable de FeIII. L'analyse XRF (voir tableau B.3.6.1) indique pour mp21 environ 0,1 %wt de CoO et 1,6 %wt de Fe₂O₃.

Pour **mp24**, un spectre caractéristique d'un verre SLS avec une **présence importante de Cu²⁺** et une présence appréciable de Fe³⁺ est observé. Selon Shelby (Shelby, 2015), la couleur déterminée par Cu²⁺ se situe entre le vert et le bleu en fonction de la concentration et de la présence de sodium et/ou de potassium, ce dernier comportant une composante verte. En Thiemsorn *et al.* (2007) est signalée une **absorption caractéristique à environ 800 nm** qui est compatible avec le maximum de la bande large de l'absorption principale observée à 790 nm. Dans ce cas particulier, cependant, d'autres maxima de moindre intensité et largeur de bande sont présents à 380 (FeIII), 491 et 566 nm (d'origine inconnue). En fait, le maximum à 491 nm pourrait être associé à la présence de manganèse Mn³⁺ – en littérature, le maximum relatif est reporté à 490 nm (Green & Hart, 1987) – mais la bande è normalement beaucoup plus large (Thiemsorn *et al.* 2007; Fritsch, communication privée). Je ne suis pas en mesure de proposer une attribution au maximum observé à 566 nm. La présence d'oxyde d'étain (voir tableau B.3.6.1) m'avait amené à investiguer cette piste, mais les absorptions relatives se situent entre 200 et 300 nm (Rybaltovskii, 2002).

Malheureusement, pour mp42, je ne trouve pas d'attribution plausible au maximum observé à 690 nm, qui ne semble notamment pas compatible avec la présence considérable de SO₃ (Cf. Tableaux B.3.6.1&3), qui produit de l'absorption dans l'IR. Les bandes d'absorption les plus caractéristiques des sulfates cristallins se trouvent dans les régions 620÷650 cm⁻¹ et 1 130÷1 145 cm⁻¹ (Bobkova *et al.*, 2017). La situation est analogue pour mp13, de composition similaire, pour lequel les maxima d'absorption – détectés comme des minima de transmittance à 790 et 880 nm – restent orphelins. À noter l'absorption totale jusqu'à $\lambda < \approx 475$ nm.

Enfin, **mp45** est **incolore** avec une légère teinte jaune, ce qui est cohérent avec la présence conjointe de **Fe³⁺ et** de **Mn²⁺** (voir § A.1). Ces deux éléments sont bien présents dans mp45 (voir les Tableaux B.3.6.1&3). Le MnO (formule chimique de la manganosite) est mentionné dans les tableaux par pure tradition et à seule fin de comparaison avec la littérature. Toutefois, il est fort probable que le manganèse détecté soit dû à la présence de de pyrolusite (MnO₂, cela impliquerait un état d'oxydation +4 pour le Mn), qui est bien documentée comme décolorant employé à l'époque (Bidegaray *et al.*, 2019). Je note enfin les deux maxima attribuables à Fe³⁺ à 381 et 417 nm (Green *et al.*, 1987).

3.3. Spectroscopie FT-IR

Il n'a pas été possible d'obtenir le spectre de mp30.

Voici une vue d'ensemble des spectres obtenus.



Figure 17. Analyse spectroscopique infrarouge; vue d'ensemble.

Il est à relever que <u>mp42</u> est <u>substantiellement opaque</u> dans la région comprise <u>entre</u> <u>2 800 et 3 650 cm⁻¹</u>, qui représente en fait le domaine spectral le plus intéressant pour les autres échantillons, comme on peut le voir dans la figure d'ensemble pour cette partie du spectre (Figure 17). Par ailleurs, ayant subi un processus d'altération – on peut supposer un enfouissement dans un sol à forte teneur (saisonnière) en humidité et en acidité (cf. §A.1) – mp42 représente un cas singulier. Dans la région où l'absorption est très prononcée, <u>des</u> <u>bandes d'absorption relatives aux liaisons hydroxyle-alcalins et à la présence d'eau peuvent</u> <u>en effet apparaître</u> (cf. §A2.2D,E). Cependant, le spectre dans cette région est trop bruité (probablement à cause d'une absorption totale) et une analyse fiable n'est pas possible.

Il est intéressant de noter que les verres ont une épaisseur assez homogène - sauf peut-être mp24, qui est plus fin (<h>/ Δ h \approx 20 % ; h₂₄/<h> \approx 1/3). Cela permet d'interpréter, au moins qualitativement, l'absorbance IR comme une absorbance spécifique (c'est-à-dire normalisée par rapport au trajet optique). Par conséquent, étant donné la forme similaire du spectre, il est certainement possible d'affirmer – qualitativement – que mp42 montre une présence d'eau beaucoup plus importante (probablement à la fois à l'état gazeux et à l'état liquide) que les autres verres. Ceci semble cohérent avec l'altération due à la météorisation qu'il a subie.

Les maxima d'absorption tendent à correspondre. Je montre ci-dessous un spectre représentatif et je présente en tableau les fréquences des maxima en correspondance avec les bandes principales trouvées pour chaque échantillon.



Figure 18. Détail de la région spectrale entre 2 400 et 3 300 cm⁻¹ pour mp13.

mp\$	$ar{ u}_i$ [cm ⁻¹]
mp11	2 848; 2 918
mp13	2 848; 2 918
mp21	2 849; 2 916
mp24	2 856; 2 923
mp45	2 850; 2 920

Tableau B.3.3.1 Fréquences (nombres d'ondes) correspondant aux maxima de la bande principale. Placé p=4 cm⁻¹, l'excursion maximale de fréquence enregistrée pour les différents échantillons est égale à 2ρ pour la distance entre les deux maxima de fréquence inférieure dans les cas de mp11 et mp24. En effet, les maxima de mp24 se situent en dehors de l'intervalle de confiance habituel de la population échantillonnée.

Pour ce qui en est des **spectres IR**, la comparaison avec la littérature est plus compliquée et moins satisfaisante qu'en Raman (prochain §) et UV-Vis-NIR, d'autant plus que dans la région la plus intéressante (au niveau de ce qui est rapporté par la littérature) – de 800 à 2 000 cm⁻¹ – mes verres sont pratiquement opaques. À l'exception, peut-être, de mp24, qui fait l'objet d'une tentative de description pour lequel je renvoie à l'annexe D.3.

Quant aux maxima figurant en tableau, bien que la littérature n'en fasse pas état (Gelzo *et al.*, 2021 ; Gentelli & Medhat, 2016), il est vraisemblable qu'il s'agit là d'empreintes de doigts – fort difficiles à enlever étant donné la nature de ces pièces (Fritsch, communication privée). Toutefois, la même observation faite pour mp42 concernant les bandes d'absorption relatives à la **présence d'eau et** aux **modes de vibration des liaisons hydroxyle-alcaline** peut également être appliquée à tous les autres échantillons (dans une moindre mesure), de sorte que les deux pics peuvent être interprétés comme chevauchant une **large bande d'absorption** due à ce qui vient d'être mentionné.

3.4. Spectroscopie FT-Raman

Il n'a pas été possible d'obtenir un spectre Raman convenable pour mp30 et mp24 ; pour le second échantillon, cela était probablement dû à une fluorescence excessive. Les puissances utilisées allaient de 300 à 600 mW et d'un minimum de 300 à un maximum de 1 000 spectres ont été accumulés.

Il existe une certaine similitude entre les spectres, à l'exception de mp11, avec le positionnement de certaines bandes principales autour de valeurs similaires. On peut étudier le spectre plus en détail pour voir si aux fréquences des maxima principaux des autres échantillons on détecte quelque chose à S/N > 3. Parmi les autres caractéristiques spectrales que je laisse de côté, je détecte des maxima à des fréquences pas trop différentes de celles des autres échantillons : 539, 769 et 950 cm⁻¹, compatibles avec la littérature. Honnêtement, je n'ai pas calculé le rapport S/N... Mais il me semble trop bas.



Figure19a. Spectres de diffusion Raman.







Figure 19b. Spectres de diffusion Raman.

mp\$	$ar{ u}_i$ [cm ⁻¹]
*mp11	1 075
mp13	549; <mark>786</mark> ; 1 089
mp21	547; <mark>784</mark> ; 1 094
**mp42	568; <mark>780</mark> ; <mark>(960)</mark> ; 1 091
mp45	567; <mark>773</mark> ; 1 091

Tableau B.3.4.1 Principales bandes de diffusion Raman. *Dans le cas de mp11, le maximum le plus évident est indiqué (la présence de trois autres maxima dans des positions non éloignées de celles enregistrées pour les autres échantillons – 539, 769 et 950 cm⁻¹ – peut être devinée; cependant, à mon avis, le faible rapport S/N déconseille de les étudier avec toute la confiance voulue).**le spectre de mp42 présent un maximum qui n'est pas très net, mais qui est néanmoins détectable (et plus défini que les secondaires de mp11) à 960 cm⁻¹; je le rapporte entre parenthèses.

Bien que les spectres de mp30 et mp24 soient manquants, et que mp11 présente un comportement assez excentrique, les <u>spectres Raman</u> montrent des maxima de diffusion clairement compatibles avec ceux rapportés dans la littérature pour les verres SLS (avec peut-être un petit bémol pour les fréquences plus élevées).

Quoique l'échantillon ne soit pas statistiquement robuste (N=5), avec une approche statistique de l'erreur les fréquences Raman (moyennes) que l'on peut clairement trouver sont : $\bar{\nu_1}$ = 558 ± 11 cm⁻¹, $\bar{\nu_2}$ = 781 ± 6 cm⁻¹ et * $\bar{\nu_3}$ = 1 091 ± 4 cm⁻¹. La dernière fréquence se réfère aux données obtenues en écartant mp11, qui montre une valeur de 1 075 cm⁻¹, ce qui est au-delà de l'intervalle de confiance. Si on le souhaite, il serait également possible de prendre en compte des maxima d'émission plus faibles et moins bien définis, mais toujours détectables, pour mp11 à 539, 769, et 950 cm-1 et pour mp42 à 960 cm-1. En effet, un maximum d'émission Raman à 950 cm-1 est attribué aux modes normaux de stretching de la liaison Si-O-Si dans le complexe Q₂ (Robinet et al., 2006). En ce qui concerne les maxima principaux, c'est-à-dire les maxima les plus facilement détectables, en se référant à la même source, nous avons l'attribution à un mode de bending de la liaison Si-O-Si dans le complexe Q₀ dans la gamme 540÷590 cm⁻¹, un mode de vibration de la silice (Si-O) dans la cellule tétraédrique dans la gamme 770÷800 cm⁻¹ et enfin un mode de stretching de la liaison Si-O dans le complexe Q₁ signalé à 1 100 cm⁻¹. Comme mentionné dans la partie théorique du mémoire, l'attribution n'est pas unanime, de sorte que, par exemple, la source qui étudie le verre pompéien ancien (Gelzo et al., 2021) rapporte différentes fréquences, ainsi que des attributions, à savoir : des maxima à 584, 773, 945 et 1 090 cm⁻¹ (et aucune estimation de l'erreur à part la résolution instrumentale de 6 cm⁻¹).

3.5. Spectroscopie de Photoluminescence

Bien que l'image qui suive (prise au laboratoire avec mon portable) soit de mauvaise qualité, il est néanmoins bien évident que **mp45 réagit à l'excitation à 365 nm** par une **lueur verte assez intense.**



Figure 20. Émission de fluorescence de mp45 excité à 365 nm.

Je présente maintenant une série de spectres PL obtenus pour les échantillons mp45, mp21 et mp42.



Figure 21. Spectres d'émission de mp45 avec excitatrice à 365 nm.







Figure 23. Spectre PL en "3D" – I(λ_{em}, λ_{ex}) – pour mp21 ; le maximum absolu se produit pour les coordonnées (254,442) [nm] (valeur tirée du spectre d'émission avec excitation à 254 nm).



Figure 24. Spectre d'émission de mp42 avec excitation à 365 nm.

Ce dernier spectre a été acquis à l'aide du détecteur CCD et est nettement plus bruyant que les précédents, qui ont été acquis à l'aide du photomultiplicateur.

La spectroscopie de photoluminescence des trois échantillons qui ont également réagi à la photoluminescence UV classique (SWUV & LWUV), c'est-à-dire mp21, mp42 et mp45, s'est donc avérée possible pour tous les échantillons examinés, mais les résultats ne concordent pas avec ceux obtenus de manière classique. Je n'ai pas d'avis trop négatif à ce sujet, soit en raison de la difficulté et de la subjectivité de l'évaluation des couleurs de luminescence, soit parce que le spectre de la source d'émission classique est différent de celui de l'excitatrice en PL, même quand les maxima de la bande passante (principale) coïncident nominalement.

Pour mp21, lorsqu'il est excité à 254 nm, il y a un maximum d'émission à 442 nm (bleu-violet), alors qu'il m'est difficile d'évaluer son comportement lorsqu'il est excité à 365 nm (voir figure 23) ; mp42, avec excitatrice à 365 nm, émet son maximum principal à 480 nm (bleu-cyan), un maximum secondaire à 576 nm (jaune) et un petit maximum à 760 nm (NIR) ; enfin, mp45, avec une excitatrice à 365 nm, émet un maximum principal bien défini à 524 nm (vert) et une petite émission à 441 nm (bleu-violet), ce qui est cohérent avec la couleur verte émise lorsque l'échantillon est éclairé par la source à 365 nm, tandis qu'avec une émission à 520 nm son spectre d'excitation comporte une bande principale avec deux maxima à 418 et 430 nm (violet) et une large bande émoussée moins intense avec un maximum (possible) autour de 370 nm. Dans ce cas, la littérature apporte un réconfort partiel, car la bande avec le maximum d'émission à 524 nm peut être attribuée sans difficulté à la présence de Mn²⁺ en coordination tétraédrique, mais d'autre part, la présence dans le spectre d'excitation des deux bandes à 418 et 430 nm aurait également suggéré la présence d'un maximum d'émission dans la gamme 640÷660 nm, ce qui n'est pas observé ; tandis que l'émission plus faible avec le maximum à 441 nm pourrait être liée à la présence conjointe de fer et de manganèse. mp42, bien que dans un rapport différent – pratiquement (1:1) – contient également du fer et du manganèse (en dehors d'une quantité considérable de SO₃ dont je n'ai pas trouvé de littérature convaincante/pertinente pour la caractérisation en termes de photoluminescence)(voir plus loin, § B3.7A), de sorte qu'il semble plausible d'attribuer, même en l'absence de spectre d'excitation, au moins l'émission à 576 nm à Mn2+ en coordination tétraédrique (De Ferri et al., 2011 ; Ehrt et al., 2009 ; cf. Fig. 5 § A2.3B).

Enfin, pour mp21, je n'ai malheureusement pas pu trouver de référence littéraire qui aurait permis d'attribuer la luminescence observée.

3.6. Images SEM et analyse chimique par microsonde EDS



Figure 25. Image au microscopie électronique de mp11 (par les électrons secondaires). On y aperçoit une structure pseudo-hexagonale ainsi que des tracées de polissage.



Figure 26. Image au microscope électronique de mp30 (structure écailleuse).

Comme le montrent les mesures rapportées jusqu'à présent, mp30 présente un caractère plutôt inhomogène par rapport aux autres échantillons. L'image MEB ne fait pas exception et me rappelle plutôt celle d'une céramique, que je présente ici à titre de comparaison.



Figure 27. Imagine MEB d'une céramique, avec champ de vision (et grossissement) comparable à celui de l'image MEB de mp30 (article Wikipedia: *Ceramic*).

Nous en venons maintenant aux analyses chimiques. Les tableaux que je vais présenter sont le résultat d'une élaboration et d'une simplification des tableaux originaux. En particulier, j'ai dérivé l'erreur dans le pourcentage de concentration à partir des données de comptage.

L'erreur sur la somme Σ est calculée selon la formule de propagation de l'erreur, $\Delta\Sigma$ est donc égal à la racine carrée de la somme des carrés des erreurs Δ_i se rapportant aux éléments individuels. Le symbole "|" exprime une condition que l'erreur doit vérifier (pour que la mesure ait une signification physique).

Élément	$\%$ wt ± Δ	$\%$ A ± Δ
0	44 ± 8	60 ± 10
Na	$8,3 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,5$
Al	$1,7 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$
Si	30 ± 3	24 ± 2
Cl	$1,4 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,2$

mp11

K	$1,1 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,2$
Ca	$5,7 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,3$
Σ	(92,2) $92 \pm 9 \mid <100$	(98,2) $98 \pm 10 \mid < 100$

mp24

Élément	$\%$ wt ± Δ	$A \pm \Delta$
0	26 [52] ± 3 [6]	56 ± 7
Na	$2,8 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,1$
Al	$3,0 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,7$
Si	27 ± 3	32 ± 3
K	$2,2 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
Ca	$2,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$
2	(63,5 [89,5])	(99,7)
۷.	64 [90] ± 4 [7]	$100 \pm 8 \mid < 100$

mp30

Élément	$\%$ wt ± Δ	$\%A \pm \Delta$
Ο	29 [6,0E1] ± 8 [2,0E1]	$6,0E1 \pm 2,0E1$
Al	$5,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$
Si	23 ± 2	26 ± 3
K	$5,1 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,2$
Ca	$0,54 \pm 0,03$	$0,\!43 \pm 0,\!02$
Fe	$0,39 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,01$
2	(63,4 [92,4])	(97,1)
2	55÷71 [92÷100]	80÷100

Tableaux B.3.6.1 Analyse chimique par SEM-EDS de mp11, mp24 et mp30; concentration des éléments.

Il me semble fort probable que le chiffre fourni par le logiciel pour le pourcentage en poids d'oxygène soit incorrect pour mp11 et mp30. J'ai mis la valeur plus plausible entre crochets en supposant qu'elle devrait simplement être doublée. Je pense aussi qu'il est utile de souligner l'ampleur de l'incertitude sur la mesure de l'oxygène, en particulier dans le cas de mp30. Comme mentionné au début de cette section, l'analyse quantitative est limitée aux éléments majeurs. Ceci n'enlève rien au fait que l'analyse du spectre énergétique peut tout de même nous donner quelques indications qualitatives sur les éléments présents en traces ou ceux qui sont difficilement quantifiables en raison de la complexité du spectre. Dans le cas de mp30, par exemple, la présence de Cl, Cu, S et Ba est mise en évidence (la figure pour C est un artefact lié à la métallisation).



Figure 28. Spectre EDS de mp30 ; à droite, on a choisi une échelle qui permet de faire apparaître le signal d'éléments mineurs qui n'ont pas été détectés par l'analyse quantitative. Spécifiquement : Cl, Cu ; S, Ba.

Une dernière étape est nécessaire pour comparer les données présentées ici avec celles trouvées en littérature : les concentrations en %wt des éléments doivent être transformées en %wt des oxydes. Nous nous intéressons particulièrement à : SiO₂, Na₂O, CaO, Al₂O₃; K₂O, MgO, MnO, SO₃, P₂O₅, TiO₂, FeO₃, CuO, Sb₂O₅. Après avoir identifié la formule à appliquer – à partir du %A donné – pour dériver le %wt des oxydes, quelques calculs stœchiométriques simples sont nécessaires. Je pense pouvoir me fier aux facteurs de conversion (F) fournis par l'université australienne James Cook et disponibles *on-line* (%wt_{Ox} = F x %wt_{El}) (Element-to-stoichiometric oxide conversion factors, James Cook University).

m	p1	1

Oxyde	%wt ± Δ
SiO ₂	64 ± 6
Na ₂ O	11,2 ± 0,3
CaO	8,0 ± 0,8
Al ₂ O ₃	3,2 ± 0,6
K ₂ O	1,3 ± 0,5

Oxyde	%wt±Δ
Élément	
Cl	$1,4 \pm 0,3$
Σ	89 ± 6

mp24

Oxyde	%wt±Δ
SiO ₂	58 ± 6
Na ₂ O	3,8 ± 0,5
CaO	4,0 ± 0,3
Al ₂ O ₃	6 ± 1
K ₂ O	2,7 ± 0,2
Σ	75 ± 6

Tableaux B.3.6.2 Analyse chimique par SEM-EDS de mp11 et mp24; concentration des oxydes (à l'exception du chlore, présent dans mp11 et généralement associé au sodium sous forme de NaCl).

Il faut garder à l'esprit que la véritable estimation de la qualité de l'analyse quantitative est la somme des concentrations en poids et que ce n'est que dans les cas où cette somme est proche de 100 % que les erreurs estimées sur les différentes concentrations sont fiables. Sur la base de cette considération et de plusieurs autres, bien que à la discussion des résultats expérimentaux soit spécifiquement consacrée la section suivante du mémoire, je pense pouvoir anticiper qu'il n'est pas possible d'attribuer une signification suffisante à l'analyse chimique de mp30 pour la considérer comme quantitative. Cependant, elle confirme sans aucun doute sa nature inhomogène par rapport aux autres échantillons.

Pour une comparaison fructueuse, les données obtenues au moyen des deux méthodes d'analyse chimique seront discutées ensemble et confrontées aux sources bibliographiques disponibles. Leur cohérence interne et par rapport aux résultats obtenus par les autres techniques expérimentales sera aussi analysée. La prochaine section du mémoire y sera dédiée (§C.1).

3.7. Analyse chimique par ED-XRF

Les mesures indiquées dans le tableau ci-dessous se réfèrent aux concentrations molaires des éléments ; l'erreur signalée est celle fournie par le logiciel de l'instrument, qui s'est également avéré capable de détecter certains éléments à l'état de traces. Parmi ceux-ci, pour les considérations exprimées dans la première partie du mémoire, j'ai reporté les concentrations de néodyme et de strontium, si elles ont été détectées.

%A Élément	mp11	mp13	mp21	mp24	mp30	mp42	mp45
Са	6,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,1 ±0,1	5,3 ± 0,1	1,24±0,03	<mark>2,13</mark> ±0,07	$6,4 \pm 0,1$
К	0,66±0,03	1,00±0,03	0,48±0,02	0,79±0,03	0,90±0,03	1,95±0,05	0,96±0,04
Mn	0,20±0,02	-	0,093 ±0,001	0,15±0,03	-	0,20±0,02	0,97±0,05
Fe	0,21±0,01	0,24±0,01	0,42±0,02	0,50±0,02	0,34±0,02	0,18±0,01	0,45±0,02
S	-	0,23±0,06	-	0,22 ±0,06	0,46±0,07	1,10±0,04	0,24±0,06
Cu	-	-	0,083 ±0,004	2,6 ± 0,1	0,96±0,02	-	-
Ti	0,033 ±0,003	0,040 ±0,005	0,045 ±0,003	0,042 ±0,004	0,057 ±0,005	0,030 ±0,005	0,079 ±0,005
Со	-	-	0,029 ±0,004	-	-	-	-
Sn	-	-	-	0,23±0,01	-	-	-
Sr	0,069	0,046	0,033	0,084	0,015	0,061	0,066
	± 0,002	±0,002	±0,001	± 0,003	$\pm 0,001$	±0,002	±0,002

Tableau B.3.7.1 Analyse chimique par ED-XRF; concentration instrumentale des éléments détectés. Les donnes en vert indiquent une cohérence avec certaines propriétés observées ailleurs, notamment en ce qui concerne la couleur, tandis que les données en rouge mettent en évidence les excentricités et les singularités.

Jusqu'à présent, l'analyse ne peut être que <u>semi</u>-quantitative. Cependant, dans le but principal d'**estimer la teneur en oxyde de sodium**, il est possible de faire certaines hypothèses à partir desquelles une <u>estimation quantitative</u> devient possible. Les **hypothèses** que je propose sont les suivantes :

1) **Considérer comme « mesurées » les concentrations manquantes** des principaux éléments constituant les verres au natron, telles qu'elles sont **extraites de la littérature** (c'est-à-dire remplacées par une moyenne pondérée – chaque poids étant égal à l'inverse de l'erreur – et je ne prendrai en considération que les mesures accompagnées d'une estimation de l'erreur et d'une indication de la taille de l'échantillon analysé).

2) Considérer comme négligeable la concentration d'éléments à l'état de traces ou d'éléments non détectés par des mesures ou non rapportés dans la littérature.

Avec ces hypothèses, il est possible d'estimer la concentration pondérale de sodium puis, en appliquant les mêmes conversions stœchiométriques que celles mentionnées dans la section précédente, de dériver les concentrations pondérales d'oxyde de sodium. Je vais considérer les données de Degryse, 2014 et Verità *et al.*, 2013, à savoir **des verres romains au natron**, ce qui constitue, à proprement parler, une hypothèse implicite dans la première formulée, ou, si l'on veut, une hypothèse supplémentaire. Les premières pèseront plus lourd car elles sont plus précises. Par exemple, pour le % de SiO₂, l'erreur statistique est de 0,33 dans un cas et de 1,4 dans l'autre. Je présente les résultats dans le tableau qui suit.

Oxyde Élément	%wt
SiO ₂	69,7 ± 0,3
Al ₂ O	$2,4 \pm 0,1$
Cl	0,82 ± 0,03
MgO	0,59 ± 0,08
P_2O_5	0,06 ± 0,03

Tableau B.3.7.2 Concentration moyenne des éléments non mesurables d'après la littérature.

Ensuite, pour chaque échantillon (à l'exclusion de mp30, pour lequel on ne peut pas se fier à une estimation raisonnablement précise) il faudra passer aux pourcentages atomiques de ces éléments, en obtenant par différence celle du sodium. Voici les formules que j'ai utilisées (à l'aide d'une feuille de calcul Excel) pour les transformations (Plasmaterials, 2016):

$$\% Wt(x_i) = \frac{\% A(x_i) PA(x_i)}{\sum_{i=1}^N \% A(x_i) PA(x_i)} \times 100 ; \% A(x_i) = \frac{\frac{\% Wt(x_i)}{PA(x_i)}}{\sum_{i=1}^N \frac{\% Wt(x_i)}{PA(x_i)}} \times 100$$

Suivent les pourcentages pondéraux des éléments et enfin ceux des oxydes. Les résultats finaux figurent dans le tableau ci-dessous. Les erreurs ne seront pas signalées pour deux raisons. D'abord, parce qu'il est assez laborieux de les calculer et ensuite, et surtout, parce qu'en fonction des hypothèses faites, elles ne correspondront pas aux véritables erreurs commises. En définitive, le tableau ne représente qu'une estimation raisonnée et la confiance que je pense pouvoir lui attribuer de manière heuristique est de l'ordre de 10 % dans l'erreur relative.

%wt Oxydes/El	mp11	mp13	mp21	mp24	mp42	mp45
SiO ₂	69,7	69,7	69,7	69,7	69,7	69,7
Na ₂ O	9,7	11,2	13,2	6,0	12,7	7,3
CaO	16,5	12,1	10,9	13,0	5,5	16,4
AI_2O_3	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
K ₂ O	1,4	2,2	1,1	1,6	4,3	2,0
MnO	0,7	-	0,3	0,5	0,7	3,1
Fe ₂ O ₃	0,7	0,9	1,6	1,7	0,7	1,6
SO₃	-	0,9	-	0,8	4,2	0,9
CuO	-	-	0,3	9,1	-	-
CoO	-	-	0,1	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	1,5	-	-
SrO	0,3	0,2	0,1	0,4	0,3	0,3
Cl	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
MgO	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
TiO ₂	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3
P_2O_5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Σ	103,0	101,3	101,3	108,4	102,1	105,5

Tableau B.3.7.3 Estimation des concentrations pondérales à partir de données bibliographiques et de mesures ED-XRF. La couleur verte se réfère à la littérature; en noir, les estimations des concentrations pondérales des oxydes à partir des mesures instrumentales (en fait, il s'agit toujours d'estimations et non de mesures, car les transformations dépendent implicitement de l'estimation du %A de sodium) et en rouge l'estimation de la concentration d'oxyde de sodium. Les données particulièrement surprenantes ou qui s'écartent des attentes sont indiquées en gras.

C. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

1. Discussion

La grande partie de la littérature consacrée à l'étude archéométrique du verre ancien tend à négliger complètement les mesures et les observations couvertes par la méthodologie gemmologique classique et, tout en abordant parfois les techniques spectroscopiques, se concentre sur la composition chimique du verre, analysant à la fois ses éléments principaux et ses éléments traces, dans le but, comme illustré dans la première partie du mémoire, d'identifier sa provenance et de contribuer à sa datation.

C'est pourquoi j'accorderai moi aussi un poids relevant à l'analyse de la composition chimique quantitative et semi-quantitative des échantillons, sans négliger pour autant les autres résultats obtenus.

Dans la suite de ce paragraphe – sauf mention spécifique – l'échantillon mp30, en raison de sa nature clairement inhomogène par rapport aux autres, ne sera pas pris en compte : les considérations le concernant seront exprimées séparément. Par contre, il est clair qu'un rôle central dans ce contexte incombe à mp11, car il combine les caractéristiques d'une <u>qualité acceptable de l'analyse chimique EDS</u> avec une **bonne compatibilité avec les** valeurs trouvées dans la littérature pour le verre romain au natron LMLK (datée du ler jusqu'au IVe siècle après J.-C.)(Degryse, 2014 ; Richet, 2003). En outre, ces valeurs sont en assez bon accord avec celles obtenues ou estimées par ED-XRF. Il est également évident que l'idéalité de l'analyse chimique globale est loin d'être atteinte, en raison des difficultés et des limites de l'expérimentation, mais aussi, tout compte fait, en raison des techniques adoptées. Néanmoins, les indications de composition sont finalement cohérentes entre les deux techniques analytiques employées, bien que la comparaison soit entachée par la taille assez limitée des échantillons et par la donnée anomale relative aux chaux mesurée en ED-XRF. Surtout, elles sont cohérentes avec les preuves expérimentales de la spectroscopie et de la gemmologie classique. En ce qui concerne la comparaison EDS versus XRF, la cohérence ne réside pas dans la précision des valeurs, mais plutôt dans la comparaison des relations. Ainsi, par exemple, dans mp24, la rareté anormale (et je dirais même problématique) de l'oxyde de sodium est détectée à la fois par EDS (comparaison avec mp11) et par XRF (comparaison plus étendue).

Le tableau B.3.7.3 mérite un commentaire spécifique. Tout d'abord, une <u>surestimation de la valeur de l'oxyde de calcium</u> en général est plus que plausible (et il serait certainement souhaitable de trouver une justification à cette anomalie). La particularité des résultats avec mp24 et mp42, qui a déjà été observée dans d'autres contextes expérimentaux, se retrouve ici. Dans mp24 la grande proportion d'oxyde de cuivre et la

présence d'oxyde d'étain, tandis que dans mp42 l'abondance de potassium et de soufre, sont surprenantes. En littérature, l'utilisation de l'étain est mentionnée en Degryse 2014 comme décolorant sans pour autant y consacrer une attention particulière. Dans son mémoire de master, Cherian (Cherian, 2015) atteste du rôle de l'étain comme opacifiant et franchement, j'ai du mal à comprendre la compatibilité de ces deux propriétés et le sens de sa présence en mp24. Quoi qu'il en soit, elle ajoute que son utilisation a commencé à se répandre à partir du II^e siècle de notre ère en remplacement de l'antimoine. En revanche, je n'ai rien trouvé de pertinent sur la présence de soufre, qui est certes compatible avec l'origine évaporitique du natron, mais difficilement, je dirais, dans des proportions aussi voyantes. Il y a ensuite l'inquiétante teneur en oxyde de potassium (4 %) enregistrée pour mp42, associée toutefois à une réconfortante teneur en oxyde de sodium du 13 %. Ce chiffre pris isolément ne me semble franchement pas suffisant pour classer mp42 en dehors du contexte du verre romain au natron. De plus, je ne pense pas pouvoir exclure un lien avec son altération par *weathering*.

Un fait intéressant et encourageant est la présence dans tous les échantillons de <u>concentrations de strontium compatibles avec celles rapportées en littérature</u> (Degryse, 2014). En particulier, tous les résultats, à l'exception de mp30, se situent dans la fourchette de 300 à 800 ppm, fournissant ainsi une indication que le calcium (du moins la majeure partie) provient de l'<u>ajout de coquillages au fondant sableux</u> ; la situation de mp30, en revanche, avec une concentration inférieure à 200 ppm indiquerait (conditionnel obligatoire) l'utilisation directe de calcaire.

Enfin, nous arrivons au nœud le plus important à défaire. Qu'est-ce que le **mp30**? Il ne m'est possible de donner ici qu'une réponse en creux : ce n'est pas un verre – romain au natron – comme les autres. Je serais d'avis, malheureusement non étayé par la littérature ni par une expérience suffisante, d'enquêter dans le domaine de la céramique... mais pas vers la faïence égyptienne, du moins si l'on accorde une certaine crédibilité à l'analyse EDS pertinente et donc à la rareté (relative) de la silice contenue dans la pièce. Si nous étions fascinés par l'Égypte... pourrions-nous essayer (verre à) « émail bleu » ?

2. Conclusions

J'aurais aimé pouvoir conclure sur la nature, la provenance et la datation des échantillons. Hélas, je ne peux que m'avancer avec une confiance raisonnable sur la nature du matériau – verre romain au natron LMLK – à l'exception de mp30, sur lequel je ne peux me prononcer. J'estime également possible d'identifier la relation entre la couleur observée et la composition chimique pour tous les verres transparents (mp13 est opaque).

Par ailleurs, ce travail m'a convaincu que rien ne peut être sérieusement conclu sur la provenance d'artefacts tels que ceux que j'ai étudiés sans faire appel à un maximum de techniques analytiques aussi fiables et précises que possible : sans doute l'analyse en

dispersion de longueur d'onde plutôt qu'en énergie. J'oserais également conclure que la technique SEM-EDS n'est pas celle qu'il faut privilégier, tant en raison de son caractère chronophage et coûteux, qu'en raison du risque non négligeable d'altération non microscopique des échantillons. Il est clair que si l'on reste dans le domaine des techniques non-destructives ou, au mieux, micro-destructives, pour conclure à quelque chose de fiable en termes de provenance et <u>peut-être</u> de datation, le recours à une ou plusieurs investigations par spectroscopie de masse (SIMS ou LA–ICP–MS) pour étudier les « isotopes traceurs » est indispensable. D'autre part, j'estime qu'un investissement scientifique dans les possibilités de datation archéométrique du verre devrait certainement être développé, ne serait-ce que pour dissiper des doutes non déraisonnables sur l'authenticité des découvertes... Enfin, bien que ce ne soit pas mon domaine, je pense pouvoir deviner qu'un agencement plus homogène et rigoureux des connaissances et des techniques d'analyse archéologique et archéométrique du verre est dans l'ordre du souhaitable.

D. ANNEXES

1. Quelques notions supplémentaires sur le verre romain

Le natron (nommé d'après Wadi el-Natrun, l'endroit situé à l'intérieur des terres à Alexandrie, en Égypte) est un minéral correspondant à un décahydrate de soude. Il a été trouvé en grande abondance dans cette localité et ailleurs (voir plus bas), souvent accompagné, à des concentrations plus faibles, d'autres minéraux d'évaporation tels que le trona (contenant Na, CO₃), le gypse (Ca, S), l'anhydrite (Ca, S), l'halite (NaCl) et la sylvite (KCl).

Les « algues » mentionnées dans la formule antique de composition du verre sont en réalité le plus souvent de la salicorne, une plante qui pousse sur les rivages sablonneux et qui n'est submergée qu'occasionnellement par le ressac et la marée. On tire la soude à partir de ses cendres (Montanari 2020; Barkoudah, 2006).

La question de l'approvisionnement en oxyde de calcium (nature et localisation) est beaucoup plus complexe et controversée. Les sources se divisent à ce sujet. En bref : la chaux, ou un matériau qui jouait le même rôle, était-il ajouté délibérément ? Certains pensent que sa nécessité n'était pas encore perçue (Terreni, 2013). Freestone (Freestone, 2006) laisse entendre qu'il soutient la thèse opposée (qui me semble beaucoup plus plausible). Les chercheurs du projet ARCHGLASS (Degryse, 2014), proposent une étude du rapport des isotopes du strontium : ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Ils suggèrent cependant qu'une analyse de la concentration globale de cet élément pourrait trancher le débat : un verre produit sans ajout de coquilles (c'est-à-dire avec l'utilisation de calcaire) devant présenter des concentrations de l'ordre de 200 ppm au maximum, tandis que dans le cas contraire, les concentrations devraient être de l'ordre de 300 à 800 ppm.

En ce qui concerne les sables, contrairement à ce que l'on pourrait supposer, les localités de provenance sont assez peu nombreuses, comme nous le verrons, et ce d'autant plus que l'on ne peut certainement pas espérer des sables siliceux « purs » et que certains composés, notamment ceux très ferreux, donnent des résultats plutôt médiocres.

Tant que les échanges commerciaux dans la Méditerranée ont été suffisamment stables, des lieux primaires de production de verre à grande échelle, proches des lieux d'origine des matières premières, ont prospéré. Le verre était transporté en grands blocs de matière première et utilisée par une constellation de centres secondaires de transformation (Degryse, 2014). Il pouvait également se présenter en morceaux (homogènes) refondus et traités ailleurs, comme ce fut le cas avec l'épave du navire romain Julia Felix (Dell'Amico, *et al.*, 1991). Une sorte de « poudre de silice fondue » était également commercialisée. À ce propos vient à l'esprit le terme « fritte », l'un de ces termes techniques passe-partout qui servent à dire tout et son contraire (en particulier, les archéologues entendent par là un mélange recuit après broyage des céramiques vitreuses ; les maîtres verriers, autres choses (Fritta, 2022 ; Cherian, 2015).

Bien entendu, les techniques verrières étaient variées et se sont affinées au fil des siècles.

Il est surprenant de constater que la littérature concernant le verre romain avant l'époque impériale est pratiquement inexistante. Cependant, comme l'indique clairement le conservateur du département d'art grec et romain du MET*ropolitan Musueum* à New York : « alors qu'en Étrurie et en Grande-Grèce, l'utilisation de récipients en verre était très répandue, utilisés comme vaisselle ou comme contenants pour des huiles, des parfums et des médicaments coûteux, il y a très peu de preuves d'objets en verre similaires dans les contextes de l'Italie centrale et de Rome jusqu'à la [deuxième] moitié du l^{er} siècle av. J.C. Les raisons de ce phénomène ne sont pas claires, mais suggèrent que l'industrie verrière romaine soit née presque de rien et se soit développée jusqu'à sa pleine maturité en l'espace de deux générations au cours de la première moitié du l^{er} siècle après J.-C. » (Trentinella, 2003).

En outre, la première moitié du l^{er} siècle après J.-C. coïncide avec la diffusion à Rome aussi de la technique du verre soufflé – probablement mise en œuvre par les verriers de Sidon, ville phénicienne, à partir du l^{er} siècle av. J.-C. Cette technique a en effet été à l'origine d'une sorte de révolution technologique et a fait du verre l'une des grandes industries antiques, à côté de la métallurgie et de la céramique (Cherian, 2015 ; Trentinella, 2003).

Venons-en maintenant à la source antique par excellence : Pline l'Ancien, dans sa Naturalis Historia (livre XXXVI), nous raconte une histoire, vraisemblablement inventée, de la découverte fortuite du verre par certains marchands transportant du natron. Pline nous a toutefois fourni quelques faits véridiques sur la production historique de verre dans l'antiquité. Ptolémaïs, non loin des sables de l'embouchure du fleuve Bélus, était indubitablement un centre de production important. Pline mentionne également d'autres sites et distingue une méthode ancienne et une méthode nouvelle, cette dernière faisant référence aux sables du fleuve Volturno et à certaines provinces de la Gaule et de l'Hispanie. Il mentionne aussi explicitement l'utilisation de la soude du nord-ouest de la Perse (région des Mèdes), de la Thrace (correspondant aujourd'hui à la Turquie européenne, au nordouest de la Grèce et au sud-est de la Bulgarie) et de la Macédoine (en précisant toutefois que la soude du site près de Philippes serait « contaminée »). Toujours selon Pline, de grandes quantités de soude, dérivée du natron (dans ce cas avec certitude), provenaient de l'Égypte (plus précisément des environs de Naucratis et de Memphis) mais auraient été de qualité inférieure (Pline, 77). Les emplacements modernes proposés, sur lesquels il y a peu d'incertitude, sont respectivement El-Barnugi et la célèbre Wadi el-Natrun. L'utilisation de soude provenant d'autres sources est encore débattue (Degryse, 2014 ; Jackson et al., 2016).

Quant à la localité près de l'embouchure du Bélus, il existe une autre source ancienne : le *De bello Iudaico* de Titus Flavius Iosephus, datant du l^{er} siècle de notre ère. Il nous parle à la fois de verre et de « matière vitreuse », ce qui soulève des questions auxquelles il est difficile de répondre (s'agit-il de fritte ou de verre brut ?). Flavius Josèphe ne

nous dit pas que Ptolémaïs était également un centre d'exportation (ainsi qu'un centre de production). Aussi Strabon, le grand géographe de l'Antiquité, à la fin du ler siècle avant J.-C., mentionne Ptolémaïs comme une ville de production et de transformation – il le précise – et mentionne également la présence de « lacs de soude » en Arménie, mais sans les associer à la production du verre.

En fin de compte, il est très probable que les lieux mentionnés dans la région syropalestinienne et égyptienne étaient effectivement les seuls lieux de production à grande échelle, tandis que le traitement ultérieur, comme mentionné ci-dessus, était réalisé presque partout en Méditerranée et, plus tard, dans toute la région européenne. Les archéologues sont également prêts à considérer comme plausibles (en raison de la convergence des preuves historiques et archéologiques) l'existence d'autres centres de production primaire, même avec des matériaux et des méthodes différents, en Italie, en Gaule, voire même en Inde, en particulier dans la période impériale mature (Degryse, 2014). À mon avis la reconstitution exacte de la chaîne d'approvisionnement du verre antique pourrait s'avérer une chimère, en partie à cause de la contribution (que l'on peut supposer intentionnelle) du commerce d'antiquités qui, depuis des siècles, suggère l'omniprésence de la production à l'époque romaine en prenant soin de ne pas faire de distinction entre les sites de production primaires et secondaires. Sans préjuger des preuves historico-archéologiques et archéométriques incontestables, il me semble logique d'émettre l'hypothèse d'une transformation progressive, mais déjà active à l'époque impériale mûre, du modèle basé sur quelques grandes sources primaires en un modèle à vocation plus locale et capillaire, comme cela s'est produit à l'époque byzantine et médiévale.

Quoi qu'il en soit, les preuves historico-archéologiques montrent, pour les ateliers de verrerie, une nette prédominance des Occidentaux sur les Orientaux. Deux modèles de production ont été formulés pour l'époque impériale (mature) : l'un suppose une production à partir de ressources locales, tandis que la position adverse considère que le verre n'a été produit que dans quelques — rares — grands centres primaires, puis exporté et transformé ailleurs. La seconde hypothèse est majoritaire (Degryse, 2014).

Les considérations qui suivent reposent implicitement sur une hypothèse fondamentale : l'**homogénéité de base**. La forte dépendance à l'égard d'un petit nombre de sources primaires est telle que le poids des écarts introduits par la transformation, notamment par l'ajout de colorants et de décolorants, peut être négligé en première approximation.

Ian Freestone (Freestone 2005, Freestone 2006) est l'un des plus grands spécialistes du verre ancien et l'auteur de recherches archéométriques largement citées. Il nous parle de la magnésie et de l'oxyde de potassium : « Dans un ouvrage précurseur, Sayre & Smith (Sayre & Smith, 1961) ont observé que le verre ancien à faible teneur en carbonate de soude et en silice se répartissait en deux catégories principales : le verre à forte teneur en K₂O et en **MgO**, avec plus de **1,5 %** de chacun de ces oxydes, et le verre à faible teneur en K₂O et en

MgO, avec typiquement moins de 1,5 % de chacun de ces oxydes. Bien que des exceptions et des compositions intermédiaires soient reconnues aujourd'hui, cette subdivision générale est toujours considérée comme utile car elle correspond à l'utilisation des deux principaux fondants riches en soude disponibles dans le monde antique. » Comme mentionné ci-dessus, le premier type — High Magnésium High K(potassium) — est dérivé du fondant végétal tandis que le second — Low Magnésium Low K(potassium) — provient du natron. Malheureusement, Freestone, hélas en bonne compagnie, omet de préciser de quel pourcentage il parle... En poids (c'est-à-dire en masse – tous les ouvrages de gemmologie et d'archéométrie, se référant évidemment à la notion chimique de « poids atomique », emploient le terme de poids au lieu du terme correct de masse) ou en nombre ? Je veillerai à donner des indications claires à ce sujet. Celle que j'adopterai toujours (sauf distinction explicite) est la concentration en poids. C'est aussi probablement celle que Freestone a dû adopter, étant donné qu'elle est largement répandue dans la littérature.

On pense que la majorité du verre produit entre le V^e siècle avant J.-C. et le IX^e siècle après J.-C. peut être classé comme LMLK (Degryse, 2014).

On ne peut pas omettre de mentionner la classification basée sur les éléments présents en plus grande concentration proposée par Freestone pour la région européenne et méditerranéenne dans la période allant du I au IX^e siècle après J. C. (Freestone 2005 ; Freestone, 2006 ; Degryse, 2014 ; Cherian, 2015). La classification introduit explicitement les concepts de datation et de provenance. Il distingue les catégories suivantes (dans lesquelles le chiffre romain suit la séquence temporelle) : **Égypte-I**, associée à Wadi el-Natrun, **Égypte-II, Levant-I** et **Levant-II**, pour la région syro-palestinienne, et High Iron Manganese and Titan, verre disséminé à partir de la fin du IV^e siècle et tout au long du V^e siècle sensiblement dans tout l'empire et caractérisé par de fortes concentrations d'oxyde de fer, de manganèse et de titane, respectivement jusqu'à \approx (2,0/ 2,3/ 0,8) % en poids. Le Levant-II date du VI^e siècle après J.-C., lorsque le natron égyptien a commencé à se raréfier ; par conséquent, des proportions plus élevées de silice et d'alumine sont observées, tandis que le carbonate de soude et la chaux diminuent. Le tableau qui suit indique les concentrations pour le Levant-I et le HIMT, basées sur des découvertes archéologiques à Leicester, en Angleterre, et au Nord-Sinaï, en Égypte.

Cultural period: Date (century AD): <i>n</i> :	Blue-green Leicester ¹ Roman 1st-3rd 75	HIMT North Sinai ² Late Roman 4th-5th 18
$ SiO_2 \\ Al_2O_3 \\ FeO \\ MnO \\ MgO \\ CaO \\ Na_2O \\ K_2O $	n.a. 2.33 0.60 0.26 0.55 6.43 18.4 0.69	65.8 2.69 2.18 1.51 0.94 5.99 18.0 0.46

Tableau D.1.1 Concentration des principaux composants de deux types de verre romain (Freestone, 2006).

L'Égypte-I est caractérisée par l'abondance de l'alumine : $\approx 3.0 \div 4.5$ %wt et la rareté de la chaux : $\approx 3.0 \div 4.0$ %wt, tandis que <u>l'Égypte-II est caractérisée par une teneur élevée en</u> <u>chaux : ≈ 9 %wt et la rareté de l'alumine : $\approx 1.5 \div 2.5$ %wt.</u>

Freestone estime que l'on peut considérer que la majorité du verre romain entre le I^{er} et le IV^e siècle de notre ère est très homogène et composé exclusivement de natron de Wadi et de sable de l'embouchure du Bélus. Bien que cela ne soit pas explicitement rapporté, on peut déduire d'autres publications (Arletti *et al.*, 2006 ; Cherian, 2015 ; Degryse, 2014 ; Richet, 2013 ; Verità *et al.*, 2013) que les pourcentages d'oxyde de sodium sont de l'ordre de 15 à 20 % en poids, et que la magnésie devrait être faible : < 1,5 % en poids.

Je propose ici quelques tableaux supplémentaires sur la composition du verre romain. Le premier concerne une série importante et homogène de verres septiques opaques (*sectilia*), de couleur jaune, provenant de la villa romaine de Lucius Verus, deuxième moitié du ll^e siècle après J.-C., dont la composition de base a été dérivée, c'est-à-dire purifiée de la composante due aux pigments ; le deuxième concerne l'étude analytique d'un petit nombre de verres opaques et transparents provenant de fouilles en Sicile et en Campanie des l^{er} et Ill^e siècles après J.-C. Pour ces tableaux, les échantillons ont été analysés via Wave Dispersion Spectroscopy – Electron Probe Micro Analyzer. Arletti & CoA. vient grossir le nombre de chercheurs qui ne précisent ni les erreurs de mesure, ni la nature de la concentration exprimée. Ces deux informations peuvent être déduites par comparaison avec les données de ceux qui les indiquent généreusement. Enfin, le dernier tableau propose une évaluation globale par l'éminent spécialiste du verre ancien Pascal Richet, couvrant différentes périodes et provenances.

				Con	nposition (wt % o	n of Base of oxides	Glass)				
	SiO ₂	Al_2O_3	Na ₂ O	K_2O	CaO	MgO	SO3	P_2O_5	Cl	TiO ₂	Fe_2O_3
G2	69.9	2.81	17.4	0.67	5.80	0.57	0.38	0.12	0.89	0.13	1.35
G5	70.3	2.40	17.4	0.68	5.89	0.55	0.38	0.10	0.87	0.16	1.25
G8	73.4	1.64	15.4	0.43	6.67	0.50	0.18	0.05	0.94	0.11	0.61
G3	69.9	1.92	18.0	0.43	7.14	0.63	0.39	0.05	0.92	0.06	0.59
G6	70.0	2.10	16.6	0.57	7.82	0.82	0.28	0.04	0.89	0.13	0.79
G7	71.3	2.23	17.3	0.51	6.20	0.53	0.34	0.05	0.95	0.07	0.51
G4	71.5	2.01	18.0	0.49	5.25	0.62	0.39	0.04	0.98	0.10	0.60
G9	73.2	2.11	15.7	0.46	5.51	0.43	0.32	0.04	0.86	0.13	1.30

Tableau D.1.2 Concentration des composants primaires de la base en verre de quelques verres septiques du IIe siècle après J.-C. (Verità *et al.*, 2013).

Je signale avec une sincère appréciation l'un des rares cas où les auteurs ont pris soin de rapporter la sensibilité instrumentale et une évaluation de l'erreur de mesure. Σ =0,02 %wt et l'erreur relative Δ (rapport de la mesure à son erreur estimée) est de 2 % pour les concentrations dans l'intervalle 20÷100 %wt, 4 % pour 5÷20 %wt, 15 % pour 1÷5 %wt et plus de 50 % pour les concentrations inférieures à 1 %wt.

Sample	PM11313-5	PM35117	PM3191A	VL3	BL4	BTS5	RL6	RT7	PM9361A
Provenance	Pompeii	Pompeii	Pompeii	Lipari	Lipari	Tusa	Lipari	Tusa	Pompeii
Age	I cen A.D.	I cen A.D.	I cen A.D.	III cen A.D.	III cen A.D.	III cen A.D.	III cen A.D.	III cen A.D.	I cen A.D.
Colour	O. Blue-green	O. Green	O. Yellow-green	T. Green	T. Blue	O. Blue	O. Red	O. Red	O. Red
SiO ₂	69.09	61.52	72.77	60.67	64.22	67.21	61.17	63.04	64.60
TiO ₂	0.12	0.17	0.16	0.13	0.13	0.08	0.18	0.18	0.15
Al ₂ O ₃	2.24	2.02	2.32	2.66	2.19	2.46	2.04	3.24	3.50
FeO	0.88	0.98	0.91	0.53	0.60	1.77	1.37	2.71	2.17
MnO	0.38	0.48	0.34	0.11	0.13	0.46	0.40	0.46	0.40
MgO	1.14	1.15	0.79	3.73	3.61	0.49	2.64	1.04	1.08
CaO	6.57	5.90	3.08	9.22	8.35	5.09	8.89	6.63	8.44
Na ₂ O	18.47	16.45	18.90	16.19	16.33	15.56	14.66	16.49	16.21
K ₂ O	0.84	1.58	0.54	3.56	3.20	0.74	2.52	1.47	1.45
Sb2O5	1.85	2.67	1.35	0.07	0.08	4.99	0.30	0.66	0.28
PbO	0.28	3.11	6.00	0.04	0.25	0.12	2.12	1.81	0.52
CuO	0.85	3.99	0.27	4.25	0.07	0.81	2.63	2.10	1.80
CoO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04	0.48	0.01	0.00	0.00

TABLE 1 Glass chemical analyses obtained by WDS-EMPA for opaque (O.) and transparent (T.) samples, respectively

Tableau D.1.3 Composition de certains verres romains opaques et transparents des ler et IIIe siècles après J.-C. provenant de fouilles à Pompéi et en Sicile. (Arletti et al., 2006).

TABLEAU 1 : COMPOSITION DE QUELQUES VERRES ANCIENS (PDS %)										
	SiO ₂	Na ₂ 0	Al ₂ O ₃	K ₂ 0	Ca0	MgO	Fe ₂ 0 ₃	Pb0		
Babylonien, XIV ^e s.	61-71	9-14	1-3	1-3	5-8	3-6	1-2			
émail bleu, VI ^e s.ª	64,0	17,8	1,9	4,3	5,9	3,6	1,3	0,2		
émail jaune, VI [®] s. ^b	57,5	15,4	2,0	3,7	5,9	3,8	1,8	<mark>6,</mark> 5		
Egypte, 18 ^e dyn. (translucide)	62-66	17-22	1-2	0-1	8-12	4-5	0-1			
Grèce, Pydna (glaçure), IV [®] s.	46,5	8,6	1,2	0,2	3,7	0,2	1,1	31,5		
Inde, III ^e - V ^e s av. JC.	58-71	13-19	2-6	2-5	5-9	1-5	1-2			
Les Embiez	72,7	19,0	1,8	0,39	5,2	0,4	0,12	6.20		
Verre sodique, Europe, I ^{er} -IX ^e s.	65-73	14-20	2-5	0-2	4-9	0-2	0-3			
Verre potassique, Europe IX ^e s.	51-54	1-2	1-3	14-18	12-16	5-7	1-3	200		
avec 0.4% As.0. + avec 0.9% As.0. et 0.4% P.0.										

Tableau D.1.4 Concentration des principaux composants du verre ancien de différentes périodes et origines. (Richet, 2003).

Les données de Les Embiez, une île provençale, font référence à une épave romaine de la fin du II^e siècle ÷ début du III^e siècle après J.-C. transportant une énorme cargaison de verre brut (Fontaine & Foy, 2007).

Mais finalement est-il possible de dater les verres de l'Antiquité ? Je ne parle évidemment pas des méthodes indirectes de type stratigraphique ou d'histoire de l'art, mais bien des méthodes archéométriques (c'est-à-dire des méthodes de datation directes et absolues). Malgré mes efforts, je n'ai rien trouvé ou presque dans la littérature. Il est évident

que l'on s'attendrait à trouver une méthode basée sur des isotopes instables (radioactifs). Il existe quelques courts ouvrages pionniers (Watanabe & Suzuki, 1969 ; Cigna, 1971) et, curieusement, de nombreux documents qui, dans leur titre, semblent promettre un modèle de datation mais qui, en réalité, ne procèdent que par une méthodologie indirecte. Parmi ces ouvrages, celui qui m'a semblé le plus intéressant concernait une série de verres anciens trouvés à Ustica et pour lesquelles il n'y avait pas d'indications de datation archéologique (Foresta Martin *et al.*, 2020). Un certain nombre de travaux font ensuite allusion à une hypothétique datation par thermoluminescence. Je salue ici l'aveu sincère d'Emanuela Sibilia (Laboratoire de Luminescence du Département de Science des Matériaux, Université de Milan Bicocca) qui fait état d'un taux d'échec de l'ordre de 95 % (Sibilia, 2009). En définitive, la datation du verre archéologique reste à mon avis un problème ouvert et incontournable.



Figure 29 Schéma de la séquence temporelle et de l'origine géographique de certains types de verre ancien (Foresta Martin *et al.*, 2020).

2. Notes sur l'effet de ions Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ et Mn³⁺ dans le spectre UV-Vis-NIR des verres archéologiques

Le fer est présent dans le verre, en particulier dans le verre ancien, à la fois sous forme bivalente et trivalente, bien que cette dernière ait généralement des effets secondaires. Selon De Ferri *et al.*, 2011, la teinte la plus couramment détectée est le jaune-vert. Cependant, ma source "plus ancienne" est plus précise et distingue à juste titre les concentrations relatives et les autres composants (Green *et al.*, 1987). Plus précisément, il s'agit du scénario théorique suivant :

- 1) Fe²⁺ implique une bande d'absorption intense et large avec un maximum à 1100 nm ;
- 2) Fe³⁺ comporte une bande intense (largeur non précisée) avec un maximum à 405 nm ;

3) Fe³⁺ présente également trois faibles bandes très nettes à 377, 418 et 431 nm et une bande 4) très intense à 258 nm.

La bande 1) s'étend dans le visible, ce qui donne une légère teinte bleue. La bande 2) impliquerait le rouge, mais elle est généralement associée à la bande 1) et donne donc plutôt une teinte verte, brune ou orange, selon le rapport des concentrations de fer présentes dans les deux états de valence. Les bandes 3) et 4) (très raide) sont normalement dominées par les bandes 1) et 2). La bande 3), quand observée, présente une légère teinte jaune. Le candidat le plus probable pour la bande de 405 nm est le complexe SiO₃ – S⁻ – Fe³⁺.

Quant au manganèse, il peut être présent dans le verre sous forme bivalente et trivalente, voire tétravalente – pourtant les sources divergent sur ce dernier point. Quoi qu'il en soit, elles s'accordent toutes à dire que la pyrolusite (MnO₂) était utilisée dans l'Antiquité pour contrer la coloration ferreuse, par le biais d'un mécanisme assez complexe et encore mal compris qui est très bien étudié par ma source la plus récente et la plus méticuleuse (Bidegaray et al., 2019). On pense que le Mn²⁺ produit une faible bande à environ 420 nm, qui a cependant peu de chances d'être observable, étant donné que les bandes dues au fer trivalent, qui sont généralement présentes, sont beaucoup plus évidentes. En revanche, la présence de Mn³⁺ est théoriquement attendue avec une bande d'absorption entre 470 et 520 nm et est expérimentalement observée à 490 nm, avec une bande généralement assez large. En fait, des concentrations importantes de manganèse trivalent devraient conduire à une teinte violette, et le seul cas où une telle bande apparaît dans mes échantillons est celui de l'échantillon mp24, qui présente en fait une bande pas très large, une teinte plutôt bleu clair due au cuivre et une concentration pondérale en manganèse (MnO) ≈ 0,5 %. Dans l'échantillon mp45, que je décrirais comme presque incolore avec une légère nuance de jaune, le manganèse et le fer sont tous deux présents avec des concentrations \approx 1,6 et \approx 3,1 % en poids, respectivement. Sous forme bivalente, il est clairement détecté par photoluminescence, tandis que dans le spectre UV-Vis-NIR, il n'apparaît sous aucune forme. D'autre part, comme le rapporte la source citée, la présence du maximum d'absorption à 490 nm, n'est révélée, à des températures compatibles avec celles des fours anciens, que lorsqu'on a un rapport inférieur à 1:4 en $[Fe_2O_3]$: $[MnO_2]$.

Je conclus en rapportant les spectres UV-Vis-NIR pertinents, observés par De Ferri *et al.* (De Ferri *et al.*, 2011) et référencés à des verres de la période romaine (G8, jaune avec $[Fe_2O_3] \approx [MnO] \approx 1 \%$ et G15, violet (? : *purple*) $[Fe_2O_3] \approx 1 \%$, $[MnO] \approx 2 \%$) et synthétisé *ad hoc* (FER2, jaune avec $[Fe_2O_3] \approx [MnO] \approx 1 \%$ et VR3, violet avec $[Fe_2O_3] \approx 0 \%$, $[MnO] \approx 2 \%$).



Figure 30. Spectre d'absorption UV-Vis-NIR observée par De Ferri *et al*, 2011. a) FER2; b) G15; c) G8; d) VR3 (voir le texte pour les détails).

3. Tentative d'interprétation du spectre FTIR de mp24

Comme anticipé, dans le cas de mp24, il existe une trace qui peut être suivie pour tenter une « extraction chirurgicale » du contenu en information. Je rapporte donc le spectre grossièrement (ou mieux, j'espère, pas trop grossièrement) interpolé.



Figure 31. Spectre IR de mp24 dans la région infrarouge de plus basses fréquences. Tentative d'interpolation.

Aussi grossière que soit l'interpolation, je pense que la <u>correspondance</u> – bien qu'indicative – avec les occurrences rapportées en littérature peut <u>difficilement</u> être <u>accidentelle</u> (bien sûr, il faut supposer la bonne foi de l'interpolation, c'est-à-dire la disposition à ne pas lire là où il n'y a rien à lire). D'ailleurs, les sources semblent plus attentives à la forme du spectre qu'à la conformité précise des fréquences observées avec les attentes, ce qui est normal étant donné la nature très large des bandes qu'on observe en IR avec les verres.

Nous devrions peut-être ne considérer qu'une petite partie de cette interpolation comme utile, en appliquant le critère prudent d'exclusion du spectre résultant en une valeur d'absorption instrumentale supérieure à 5 et/ou en un rapport S/N qui n'est pas trop « décent ». De toute façon, en Gelzo *et al.*, 2021, le maximum principal, très prononcé, tombe à **1 264 cm**-1 et est attribué à *stretching* symétrique de la liaison **Si-O**. La même attribution est avancée par l'une des sources de Gelzo *et al.*, qui place cependant le maximum même à 1 045 cm⁻¹ (Torres-Carrasco *et al.*, 2013). La source que je viens de citer et Gentelli & Medhat, 2016, attribuent un mode de vibration du groupe hydroxyle (**OH**) à **1 620 et 1 635 cm**-1, respectivement. Toutefois, alors que les premiers rapportent un mode de *bending* de la liaison H-O-H, les seconds indiquent un *stretching* de la liaison O-H. Enfin, les seconds trouvent un mode – qu'ils ne décrivent pas – à 1 725 cm⁻¹ et s'attendent à observer
(mais n'observent pas) dans l'intervalle **940÷960 cm**-¹ un mode de *bending* du silanol, c'està-dire de la liaison **Si-OH**.

Bien qu'à un niveau encore préliminaire, j'ai aussi essayé d'appliquer des méthodes plus rigoureuses d'analysés des données (euphémisme...) que je viens tout juste d'obtenir (juillet 2023), à savoir avec le logiciel MATLAB (MATLAB.MathWorks.com). La méthode dépend sensiblement des paramètres choisis, ce qu'implique qu'une certaine dose de vigilance et d'expérience est nécéssaire et qu'il n'est pas dit que chaque chercheur obtienne exactement les mêmes résultats à partir du même spectre.

Voilà ce que j'ai obtenu en poussant le *smooting* du signal, la proéminence et l'isolement des maxima.



Figure 32. Spectre IR de mp24 traité par smooting en MATLAB.

C'est à dire le maxima suivants :

Maxima = 5×3 table		
	Wawe Number [cm-1]	AbsN
1	756.0657	5.1964
2	1.0068e+03	5.2726
3	1.2942e+03	5.4594
4	1.6201e+03	4.6782
5	1.7378e+03	4.7439

Tableau D.3.1 Maxima identifiés après smooting par MATLAB

BIBLIOGRAPHIE

Abd-Allah R. (2009) SOLARIZATION BEHAVIOUR OF MANGANESE-CONTAINING GLASS: AN EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL STUDY. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 9, N° 1, pp. 37-53.

Alberti R. (2012) Dei, eroi, uomini e animali nelle gemme romane del Museo Correr di Venezia. Tesi di Laurea magistrale in Scienze dell'Antichità. Università Ca' Fosacari, Venezia.

Amorfo, stato. Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/stato-amorfo *Consulté le 13/04/2023*

Antimonio, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/antimonio/ Consulté le 09/02/2023

Arletti R., Dalconi M.C., Quartieri S., Triscari M., Vezzalini G. (2006). Roman coloured and opaque glass: a chemical and spectroscopic study. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 83, pp. 239-245.

Ashcroft N. W. & Mernir N. D. (1976) Solid State Physics. Hacourt, Orlando (USA).

Atkins P., de Paula J., Keeler J. (2020) Chimica fisica. Zanichelli, Bologna.

Barber D. J. and Freestone I. C. (1990) AN INVESTIGATION OF THE ORIGIN OF THE COLOUR OF THE LYCURGUS CUP BY ANALYTICAL TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY. *Archoeometry*, N. 32, Vol. 1, pp. 33-45.

Barkoudah Y., Julian Henderson J. (2006) Plant Ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects. *Journal of glass studies*. Vol. 48, pp. 297-321.

Bidegaray A.-I., Godet S., Bogaerts M., Cosyns P., Nys K., Terryn H., Ceglia A. (2019) To be purple or not to be purple? How different production parameters influence colour and redox in manganese containing glass. *Journal of Archaeological Science: Reports*, Volume 27, pp. 1-11. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.101975.

Blanc W., Choi Y.G., Zhang X., Nalin M., Richardson K.A., Righini G.C., Ferrari M., Jha A., Massera J., Jiang S., Ballato J., Petit L. (2023) The past, present and future of photonic glasses: A review in homage to the United Nations International Year of glass 2022. *Progress in Materials Science*, vol 134. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101084.

Bobkova N., Trusova E. (2017) Structure of Sulfate-Containing Glasses and the Structural State of SO3 Groups in Them (Review). *Glass and Ceramics*, Vol. 74, pp 1-5. DOI: 10.1007/s10717-017-9951-y.

Bogana L. (2013) Analytical analysis and characterization of glass samples from archeological sites of Donoratico and Santa Maria della Scala, Tuscany (Italy). Tesi di Laurea magistrale In Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro. Università Ca' Fosacari, Venezia.

Brill R. H. (1995) Scientific Research in Early Asian Glass. Proceedings of XVII International Congress on Glass, v. 1, Invited Lectures. Beijing: Chinese Ceramic Society, pp. 270-279.

Campanelli F. (2014) L'affresco e la pittura a calce. BREVE ANALISI DI TECNICHE PITTORICHE D'ANTICA AFFIDABILITÀ - PARTE II *www.instoria.it* N. 81, CXXII. *Consulté le 30/01/2023*

Carbonato di potassio, Wikipedia. https://it.wikipedia.org/wiki/Carbonato_di_potassio *Consulté le 07/01/2023*

Ceramic, Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Calce Consulté le 09/02/2023

Chakraborty R., Dey A., Mukhopadhyay A. (2010). Loading Rate Effect on Nanohardness of Soda-Lime-Silica Glass. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 41, pp. 1301-1312. DOI: 10.1007/s11661-010-0176-8.

Che J. (2005) Index of Refraction of Glass, Crown. The Physics facts book. https://hypertextbook.com/facts/2005/JustinChe.shtml *Consulté le 01/08/2023*

Cherian C. (2015) STUDIO DI VETRI TARDO-ROMANI MEDIANTE INDAGINI DIAGNOSTICHE MULTISPETTRALI. Tesi di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche per la conservazione e il restauro. Università Ca' Foscari - Venezia.

Cigna A. (1972) A Consideration of Modern Dating Methods for Archaeological Purposes *Journal of Human Evolution* (1972) Vol. 1, pp. 65-72

Cohen S.M. Modular Spectrofluorometer The Fluorolog®-3 Horiba Technical Reports. https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Company/About_HORIBA/Readout/R07E/RE07-14-066.pdf *Consulté le 09/02/2023*

Conchiglia, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/conchiglia/ Consulté le 24/01/2023

D'Agostino G. (1999) Errori ed incertezze di misura - Rassegna critica e proposte per l'insegnamento. Dipartimento di Fisica dell'Università "La Sapienza" di Roma. http://www-zeus.roma1.infn.it/~agostini/ *Consulté le 03/02/2023*

De Bernardis P. (1997) Tecniche Sperimentali in Astrofisica. Dispense del Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma "La Sapienza".

De Ferri L., Arletti R., Ponterini G., Quartieri S. (2011). XANES, UV-VIS and luminescence spectroscopic study of chromophores in ancient HIMT glass. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 23 n. 6, pp. 969–980. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2125

Degryse P. (Ed.) (2014) Glass Making in the Greco-Roman World: Results of the ARCHGLASS project. Leuven University Press. http://www.jstor.org/stable/j.ctv2bctjr.2

Dell'Amico P., Fozzati L., Lopreato P., Mitchell E., Tortorici E. (1991) Julia Felix: la nave di Grado. *Archeologia Viva*. Vol. 23, pp. 34-39.

Dingledy D. (1965) Decolorization of glass. *Journal of Chemical Education*, Vol. 42, N° 3, pp. 160-161.

Doppietto, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/doppietto/ Consulté le 27/01/2023

Ehrt D. (2009) Photoluminescence in glasses and glass ceramics. IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, Vol. 2. DOI 10.1088/1757-899X/2/1/012001

Element-to-stoichiometric oxide conversion factors, James Cook University - Australia. https://www.jcu.edu.au/advanced-analytical-centre/resources/element-to-stoichiometric-oxide-conversion-factors *Consulté le 14/02/2023*

Feynman R. (2001) La fisica di Feynman. Zanichelli, Bologna.

Fontaine S. D., Foy D. (2007) L'épave Ouest-Embiez 1, Var : le commerce maritime du verre brut et manufacturé en Méditerranée occidentale dans l'Antiquité. *Revue archéologique de Narbonnaise*, Vol. 40, pp. 235-265; doi : 10.3406/ran.2007.1182

Foresta Martin F., Barca D., Posedi I. (2020) Evidencing Human Occupation of a Small Island Through Ancient Glass: The Case of Ustica (Palermo, Italy) *Open Archeology* N°6, pp-124-150. https://doi.org/10.1515/opar-2020-0108

Fornace, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/fornace/ Consulté le 07/01/2023

Foster H.E., Jackson C.M. (2009) The composition of 'naturally coloured' late Roman vessel glass from Britain and the implications for models of glass production and supply. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 36, pp. 189-204.

Franchetti S., Rafagnini A. Mugnai D., Villani G. (2011) Struttura Della Materia. Aracne, Roma.

Freestone I. (2006) Glass Production in Late Antiquity and the Early Islamic Period: A Geochemical Perspective. *Geological Society London Special Publications*, 257 (1). DOI:10.1144/GSL.SP.2006.257.01.16

Freestone I. (2005) The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis. *Materials Research Society symposia proceedings. Materials Research Society*, Vol. 852, pp. 8.1.0-8.1.14 DOI: 10.1557/PROC-852-OO8.1

Fritsch E. & Rossman G. R. (1999, 2000, 2001) L'origine de la couleur dans les gemmes (en 4 parties). *Revue de Gemmologie* N. 137, N. 140, N. 141/2, N. 143.

Fritta: (Alla scoperta della fritta di vetro: una questione di chimica), *Vitrum Magazine* (2022) https://vitrumlife.it/alla-scoperta-della-fritta-una-questione-di-chimica/ *Consulté le* 07/01/2023

Gedzevičiūtė V., Welter N., Schüssler U., Weiss C. (2009) Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microspectroscopy. *Archaeological and Anthropological Sciences*, Vol. 1, pp. 15–29. DOI 10.1007/s12520-009-0005-4

Gelzo M., Corso G., Vergara A., Rossi M., Miedico O., Arcari O., Chiaravalle A. E., Piccioli C., Arcari P. (2021) ARCHAEOMETRIC STUDIES ON A BLUE GLASS FRAGMENT FROM POMPEI: CASE STUDY. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* Vol. 21, N. 3, pp. 23-34. DOI: 10.5281/zenodo.5545711

GemmoSphere, Magilab. http://www.gemmoraman.com/GemmoSphere.aspx Consulté le 09/02/2023

Gentelli L. & Medhat A. (2017) A multi-analytical approach for the archaeometric identification of a Roman period glass furnace in the central Nile delta. *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 11 pp. 330–337.

Green L.R., Hart F.A., (1987) Colour and chemical composition in ancient glass: An examination of some Roman and Wealden glass by means of ultraviolet-visible- infra-red spectrometry and electron microprobe analysis. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 14, pp. 271-282.

Griffith J. (2020) Gem-A education: How to use the polariscope https://www.youtube.com/ watch?v=4zIIA6SxZNk *Consulté le 21/02/2023*

Gualtieri A. F. (2018) Introduzione alle tecniche analitiche strumentali. Libreria Universitaria, Padova.

Gueli A., Pasquale S., Tanasi D., Hassam S., Lemasson Q. (2019) Weathering and deterioration of archeological glasses from late Roman Sicily. *International Journal of Applied Glass Science*, 11 (1), pp.215-225. DOI: 10.1111/jag.14076.

Hainschwang T., Karampelas S., Fritsch E., Notari F. (2013) Luminescence spectroscopy and microscopy applied to study gem materials: a case study of C centre containing diamonds. *Mineralogy and Petrology*, Vol. 107, pp. 393–413. DOI 10.1007/ s00710-013-0273-7

Hongshen L., Huseyin K., Yen-Ting L., Ogrinc A., Seong H.K. (2022) Vibrational spectroscopy analysis of silica and silicate glass networks. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 105 pp. 2355–2384. https://doi.org/10.1111/jace.18206

Jackson C. M., Paynter S., Nenna M.-D., Degryse P. (2016) Archaeological and Anthropological Sciences, DOI: 10.1007/s12520-016-0447-4.

Jackson J. D. (1999) Classical Electrodynamics, 3rd Edition. Wiley, Hoboken, New Jersey.

Karazi S.M., Ahad I.U., Benyounis K.Y., (2017) Laser Micromachining for Transparent Materials, Reference Module in Materials Science and Materials. Chapitre V §1. Engineering, Elsevier, 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04149-7

https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/soda-lime-glass

Kittel C., McEuen P. (2005) Introduction to Solid State Physics - 8th ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA.

Laubengayer A.W. (1931), THE WEATHERING AND IRIDESCENCE OF SOME ANCIENT ROMAN GLASS FOUND IN CYPRUS. *Journal of the American Ceramic Society*, N° 14 pp. 833-836. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1931.tb16577.x

de Ligny D., Möncke D. (2019). Colors in Glasses. In: Musgraves, J.D., Hu, J., Calvez, L. (eds) Springer Handbook of Glass. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/ 10.1007/978-3-319-93728-1_9

Lime, Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Lime Consulté le 07/01/2023

Lycurgus Cup, Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Lycurgus_Cup Consulté le 10/05/2023

Manganese, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/manganese Consulté le 30/01/2023

Marshall R. (1961) Devitrification of Natural Glass. *GSA Bulletin*. Vol. 72 (10) pp. 1493–1520. DOI: https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[1493:DONG]2.0.CO;2

McMillan P. (1984) Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, Vol. 69, pp. 622-644

Melissari M.A. (2021). Breve storia sulla magia del vetro a cui l'ONU dedica il 2022. *viveresostenibilelazio* https://viveresostenibilelazio.com/2022/03/06/breve-storia-sulla-magia-del-vetro-a-cui-lonu-dedica-il-2022/ *Consulté le 07/01/2023*

Montanari M. (2020) Il libro di vetro: cavare la musica dal mare. Mamma editori, Parma.

Morsi M., El-sherbiny S. I., Mohamed K. M., (2015) Spectroscopic investigation of amber color silicate glasses and factors affecting the amber related absorption bands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 145, pp. 376-383. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.001.

National Center for Biotechnology Information (2023), PubChem Compound Summary for CID 13932121, Manganese silicate. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ Manganese-silicate. *Consulté le 07/08/2023*

Naturalis Historia, Wikipedia. https://it.wikipedia.org/wiki/Naturalis_Historia Consulté le 07/01/2023

Nenna M.-D., Vichy M., Picon M. (1997) L'Atelier de Verrier de Lyon du 1er Siècle après J.-C., et l'Origine des Verre "Romains". *Revue d' Archaéometrié*, Vol. 21, pp. 81–87.

New York Times (2008) The Nature of Glass Remains Anything but Clear. https://www.nytimes.com/2008/07/29/science/29glass.html *Consulté le 07/01/2023*

Olsen M. (2004). What is devitrification, how does it happen, and how can it be prevented? http://franklin.chem.colostate.edu/glassguy/devit.html *Consulté le 07/01/2023*

Opalino, Wikipedia. https://it.wikipedia.org/wiki/Opalino Consulté le 27/01/2023

Ossido di antimonio(III), Wikipedia. https://it.wikipedia.org/wiki/Ossido_di_antimonio(III) *Consulté le 30/01/2023*

Paschotta R. Multiphonon Abosorption. *RP Photonics*. https://www.rp-photonics.com/ multiphonon_absorption.html *Consulté le 27/01/2023*

Picchi D., Mazzotti V. (2021) Faïence – Faenza. Dall'antico Egitto al contemporaneo. Museo Civico Archeologico di Bologna. https://patrimonioculturale.regione.emilia-romagna.it/ notizie/2022/faience-2013-faenza-dall2019antico-egitto-al-contemporaneo *Consulté le 07/01/2023*

Plasmaterials Inc. (2016) Converting Atomic Percent to Weight Percent and Vice Versa. https://www.plasmaterials.com/converting-atomic-percent-to-weight-percent-and-vice-versa/ *Consulté le 01/03/2023*

Plinio, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/Plinio/ Consulté le 07/01/2023

Plinius Secundus. (77-79(?)) d.C. Naturalis Historia, liber XXXVI.

Polyanskiy, (2005;2023) Optical constants of Soda lime glass. RefractiveIndex.Info https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=soda-lime&page=Rubin-clear *Consulté le* 01/08/2023

Reule AG. (1976) Errors in Spectrophotometry and Calibration Procedures to Avoid Them. *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem*, Vol. 80A n° 4, pp. 609-624. doi: 10.6028/jres.080A.060.

Richet P., Reinhard C., Akira T., Joël D. (2021). Encyclopedia of glass science, technology, history. American Ceramic Society, Wiley. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/ 10.1002/9781118801017

Richet P. (2007). UNE PETITE ENCYCLOPEDIE DU VERRE / Une brève histoire du verre / I. DES ORIGINES AU MOYEN ÂGE. *Verre*, Vol. 13, N°3.

Robbins M. (1994) Fluorescence: gems and minerals under ultraviolet light. Geoscience Press, Phoenix Arizona.

Robinet L., Coupry C., Eremin K., Hall, C. (2006), The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 37, pp. 789-797. https://doi.org/10.1002/jrs.1540

Roman_Glass/Weathering, PennMuseum. https://www.penn.museum/sites/Roman Glass/ Weathering/weathering_intro.html *Consulté le 07/01/2023*

Rybaltovskii A.O., Kamenskikh I.A., Mikhailin *V.V. et al.* (2002) Spectroscopic Features of Silica Glasses Doped with Tin. *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 28, pp. 379–388. https://doi.org/10.1023/A:1021714916659

Sagui L. (2010) Il vetro antico. I quantobasta della libreria archeologica. ESPERA, Roma.

Saminpanya S., Bavornyospiwat N., Homklin S., Danyutthapolchai S, Pimtida Bupparenoo P. (2016) Physical and chemical properties of the ancient glass beads from the highland log-coffin culture and the lowland areas, Thailand: Considerations on their colors and technology. *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 8, pp. 366–380. http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.06.007

Sayre E. V. & Smith R. W. (1961) Compositional categories of ancient glass. *Science*, Vol. 133, pp. 1824–1826.

Serchi M. (1999) Cennino Cennini, Il libro dell'arte. (2ª ed.) F. Le Monnier, Firenze.

Shelby J. E. (2015) Glass Processing Course Lecture 4. COLOR IN COMMERCIAL GLASSES https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/ Lecture04_Shelby_ColoredGlass.pdf *Consulté le 01/03/2023*

Shelby J. E. (2005) Introduction to Glass Science and Technology. Second Edition. New York State College of Ceramics at Alfred University School of Engineering, Alfred, NY.

Sibilia E. (2009) Datazione con termoluminescenza: stato dell'arte e nuove prospettive. Seminario di Formazione INFN - Tecniche nucleari applicate alla diagnostica dei beni culturali.

Smith D. Y., Karstens W. (2010). Refractive index of glass and its dispersion for visible light. *Journal of Physics: Conference Series,* N° 249. doi:10.1088/1742-6596/249/1/012034

Squarcina C. (2021) Speciale Vetro - Quando nasce il vetro. *Darwin/Radio24*. https:// www.radio24.ilsole24ore.com/podcast-originali/darwin/podcast/speciale-vetro--quando-nasce-vetro-150553-AEV8bRn?refresh_ce=1 *Écouté le 07/01/2023*

Stewart D. Manganese https://www.chemicool.com/elements/manganese.html *Consulté le 30/01/2023*

Stisi M. (2020) Il pigmento ritrovato: il blu egizio negli affreschi di Raffaello a Villa Farnesina. *Archeomatica.it* https://www.archeomatica.it/documentazione/il-pigmento-ritrovato-il-blu-egizio-negli-affreschi-di-raffaello-a-villa-farnesina.

Terreni G. (2013) Le problematiche conservative del vetro antico proveniente da scavi archeologici. *Milliarium*, N° 8, pp. 34-47.

Thiemsorn W., Keowkamnerd K., Suwannathada, P., Hessenkemper H., Phanichphant S. (2007). Redox Ratio and Optical Absorption of Polyvalent Ions in Industrial Glasses. *Bulletin of Materials Science*, Vol. 30, pp. 487-495. DOI http://10.1007/s12034-007-0077-7

Torres-Carrascoa M., Palomob J.G., Puertasa F. (2013) Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes. Statistical analysis. *Materiales de Construcción*, Vol. 64 p. 314. DOI: http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.05213

Trentinella R. (2003) Roman Glass. Department of Greek and Roman Art, The Metropolitan Museum of Art [New York]. https://www.metmuseum.org/toah/hd/rgls/hd_rgls.htm *Consulté le 07/01/2023*

Tzankova N. & Mihaylov P. (2019) Chemical characterization of glass beads from the necropolis of Dren- Delyan (6th–4th century BC), Southwest Bulgaria. *GEOLOGICA BALCANICA*, Vol. 48 n° 2, pp. 31–50.

U, Treccani. https://www.treccani.it/enciclopedia/u/ Consulté le 07/01/2023

Verità M., Maggetti M., Saguì L., Santopadre P. (2013) Colors of Roman Glass: An Investigation of the Yellow Sectilia in the Gorga Collection. *Journal of Glass Studies*, Vol. 55, pp. 39-52.

Watanabe N., Suzuki M. (1969) Fission Track Dating of Archaeological Glass Materials from Japan. *Nature*, Vol. 222, pp. 1057-1058.

X-200 XRF Analyzer, SciAps. https://sciaps.com/xrf-handheld-x-ray-analyzers/x-200/ Consulté le 09/02/2023

XRF Analysis, Horiba. https://www.horiba.com/pol/scientific/technologies/energydispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/xrf-analysis/ *Consulté le 09/02/2023*