

Bernard CHAMPAGNON,
Nadège OLLIER *

VERRES ROMAINS ET SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES :
PEUT-ON DÉTERMINER LES
TRAITEMENTS THERMIQUES
SUBIS PAR UN VERRE ?

Les verres, matériaux très anciens, connaissent des développements actuels importants par exemple dans le domaine des télécommunications. L'intérêt des chimistes et des physiciens pour ce matériau moderne a permis de mettre en évidence des effets non prévus jusque là et qui tiennent à l'histoire du verre. L'objectif de cet article est de proposer d'appliquer les résultats les plus récents obtenus en physique, à des verres d'intérêt archéologiques afin de tenter de reconstituer le fil de leur histoire.

Le verre est un matériau hors d'équilibre, métastable puisque résultant du figeage d'un liquide.

Cela signifie que dans un verre, contrairement à un cristal, il n'y a pas transition brusque de la phase liquide à la phase cristallisée lorsqu'on abaisse la température, mais au contraire une transition progressive de l'état liquide vers l'état solide qui se caractérise alors par une énergie ou un volume plus important (fig. 1).

Le verre du point de vue énergétique est alors dans un état métastable hors d'équilibre et on sait qu'il peut continuer à évoluer au cours du temps contrairement à un cristal dans lequel chacun des atomes est dans la position qui confère à l'ensemble un minimum d'énergie.

Pour un verre, il n'existe donc pas une structure unique mais chaque échantillon de verre a une structure qui dépend de son histoire thermique. Par exemple un verre refroidi très brutalement (vitesse de refroidissement V_2) va avoir un volume figé plus important qu'un verre qui aura été refroidi plus lentement (vitesse de refroidissement V_1). Dans

* Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, LPCML (UMR 5620 CNRS), Université Lyon 1 - 69622 Villeurbanne Cedex

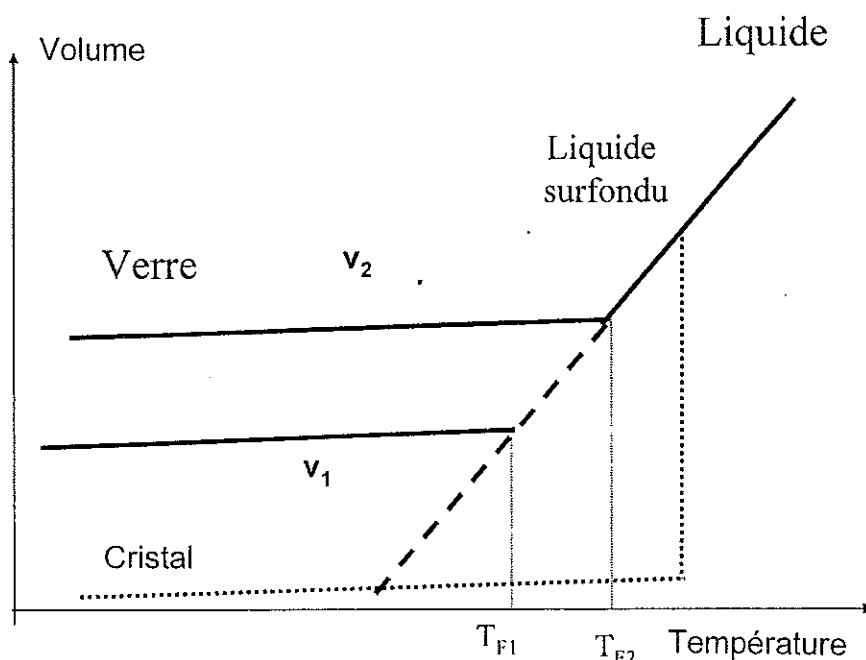


Fig. 1.- Volume spécifique en fonction de la température

ce cas là, les atomes ont eu plus de temps pour se réorganiser avant d'être figés par l'abaissement de température (Zarzycki 1982).

Cet effet peut être caractérisé par un paramètre qui permet de comparer deux verres de même composition chimique, mais de structure différente. Ce paramètre est la température fictive T_F qui peut être déterminée sur la figure 1 par l'intersection des droites correspondant au solide et au liquide surfondu.

On voit le parti que l'on peut tirer de cet effet pour caractériser des verres anciens, à condition de trouver un moyen de déterminer de façon non destructive la température fictive du verre.

Signatures Raman et Infra-Rouge d'un verre :

La diffusion Raman et l'absorption Infra-Rouge sont en plein développement pour caractériser les objets archéologiques. Un numéro récent du *Journal of Raman Spectroscopy* entièrement dédié à ce sujet (Vandenabeele 2004) dresse un panorama complet des applications actuelles.

Ces méthodes vibrationnelles sont largement utilisées pour l'étude des verres (Milleville 2003). En premier lieu, elles sont utilisées en tant que méthodes analytiques en substitution des méthodes de diffraction des rayons

X puisque celles-ci ne sont pas performantes pour les matériaux amorphes qui ne possèdent pas de structure périodique. Les spectres infra-rouge ou Raman rendent alors compte des vibrations caractéristiques des liaisons dans le verre dont les fréquences sont en particulier significatives de l'ordre à courte distance.

En second lieu, pour un verre de composition connue, par exemple pour la silice, des variations d'intensité ou de position des bandes permettent d'aller plus loin dans l'analyse. Le verre de silice à cause de son intérêt actuel lié aux fibres optiques a en particulier été très étudié. On peut montrer (fig. 2) que la bande Raman de SiO_2 au voisinage de 440 cm^{-1} ou les "bandes de défauts" D_1 et D_2 sont sensibles à l'histoire thermique du verre (Champagnon 2000). Le verre de silice est constitué de tétraèdres composés d'un atome de silicium et de 4 atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par un oxygène et l'angle θ entre eux peut varier de manière importante. Ce qui est significatif de l'aspect désordonné du verre : c'est la distribution de cet angle θ qui explique la largeur de la bande qui s'étale de 300 à 500 cm^{-1} et dont le sommet se situe au voisinage de 440 cm^{-1} . Ces tétraèdres peuvent également se regrouper sous forme de cycles (Elliot 1991) par exemple à 4 tétraèdres (raie D_1) ou à 3 tétraèdres (raie D_2) (fig. 2).

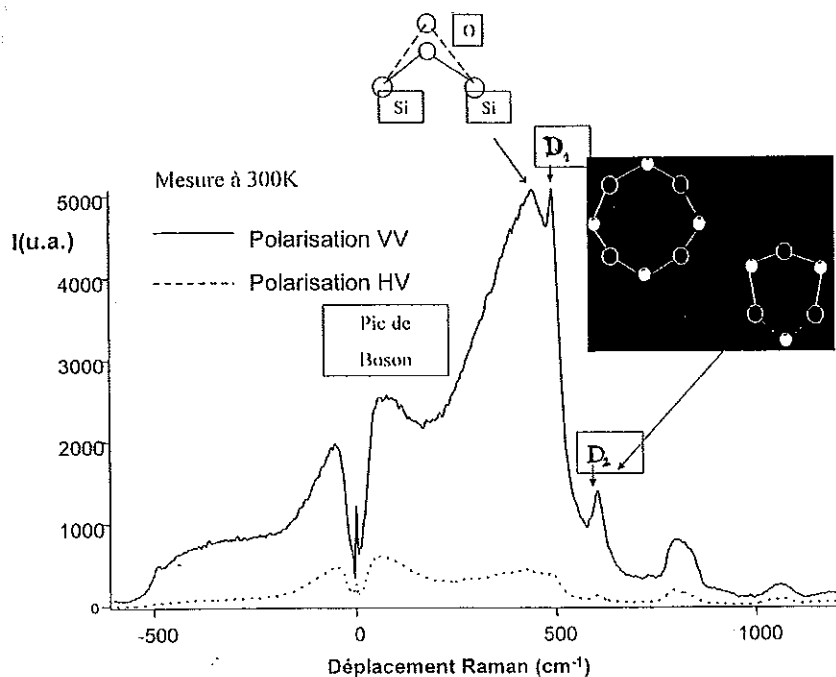


Fig. 2.- Spectre de diffusion Raman de la silice et attribution des principales bandes observées.

On peut comprendre que la distribution de ces angles θ ou le nombre de cycles en 4 ou 3 tétraèdres soient dépendants de la température fictive du verre puisque celle-ci (fig.1) correspond à des volumes spécifiques différents et donc à des densités différentes. Le spectre Raman d'une silice dépendra donc de sa température fictive si on s'intéresse avec suffisamment de précision à la position du maximum de la bande à 440 cm^{-1} où à l'intensité des

raies D_1 et D_2 .

En effectuant des mesures sur des verres de température fictive fixée expérimentalement on pourra ainsi construire des courbes d'étalonnage qui en retour pourront permettre de déterminer la température fictive d'un échantillon inconnu. Cela revient à utiliser les signatures spectroscopiques Raman pour déterminer la température fictive d'un verre (fig. 3).

Ce raisonnement, expliqué ci-dessus

dans le cas de la silice, s'applique à des verres de composition plus complexes, par exemple à des verres à deux composants $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ (Martinez 2003), à condition de trouver pour ce verre une signature spectroscopique significative de sa température fictive. Il peut également (fig. 4), en considérant les mêmes effets structuraux, être étendu à l'absorption ou la réflexion infra-rouge (Agarwal 1995).

Il faut toutefois remarquer que les lois de variations des signatures spectroscopiques avec la température fictive sont spécifiques d'un verre et d'une composition chimique donnée. Il est donc nécessaire pour chaque composition de construire la courbe d'étalonnage qui permettra de déterminer la température fictive d'un verre inconnu de même composition.

Méthodologie :

On peut à partir des résultats ci-dessus proposer une méthodologie pour la détermination de la température fictive d'un verre. En premier lieu, il faudra effectuer sur différentes aliquotes du verre, des traitements thermiques à différentes températures pendant des temps assez longs pour que le verre s'équilibre à cette température. Ce temps dépend beaucoup de la viscosité du verre ce qui fait que seules des températures fictives au voisinage de la

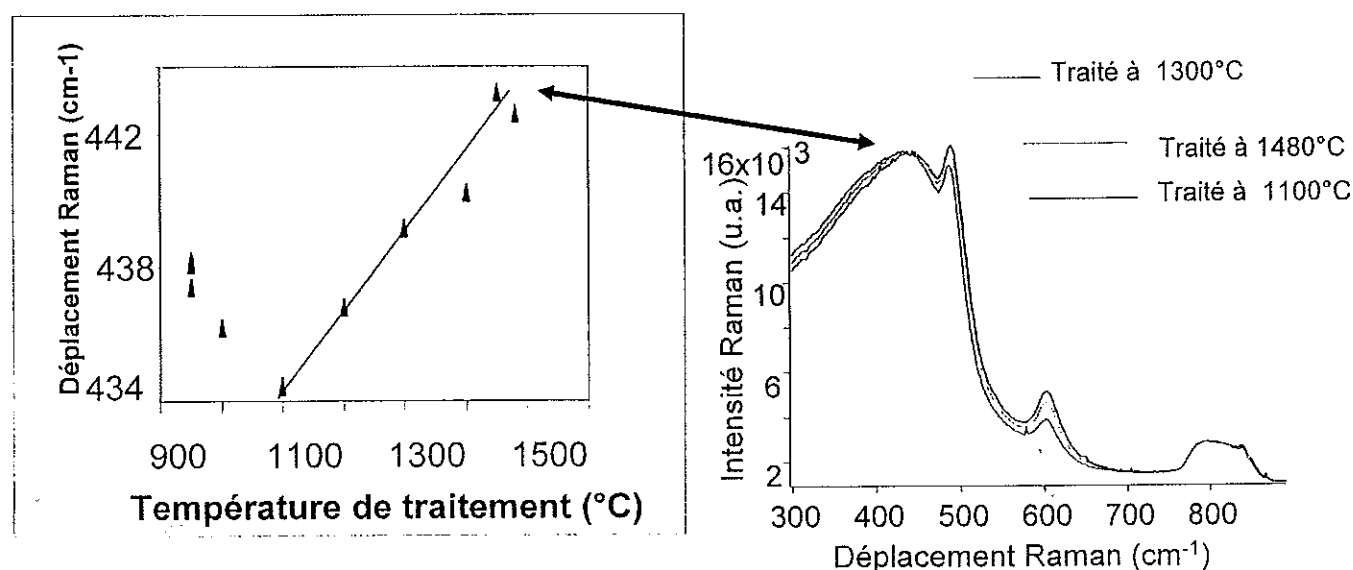


Fig. 3.- Déplacement du sommet de la bande Raman au voisinage de 440 cm^{-1} en fonction de la température du traitement thermique.

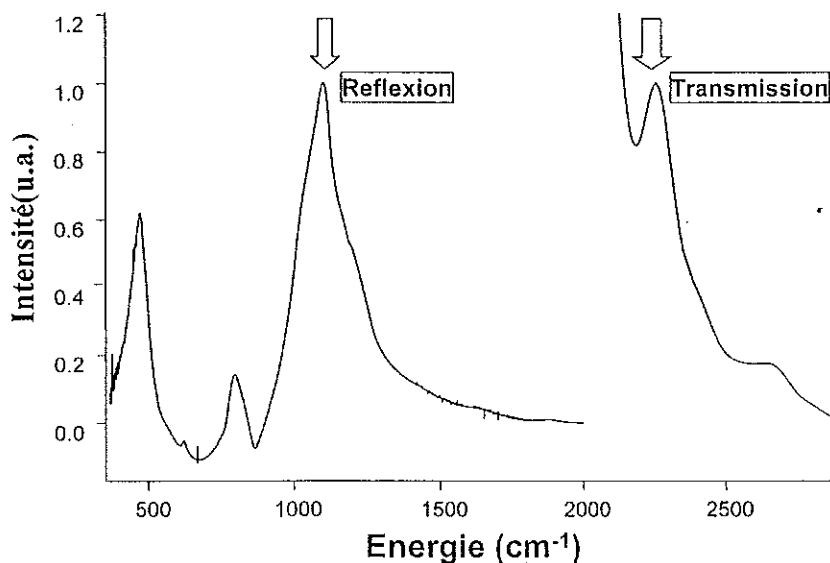


Fig. 4.- Spectre infra-rouge en réflexion ou en transmission. La position des bandes indiquées peut être utilisée pour déterminer la température d'un échantillon.

température de transition vitreuse T_g peuvent être atteintes (fig. 1). On peut voir par exemple sur la figure 3 que les traitements thermiques à 950°C n'ont pas permis au verre d'atteindre l'équilibre. Le volume de chacun de ces échantillons est également à considérer : il doit être suffisamment faible pour que l'on puisse les refroidir totalement et très rapidement de façon à figer la structure vitreuse atteinte dans le four.

Une fois ces échantillons préparés, il faut mesurer pour chacun d'eux une signature spectroscopique, par exemple la position de la bande principale en diffusion Raman au voisinage de 440 cm^{-1} . On pourra ainsi établir une courbe d'étalonnage qui en première approximation est linéaire. La mesure de cette même signature spectroscopique pour le verre initial dont on cherche la température fictive permettra de déterminer celle-ci en reportant une

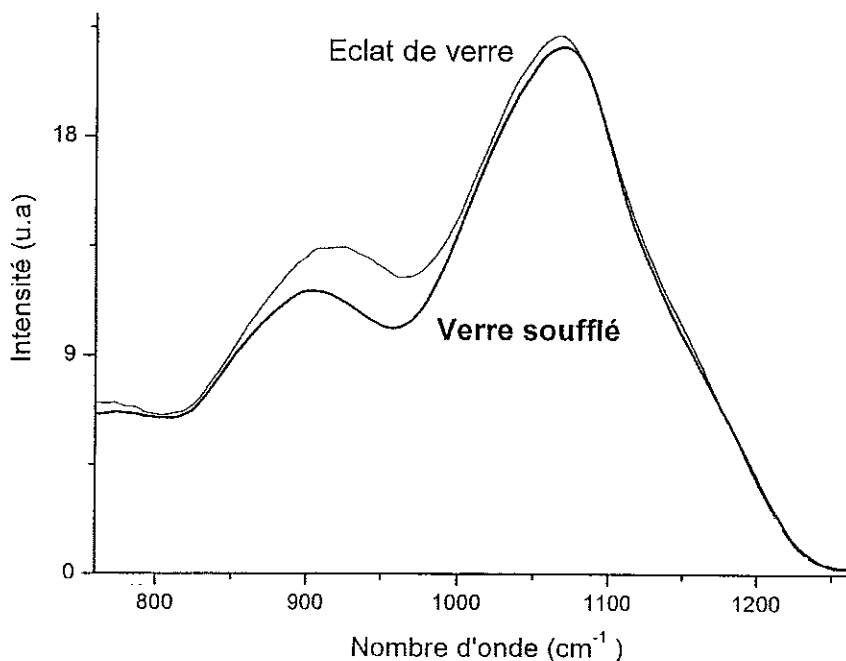


Fig. 5.- Spectres de réflexion infra-rouge de deux échantillons de verre gallo-romains.

droite horizontale sur la courbe d'étalonnage.

Cas des verres Romains :

Dans une première approche, pour tester la pertinence de la méthode proposée pour des verres complexes, nous avons comparé deux échantillons de verres "Romains". Ceux-ci proviennent de fouilles archéologiques de Lyon (Nenna 1997) et nous avons à notre disposition deux échantillons de même composition : l'un étant apparemment un éclat provenant de masses de verre brut et l'autre un fragment de récipient en verre soufflé.

La similitude des spectres de réflexion infra-rouge (fig. 5) de ces 2 échantillons confirme l'identité de leur composition. Nous avons cherché à comparer la position de la bande principale de ces deux verres ; on observe un déplacement de cette bande signe de températures fictives différentes pour les 2 échantillons. L'étude complète de ces échantillons n'a pas pu être effectuée jusqu'ici mais si on se réfère à des verres de composition semblable on déduit du déplacement des bandes que le verre soufflé possède une température fictive inférieure à celle de l'éclat.

Ce résultat peut sembler paradoxal puisque le soufflage du verre induit un refroidissement très rapide et donc fige la structure à une température fictive élevée alors que l'éclat provenant d'un bloc beaucoup plus massif refroidit plus lentement et donc devrait avoir une faible température fictive. Ce paradoxe n'est cependant qu'apparent si on tient compte de la recuisson qui doit être appliquée à tout objet en verre soufflé si on veut éviter que les contraintes internes générées par un refroidissement rapide ne le rende trop fragile. Les fours des verriers gallo-romains étaient effectivement accompagnés par un four de recuisson (Foy 2001) et on peut donc postuler que l'objet soufflé a effectivement été recuit ce qui a abaissé sa température fictive en dessous de celle de l'éclat.

Perspectives :

L'exemple ci-dessus montre les potentialités de la méthode proposée. Des expériences menées sur des verres

analogues de verres gallo-romains en collaboration avec un souffleur de verre sont envisagées afin de rendre quantitatifs les résultats obtenus. On pourra en maîtrisant les différents paramètres effectuer une détermination de la température fictive du verre et ainsi valider la méthode proposée.

Ce travail s'appuie sur les résultats obtenus par R. Le Parc, V. Martinez, C. Chemarin et l'ensemble du groupe "Verres et Nanostructures" du LPCML. Nous les remercions bien sincèrement. Les résultats expérimentaux ont été en partie réalisés dans le cadre du Centre Commun de Microspectrométrie Optique (CECOMO).

- AGARWAL 1995 : Agarwal (A.) et al, « A simple IR spectroscopic method for determining fictive of silica glasses », *J. of Non Crystalline Solids* 185 (1995) p. 191-198.
- CHAMPAGNON (2000) : Champagnon (B.), Chemarin (C.), Duval (E.), Le Parc (R.), « Glass structure and light scattering », *J. Non-Crystalline Solids* 274 (2000) p. 81-86.
- ELLIOT 1991 : Elliot (S. R.), « Evidence of rings in the dynamics of tétraèdre glasses », *J. of Non-Crystalline Solids* 182 (1991) p. 1-8.
- FOY (2001) : Foy (D.), Nenna (M.D.), Picon (M.), Vichy (M.), « Atelier de Verriers antiques ; un état de la question », *Verre* 7 (2001) p. 66-71.
- MARTINEZ (2003) : Martinez (V.), Le Parc (R.), Martinet (C.), Champagnon (B.), « Structural studies of germanium dopes silica glasses : the role of the fictive temperature », *Optical Materials* 24 (2003) p. 59-62.
- MILLEVILLE (2003) : Milleville (A.), Bellot-Gurlet (L.), Champagnon (B.) et Santallier (D.), « La microspectrométrie Raman pour l'étude des obsidiennes : structures, micro-inclusions et études de provenance », *Revue d'Archéométrie* 27 (2003) p. 123-130.
- NENNA (1997) : Nenna (M.D.), Vichy (M.), Picon (M.), « L'atelier de verrier de Lyon, du 1er siècle après Jésus-Christ et l'origine des verres "Romains" », *Revue d'archéométrie* 21 (1997) p. 81-87.
- VANDENABEELE (2004) : Vandenebeele (P.), « Raman spectroscopy in art and archeology », *J. of Raman Spectroscopy* 35 (2004) p. 607-609
- ZARZYCKI (1982) : Zarzycki (J.), *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982) Paris.

Colloque International

**Le verre romain
en Germanie inférieure
au Haut Empire.
Différences et similarités
régionales et interrégionales**

Tongres 13 – 14 Mai 2005

Toutes les questions concernant le colloque doivent être adressées à Bart Demarsin

(bdemarsin@limburg.be).

Cette notice, arrivée tardivement n'avait pas pu être éditée dans le bulletin 2004. Le texte a été rédigé par la Rédaction du Bulletin à partir de la communication présentée à Berck par

Alain HENTON

LA NÉCROPOLE DE DOURGES (PAS-DE-CALAIS)

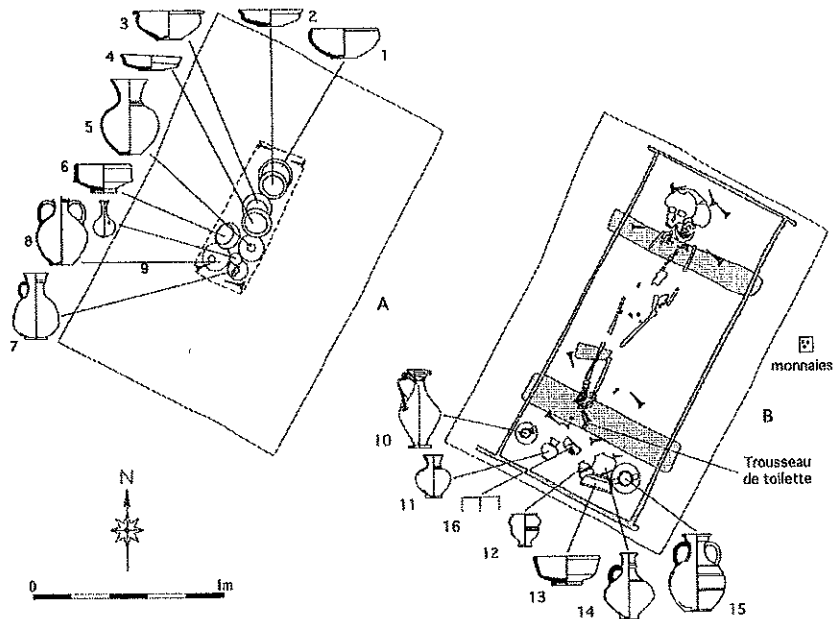
C'est une nécropole du Bas-Empire, mise au jour lors de la fouille préventive de vestiges protohistoriques en 2002, sur la plate-forme multimodale de Dourges Delta 3. 24 structures funéraires du IV^e siècle ont été découvertes : 4 incinérations et 20

inhumations.

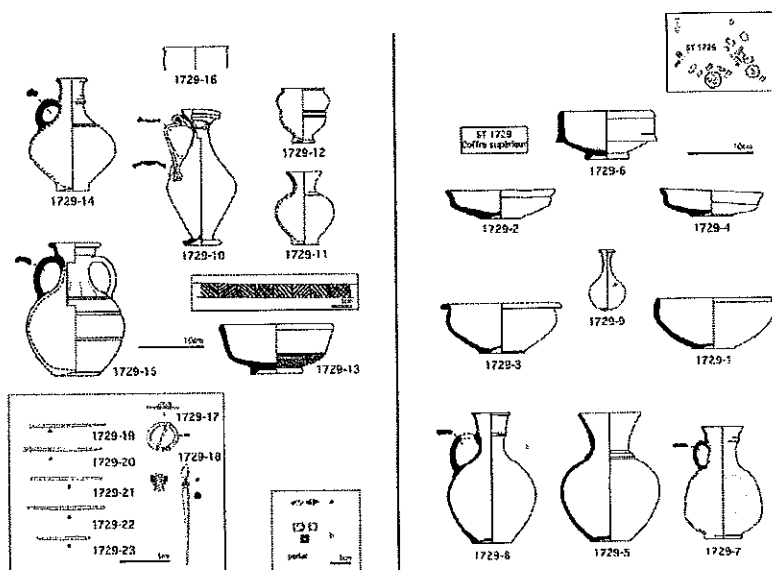
Pour le verre, deux tombes sont remarquables :

D) La sépulture 1729.

C'est la tombe d'une jeune fille enterrée dans un coffre en bois lui-même placé dans un coffrage. Au dessus de la fosse sépulcrale, un dépôt de huit céramiques et d'une fiole en verre (1729-9) devait être rangé dans un coffre (A). Au pied du cercueil, avait été disposées d'autres céramiques et une cruche Is. 120b (1729-10). Les restes d'un bol Is. 96a ont été mis en



Dourges, Pas-de-Calais, tombe 1729.



Dourges, Pas-de-Calais, matériel de la tombe 1729.