UNIVERSITÉ DE NANTES
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

_____

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

Archéo-atmosphères terrestres : la mémoire des verres archéologiques

Propriétés physico-chimiques, vésicules, gaz majeurs et gaz rares

_____

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences de la Terre

Spécialité : Géochimie

Présentée

et soutenue publiquement par

Aurore de Bigault de Granrut

Le 11 juillet 2012, devant le jury ci-dessous

Président du jury	Jacques GIRARDEAU, *professeur*, université de Nantes, Nantes
Rapporteurs	Valérie DAUX, *maître de conférences*, université UVSQ, Saint Quentin en Yvelines
	Philippe SARDA, *professeur*, université Paris XI, Orsay
Examinateurs	Isabelle BIRON, *Responsable des études sur le verre,* Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris
	Simonpietro DI PIERRO, *Chef de Groupe – Minéralogie Appliquée*, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers
	Yves GALLET, *directeur de Recherche CNRS*, Institut de Physique du Globe, Paris
	Erwan LE MENN, *ingénieur CNRS*, université de Nantes, Nantes

Directeur de thèse : Eric HUMLER, professeur, université de Nantes

Remerciements

Voici la fin d'une aventure tant humaine que scientifique, qui s'achève après quatre ans au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes. Ces quelques années resteront un souvenir inoubliable et un formidable tremplin pour l'avenir et ce, grâce à de nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer, rencontrer, avec qui j'ai pu échanger, travailler, voyager et que je souhaite maintenant remercier.

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse, Eric Humler, pour avoir eu l'audace de proposer un sujet tel que celui-ci et de m'avoir permis de travailler dessus, en choisissant mon profil atypique. Merci pour ton investissement dans mon travail, ton encadrement, tes encouragements, ton optimisme à toute épreuve, ta disponibilité, tes conseils, ton ouverture d'esprit et ton enthousiasme toujours tourné vers l'avenir. Tu as été pendant ces quatre ans mon « *sensei* », qui m'a enseigné l'art de la Recherche, sans pour autant m'en masquer, ni les difficultés, ni les embûches. Merci pour tout cela et pour tout le reste.

Un grand merci également à Erwan Le Menn, mon co-encadrant, pour tes conseils, ton encadrement lors de mes travaux expérimentaux, ton investissement, ta disponibilité et ta gentillesse.

Je souhaite également remercier Yann Morizet, qui à la fin de ma thèse, a pris le temps de m'encadrer, de m'instruire et de me conseiller pour l'étude des structures vitreuses, des températures remarquables des verres, ou encore de l'interprétation de la spectrométrie infrarouge. Merci pour le temps que tu as investi pour moi et mes échantillons exotiques.

Merci à Philippe Sarda, Valérie Daux, Isabelle Biron, Simonpietro Di Pierro, Yves Gallet et Jascques Girardeau d'avoir accepté d'être dans mon jury de soutenance et pour leurs commentaires avisés et constructifs.

Un grand merci aux scientifiques de l'Histoire et artisans, Danièle Foy, Lionel. Pirault, Bruce Velde, Sophie LaGabrielle, Florence Carré, Nathalie Huet, Martial Monteil, Eric de Bigault de Fouchères, Alain Guillot et David Weiss, qui avez cru en mon projet, de m'avoir confié vos précieux échantillons et de m'avoir permis de travailler dessus.

Merci Frédéric Couffignal et Michel Fialin de l'IPGP pour leur accueil chaleureux, leur aide et leur bonne humeur à la microsonde électronique Camparis, à Pascal Richet de l'IPGP pour ses nombreuses remarques avisées, ainsi qu'à Nicolas Stephan du service analyse de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, pour ses judicieux conseils au MEB et son accueil.

Un merci également à tous les membres du LPGN et en particulier à :
- Hervé Loyen, merci de ta gentillesse, de ta disponibilité et de l'aide que tu as su m'apporter quelle que soit ma demande. Sans toi, je ne pense pas que cette thèse se serait déroulée aussi bien.
- Benjamin Rondeau pour m'avoir initiée au FTRaman et m'avoir donné accès à ton labo photo.
- Merci également à Eric Boeuf, pour m'avoir toujours très gentiment dépannée dans toutes mes galères informatiques.
- Marie-Claire Bréhier pour la gestion de toutes mes demandes (parfois originales) d'ordre financier, missions ou manips
- Isabelle Berthaud, toujours prête à rendre service.
- Patrick Launeau, merci vivement pour l'aide apportée par tes logiciels Images2003 et SPO2003.
- Jean-Pierre Lorand pour tous tes conseils avisés et ta bonne humeur.
- Manuel Giraud pour la réalisation d'un programme générant des bulles

Un grand merci à Patrick Génot, d'avoir accepté d'être mon tuteur en temps que monitrice d'enseignement. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir apporté tant de conseils.
Merci également à Stéphane Pocha, Benjamin Rondeau, Caroline Dumoulin, Daniel Mège, Olivier Bourgeois, Véronique Ansan, Vona Médéler et Mary Elliot de m'avoir permis d'intervenir seule ou en binôme sur leurs enseignements. Merci également à Christophe Monnier, Antoine Bézos, Christelle Guivel, Eric Beucler et Antoine Moquet de m'avoir permis d'accompagner et d'encadrer des étudiants sur le terrain.

Merci à tous mes collègues thésards, ATER et post-docs pour votre soutien, votre accueil, votre gentillesse. Je remercie tout particulièrement Déborah Chavrit, ma guide dans mes premiers et derniers pas de thèse, ma collègue du duo des « *popping-girls* » et surtout une excellente amie. Merci pour tout ce que tu m'as apporté. Je remercie aussi Farzaneh Kazepimour, merci pour tout, pour ta précieuse amitié, ton grand cœur toujours prêt à rendre service. Merci à toi aussi, Mélanie Segard, d'être toi tout simplement. Je remercie aussi tous mes co-bureau, ou co-bureau d'à coté, pour tous les bons moments partagés ensemble, souvent autour d'un café : Erwin Dehouck, Gaëlle Plissart, Paul Pinzuti, François Roche, Jorje Buzzi, Thomas Sionneau. Je remercie aussi Karine Bégaudeau, ma collègue de polissage d'échantillons, Mélanie Drilleau, Olivier Bollengier, Boris Laurent, Jonathan Besserer, Thomas Cornet, Patrick Thollot, Laetitia Le Diet, Rachid Baissa, Alexandra Houssayes, Sophie Retailleau,

Phillipe Cance, Zeineb Kassouk, Charles Verpoorter, Pierre-André Arrial, Marion Massé, Guillaume Robuchon, Katya Carmyna, Lucille Le Corre, Alistair Bargery, Marie Behounkova, Morgan Dussauze, Olivia Golle, Sandrine Quéré, Mathieu Lefeuvre.

Merci à mes amis grenoblois, nantais et parisiens pour leur soutien et leur amitié simplement. Merci aussi à mes compagnons d'escrime artistique, en particulier à toi Dominique ma maître d'arme, de m'avoir permis de m'évader dans un autre temps pendant ces quelques années.

Et enfin merci à ma famille et belle-famille, mon mari Sylvestre (et son programme Masqueur), ma maman (et ses véloces corrections orthographiques), ma marraine et mes frères et sœurs.

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Histoire du verre et de la verrerie **7**

Introduction *7*

1.1 Verre : généralités *8*

1.1.1 Le verre : un matériau de synthèse 8

1.1.2 La verrerie : l'atelier de verrier, fours et outils 9

1.1.3 Les techniques de façonnage 13

1.1.3.1 Façonnage du verre brut 13

1.1.3.2 Façonnage du verre creux (coupes, mobiliers de vaisselle…) 15

1.1.3.3 Façonnage du verre plat (vitrages et vitraux) 18

1.2 Histoire du verre et des productions verrières *22*

1.2.1 Le verre creux 22

1.2.1.1 Aux périodes protohistoriques : Age du Bronze, Age du Fer 22

1.2.1.2 Antiquité : période hellénistique 27

1.2.1.3 Antiquité : période romaine 30

1.2.1.4 Haut Moyen Age : de la chute de Rome à Hugues Capet (V^{ème} au X^{ème} siècles) 36

1.2.1.5 Moyen Age Classique (X^{ème} au XIII^{ème} siècles) 40

1.2.1.6 Bas Moyen Age (XIII^{ème} au XV^{ème} siècles) 42

1.2.1.7 Renaissance : l'aube des temps modernes (XV^{ème} au XVII^{ème} siècles), Venise influence l'Europe et naissance de l'art verrier de Bohême 44

1.2.1.8 Périodes Baroque et des Lumières (XVII^{ème} au XVIII^{ème} siècles) : le déclin de Venise et l'ascension du cristal de Bohême et du verre anglais. 50

1.2.1.9 Révolutions humaines et industrielles (XVIII^{ème} au XIX^{ème} siècles) 57

1.2.2 Le verre plat 61

1.2.2.1 Antiquité : période romaine 61

1.2.2.2 Haut Moyen Age : de la chute de Rome à Hugues Capet (V^{ème} au X^{ème} siècles) 62

1.2.2.3 Moyen Age Classique et Bas Moyen Age (XI^{ème} au XV^{ème} siècles) : les temps des cathédrales. ... 62
1.2.2.4 Renaissance : l'aube des temps modernes (XV^{ème} au XVII^{ème} siècles) ... 65
1.2.2.5 Périodes Baroque et des Lumières (XVII^{ème} au XVIII^{ème} siècles) : le miroir de verre et orangeries ... 68

Conclusion ... *71*

Chapitre 2 : Descriptif des échantillons et contextes archéologiques ... 73

Introduction ... *73*

2.1 Verres antiques ... *75*
2.1.1 Le site archéologique antique de Saint-Lupien - Rezé France ... 75
2.1.1.1 Verres creux, soufflés et moulés ... 76
2.1.1.2 Verres plats ... 77
2.1.2 Le site archéologique de Fos-sur-Mer - France ... 78
2.1.3 L'épave des Embiez - France ... 80
2.1.3.1 Verres bruts ... 82
2.1.3.2 Verres de vitrages et vitraux, dits plats ... 83
2.1.3.3 Verres creux, soufflés et moulés ... 85
2.1.4 Les sites archéologiques de Marseille La Bourse – France ... 86
2.1.5 La *villa* des Prés-Bas de Loupian - France ... 88
2.1.6 Le site archéologique du Bourbou - France ... 88

2.2 Verres médiévaux et Renaissance ... *89*
2.2.1 La basilique des Champs Saint Martin - Rezé France ... 89
2.2.2 L'église abbatiale Notre-Dame-de-Bondeville - Rouen (Seine-Maritime) France ... 91
2.2.3 Guichainville – Petite Dîme (France) ... 95
2.2.4 Vitraux de la ville de Lorsch - Allemagne ... 96
2.2.5 L'abbaye Saint-Pierre de Maillezais - France ... 97
2.2.6 Vitraux de la cathédrale d'York - Royaume-Uni ... 99
2.2.7 Vitraux de la cathédrale Notre-Dame d'Amiens – France ... 100
2.2.9 Vitraux de la ville de Vienne - Autriche ... 102
2.2.10 Vitraux de l'église de Saint-Jacob de la ville de Rothenburg - Allemagne ... 103
2.2.11 Vitraux de la cathédrale St-Peter de Regensburg - Allemagne ... 104
2.2.12 Vitraux de la ville de Nuremberg, église Saint-Sebald - Allemagne ... 105
2.2.13 Vitraux de l'église d'Aumale (Seine-Maritime)- France ... 106
2.2.14 Vitraux de la cathédrale Saint-Jean ou Primatiale Saint-Jean-Baptiste de Lyon - France 108
2.2.16 Vitraux de la ville de Münnerstadt - Allemagne ... 109

2.2.17 Vitraux de la région de Franken - Allemagne 110
2.2.18 L'épave de Brunei 111
2.2.19 Vitraux de la cathédrale Saint-Julien du Mans - France 112

2.3 Verres de la Renaissance et Epoque Moderne 113
2.3.1 Laitiers de fonderie du château de Versailles - France 113
2.3.2 Vitraux de la cathédrale Saint-Pierre de Beauvais - France 114
2.3.3 Les épaves françaises de la Natière - France 115
2.3.4 Déchets de verreries de la vallée de l'Argonne - France 116

2.4 Expérimentations archéologiques 117
2.4.1 Verres bruts 117
2.4.2 Verres soufflés 118
2.4.3 Autres 119

2.5. Echantillons dont l'origine mal(in)connue 119
2.5.1 Verres creux, soufflés et moulés 119
2.5.2 Verres de vitrages et vitraux, dits plats 121

Conclusion 122

Chapitre 3 : Evolutions des propriétés physico-chimiques des verres au cours des deux derniers millénaires 127

3.1 Eléments majeurs : analyses in situ par microsonde électronique 130
3.1.1 Protocole expérimental 130
3.1.1.1 Microsonde électronique 130
3.1.1.2 Préparation des échantillons 131
3.1.1.3 Protocole 131
3.1.1.4 Correction des données 132
3.1.2 Résultats 135
3.1.2.1 Evolution de la chimie des verres au cours du temps 141

3.2 Analyses des volatils (CO_2 et H_2O) dissous 145
3.2.1 Principe de la spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform InfraRed*) 146
3.2.1.1 Principe général 146
H_2O et CO_2 dissous dans les verres : spéciation des espèces chimiques 148
3.2.1.2 Le spectromètre FTIR 148
3.2.1.3 Choix et préparation des échantillons 150
3.2.2 Données expérimentales 152

Conclusion 157

3.3. Viscosités η des verres archéologiques 158

3.4 Températures remarquables des verres : températures de transition vitreuse, de travail (de fusion) et de « half-ball » : définitions et modèle. 161

3.4.1 Température de transition vitreuse : modèle 161

3.4.1.1 Définition et détermination de la température de transition vitreuse, Tg 161

3.4.2 Définition des autres températures caractéristiques de nos verres : températures de travail, de « *half-ball* » et de fusion 163

3.4.2.1 Températures de « *half-ball* » 163

3.4.2.2 Températures de travail, de fusion 163

3.4.3 Températures de « *half ball* » et de travail : une étude expérimentale 163

3.4.3.1 Technique et protocole 164

3.4.3.2 Résultats et limites 166

3.4.4 Evolutions des températures caractéristiques des verres au cours du temps 171

3.4.5 Comparaison des données analytiques et théoriques 175

3.4.6 Estimation des caractéristiques des verres archéologiques étudiés dans la bibliographie : application du modèle de Giordano *et al.* 176

3.5 Paramètres physiques des verres : densité et fragilité 177

3.5.1 Densités des verres archéologiques 177

3.5.1.1 Définition 177

3.5.1.2 Valeurs de densité de nos échantillons : 178

3.5.1.3 Evolution de la densité des verres au cours du temps: 178

3.5.1.4 Comparaison avec les valeurs de densité connues des verres : 179

3.5.1.5 Dépendance de la densité vis à vis des autres paramètres des verres: 180

3.5.2 Fragilité, *m* 180

3.5.2.1 Définition et détermination de la fragilité *m* 180

3.5.2.2 Valeurs de fragilité de nos verres archéologiques 181

3.5.2.3 Evolution de m au cours du temps 182

3.5.2.4 Relation entre, m et les autres paramètres des verres 183

3.6 Paramètres physiques des verres : structures des verres 184

3.6.1 Structure des verres silicatés : NBO/T et évolution temporelle 184

3.6.2 Tétraèdres de silice et états de polymérisation 188

3.6.2.1 Principes des spectrométries Raman et FTraman 189

3.6.2.2 Spectres et interprétations : pourquoi faire de la spectrométrie Raman ou FTraman ici ? 191

3.7 Qualité optique des verres *197*
3.7.1 Techniques et protocole 198
3.7.2 Résultats d'absorbance 199
3.7.2.1 Qualité optique et couleurs des verres 200
3.7.2.2 Evolution de la qualité optique des verres au cours du temps 203
3.7.2.3 Qualité optique et chimie des verres 203
3.7.2.4 Qualité optique et températures de travail 205
Conclusions et résumé du chapitre *206*

Chapitre 4 : Identification et caractérisation des bulles des verres archéologiques 209

4.1. Vésicularité et Vesicle Size Distribution (VSD) *209*
4.1.1 Méthodologie 209
4.1.1.1 Photographies et mosaïque d'images : 210
4.1.1.2 Traitement d'image : 210
4.1.1.3 Source alternative d'image : photo macroscopique : 211
4.1.1.4 Calcul des paramètres des verres et des bulles : 213
4.1.1.5 Comparaison des mesures de vésicularité par comptage de points et par traitement d'image 213
4.1.1.6 Résultats 215
4.1.1.7 Relations entre les différents paramètres de la vésicularité. 222
4.1.2 Distribution de taille des bulles : VSD 224
4.1.2.1 Distribution de tailles de bulles (VSD), définition 224
4.1.2.2 Définition des classes de diamètres 225
4.1.2.3 Calcul de la VSD de nos données 226
4.1.2.4 VSD, taille et origine des bulles 226
4.1.2.5 Représentativité des échantillons 236
4.1.3 Caractéristiques des bulles de nos échantillons 239
4.1.4 Relations des paramètres de la VSD et de la vésicularité 243
4.1.4.1 Relations entre les paramètres de la VSD entre eux 243
4.1.4.2 Relations entre les paramètres de la VSD et ceux de la vésicularité 244
4.1.5 Relations entre les données de VSD et de vésicularités, avec les autres paramètres physico-chimiques des verres (chimie, température de travail, qualité optique, etc..) 245
4.1.5.1 Bulles et chimie des verres 246
4.1.5.2 Bulles et températures remarquables des verres 252
4.1.5.3 Bulles et structures du verre (NBO/T et fragilité, *m*) 256
4.1.5.4 Bulles et densité du verre ($g.cm^{-3}$) 259

4.1.5.5 Bulles et viscosité du verre 260
4.1.5.6 Bulles et qualité optique 260
4.1.5.7 Synthèse : bulles, températures, structures, vicosité, densité, qualité optique 261

4.2 Temps de résidence des verres dans les fours 262
4.2.1 Calcul du temps de résidence 262
4.2.2 Evolution du temps de résidence au cours du temps 266
4.2.3 Temps de résidence et paramètres des bulles 267
4.2.4 Temps de résidence et chimie du verre 268
4.2.5 Temps de résidence et propriétés physiques des verres 269
4.2.6 Temps de résidence et températures remarquables des verres 270
4.2.7 Temps de résidence et qualité optique des verres 270
Conclusion 271

Conclusions et résumé du chapitre 271

Chapitre 5 : Archéo-atmosphères : des témoins dans les bulles ? 275

5.1 Analyses de la chimie des gaz majeurs des bulles 275
5.1.1 Par spectrométrie Raman 275
5.1.1.1 Technique et protocole 275
5.1.1.2 Spectrométrie raman des verres archéologiques : résultats et limites 278
5.1.2 Analyses par spectrométrie de masse Glass Service 279
5.1.2.1 Objectifs 279
5.1.2.2 Technique et protocole 280
5.1.3 Compositions chimiques des bulles 280
5.1.3.1 Données 280
5.1.3.2 Compositions chimiques et caractéristiques des bulles 285
5.1.3.3 Compositions chimiques des bulles et paramètres des verres 285
5.1.3.4 Bulles « hors tendance » : témoins de l'atmosphère ou non ? 286

5.2 Hypothèses d'origines des gaz des bulles « hors tendance » 286
5.2.1 A l'origine de nos polluants, la combustion : principe et émission 286
5.2.1.1 La combustion : principe 286
5.2.1.2 Gaz polluants issus de combustions : 288
5.2.1.3 Particules émises lors de la combustion 290
5.2.2 Hypothèse n°1 : une atmosphère contaminée par des gaz de combustion 291
5.2.3 Hypothèse n°2 : des réactions chimiques intra-bulles 293
5.2.3.1 Réactions chimiques possibles 294
5.2.3.2 Chimie dans nos bulles 296

5.2.3.3. A-t-on des particules de suie présentes dans nos bulles qui permettraient les réactions chimiques envisagées ? 302

5.3 Pression des gaz dans les bulles : il y a-t-il une diffusion des gaz à travers le verre ? 313

5.3.1 Pressions 313

5.3.2 Solubilité et diffusivité des gaz dans nos verres 319

5.3.3 Conclusions 323

5.4 A la recherche des atmosphères anciennes : l'approche isotopique 324

5.4.1 Quels gaz étudier et pourquoi ? 324

5.4.1.1 Choix des gaz 324

5.4.1.2 Evolutions temporelles des teneurs en gaz rares 324

5.4.1.3 Teneurs actuelles en gaz rares de l'atmosphère 327

5.4.2 Méthodes analytiques et protocoles 328

5.4.2.1 Protocole expérimental (Chavrit, *pers.com* .) 328

5.4.2.2 Mesures des concentrations isotopiques des échantillons. 330

5.4.3 Résultats et limites 333

5.4.3.1 Concentrations en gaz rares 333

5.4.3.2 Proportions des gaz rares 335

5.4.3.3 Rapports isotopiques 337

5.4.3.4 Rapports isotopiques, intensité de broyage et populations de bulles 340

5.4.3.5 Evolution des rapports isotopiques au cours du temps et confrontation avec les études antérieures 344

5.4.4 Conclusions et perspectives 355

Conclusion et résumé du chapitre 355

Conclusion générale 359

Bibilographie 373

Introduction générale

L'un des buts des géosciences est d'utiliser les informations enregistrées dans les roches pour déterminer des paléo-informations sur l'environnement terrestre. En effet, l'évolution des compositions et températures des enveloppes liquides et gazeuses de notre Terre au cours du temps, est un sujet suscitant une attention croissante. Les projections sur le devenir de notre environnement reposent sur des tendances déduites de données actuelles et anciennes. Ceci repose sur la fiabilité croissante des méthodes d'études de notre environnement appliquées à des formations géologiques de plus en plus anciennes.

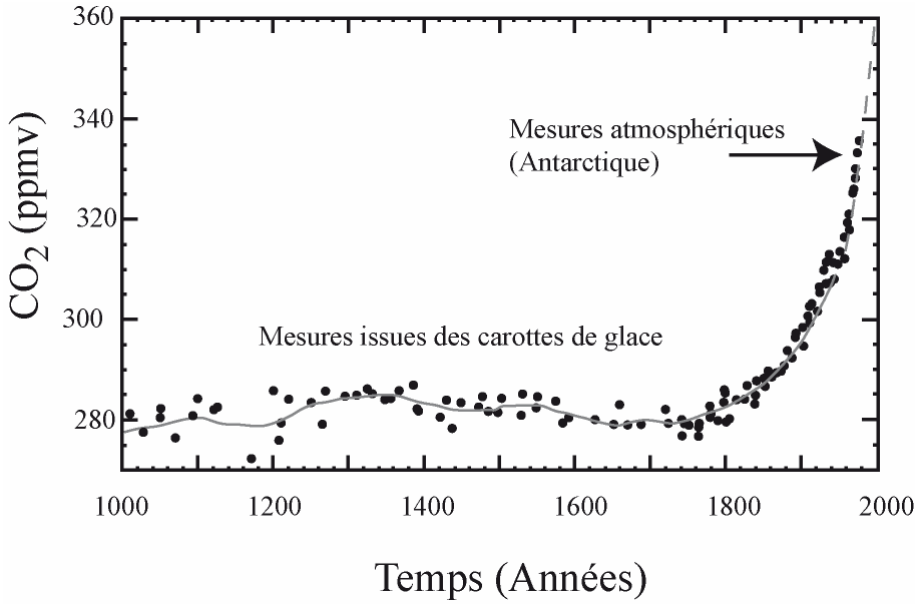
Pour les océans, citons comme exemple leur composition chimique déduites d'inclusions fluides piégées dans les cristaux de halite (sel gemme) des évaporites (Brennan and Lowenstein 2002; Das et al. 1900; Hardie 1996; Kovalevich and Petrichenko 1998; Lazar and Holland 1998; Lowenstein et al. 2005; Petrychenko et al. 2005; Timofeeff et al. 2001). Les paléo-pH de ces eaux anciennes peuvent être déterminés par les isotopes du bore dans les coraux (Gaillardet and Allègre 1995; Pagani et al. 2005; Xiao et al. 2007). Les isotopes de l'oxygène dans les foraminifères fournissent quant à eux, des informations sur les paléo-températures des eaux océaniques anciennes (Epstein et al. 1953; Kim and O'Neil 1997; O'Neil et al. 1969; Shakleton 1974)

Il est donc possible de retrouver des enregistrements des fluides, comme l'eau de mer, mais il est nettement plus difficile de retrouver des témoins (gazeux) non modifiés, comme dans le cas des atmosphères anciennes.

Dans le cas de l'atmosphère, les matériaux « enregistreurs » doivent pouvoir, par leur structure, capter et conserver les témoins gazeux piégés. Quelques études concernent des vésicules gazeuses piégées dans de l'ambre Crétacé (Berner and Landis 1987; Berner and Landis 1988; Hopfenberg and Witchey 1988; Horibe and Craig 1988; Landis and Berner 1988) ou dans des tectites (Müller and Gentner

1968). Cependant la porosité de ces deux matériaux et les processus de diffusion n'offrent que peu de garantie sur la qualité de ces témoins.

Pour les atmosphères récentes (de l'actuel jusqu'à 800 000 ans) le piège le plus connu, le plus utilisé et le plus fiable reste la glace. A travers les études de carottes de glaces issues de glaciers montagneux et des calottes polaires, diverses tendances évolutives de la composition de l'atmosphère, ont été reconnues. La présence, en particulier des gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, notamment), mais aussi des gaz moins abondants, comme les gaz rares (Bender et al. 2008), a été établie et sert de base à de nombreux débats, quant aux changements et perturbations, naturels ou anthropiques de la composition atmosphérique.



Evolution des concentrations en CO_2 et CH_4 de l'atmosphère, obtenues à partir de l'analyse des bulles contenues dans les glaces des carottes antartiques d'après (Raynaud and Barnola 1985), source LGGE.

Ces enregistrements ne posent pas de problèmes dans les zones polaires, en revanche, les carottes de glace des zones tempérées (des glaciers alpins et andins), sont soumises à divers phénomènes de réchauffement, qui peuvent engendrer des fontes de glace et donc des pertes d'enregistrements. Les informations enregistrées sont donc moins complètes, que celles fournies par les carottes polaires. Or ce sont dans ces zones tempérées, précisément, que l'industrialisation s'est développée, que les pollutions aériennes anthropiques ont été les plus précoces. L'utilisation de l'outil glaciaire fournit des informations indispensables mais pose aussi un certain nombre de problèmes, en particulier sous des latitudes tempérées.

Pour obtenir des enregistrements directs des atmosphères anciennes dans les zones tempérées, il est alors intéressant de rechercher d'autres types de matériaux, autres que naturels, capables de préserver les témoins des atmosphères anciennes. Pour trouver ce type de matériaux, il faut se tourner vers

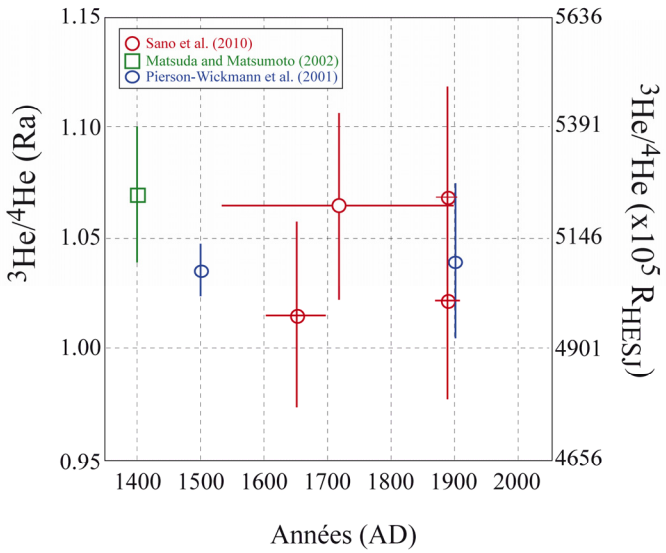
l'archéologie. En effet, depuis les Ages des Métaux, l'Homme façonne des objets en transformant des matières premières, à haute température. Il change ainsi la structure du matériau et peut donc en faire, un support d'enregistrement de l'air ambiant, au moment où l'objet a été créé.
Nous pouvons ainsi proposer des matériaux comme la céramique, la porcelaine, les déchets de forge ou de fonderie, les verres et les glaçures, qui résultent tous de transformations à haute température. Les céramiques, glaçurées ou non, sont de loin les matériaux transformés les plus anciens (premières céramiques datant du Néolithique) et les plus abondants en archéologie. Cependant, à l'image de l'ambre, c'est un matériau poreux qui ne permet probablement pas de conserver rigoureusement des vestiges d'air(s) ancien(s).
En revanche, certains matériaux issus des arts du feu, tels que les laitiers de fonderie, les porcelaines et les scories de forges, ont été employés pour retracer ces compositions anciennes de l'atmosphère dans les zones tempérées (Matsuda et al. 2010; Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010). Il est important de noter que, les études menées sur du matériel archéologique à des fins paléo-(archéo-) environnementales ne sont pas rares, cependant elles s'attardent davantage à la détermination de l'environnement (végétation, habitats ruraux, faune, etc.) du site archéologique concerné, qu'à des problématiques plus globales, comme l'étude de la chimie des atmosphères anciennes. Parmi ces études archéo-environnementales, les études archéo-atmosphériques demeurent anecdotiques et sont limitées à l'emploi de matériel archéologique bien particulier, essentiellement concentré sur les vestiges de type métalliques, tels que des laitiers de fonderie ou les porcelaines (Matsuda et al. 2010; Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010). Les périodes de temps concernées ici, relèvent alors, de quelques milliers d'années et sont beaucoup moins étendues, que celles définies par les carottes de glace, par exemple.

Les laitiers de fonderie, comme ceux employés dans les quelques études traitant des atmosphères anciennes, demeurent cependant assez rares sur les sites archéologiques. L'autre matériel archéologique susceptible de piéger des témoins d'atmosphère est constitué par le verre. Les investigations dans ce sens effectuées sur ce matériel anthropique, restent jusqu'à présent quasi inexistantes. Or le matériel vitreux est très abondant au cours de certaines périodes historiques, notamment en Europe et dans le bassin méditerranéen, pendant l'Antiquité, le Moyen Age et l'Epoque Moderne. Nous avons donc voulu dans ce travail répondre à la question suivante :
Les bulles incluses dans les verres archéologiques peuvent-elles nous renseigner sur la composition chimique de l'atmosphère (gaz majeurs et gaz rares) au moment de la fabrication de ces objets ?

L'étude des isotopes de l'hélium de l'atmosphère moderne montre une variabilité importante de ces rapports, en fonction de la latitude du lieu où les mesures ont été réalisées. L'explication donnée par

Sano et al., (2010) repose sur le fait que les activité industrielles aujourd'hui sont beaucoup plus intenses en Europe, Amérique du Nord, qu'au Gröenland ou en Antarctique.

D'après Sano et al., 2010



Récapitulatif des valeurs du rapport isotopique de l'He, étudiées dans du matériel archéologique (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010)

Afin de nous affranchir de la variation spatiale de la composition de l'atmosphère, nous ne nous sommes intéréssés qu'à des échantillons de verres archéologiques provenant d'une zone géographique restreinte, à savoir une partie de l'Europe de l'Ouest, entre 53°57'lat.N et 43°46'lat.N (France, Allemagne, Angleterre, Autriche).

La première partie de ce travail (chapitre 1 et 2), expose une brève histoire du verre et de la verrerie, afin de pouvoir replacer les échantillons que nous avons réunis dans notre *corpus*, dans des contextes historiques et technologiques. Nous y présenterons tous les échantillons que nous avons collectés et détaillerons les contextes archéologiques des sites d'où ils proviennent.

Dans la seconde partie de cette étude (chapitre 3), nous caractérisons les propriétés physico-chimiques de la matière vitreuse en elle-même. Ceci permet d'appréhender par la suite, comment les bulles des verres sont générées, puis évoluent au sein de la matière vitreuse les incluant. Nous reportons la composition chimique des verres archéologiques (éléments majeurs, CO_2 et H_2O), puis, nous nous intéressons aux caractéristiques physiques des verres, à savoir l'étude de leurs densités, viscosités, structures, températures remarquables et qualité optique. En particulier, nous définissons grâce à l'expérimentation, la gamme de températures de travail des verres archéologiques, (températures,

auxquelles les pâtes de verre étaient soumises à la sortie du four). Nous nous attachons tout au long de ce chapitre à déterminer comment chacun des paramètres, énoncés ci-dessus, évolue au cours du temps.

Le quatrième chapitre, concerne l'étude statistique des bulles incluses dans les verres. En partant des caractéristiques physico-chimiques des verres, nous verrons comment ces derniers peuvent influencer la formation et le développement des bulles. La quantification des paramètres tels que la vésicularité des verres, la densité, la taille et le type de bulles, par exemple, est réalisée en se basant sur des travaux développés pour les verres naturels (Chavrit 2010; Sarda and Graham 1990) Une seconde approche à savoir l'étude de la VSD (*Vesicle Size Distribution*), provenant elle aussi, d'études sur des verres naturels (Chavrit 2010; Sarda and Graham 1990) est mise en place et permet d'aborder les notions de nucléation des bulles, ou encore le temps de résidence de ces bulles dans la pâte de verre, à haute température. De plus, ce procédé, nous permet également de mettre en lumière les possibles origines des différents types de vésicules que renferment les verres et dont certaines pourraient se révéler être des enregistrements des atmosphères anciennes.

Dans la dernière partie de notre étude (chapitre 5), nous nous intéresons à la chimie des gaz constitutifs des bulles et nous tentons d'en déterminer l'origine. Nous caractérisons ainsi les concentrations en gaz majeurs (N_2, CO_2, O_2, Ar, SO_2, etc.). Nous affinons ensuite, notre recherche grâce aux gaz rares qui se présentent comme des traceurs de l'atmosphère et présentons les mesures isotopiques des gaz rares, obtenues sur quelques verres et comparons ces données à celles de l'atmosphère actuelle.

Finalement, nous concluons notre travail en récapitulant l'ensemble des résultats obtenus par les méthodes et techniques analytiques utilisées et nous répondons à la question principale de la thèse, à savoir : les bulles dans les verres archéologiques sont-elles porteuses d'informations sur les archéo-atmosphères ?

Chapitre 1 : Histoire du verre et de la verrerie

INTRODUCTION

La légende des origines

Pline dans son ouvrage Histoire naturelle XXXVI-190-191, datant du I^er^ siècle après J.C. rapporte la légende de l'origine du verre. Il situe cette scène sur les rivages de la Phénicie, en un lieu proche de la Judée, à l'embouchure de la rivière Bélus, tout proche de la colonie de Plotémaïs (Acre en Israël) : « *l'étendue du rivage ne dépasse pas cinq cents pas et ce n'est que cela qui, durant des siècles, fournit le corps nécessaire à la formation du verre. Selon la tradition, un navire portant des marchands de nitre vint y aborder et, comme les marchands, dispersés sur le rivage, préparaient leur repas et ne trouvaient pas de pierres pour rehausser leurs marmites, ils les remplacèrent par des mottes de nitre tirées de leur cargaison. Quand celles-ci se furent embrasées, mêlées avec le sable du rivage, des ruisseaux translucides, d'un liquide inconnu, se mirent à couler et telle fût l'origine du verre* ».

Il ne s'agit cependant que d'une légende. Le verre n'est certainement pas né miraculeusement en un seul jour, au hasard d'un seul évènement. De plus, un feu ouvert comme celui décrit par Pline n'engendre ni la durée, ni les températures suffisantes, nécessaires à la formation du verre. Mais il est plus vraisemblable que le verre, comme la plupart des découvertes, soit le résultat d'une somme d'observations, d'essais, d'erreurs, transmis jalousement de bouche à oreille. On pense notamment que les égyptiens remarquèrent la formation d'une sorte de couche d'émail sur les parois de leurs fours de potier. Cette couche s'épaississait avec le temps et des gouttes brillantes et dures s'en détachaient. Ce premier verre résultait de la combinaison des cendres volatils de bois, utilisé comme combustible par d'autres artisanats (le fondant), des briques d'argile (sable, chaux, etc.) et enfin du feu.

Cependant le récit de Pline est intéressant, car il situe la région géographique de la découverte du verre, ainsi que les deux ingrédients nécessaires, en précisant que le sable alimente la fabrication du verre brut dans les fours des verriers de l'Occident romain et ce, depuis des siècles.

1.1 VERRE : GENERALITES

1.1.1 Le verre : un matériau de synthèse

Le verre est un des premiers matériaux de synthèse fabriqué par l'Homme. La recette que donne Pline, se réduit au natron (ou nitre) mélangé avec du sable soumis à la chaleur.

Cependant l'élaboration du verre nécessite de trois à cinq composants :

- un agent formateur ou vitrifiant
- deux agents modificateurs : les fondants et les stabilisants
- parfois un affinant
- et le cas échéant un ou plusieurs colorants ou opacifiants.

L'agent vitrifiant est celui qui est responsable de la structure générale du verre, celui qui permet à l'état vitreux de se développer. Dans les verres antiques et médiévaux, il s'agit essentiellement de silice (SiO_2), venant du sable, agent formateur par excellence.

Le fondant est, comme son nom l'indique, un composant servant à abaisser le point de fusion du verre et la température à laquelle la matière vitreuse devient suffisamment fluide pour être travaillée, ainsi que la durée pendant laquelle le mélange reste malléable. Il n'y a pas de véritable température de fusion du verre. La viscosité diminuant avec l'augmentation de température, on parle davantage de fusion pâteuse. Ce sont essentiellement des oxydes de sodium (Na_2O) et de potassium (K_2O) qui constituent les principaux fondants utilisés pendant les périodes historiques.

Les affinants sont employés afin d'accélérer l'élimination des bulles gazeuses générées par les réactions chimiques lors de la fusion. Grâce à ces substances qui se décomposent à haute température, il y a dégagement d'un grand volume de gaz. Les grosses bulles entraînant les petites, la pâte de verre est brassée et homogénéisée. Les produits utilisés sont les nitrates de potasse KNO_3 (nitre, salpêtre), de soude ($NaNO_3$) ou de soufre (SNO_3) ainsi que l'arsenic, (As_2O_3) (source Patrice Millerat - FATRA).

Les colorants teintent le verre, dans le cas de vitraux par exemple. Le sable contient naturellement une impureté, l'oxyde de fer, qui colore le verre en vert, en jaune, ou en bleu (suivant les proportions relatives d'oxyde ferreux et ferrique). Cette couleur verdâtre ou bleuâtre se retrouve fréquemment dans les verres antiques. Pour éliminer cette coloration naturelle, il faut adjoindre un décolorant qui sera en l'occurrence de l'oxyde de manganèse (MnO). L'oxyde de cuivre (Cu_2O) et le cobalt (CoO) couvrent la gamme des bleus, respectivement le bleu azur pour le cuivre et le bleu indigo pour le cobalt. Le jaune canari s'obtient avec du sulfure de cadmium (CdS) ou de l'oxyde d'argent (Ag_2O). Le sélénium (Se) ou le protoxyde de cuivre (Cu_2O) donne la couleur rouge (source Patrice Millerat - FATRA). Le violet est obtenu par l'oxyde de manganèse (MnO). Le pourpre ou rouge rubis est obtenu par des

formes ioniques d'or. Ce « rouge à l'or », d'une grande pureté fut très recherché et très convoité durant la Renaissance. Le vert provient des oxydes de cuivre (Cu_2O), de fer ($FeO - Fe_2O_3$) ou de bichromate de potasse ($K_2Cr_2O_7$), le noir des oxydes de cuivre, de fer ou de manganèse.

Les opacifiants permettent l'obtention de verres translucides, sans être transparents (verre opale, opaline). On ajoute pour cela des substances telles que produits fluorés ou phosphatés (le spath-fluor, la cryolithe) (source Patrice Millerat - FATRA).

Il est important de noter cependant qu'il est très difficile, voir impossible, de distinguer (sauf dans des cas spéciaux) des ajouts d'éléments voulus, d'autres ne l'étant point, que cela soit le cas d'opacifiants, de colorants, d'affinants ou de certains types de fondants.
Dans l'Antiquité et jusqu'à très récemment, la fabrication du verre était le résultat d'une somme d'empirismes, de hasards, d'ingéniosité, de créativité et de savoir-faire transmis par tradition orale. Il est donc difficile d'appréhender la genèse et l'histoire de ce matériau. Les documents écrits sont très rares et les fouilles archéologiques, si elles ont permis l'élaboration d'une typologie des productions verrières, fournissent assez peu d'informations sur l'évolution des techniques de fabrication.

1.1.2 La verrerie : l'atelier de verrier, fours et outils

Les verriers se sont de tout temps, établis là où se trouvaient les matières premières et le combustible. Lorsque l'un ou l'autre était épuisé, ils n'avaient d'autre alternative que de déplacer leur atelier vers un autre endroit plus propice. Les vestiges d'aussi éphémères constructions, n'ont que très rarement échappés à l'érosion. Les archéologues en sont réduits à l'étude de très rares infrastructures de fours et de quelques fragments de creusets. Au Moyen Age, à la Renaissance, puis à l'époque Moderne, certaines illustrations et iconographies nous permettent d'imaginer ce qu'ont pu être les ateliers de verriers (Fig.1. 1).

- *Les combustibles*

Les ateliers de verriers sont de grands consommateurs de bois et sont le plus souvent fixés dans des zones rurales ou forestières (Bechmann 2000). Les verreries « forestières » apparaissent ainsi dès l'époque gallo-romaine. Parmi les nombreux métiers rassemblés autour d'une verrerie, on trouve des maçons, des potiers, des marchands, des forgerons et surtout des bûcherons qui ont une grande importance, car ils fournissent le bois nécessaire à la chauffe. Les verriers quant à eux n'ont le droit de couper que le mort bois, c'est-à-dire les bois blancs : saule, bouleau, tremble, charme, etc. Le bois peut également, être spécialement préparé pour les verreries. Lorsqu'il n'y a plus de bois sur un domaine, les verriers partent travailler ailleurs et abandonnent la verrerie pendant quelques années.

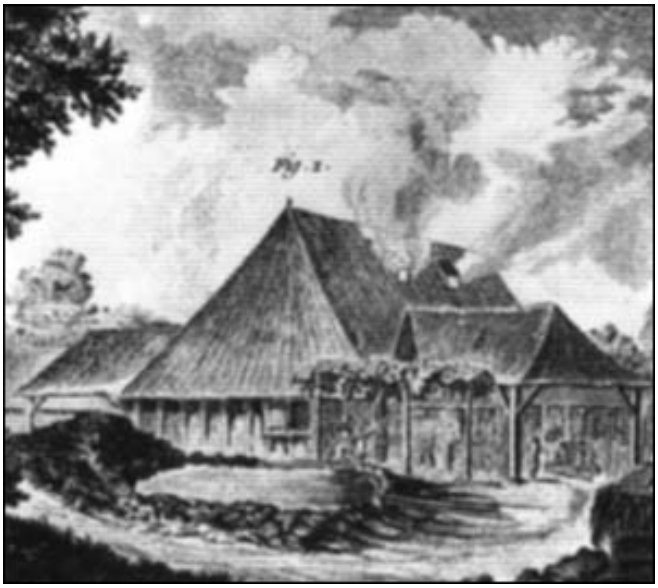


Fig.1. 1 : Verrerie au bois – La vie des gentilshommes verriers, BT n°717, ICEM Cannes, janvier 1971, page 6.

Les verreries se déplacent ainsi sur le territoire en fonction de leurs besoins en combustible, avant de se sédentariser au XVIII^{ème} siècle. La concurrence pour la consommation de bois avec les autres industries amène la disparition de certaines usines. C'est au XVI^{ème} siècle, que la conscience d'un risque de déforestation, incite les institutions à limiter le nombre de fours (charbonnières, verreries etc.) dans les forêts. Au XIX^{ème} siècle, le bois est de plus en plus remplacé par la houille dans la chauffe des fours, ce qui améliore leur fonctionnement. Dans le même temps, l'industrie verrière change profondément. Les premières machines automatisent la production, tandis que le soufflage à la bouche est remplacé par un jet d'air comprimé dans des moules métalliques.

- *Les matières premières*

Les verreries sont également de grandes utilisatrices d'argile réfractaire et de silice. La construction, l'entretien et la réfection des fournaises, ainsi que la fabrication des creusets (servant à manipuler la pâte de verre (Fig.1. 2)), nécessitent l'emploi d'une terre capable de résister à de hautes températures. L'accès à des gisements d'argile à kaolinite ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$) et de silice est un facteur décisif d'implantation des ateliers.

Fig.1. 2 : Creuset de verrier modelé. Fin du XIIIème siècle après J.C. - Planier, Signes, Vars.

Alors que l'atelier forestier n'est qu'une unité de fabrication, l'officine urbaine est à la fois un centre de production et de commercialisation (Foy et al. 1989). Ces dernières devaient importer leur matière première, notamment le sable siliceux, indispensable. Elles devaient alors payer les frais et les droits d'entrée du « *sablon per far veyre* » en ville, comme par exemple en Avignon au XVI^{ème} siècle après J.C., pour une somme de quinze sous par quintal. Le sable de haute qualité pouvait alors venir de très loin, comme par exemple, en 1340, Marco Maseran, verrier de Murano, qui importait du sable de Sicile.

- *Les ateliers*

Il existe deux types d'ateliers de verrerie, les ateliers primaires et les ateliers secondaires. Les ateliers primaires fabriquent la matière première, en faisant fondre les différents composants, sables et fondants et formant ainsi des blocs de verre brut. Les ateliers secondaires s'approvisionnent en verre brut, le refondent et travaillent la pâte de verre pour former des objets.

- *Les fours*

Les fours antiques :

Les vestiges les plus anciens d'un four de verrier, datés vers 1375-1358 avant J.C., sont apparus en Egypte à Tel-el-Amarna (Charleston 1978). Ils fournissent certaines informations sur la forme des fours mais ne permettent pas de reconstruire ces structures. Les fours romains sont également mal connus des archéologues. Parmi les mieux conservés, trouvés à Eigelstein près de Cologne, il ne reste que des fondations incomplètes de deux structures, l'une circulaire, l'autre carrée, datées du I^{er} siècle après J.C.(Foy 2001). En Gaule, où plusieurs verreries romaines ont été repérées, les fours sont presque toujours absents. Seuls les déchets de verres et les fragments d'argile vitrifiés, de four ou de creuset témoignent d'un artisanat, comme par exemple à Bavai, où seul un fragment de sole vitrifiée signale la fournaise datée du I^{er} siècle avant J.C. Ceci est également valable pour la partie italienne de l'Empire Romain. En effet, l'absence de fours est aussi notable en Italie, où pourtant l'installation

d'officines verrières dans la vallée du Pô et à Aquilée ne fait aucun doute (Foy 2001). Finalement, le seul four romain descriptible est celui représenté sur une lampe à huile du I^{er} siècle après J.C. (Abramic 1959), où l'on voit deux verriers travailler autour d'un four possédant au rez-de-chaussée, un foyer auquel on accède par une large ouverture circulaire et au dessus duquel se trouve un étage destiné à la fusion du verre. Le refroidissement des objets devait se faire dans une structure indépendante (Foy 2001) (Fig.1. 3).

Fig.1. 3 : Représentation d'un four romain, sur une lampe à huile en terre cuite, I^{er} siècle.

Les fours médiévaux et renaissance :

Les fours utilisés par les verriers du Moyen Age et surtout de la Renaissance sont mieux connus. On distingue ainsi deux grands types de fours :

- les fours méridionaux : circulaires et étagés
- les fours septentrionaux : rectangulaires et divisés horizontalement

L'atelier de verrier se composait d'un ou plusieurs fours qui occupaient une grande partie de la pièce. La chaleur du foyer se propageait au travers de l'épaisseur d'argile et par le trou de chauffe qui perçait le centre de la sole. Une voûte, de forme hémisphérique, couvrait le tout. Le verrier pouvait atteindre la matière des creusets (Fig.1. 2) par des ouvertures, les ouvreaux, pour effectuer le cueillage du verre (Fig.1. 5). Après avoir fabriqué la matière vitreuse en une ou plusieurs opérations, l'artisan pouvait transformer de petites quantités de verre en divers objets. Une fois l'objet achevé, le travail n'était pas fini. Le verre étant un très mauvais conducteur de chaleur, il est très fragile et se casse au moindre choc, s'il n'est pas refroidi très lentement. Cette dernière opération, le recuit, devait s'effectuer dans un four indépendant ou dans une chambre de la fournaise principale, l'arche de recuisson (Foy et al. 1989).

Les textes mais surtout l'iconographie du XI^{ème} au XVI^{ème} siècles illustrent différents types de fours (Fig.1. 4). Certains ateliers, possédaient plusieurs fours, chacun destiné à une fonction précise, comme l'expliquent les textes du moine Théophile (*Schedula diversarum artium*) au XII^{ème} siècle après J.C., ou comme le montrent les gravures d'Agricola en 1556 AD, (*De Re Metallica*, livre XII) (Fig.1. 4).
Jusqu'au XIX^{ème} siècle après J.C, les combustibles et la structure des fours ne permettaient pas d'atteindre des températures supérieures à 1250°C. Mais en 1867 AD, la mise au point du four à cuisson continue, par Siemens, permet l'accroissement des rendements et de conséquentes économies de houille, combustible employé alors (source : idverre.net).

a)

b)

Fig.1. 4 : Représentations de fours de verriers médiévaux. a) Manuscrit Tractatus de herbis, milieu du XV^{ème} siècle. Bibliothèque Estense, Modène. b) Four de fusion circulaire attenant au four de recuit rectangulaire De Re Mettalica de G. Agricola, 1556 AD.

1.1.3 Les techniques de façonnage

Dans l'atelier, outre la présence des fours, il pouvait y avoir des secteurs dévolus à différentes tâches. Ainsi, il y a parfois présence d'une aire de concassage de la fritte[1] : sur une surface circulaire en calcaire, les verriers brisaient les blocs de fritte obtenus, par une première cuisson, pour les remettre à fondre dans les creusets. Ceci tend à appuyer l'idée que la fusion du verre se faisait en plusieurs étapes (Fig.1. 5). Trois procédés ont été employés pour façonner les objets de verre : le moulage, le soufflage et le coulage.

1.1.3.1 Façonnage du verre brut

La fabrication des verres bruts est simple. Elle ne requiert pas de façonnage particulier du matériau. Les éléments, agents vitrifiants, fondants, colorants sont placés dans un creuset et sont mis dans le four. La pâte de verre est ensuite sortie et refroidie en grosses dalles ou en lingots. Lorsque le

[1] Fritte : produit issu de la première étape de fonte des éléments constitutifs du verre. On forme un produit semi-fini, destiné à être refondu pour la fabrication d'objets

refroidissement s'effectuait en dalle, cette dernière était ensuite débitée à la masse, pour produire des blocs de verre transportables. Les éléments constituants du verre pouvaient également être disposés tels quels dans le four, puis fondus en une grande dalle. Après arrêt de la fournaise, le four était démonté et la dalle de verre, récupérée. Cette dernière était également débitée en blocs pour le transport. Certains de ces blocs pouvaient atteindre plusieurs kilos (par exemple dans le cas de la cargaison des Embiez, Fig.1. 6).

Fig.1. 5 : Fours de verriers médiévaux. Manuscrit de John Mandeville, début du XV^{ème} siècle. British Museum, Londres. Les différentes phases de travail du verre y sont représentées. Au premier plan, le four est bi-partite et protégé d'un auvent et avec dans sa partie centrale, deux ouvreaux (ouvertures rondes) devant lesquels le verrier cueille la paraison. On y voit également des ouvriers qui soufflent le verre sur une dalle, tisonnent, retirent de l'arche de recuisson les pièces achevées. En haut de l'image, sont évoqués l'extraction et le transport de la silice (duPasquier 2005).

Ce verre est une source de commerce important. Produit dans des ateliers primaires, il pouvait être revendu et transporté vers des ateliers secondaires, afin d'y être refondu et de produire un ou plusieurs objets. On peut ainsi retrouver des fragments de verre brut ayant la même composition chimique que des verres soufflés, l'un étant la matière première des autres. Les blocs de verre bruts ne subissent pas

de recuisson, avant leur refonte totale dans les ateliers secondaires. Il est également possible de retrouver ces morceaux de blocs, tels quels sur des sites archéologiques (Fig.1. 6).

Fig.1. 6 : Blocs de verres bruts de l'épave des Embiez, l'altération n'a pas attaqué le verre qui est parfaitement transparent. © Photo : D. Foy (Foy et al. 2003).

Dans ce cas, le verre est le produit d'un simple refroidissement d'un « magma » vitreux et est donc très proche dans sa structure (bulles, forme, etc.) d'un verre naturel, volcanique.

1.1.3.2 Façonnage du verre creux (coupes, mobiliers de vaisselle…)

- *Le moulage*

L'utilisation de la technique du moulage semble être plus ancienne que celle du soufflage. Les moules utilisés pour le moulage des pièces en verre pouvaient être en une, deux ou multiples parties. Ils furent tout d'abord en terre, puis en bois. Les moules bipartites ou multipartites, employés notamment du VIII^{ème} au IInd siècles avant J.C. permettaient de réaliser des formes plus ou moins complexes. Dans le cas des moules en plusieurs parties, une (ou des) « couture(s) » de raccordement reste(nt) visible(s) sur les objets. Les pièces luxueuses, soigneusement polies à froid, ne gardent, elles, aucune trace des moules utilisés (Foy et al. 2003).

De manière plus générale, de simples formes ouvertes ont pu être produites à l'aide d'un moule mâle sur lequel est déposée une galette de verre soumise à nouveau au feu. Cette technique simple connaît un essor au milieu du IInd siècle avant J.C. avec le développement d'une industrie syro-palestinienne. Le même procédé est utilisé en Europe entre le milieu du I^{er} siècle avant J.C. et le début du I^{er} siècle après J.C. À partir de cette époque, les objets produits ainsi, tendent à imiter la céramique sigillée ou la vaisselle métallique (Fig.1. 7).

Fig.1. 7: Coupe moulée, côtelée, de couleur vert clair, translucide datée de l'Epoque Romaine, entre la fin du I^er^ siècle avant J.C.et le I^er^ siècle après J.C.(Slitine 2005).

L'homogénéité des formes, des teintes et des finitions relève d'une standardisation efficace des techniques de production. Ces verres moulés, monochromes, souvent incolores sont présents dans tout l'empire jusqu'au milieu du III^ème^ siècle après J.C. Parallèlement, il existe également des productions de vaisselle colorée.

Une seconde technique de moulage existe : celle du moulage sur noyau. Elle est connue depuis le II^nd^ millénaire avant J.C. et disparaît au cours du I^er^ siècle avant J.C. Pour cela, on utilisait des noyaux, réalisés à partir de matières malléables (argiles, sables, cires), fixés au bout d'une tige métallique et ensuite recouverts de cordons de verre chaud monochrome. Ensuite, on plaçait des fils de verre coloré qui formeraient des lignes horizontales, des chevrons ou des ondes sur l'objet (Fig.1. 13). Lorsque l'objet était achevé, il n'y avait plus qu'à retirer le noyau. Cette technique contraignante, ne permettait que de former des vases fermés, de taille réduite (Foy et al. 2003).

Dans l'Antiquité, on utilisait une méthode de moulage par coulage qui fut abandonnée au I^er^ siècle après J.C. puis réinventée en 1687 AD, par le maître verrier Bernard Perrot (Foy et al. 1989).

- *Le soufflage*

Le soufflage, inventé vers le milieu du I^er^ siècle avant J.C., révolutionne l'art du verre. Il permet d'obtenir un panel de formes beaucoup plus large, que le moulage et cela avec un verre plus fin. Une grande dextérité est indispensable à la production verrière par soufflage. Il existe deux types de soufflage : à la volée et dans un moule.

Le soufflage à l'air libre ou à la volée est apparu au I^er^ siècle avant J.C. On cueille, à partir de l'ouvreau, dans la sole-cuve ou dans des creusets, une boule de pâte en fusion au bout de la canne à souffler, en effectuant un mouvement de rotation continue. Cette boule est ensuite roulée sur une plaque de marbre et ce, en soufflant dans la canne. On obtient ainsi une poche en forme de poire : la paraison (Fig.1. 8 et Fig.1. 9a). On cueille ensuite une seconde paraison sur la première et on fait tourner l'ensemble d'un mouvement continu pour compenser la pesanteur (Foy et al. 1989).

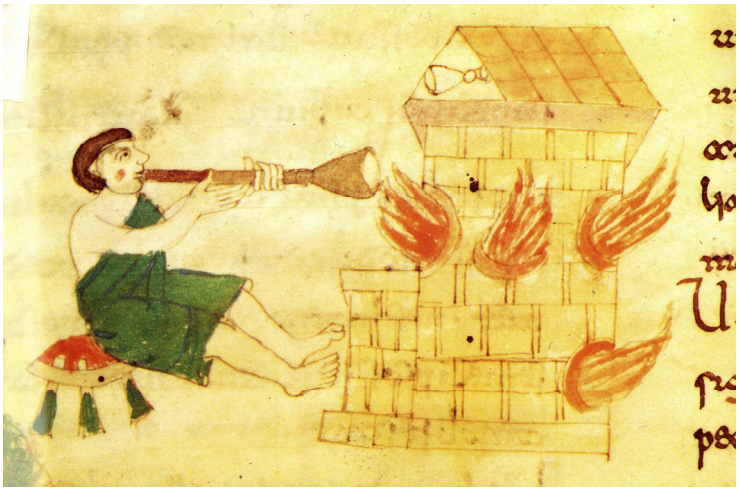


Fig.1. 8 : Représentation d'un souffleur de verre à la volée devant le four de verrier. Manuscrit de Raban Maur De Universo

Le verrier s'assoie alors sur le banc de travail et de la main gauche fait tourner la canne sur les bras du banc, les bardelles, tandis que de la main droite, à l'aide d'un outil concave en bois, la mailloche, il arrondit ou ovalise la boule de verre. La forme de l'objet à réaliser est ensuite ébauchée (en continuant à imprimer des mouvements de rotation ou de balancier) à l'aide d'outils divers en fer et en bois : ciseaux ou forces, pinces, palettes de bois pour aplanir, fers divers, etc. Pour séparer la pièce de la canne le verrier utilise le pontil, longue tige de fer pleine, avec laquelle il cueille une pastille de verre en fusion dans le creuset et l'applique au fond de la pièce soufflée, de manière à la soutenir. Il sépare la pièce de la canne en employant des pinces mouillées, afin d'humecter les bords de la pièce et en préparant avec des ciseaux une gorge à l'endroit prévu de la séparation. Il détache alors d'un coup sec l'objet de la canne (Foy et al. 1989).

Le soufflage dans un moule apparaît dans le deuxième tiers du I^{er} siècle après J.C. Le moule, uni ou pluripartite, sert à façonner un élément ou l'objet dans sa totalité. Les moules sont en pierre, en bois ou en un mélange des deux. Les moules d'un seul tenant ne permettent de former que la partie inférieure de la pièce, qui sera achevée par soufflage à la volée. Ce type de moule est très utilisé à l'époque médiévale, dans le monde islamique et en Occident. L'opération qui consiste à souffler une pièce dans sa totalité se fait dans un moule en plusieurs parties, dont les sutures sont souvent visibles, à l'instar des objets produits par moulage.

- *Evolution des techniques*

Ces techniques de soufflage et moulage, cohabitent pendant l'Antiquité et le Haut Moyen Age. Au Moyen Age et à la Renaissance, le verre soufflé est prédominant. Cette industrie demeure artisanale et le verre est toujours soufflé à la bouche. Avec l'arrivée, au XV^{ème} siècle après J.C. du verre de Venise, les verres creux et notamment la gobeleterie, connaissent une démocratisation importante.

À partir de 1850 AD, la mécanisation de la production de bouteilles, se développe rapidement. Des systèmes d'automatisation complète de la fabrication des bouteilles en verre, sont mis au point, permettant la production de plusieurs centaines de milliers de bouteilles en 24h. Progressivement, les petites manufactures, spécialisées dans la production de bouteilles, vont disparaître au profit des grandes usines, équipées de fours et de machines récentes (source : idverre.net).
À cette époque la gobeleterie connaît une nouvelle innovation : le développement de la technique du pressage, consistant à remplacer le souffle du verrier par un noyau métallique qui chasse sur les côtés du moule la matière vitreuse en fusion et y imprime un motif.

1.1.3.3 Façonnage du verre plat (vitrages et vitraux)

Les premières attestations archéologiques de vitres aux fenêtres apparaissent dans la première moitié du I^{er} siècle après J.C. À cette époque les vitrages de verre n'étaient sans doute que peu répandus, mais étaient déjà en place dans plusieurs édifices et dans diverses régions de l'Empire Romain. L'usage du verre architectural pourrait cependant être plus ancien : Lucrèce, lorsqu'il étudie l'ouïe et la vue dans son *De natura rerum*, mentionne longuement le verre qui « *contrairement à la roche n'arrête pas la vue* ».
Le verre architectural était fabriqué dans des ateliers spécialisés, compte tenu de la grande spécialisation technique nécessaire à son élaboration.
Traditionnellement, trois techniques de fabrication des vitres sont reconnues durant l'Antiquité et le Moyen Age :

- le verre coulé et étiré (*roller moulding process*) : Antiquité et Haut Moyen Age
- le verre soufflé en cylindre, en canon ou en manchon (*muff process*) : Antiquité, Haut Moyen Age et Moyen Age classique
- Les vitres soufflées en couronne, cive ou plateau : Moyen Age classique, bas Moyen Age, Renaissance (*crown windowpanes or bull's eye type*)

- *Le verre coulé et étiré*

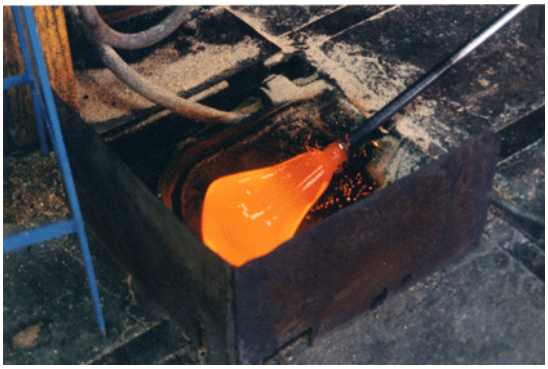
Les vitres antiques, en particulier du Haut Empire, se caractérisent le plus souvent par leurs bords épais, portant de nombreuses traces d'outils et par l'aspect de leurs surfaces : l'une est lisse et l'autre granuleuse (*matty-glossy panes*). Ceci est caractéristique de leur mode de fabrication. Ces plaques de verre ont été réalisées en coulant le verre dans un moule, une sorte de plaque aux rebords relevés, pour retenir la matière vitreuse fluide et définir le format du panneau. Les traces d'outils seraient la marque de l'étirement du verre pour couvrir toute la surface du moule. La surface grumeleuse serait liée à la nature du matériau du support sur lequel est coulé le verre. Ce verre irrégulier a toujours des rebords plus épais qui peuvent atteindre jusqu'à 1 cm d'épaisseur (Fontaine and Foy 2005b). Cette méthode de fabrication a été proposée par des historiens dès le début du XX^{ème} siècle (Boon 1966; Kisa 1908) et est généralement admise pour la fabrication des vitrages les plus anciens.

Pour être coulé, un verre doit avoir un palier de travail assez long, il doit rester fluide suffisamment longtemps pour pouvoir être correctement étalé sur toute la surface du moule, à moins d'un chauffage constant pour maintenir la matière malléable. Il est vrai que certaines vitres formées ainsi ont une composition chimique très riche en alcalins (fondants) et ceci étant sans doute dicté par ces impératifs technologiques. Mais il n'est pas possible de se baser sur une composition chimique d'un verre pour en déduire le mode de formation du vitrage auquel il appartient.

On peut ainsi citer les vitres de l'épave des Embiez qui ont des teneurs en calcium et en magnésium relativement élevées, mais pas suffisamment pour caractériser une technique de formation, plutôt qu'une autre. Ce sont certains critères morphologiques des vitres qui nous poussent à penser que ces pièces antiques ont été formées par coulage. Cette technique permet également la réalisation de vitres hémisphériques en usage de la seconde moitié du I^{er} jusqu'au III^{ème} siècles après J.C. Ces vitres rondes ont été mises en évidence depuis quelques années seulement (Fontaine and Foy 2005a).

- *Les vitres soufflées en cylindre, canon ou manchon (Fig.1. 9)*

Cette technique consiste à façonner par soufflage à la canne, un grand cylindre, dont les extrémités seront coupées, avant qu'il ne soit fendu sur toute sa longueur et ramolli à la chaleur. Le verre est déroulé et étendu, mis à plat et ensuite recuit. Une telle vitre, formée ainsi et recuite sur un support non lisse, présente le même type de marques qu'une vitre coulée et étirée (Harden 1974). Il est ainsi, parfois impossible d'identifier le mode de fabrication des vitres des IInd et III^{ème} siècles après J.C. Il est donc envisageable que cette technique fût utilisée dès le IInd siècle après J.C. Mais le verre de la fin de l'Antiquité, pour lequel l'emploi de la technique en cylindre est affirmé, est un verre assez fin, dont les deux surfaces régulières sont lisses (Fontaine and Foy 2005b). Dans certains cas, on peut distinguer la surface en contact avec le support, de la surface supérieure, à l'air libre, qui est plus brillante. Contrairement aux vitres coulées, le rebord grossièrement rectiligne, est toujours fin, parfois même plus mince que la plaque et souvent un peu relevé. Les bulles, parfois visibles sont alors étirées et parallèles aux bordures. Cette technique, à priori simple, est difficile à mettre en oeuvre, en particulier dans le cas de grandes plaques de verre (Fig.1. 9).


a)

b)

c)

Fig.1. 9 : Technique du soufflage en manchon des verres plats. a) le verrier cueille la paraison dans le four, au bout de sa canne à souffler afin de souffler le manchon. b) Le manchon une fois formé, est ouvert en deux pour être étalé en une plaque. c) la plaque de verre est mise dans le four de recuisson (© infovitrail.com).

Le soufflage en cylindre a pu cohabiter avec la technique du coulage/étirement. En effet, il est possible de retrouver des vitrages produits par les deux méthodes, sur un même site archéologique. On peut ainsi citer en exemple les tessons de vitres, retrouvés lors de la fouille d'une villa antique, près de Milhaud dans le Gard (fouille INRAP). Certains ont un aspect granuleux et aux rebords épaissis, tandis que d'autres présentent des rebords amincis, légèrement redressés et grossièrement rectilignes. Les premiers ont été obtenus par la technique du coulage, les seconds par celle du soufflage en cylindre (Foy and Michel 2003). À la fin de l'Antiquité, le soufflage en manchon est presque exclusivement utilisé en Occident (Fontaine and Foy 2005b). Ainsi, on peut citer les vitraux de la basilique des Champs Saint Martin à Rezé, datés du VI^{ème} siècle après J.C., dont la quasi intégralité a été fabriquée par la technique du soufflage en manchon (Dumont and Pirault 2005). Contrairement aux vitres du Haut Empire, les vitrages produits par cette technique sont lisses, souvent brillants sur leurs deux faces, deux à quatre fois plus minces que ceux obtenus par coulage/étirement et surtout beaucoup plus transparents (Foy 2005). Ceci explique le développement rapide de cette technique et l'abandon progressif de la méthode par coulage.

- *Les vitres soufflées en couronne, cive ou plateau (Fig.1. 10)*

Cette technique consiste à souffler à la canne une boule de verre. Puis un pontil est collé sur la boule, à l'opposé de la canne. La canne est ensuite détachée et la matière vitreuse est réchauffée à l'entrée du

four. Par un vif mouvement de rotation, l'orifice laissé par la canne s'élargit et la boule s'aplatit pour former un disque (Fontaine and Foy 2005b). Une fois le pontil détaché, se forme au centre de la cive un ombilic appelé « boudine », d'épaisseur plus importante que le restant du disque (Bechmann 2000). Les cives sont connues à partir du VI[ème] siècle après J.C. et sont rares en Occident pendant l'Antiquité et le Haut Moyen Age.

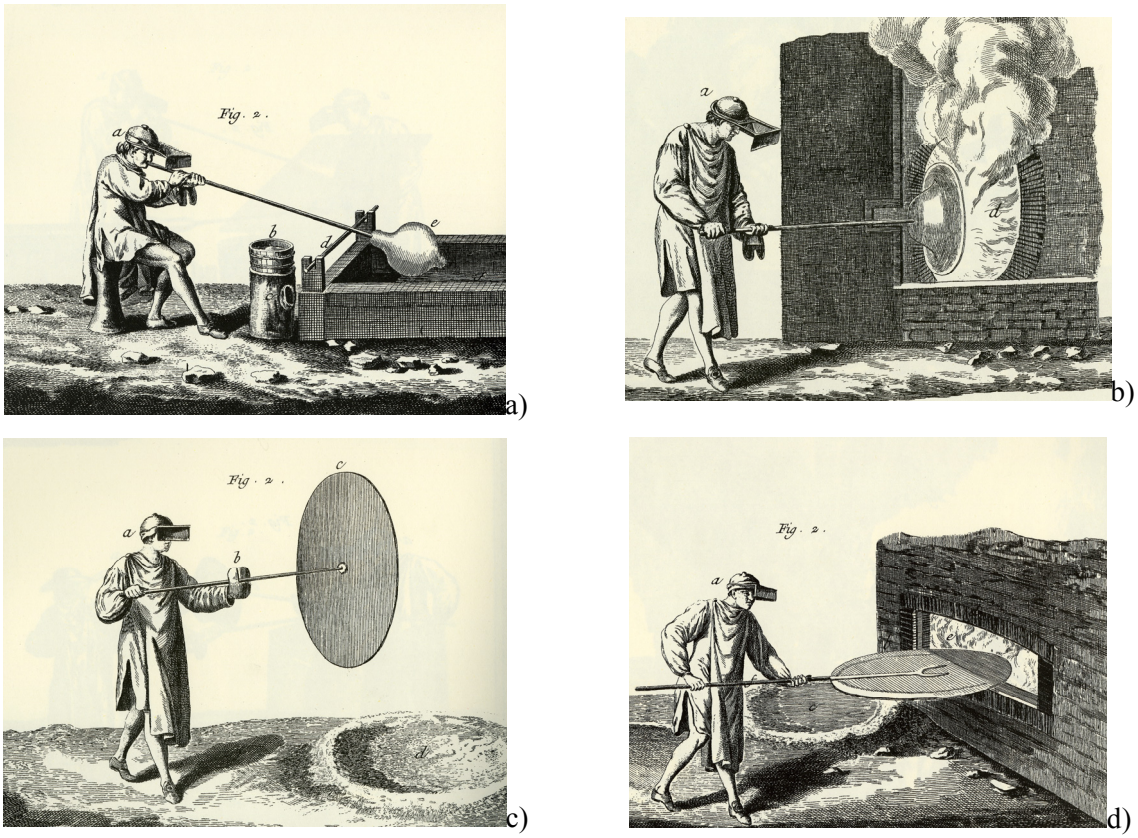


Fig.1. 10 : Façonnage des vitres par la méthode du soufflage en cives. a) le verrier souffle la paraison, b) Par un mouvement de rotation la paraison fluide s'étale, c) disque obtenu, d) le disque de verre est placé dans l'arche de recuisson (Illustrations issues de l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, volume sur les arts du verre et la fabrication des glaces).

En revanche, ce procédé de fabrication est aussi commun que la technique en cylindre, en Méditerranée orientale. Après les VII[ème] ou VIII[ème] siècles après J.C., il devient prépondérant en Afrique du Nord et au Proche-Orient. Les cives, datées du IV[ème] jusqu'au XIV[ème] siècles après J.C., ont un diamètre compris entre 5 et 50 cm et sont circulaires, en disque, alors que les autres méthodes décrites aboutissent principalement à la formation de panneaux quadrangulaires. Les rebords de ces cives sont parfois repliés. Des stries concentriques, souvent visibles, sont des indices notables de cette méthode de fabrication (Foy 2005).

1.2 HISTOIRE DU VERRE ET DES PRODUCTIONS VERRIERES

1.2.1 Le verre creux

1.2.1.1 Aux périodes protohistoriques : Age du Bronze, Age du Fer

La vraisemblable découverte de la matière vitreuse, sous forme de faïence, ou de pâte de verre remonte à la moitié du III^{ème} millénaire avant J.C. en Mésopotamie. La plus ancienne oeuvre de verre, datée avec certitude, est un oeil de verre bleuté qui nous vient d'Egypte sous le règne d'Aménhotep 1er (1551-1527 avant J.C.). A l'image de cet oeil de verre, les premiers objets verriers façonnés, protohistoriques, sont très petits : perles, plaquettes et marqueteries. La production est quasi-exclusivement réservée à des objets à caractère ornemental et/ou rituel.

Cette production se diffuse assez largement et jusqu'à atteindre les côtes européennes. En effet, il a été retrouvé dans le Languedoc français, des perles de matière vitreuse, datées entre 2400 et 2000 avant J.C. (hypogée de Roaix, (Schvoerer et al. 2000)). En Italie la découverte la plus ancienne remonte aux XIX^{ème} - XVIII^{ème} siècles avant J.C., sous la forme d'un collier, retrouvé dans la Caverne de l'Acqua de Finale Ligure. Plus avant sur le continent, dans les régions danubiennes et du Lac de Garde, de nombreuses perles, bicôniques ont été retrouvées. Plus généralement, durant tout le XV^{ème} siècle avant J .C, on découvre des perles de verre tout le long des côtes tyrrhéniennes et adriatiques, ouvertes au trafic vers la mer Egée. Ces objets ornementaux se retrouvent dans des contextes d'habitations et de sépultures : Punta d'Alaca sur l'île de Vivara (Naples) et de Grotta Manaccora dans les Pouilles, de la Sicile (Castelluccio, Fogliuta di Adrano, Monte Grande, Thapsos) et des Iles Eoliennes (Acropole de Lipari, Capo Graziano).

C'est au IInd millénaire avant J.C., toujours dans la région mésopotamienne, que les premiers récipients en verre ont été produits. Ce sont de petits objets formés par moulage sur noyau. Des fragments de vases de la fin du XVI^{ème} siècle avant J .C, trouvés à Alalakh (Syrie) et d'autres à Nuzi, datés du XV^{ème} siècle avant J.C., ont été formés par cette technique. Parallèlement, la production égyptienne, existante depuis le XV^{ème} siècle avant J .C. (récipients retrouvés dans la vallée du Nil, datés vers 1478 avant J.C.), devint effective au cours du XIV^{ème} siècle avant J.C., suite aux victoires militaires de Thoutmosis III en Mésopotamie. La découverte de cette technique de moulage sur noyau est donc concomitante dans les deux contrées (Egypte et Mésopotamie) (Slitine 2005).

Les productions égyptiennes sont caractérisées par des récipients pour produits cosmétiques (Fig.1. 11), des vases rituels et figuratifs.

Fig.1. 11 : Flacon pour kohl en forme de tronc de palmier, Egypte (1400-1225 avant J.C). Corning Museum of glass (glassway.org).

Pendant cette période, on expérimenta la production de vases polychromes mosaïqués, au nord de la Mésopotamie (par exemple à Tell el-Rimah (Slitine 2005)). Simultanément, le verre mosaïqué[2] est attesté aussi en Egypte, comme le montrent de nombreux fragments mis au jour à Malaka et appartenant probablement au Règne d'Aménophis III. C'est à partir de cette époque, que le verre égyptien connût une période de splendeur remarquable, par la variété de formes et de couleurs. Le commerce des produits égyptiens atteignit la Grèce Mycénienne, où on confectionna alors, quasi-exclusivement, des éléments de colliers de couleur bleue, brillants et translucides, ainsi que des plaques d'ornements pour la marqueterie du mobilier aristocratique. Ces objets proviennent de l'activité d'ateliers secondaires, spécialisés dans la conception d'objets finis et consommant une matière première vitreuse provenant d'ateliers primaires orientaux. Témoignant de ce commerce de verre brut, on peut citer l'épave d'*Ulu Burum*, sur la côte méridionale de la Turquie et sa cargaison de lingots de verre (Jackson and Nicholson 2010).

A ces époques, les verriers égyptiens et mésopotamiens ont également maîtrisé la technique qui consiste à travailler le verre à froid, à la manière des lapidaires (Slitine 2005). Le procédé de la taille à froid et du polissage s'apparente à la sculpture, permettant au verrier de retoucher et de décorer des pièces, comme par exemple pour le chevet en verre bleu turquoise, déposé dans la tombe de Toutankhamon (Slitine 2005).

C'est vers 1200 avant J.C. qu'on assiste à une décadence de la production des objets en verre, conséquence du déclin de la civilisation mycénienne de la Grèce méridionale, de la Crète et du règne

[2] Verre mosaïqué : technique qui permet la formation de formes concaves. Des tesselles de verre ou des sections de baguettes sont placées sur un plateau d'argile réfractaire et le chauffage soude les morceaux de verre sans toutefois les mélanger. Le disque de verre chaud alors formé, est placé sur, ou dans un moule concave ou convexe, recouvert de bitume (pour faciliter l'adhésion) dont il épousera la forme, lors d'un réchauffage, pour devenir concave.

Hittite en Anatolie centrale et orientale, qui avaient fait prospérer des productions de luxe et développer leur commerce.
Durant le déclin de la production égyptienne, on retrouve très peu de vestiges archéologiques vitreux dans les sites égyptiens datés entre 1200 et 900 avant J.C. Il s'agit la plupart du temps de colliers et de petites appliques.

Enfin durant le Bas Age du Bronze[3] européen entre les XI^{ème} et IX^{ème} siècles avant J.C., les productions locales sont actives dans le nord de l'Italie, comme à Frattesina di Fratta Polesine (Rovigo). A la fin du XI^{ème} siècle avant J.C., un collier de perles polychromatiques en pâte de verre de Lipari (Fig.1. 12) témoigne de la longue tradition ornementale du verre, même dans un contexte politique et économique en Méditerranée, influant négativement sur les productions verrières.

Fig.1. 12 : Collier de Lipari (XI^{ème} siècle avant J.C.). Museo Archeologico Regionale Bernabò Brea, Lipari, Italie (glassway.org).

Au IX ^{ème} siècle avant J.C., au début de l'Age du Fer[4], on assiste à une reprise de la production d'ouvrages manufacturés en verre. C'est au Proche Orient, en Perse, qui se trouvent les premiers témoignages (plaquettes et marqueterie) de ce renouveau de production, suivi ensuite au IX^{ème} et VIII^{ème} siècles avant J.C. par la Syrie et la Phénicie. En Egypte, il semble qu'il y ait eu un moment de stagnation jusqu'à l'Age hellénistique, période qui verra la création du centre de production d'Alexandrie.

[3] Age du Bronze : période protohistorique comprise entre le début du second millénaire avant J.C. et 1000 avant J.C. (S. Writh).
[4] Age du Fer : période protohistorique commençant entre 1000 avant J.C. en Orient et 800 en Europe. Elle est caractérisée par l'emploi de la métallurgie du Fer, contrairement à la période antérieure, l'Age du Bronze. Elle est divisée en deux grandes périodes, le Hallstatt (800 à 480/450 avant J.C.) et la Tène (480/450 à 27 avant J.C.) (P. Barral).

La production de verres creux, vases et coupes, reprend sur une large échelle, au VIII^{ème} siècle avant J.C., avec pour origine les zones mésopotamiennes et syro-palestiniennes. C'est à cette époque que les premières documentations, sous forme de tablettes rédigées en caractères cunéiformes, témoignent de la préparation de divers matériaux, dont le verre. Ces textes attestent que les connaissances sur la fabrication du verre ne se sont pas totalement perdues durant la transition entre les Ages du Bronze et du Fer. Les premiers vases en verre de l'Age du Fer, vases monochromes, moulés à la cire perdue, ont des rebords très épais et présentent des teintes verdâtres, probablement dues à la présence d'oxydes de fer.

Les coupes du VIII^{ème} et du VII^{ème} siècles avant J.C., proviennent essentiellement d'Assyrie, mais certains exemplaires rares ont été retrouvés en Crète et en Italie. Des vases fondus, comme le Vase Sagon sont également présents dans la première moitié du I^{er} millénaire avant J.C. D'autres exemplaires de récipients (alabastras, cruches) ont été découverts non seulement en Assyrie mais aussi à Chypre, en Italie et en Espagne.

C'est au cours des VIII^{ème} et VII^{ème} siècles avant J.C. qu'ont repris également les productions de marqueterie et de plaquettes travaillées en verre mosaïqué et de vases moulés sur noyau. La formation principale est l'alabastra (Fig.1. 13), décorée avec des lignes en feston ou en zigzag. Ces productions sont dites « mésopotamiennes ».

A partir du VII^{ème} siècle avant J.C. la production de vases en verre, moulés sur noyau, a connu un nouvel élan grâce à une large diffusion en Méditerranée, des produits mésopotamiens et à l'installation sur l'île de Rhodes de producteurs et d'artisans provenant du Proche-Orient. Cette industrie a certainement influencé la production des vases « méditerranéens ». C'est au VI^{ème} siècle avant J.C. que le commerce depuis la Mer Noire, jusqu'en Gaule, permet la diffusion des verres de coupe, moulés sur noyau (Slitine 2005).

D'autres alabastras (Fig.1. 13) du VII^{ème} siècle avant J.C., différentes des précédents, probablement originaires de Méditerranée orientale, témoignent de l'existence d'industries distinctes les unes des autres, dont les produits se sont très largement diffusés.

Fig.1. 13 : Alabastra du VII^{ème} siècle av. J.C., produite vraisemblablement en Méditerranée orientale (glassway.org).

Entre les VI^{ème} et IV^{ème} siècles avant J.C., une nouvelle classe de récipients est produite, celle des tubes à khôl. Ces petits pots réalisés par modelage sur tige métallique, ont sans doute été fabriqués en Méditerranée orientale, en Irak et en Iran (Slitine 2005).

Si la production de ces récipients (coupes élégantes et tubes à khôl) se centre en Perse occidentale, la circulation des ces derniers, impacte tout le bassin de la Méditerranée, comme en témoignent des vestiges à Rhodes, en Macédoine, en Libye et en Campanie. A cette époque là, le verre, malgré une large diffusion, reste un symbole social et est réservé aux élites, comme l'atteste Aristophane en 425 avant J.C. («*les Akhamiens*», 72-74). Les récipients du I^{er} millénaire avant J.C. présentent ainsi de notables différences avec ceux du millénaire précédent. En effet, les techniques de fabrication ont changé. Les verriers ont élaboré un procédé plus rapide et plus simple pour confectionner des petits vases, ce qui a permis leur large utilisation (Slitine 2005).

L'Occident du I^{er} millénaire avant J.C., témoigne également de productions de verre, reliées aux productions des siècles précédents, ou dérivant de l'importation de nouvelles techniques du Proche-Orient. Dans le domaine du verre, l'Occident est longtemps resté à un stade beaucoup plus primitif que l'Orient. Toutefois, dans les zones alpines et adriatiques (Slovénie, Autriche (Hallstatt), Trieste), une production typique locale est présente, sous forme de petites coupes, lisses ou côtelées, avec parfois des anses, en verre monochrome de couleur jaunâtre, vert brun ou incolore, présentant pour certaines, des décorations en festons. Ces productions sont datées de la fin du VI^{ème} et du V^{ème} siècles avant J.C. Ce sont des verres moulés avec des retouches manuelles apparentes. De plus, l'Italie semble être une des rares régions occidentales à avoir produit des vases en verre, moulés sur noyau, et ce à partir du IIIème siècle avant J.C. (Slitine 2005). Cependant, des objets de parure et de vaisselle en verre, importés du Proche-Orient, circulaient dans nos contrées depuis plusieurs siècles (Slitine 2005). Ainsi, peu documentés dans la culture Etrusque, c'est chez les Celtes, entre les III^{ème} et I^{er} siècles avant J.C.,

que les bracelets de verres multicolores prennent une place prépondérante. Ce sont parmi les bijoux les plus appréciés de la parure féminine.

De manière générale, les deux productions les plus répandues en Méditerranée, sont :

- les petits pots dit « méditerranéens » moulés sur noyau (décrits ci-dessus): destinés à contenir des huiles, des onguents et des cosmétiques. Ils couvrent la période entre le VI^{ème} et le I^{er} siècles avant J.C. Il en existe trois groupes de typologies différentes, caractéristiques d'une période propre, dont le plus vaste est le groupe « Méditerranée 1 », témoignant d'échanges et de production entre les mondes grecs et orientaux (à Rhodes par exemple).
- les pendentifs représentatifs, modelés sur tige : certains représentent des masques démoniaques, des têtes d'hommes ou d'animaux et d'autres divers motifs. Les pendentifs les plus anciens remontent au VIII^{ème} ou au VII^{ème} siècles avant J.C. et devaient probablement être produits en Egypte, puis pendant le siècle suivant, en Phénicie et à Chypre, puis à Carthage. Enfin à l'époque hellénistique, la production se concentre à Rhodes, Chypre et en Egypte, avec une contribution notable et reconnaissable des Phéniciens.

1.2.1.2 Antiquité : période hellénistique

La manufacture du verre connaît une période de renaissance et de développement florissante à la période hellénistique, liée aux reprises des échanges commerciaux, des biens de luxe et de consommation, succédant à la mort d'Alexandre le Grand en 323 avant J.C. et à la consolidation des puissantes dynasties en Méditerranée occidentale (dynastie Ptolémaïque en Egypte, Séleucides en Syrie et Mésopotamie, Antigonides en Grèce et en Macédoine). Grâce au développement des communications, les verriers se déplacent plus facilement et sont soumis à diverses influences, transposant ainsi, les techniques d'autres artisanats, à la verrerie (Slitine 2005).

Après la chute de l'Empire Perse en 330 avant J.C. ; les produits manufacturés achéménides continuèrent à être imités dans les ateliers de la Grèce et de la Macédoine.

Les sites de production se développent rapidement, à Sidon (Syrie-Palestine) et à Alexandrie, qui devient un centre principal de production verrière. Les précédents centres importants, comme Rhodes, se maintiennent également. La ville de Rhodes, continue ainsi de produire des pièces moulées sur noyau et fabrique aussi bien de la verroterie, que des pièces de grand luxe, comme les verres « sandwich or »[5] (Slitine 2005). Ces coupes, réalisées avec la méthode du *gold-glass* étaient sans doute également produites à Alexandrie.

[5] Les verres « sandwich or » sont les plus luxueux et les plus rares que l'on connaissent sur la période des III^{ème} et IInd siècles avant J.C. On n'en connaît qu'une vingtaine de pièces venant d'Orient. Leur nom vient du fait que

Le verre hellénistique est un verre jaunâtre ou verdâtre destiné à la réalisation d'une vaisselle monochrome ou polychrome. Cette production s'appuie fortement sur les techniques existantes au cours de l'Age du Fer. C'est à la fin du III^{ème} et au IInd siècles avant J.C., probablement à Alexandrie, qu'émergent de nouvelles tendances stylistiques, faisant suite à des innovations technologiques et à la redécouverte du verre mosaïqué.

Ces innovations technologiques se situent essentiellement dans la mise au point du façonnage des objets en verre, dans des moules (et non plus sur un noyau). Cette production typiquement hellénistique dite du groupe « *Casona* » est illustrée par les découvertes exceptionnelles du site éponyme de Casona de Puglia (Italie). Ces nouvelles techniques favorisèrent alors la production de vaisselle de table de grande dimension et morphologiquement variée (assiettes, plats, amphores, coupes sur pieds, coupes coniques ou hémisphériques).

Le verre est le plus souvent monochrome, translucide ou incolore avec des décors simples. Dans de plus rares cas, la vaisselle est polychrome, en « verre mosaïqué », présentant des décors en motifs d'étoiles, de spirales et de plaquettes colorées.

La circulation et le commerce des produits verriers manufacturés sont actifs et vastes, atteignant l'Asie Mineure, la Cyrénaïque, la Grèce continentale et les côtes italiennes.

A partir des III^{ème} et au IInd siècles avant J.C., le verre hellénistique se révèle comme étant une vaisselle de grande qualité, destinée à une élite sociale et s'impose sur le marché de l'Italie méridionale (Fig.1. 14). Les produits manufacturés orientaux (syriens et alexandrins) sont attestés en Sicile au début du IInd siècle avant J.C., à Canosa et dans diverses cités de l'Italie méridionale.

Fig.1. 14 : Coupe hellénistique sur pied mouluré, Italie fin du III^{ème} début du IInd siècles avant J.C. Paris, Musée du Louvre (Slitine 2005).

pour les réaliser, les verriers inséraient entre deux couches de verre translucide ou transparent , une feuille d'or découpée de manière à former un motif géométrique, végétal ou figuré (Slitine, 2005).

La continuité des échanges au cours du II^nd^ siècle avant J.C. explique la présence d'une production d'élite le long des côtes de l'Adriatique. C'est dans ce contexte que s'insèrent les coupes polychromes, en verre *reticelli* [6] et mosaïqué.

Au cours du II^nd^ et du I^er^ siècles avant J.C., les commerces maritimes atteignent les côtes tyrrhéniennes en Etrurie, où l'on retrouve des coupes en verre mosaïqué et des vases en verre imitant des pierres semi-précieuses (agate, onyx). Des associations analogues de vaisselle hellénistique appartenant au groupe « *Casona* », se retrouvent également le long des côtes de la Russie méridionale.

A la fin du II^nd^ et au I^er^ siècles avant J.C., la manufacture du verre hellénistique atteint son apogée. Parallèlement, la production de verre monochrome des ateliers syriens et palestiniens ou égyptiens augmente de façon significative et se répand dans toutes les régions donnant sur la Méditerranée. Ces objets (coupes) sont proches des formes des coupes métalliques (épave d'*Anticythera*) et en terre cuite (coupe Mégare) (glassway.org). A la fin du II^nd^ siècle avant J.C. apparaît aussi la coupe côtelée, moulée en verre, coloré ou non. Elle se répand rapidement en Méditerranée et dans les provinces occidentales. C'est également durant cette période que se développe la production de petits pots cylindriques avec un couvercle (pyxides), dont d'innombrables exemplaires ont été retrouvés dans le sud-Ouest de la Crète (probablement produits sur place dans l'antique Elyros) (Slitine 2005).

Autant les balsamaires du groupe « Méditerranée 1 » étaient caractéristiques de l'Age du Fer, autant pendant la période hellénistique, deux nouveaux groupes (Méditerranée 2 et 3) se développent. A partir de la moitié du IV^ème^ siècle avant J.C. on a ainsi une production d'un nouveau style de flacons, avec de nouveaux modèles décoratifs. La distribution de ces petits pots est vaste et étendue. D'importantes concentrations de ce type d'objets se retrouvent dans les nécropoles celtiques du nord et du centre de l'Italie (Magna Grecia en Thessalie), en Macédoine, en Bulgarie et aux abords de la Russie. Après une période de stagnation, à partir de la première moitié du II^nd^ siècle avant J.C., c'est un nouveau type de porte onguents qui se développe (groupe Méditerranée 3) avec de grands changements de formes, se rapprochant des productions de céramiques et d'amphores. Les couleurs et motifs sont identiques pour les groupes « Méditerranée 2 et 3 » (glassway.org). La forte concentration d'exemplaires dans les régions levantines (syro-palestiniennes en particulier) a permis d'avancer l'hypothèse que les centres de production pourraient être localisés dans cette région, caractérisée par une importante production de coupes en verre moulé, incolore ou clair et translucide. Cependant il n'est pas exclu que quelques centres de production aient pu être établis en Europe occidentale pour répondre à la demande des populations locales.

[6] Verre *reticelli* : ce mode d'ornementation est connu de la fin du III^ème^ au I^er^ siècles après J.C. Les verriers fabriquaient tout d'abord des fils bichromes (souvent incolores et blancs). Pour réaliser une forme concave, ils les enroulaient en spirale autour d'un moule convexe posé sur un tour de potier. Au début de l'ère impériale, les verriers disposeront les fils en disque, puis abaisseront ce disque sur le moule convexe.

Au cours du I^er siècle avant J.C. apparaissent également des alabastras, innovantes, à bande d'or, avec des bouchons percés, utilisées comme vaporisateurs. Elles sont répandues dans la Méditerranée orientale et en Italie. Ces verres à bande d'or, découlent de la production de verre rubané [7] très présente aux II^nd et I^er siècles avant J.C.

La production d'objets d'ornement comme les pendentifs en forme de masque se poursuit elle aussi de manière ininterrompue : le rôle de Carthage semble alors prédominant et la contribution phénicienne est fondamentale. La production de produits typiques comme les tesselles pour les mosaïques, les plaquettes à motifs floraux, les perles et les bracelets se poursuit également, aussi bien en Orient qu'en Occident (Rhodes, Grande Bretagne, Irak, Allemagne) (glassway.org).

Jusqu'au I^er siècle avant J.C., la production d'objets en verre demeurera pratiquement limitée à la zone médio-orientale. Une diffusion des objets manufacturés et des techniques de fabrication, à plus vaste échelle, ne se fera qu'autour du milieu du I^er siècle avant J.C., avec l'invention du soufflage du verre, en Syrie et en Palestine.

1.2.1.3 Antiquité : période romaine

Le développement de la technique du soufflage à l'air libre ou dans un moule, provoque une véritable révolution de l'industrie verrière. Il permit une très vaste diffusion des produits manufacturés en verre, grâce à une réduction des temps de travail et la possibilité de créer une grande variété de formes en peu de temps.

L'invention de la canne à souffler fut enregistrée dans un environnement médio-oriental, dont le témoignage le plus ancien provient de Jérusalem, datant de la première moitié du I^er siècle avant J.C. La première commercialisation du verre soufflé coïncide avec la conquête de l'Egypte (31 avant J.C.) et l'instauration du principat d'Auguste (27 avant J.C.). La *pax romana*, qui dure jusqu'à la fin du II^nd siècle après J.C., encourage l'intensification du commerce maritime en Méditerranée et associée à l'affinement des connaissances techniques, favorise alors, la diffusion des objets manufacturés dans le monde romanisé. Au cours de la deuxième moitié du I^er siècle avant J.C., les grands centres verriers sont à Alexandrie et sur la côte phénicienne. Ils resteront des lieux de production importants, mais Rome, nouvelle maîtresse du Proche-Orient et de l'Egypte va pouvoir rivaliser avec eux, tout en bénéficiant de leur savoir faire (Slitine 2005). Située au centre de l'Empire, la péninsule italienne devient très attractive aux artisans, auparavant installés au Levant. Ainsi, des ouvriers et des ateliers du verre s'établirent à Rome, à Cuma et Pozzuoli (Campanie) et le long de la côte nord de l'Adriatique (Aquilée). C'est d'ailleurs en Aquilée (près de Venise) que Tibère, successeur d'Auguste ordonna aux verriers égyptiens de venir s'installer (Slitine 2005) (glassway.org).

[7] Verre rubané : le principe de fabrication implique de fabriquer, dans un premier temps des plaquettes composées de rubans de verres multicolores, soudés entre eux. Pour façonner les objets les verriers passaient alors le noyau préalablement chauffé sur la bande de verre dans le sens de la longueur. Les formes réalisées peuvent ainsi être aussi bien des *alabastras* que des pyxides.

Les ateliers de verriers du nord de l'Afrique, diffusent leur savoir en Espagne, en Gaule méridionale (Vienne, Lyon, Saintes), en Suisse (Avenches), en Gaule septentrionale (Bourgogne, Normandie, Picardie, côte Atlantique), en Belgique, en Rhénanie (Trèves, Cologne) et en Angleterre (Colchester). Tous ces ateliers ont un langage stylistique et formel commun. Le schéma de déplacement de ces artisans et donc de la diffusion des techniques, du sud au nord et d'est en ouest, est couramment admis. Il est toutefois à nuancer, par la présence de centres de production verrière pré-romaine, en Gaule notamment. Mais, de nombreux ateliers de la Gaule méridionale sont plus tardifs (IV^{ème} siècle après J.C.) que d'autre implantés dans le Nord (Foy 1991). Aux III^{ème} et IV^{ème} siècles après J.C., les fournaises de Gaule, (Boulogne, Amiens, Reims) de Belgique et de la vallée du Rhin (Strasbourg, Cologne, Trèves) connaissent une intense activité, tandis que celles des ateliers situés plus au sud déclinent. La place de Cologne, où les légions romaines s'étaient installées, était bien implantée depuis le début du I^{er} siècle après J.C., époque à laquelle elle diffusait déjà de la verrerie jusqu'en Grande-Bretagne (Hanut 2003).

Le verre, auparavant réservé à une élite sociale, rentre dans la vie quotidienne de toutes les couches de la société, comme la céramique et la vaisselle métallique, dont il s'inspire.

Dans la phase initiale de l'utilisation du verre soufflé, jusqu'à la seconde moitié du I^{er} siècle après J.C., on utilise principalement un verre coloré par l'adjonction d'oxydes métalliques, puis, ensuite on en revient à un verre incolore, fin et transparent (Fig.1. 15).

Fig.1. 15 : Récipient en verre bleuté d'une grande finesse. Pompéi, I^{er} siècle après J.C., Musée archéologique de Naples (photo : A. de Bigault de Granrut).

Un secteur d'application de la technique, alors nouvelle du soufflage, est celui de la fabrication des flacons pour onguents et baumes parfumés (les *ampullae vitrae*) qui connurent une énorme diffusion, aussi bien dans les provinces orientales, qu'occidentales de l'empire, au cours du I^{er} siècle après J.C. et affirmèrent la disparition rapide des porte onguents hellénistiques. La phase initiale de l'activité de production avait été enregistrée en zone syro-palestinienne et en Campanie, entre 50 et 25 avant J.C. Des balsamaires bleutés étaient alors produits en Aquilée, simultanément à des flacons pour onguents

en forme de colombe, à corps sphérique et en verre multicolore, dans le canton du Tessin. C'est de la céramique, que s'inspirent les petites amphores miniatures, soufflées, fréquemment rencontrées à Pompéi et dans les ateliers du Nord de l'Italie.
Au cours du I^{er} siècle après J.C., la production verrière de balsamaires tubulaires est caractérisée par une répétitivité schématique des formes et par une uniformité chromatique du verre bleu.
Outre la conservation des onguents et cosmétiques, l'artisanat verrier était également très employé pour les arts de la table, particulièrement apprécié pour sa fonctionnalité, sa transparence et son imperméabilité. Pour cela, on utilisait des contenants de verre de diverses formes et dimensions : bouteilles, urnes, assiettes, coupes et gobelets. Outre cette vaisselle d'usage quotidien très homogène, une production de services raffinés existait, notamment avec les verres totalement opaques, imitant l'obsidienne, dits verres *obsianum* (Pline, *Histoire Naturelle*, XXXVI).
Malgré l'avènement et l'explosion du verre soufflé pendant la période romaine, les techniques de moulage et de modelage sur moule, issues de la tradition hellénistique, ne disparurent pas totalement. Dans l'Italie du centre et du sud, sous l'influence des productions orientales, le travail du verre moulé, monochrome, polychrome (mosaïqué, *reticelli*, etc..), à ruban d'or, se pratique toujours. Mais c'est surtout dans les régions occidentales de l'empire (Gaule notamment), durant la première moitié du I^{er} siècle après J.C., que le verre moulé connaît une popularité certaine avec l'importante production de coupes côtelées en verre monochrome et à mosaïque. En Italie du nord, ces coupes sont également présentes mais réalisées dans un verre commun vert ou bleuté, et ce durant les I^{er} et IInd siècles après J.C. Ces importantes productions concernent fréquemment l'Italie cisalpine et sont exportées vers les provinces transalpines (Suisse : Canton du Tessin, Gaule belge).

En Orient, durant la première moitié du I^{er} siècle après J.C., la production d'objets moulés se poursuit dans le sillage de la tradition existante (élégants vases à boire monochromes, imitant des modèles métalliques). Cette technique est encore employée pour fabriquer des parures ornementales en pâte de verre et de nombreux et divers petits objets, tels que des perles ou des jetons de jeu.
La nouvelle technique de soufflage dans un moule se répand en Méditerranée orientale, au second quart du I^{er} siècle après J.C., en particulier en Syrie et en Palestine, facilitant l'exécution de formes complexes, décorées en reliefs. C'est la phase initiale de la mise en œuvre de la nouvelle technologie qu'est le soufflage.
Outre la figure du grand Ennione, maître verrier, la zone orientale est caractérisée par la présence de nombreuses écoles de verre, d'un niveau technique remarquable. Ces écoles ont produit et diffusé en Occident des objets décorés au moule, avec des motifs phytomorphes. Les modèles crées en Méditerranée orientale furent reproduits dans les ateliers occidentaux, avec des innovations formelles et décoratives très créatrices. On produisait également, avec cette même technique de soufflage dans un moule, des bouteilles à nervures hélicoïdales. Les formes en grappe de raisins, de dattes, de pignes

et de têtes humaines, servant de balsamaires, sont très répandues en Orient, comme en Occident, au cours des I^{er} et IInd siècles après J.C.

Cette technique, d'abord réservée à des exemplaires de valeur, à décors, se transforme en production de série, pour la réalisation de bouteilles à corps cubique, prismatique et cylindrique, aussi bien en Orient qu'en Italie, particulièrement en Aquilée, comme en témoigne la marque du verrier Sentia Secunda, qui produisait l'*Aquileiae vitra*, retrouvée à Linz (Autriche).

La production de vaisselle de table imite souvent les formes métalliques de la fin de l'Age hellénistique : cruches en verre coloré, cornes à boire simples ou à terminaisons zoomorphes. Ces dernières, la plupart du temps d'emploi rituel, sont produites par les différentes manufactures enregistrées dans les provinces occidentales, dans les régions transalpines, dans la plaine du Pô et dans les cités vésuviennes (Fig.1. 15).
La circulation des objets manufacturés suivait les routes commerciales méditerranéennes. La production touchait aussi bien l'Orient que l'Occident, et ce jusqu'en Italie septentrionale. Dans les zones cisalpines orientale et occidentale, dans les territoires du Danube et dans la vallée du Rhin, on retrouve préférentiellement des productions dites des « *zara Rippenschalen* » (productions de la nécropole de Zara), coupes à fins godronnages[8] avec des filets de verre enroulés en spirales.

Le verre camée :

Le produit verrier le plus remarquable de l'art antique est sans doute le verre camée. Il était fabriqué par superposition de plusieurs couches de verre, généralement bleues et blanches. Le façonnage de ces camées était très complexe et s'inspirait du répertoire décoratif hellénistique. Les objets en verre camée, d'un haut niveau artistiques sont principalement attestés dans la région pompéienne et datés de la première moitié du I^{er} siècle après J.C. C'est une production qui est limitée et destinée à des élites. On peut ainsi citer une commande, probablement impériale, dans le cas du vase Portland (Fig.1. 26) et de l'amphore avec les amours vendangeurs de Pompéi (Fig.1. 16).

[8] Godronnages : décors en moulures.

Fig.1. 16 : Vase des « amours faisant les vendanges » - Musée archéologique de Naples (photo : A. de Bigault de Granrut).

La production de verres peints se rattache davantage au monde oriental (Egypte, Algérie, Grèce). On retrouve ainsi certains ouvrages manufacturés d'un niveau exceptionnel d'exécution, comme les séries de coupes et de petites amphores, datées de la première moitie du I^{er} siècle après J.C., décorées de motifs animaux et végétaux. Ces objets étaient aussi bien répandus en Orient : Egypte, Algérie, Grèce, que dans les provinces transalpines de l'Empire : Suisse, France, Allemagne et Angleterre. L'importance de ces verres peints en Occident laisse à penser qu'il ait existé une production en Italie septentrionale, approvisionnant ainsi le marché occidental.

Des objets manufacturés, typiques des productions alexandrines et répandus en Occident (exemple du vase à dépression d'Aoste, avec personnage au bonnet phrygien et pagne), témoignent de la continuité des échanges entre les provinces orientales et occidentales de l'empire, entre la fin du I^{er} et le IV^{ème} siècles après J.C. A partir de la fin du I^{er} siècle après J.C., se répand une importante production de vases d'un grand raffinement, en verre à haut-relief, moulés ou soufflés, ornés de motifs végétaux, animaux et géométriques. Ces objets de valeur caractérisent la fin de l'époque impériale.

Les lampes à huile et les lanternes réalisées en verre, témoignent de l'utilisation de ce matériau dans le domaine de l'éclairage artificiel.

Vers la fin du I^{er} siècle après J.C., un changement de goût se produisit et le verre recherché devint un verre fin, transparent et incolore. Entre les IInd et III^{ème} siècles après J.C., on produit des balsamaires céphalomorphes à visage simple ou double, représentant Dionysos ou Méduse, soufflés dans un moule. Le même goût décoratif exubérant, typique des ateliers occidentaux, surtout de la vallée du Rhin, s'exprime également dans une production des régions syro-palestiniennes. La fantaisie des artisans se manifeste dans la typologie des récipients de petites tailles (cosmétiques, médicaments : *ungentaria*). A la fin de l'époque antique, avec l'avènement de la religion chrétienne, les dernières

formes d' *ungentaria*, caractérisent les sépultures de clercs et sont à mettre en rapport avec les cérémonies du nouveau culte. Liés à la pratique du pèlerinage, certains objets en verre deviennent de par leur contenu ou leur provenance, des articles de dévotion.

Au cours du III^{ème} siècle après J.C., la diffusion des produits verriers diminue sensiblement en raison des nouvelles conditions économiques et des changements de goûts. Le nombre de formes se restreint dans les ateliers, au profit de formes simples et formatées. On voit alors s'imposer sur les marchés occidentaux et de la plaine du Pô, des pièces de verre, provenant des ateliers rhénans.
Le déplacement de la capitale de l'empire romain, de Rome à Constantinople, marque une ligne de rupture dans l'homogénéité de la production romaine de verre. Les caractéristiques régionales diversifiées s'affirment, tant pour les formes que pour les décors employés.

Avec le verre incolore, le concept de transparence se répandit largement. Apparut alors la technique de décor par gravure sur verre. Ces objets (groupes *Lynkeus* et vases dits *« vasa diatreta »*) probablement produits dans la partie orientale de l'empire, se diffusent largement jusqu'à occuper les tables italiennes et plus largement occidentales. Après l'expérience hellénistique, la production de verre doré ne reprend à Rome et en Rhénanie que vers la fin du IV^{ème} siècle. Tous ces produits sont destinés à une couche socialement élevée de la population.
L'activité et la production de verre se voient gravement affectées par la chute de l'Empire Romain d'Occident. La production et l'expérimentation persisteront longuement en Orient, alors qu'en Italie, en Gaule et en Rhénanie, de nouveaux types de productions vont voir le jour. On peut ainsi citer la production de coupes diatrètres, appelées aussi « coupes à cages » produites à Cologne, ou en Italie du Nord, durant la première moitié du IV^{ème} siècle (par exemple la célèbre coupe de Trivulzio, (Fig.1. 17).

Fig.1. 17 : Coupe à cage de Trivulzio, typique de la première moitié du IV^{ème} siècle (archeogate.org).

1.2.1.4 Haut Moyen Age : de la chute de Rome à Hugues Capet (V^{ème} au X^{ème} siècles)

Après la chute de l'Empire Romain, l'art du verre connut une décadence en Europe. Parallèlement, dans l'empire Byzantin et dans différentes régions du Proche et du Moyen-Orient, se développent alors d'importantes traditions du verre.

- *En Europe du Nord et de l'Ouest*

En Europe du Nord, cette décadence fut telle, que le retour aux performances techniques de l'Antiquité exigea plusieurs siècles (quasiment un millénaire), Le renouveau du verre, qui rayonna à partir de Venise, réapparut à la Renaissance (glassway.org).

- *Le verre mérovingien (V^{ème} au VIII^{ème} siècle)*

La plupart des verres de cette période du Haut Moyen Age, mis au jour, proviennent de contextes funéraires de régions situées au nord de la Loire, devenues les centres actifs de la Gaule et dont les capitales sont Paris, Soissons et Metz. La méconnaissance des verres mérovingiens est presque totale dans la moitié sud de la France (duPasquier 2005; Perrin 1989). On explique cette dichotomie par la christianisation plus rapide dans le sud de la France (IV^{ème} siècle), alors que dans le nord, la pratique de dépôt de mobilier dans les sépultures, perdure jusqu'au VI^{ème} siècle. Les objets de verre retrouvés semblent témoigner de l'absence d'une réelle rupture des productions mérovingiennes par rapport au monde romain, malgré un appauvrissement avéré des formes, des décors et de la qualité du verre.

Les héritiers les plus importants des artisans romains, furent les verriers de l'Empire Franc du Nord de la France, de la Rhénanie et de la Belgique. La gamme des formes était plutôt limitée et comprenait des verres à boire, des bols, des bouteilles. Le verre était souvent jaunâtre ou verdâtre (glassway.org).

Les formes des verres mérovingiens sont le plus souvent légèrement dissymétriques et peu stables, avec des bords, simplement coupés ou laissés bruts, au lieu d'être arrondis à chaud.

Un type particulier de production était les verres à corne (*claw beaker*), sorte de verres à boire, caractérisés par de grands appendices (« larmes ») appliqués autour de la paroi (Fig.1. 18). On retrouve ces pièces en Angleterre, en Allemagne, en Belgique, en Scandinavie. En France, on ne dénombre seulement que quatre vestiges de ce type, découverts en Normandie. Il s'agit de luxueux verres à boire d'une forme nouvelle, inconnue à l'Antiquité, vraisemblablement soufflés en Rhénanie. Les décors de « larmes » témoignent d'une grande habileté de la part des artisans verriers (duPasquier 2005). D'autres types très répandus étaient les verres en forme de cône et de corne.

Fig.1. 18 : Verre à corne - Epoque franque (fin du V^{ème} siècle), Château d'Eden, Comté de Durham, Angleterre (photo: British Museum).

Le vase typique du VI^{ème} siècle n'a pas de pied et présente un fond rond ou terminé en pointe. Il ne pouvait donc pas tenir debout, ou alors nécessitait un support en bois. Il faut noter tout de même, qu'il existait des pièces de très bonne facture, comme par exemple l'ensemble de la nécropole de Vicq, datant VI^{ème} siècle. Ce sont des objets fins, très légers, en verre translucide, vert pâle, dans lesquels sont incluses de nombreuses bulles (glassway.org).

Certains types de verres francs furent retrouvés dans le sud-est de l'Angleterre, importés ou produits sur place. Lors des invasions germaniques du V^{ème} siècle, des artisans du continent passèrent en Angleterre et fondèrent des verreries dans le Kent.

Les sites archéologiques du midi de la France, datant des VI^{ème} et VII^{ème} siècles, notamment Marseille, fournissent des verres à boire qui, contrairement aux verres apodes très répandus, présentent un pied qui les rend stables. Ce type de verre, annonce la production du XVI^{ème} siècle et est fréquemment présent sur le pourtour méditerranéen. Il faudra attendre les XII^{ème} et XIII^{ème} siècles pour rencontrer ailleurs, des verres à jambes tels que ceux-là (duPasquier 2005).

Une autre particularité caractérise les produits verriers de cette époque : les verriers francs n'utilisaient plus la techniques de décors à froid. Les objets sont ornés de filets, de gouttes et de larmes appliqués à chaud. Les motifs de cannelures longitudinales et les décors en relief de symbolique chrétienne, étaient quant à eux, obtenus par moulage (glassway.org).

Un autre usage du verre à l'époque mérovingienne est celui de l'orfèvrerie. En effet quelques superbes bijoux et ornements anglo-saxons se distinguent, par une technique de cloisonnement dans lequel le verrier vient apposer des cabochons de verre, enchâssés dans le métal. Cette verroterie de grande qualité, souvent colorée, orne des objets de parure, très divers tels que : fibules, bagues, épingles à cheveux, boucles, plaques de ceintures, fermoirs d'aumônières, poignées de scramasaxes (long

couteau mérovingien), encriers, lampes, accessoires de fourreaux et objets de culte (sites de Lavoye dans la Meuse, de Gourdon en Saône-et-Loire). Il existait de nombreux colliers et bracelets en perles de verre, translucide ou opaque. Trouvées en Rhénanie, dans le nord de l'Italie, en Angleterre, en Hongrie, mais aussi en Egypte et en Syrie, les perles sont toutes à peu près semblables (duPasquier 2005).

Enfin, le verre apparaît également dans la mosaïque à l'époque mérovingienne.

- *Le verre carolingien (VIII^{ème} au X^{ème} siècles)*

Cette époque voit le renouveau de l'art de la mosaïque et le verre y tient une place de premier plan, en particulier à Rome à partir du IX^{ème} siècle. En pays franc, les artisans délaissèrent le verre creux, suivant ainsi les directives de l'Eglise interdisant l'emploi du verre pour les objets de culte, car considéré trop fragile. Un concile tenu à Reims en 803, interdit ainsi les calices de verre (duPasquier 2005). Les verres retrouvés dans l'ensemble de l'Europe ont beaucoup de points communs. Les formes restent dans la continuité des récipients mérovingiens. De manière générale, les objets deviennent plus stables et présentent assez souvent des pieds rapportés.

La technique employée préférentiellement pour le façonnage des objets creux est le soufflage à la volée. On retrouve également des pièces issues de soufflage dans un moule, suivant des techniques romaines. Du VII^{ème} au IX^{ème} siècles, les décors appliqués se répandirent, notamment les filets (colorés ou non) et les placages de feuilles d'or en motifs géométriques. Le verre carolingien est un verre sodique de bonne qualité. Les compostions chimiques des verres français sont assez proches de celles des verres du nord de l'Europe et présentent une composition quasi-équivalente en sodium et potassium (duPasquier 2005).

A partir de la moitié du X^{ème} siècle, jusqu'au XII^{ème} siècle, les troubles politiques engendrèrent une réduction et un appauvrissement qualitatif de la production verrière européenne.

- *Le verre byzantin (pré-islamique)*

Les verriers de Constantinople, de Grèce et de diverses parties de l'Empire Byzantin ont produit aussi bien des objets en verre d'usage quotidien, que des oeuvres, d'un exceptionnel raffinement. Le groupe le plus connu de verres byzantins est constitué de verres soufflés, décorés à l'or et possédant des appliques d'émaux.

Une importante verrerie pré-islamique se développa en Perse et en Mésopotamie, sous le règne des empereurs sassanides (III^{ème} – VII^{ème} siècles), caractérisée par des verres épais, taillés à facettes, souvent en motif de nid d'abeille ou avec des décorations géométriques. Cette production résultait probablement de la fusion de deux techniques verrières, créant une tradition locale de la période achéménide[9].

[9] Période achéménide : période du premier Empire Perse, dit Empire Achéménide (560-330 avant J.C.)

- *Le verre islamique*

L'histoire de l'art du verre islamique est divisée en trois grandes périodes :

- la première, du VII^{ème} au XI^{ème} siècles
- La seconde, du XII^{ème} au XV^{ème} siècles
- La troisième, du XV^{ème} siècle à aujourd'hui

La circulation des produits verriers et des artisans détermina un style assez homogène dans le monde islamique et rendit d'autant plus difficile l'attribution des différents produits, à des centres de production spécifiques. En Perse et en Mésopotamie, la production de verres taillés en profondeur ou en relief (de dérivation sassanide) se poursuit entre le VII^{ème} et le XI^{ème} siècles. Ces gravures sont de deux types : en style « camée » à partir de la moitié du IX^{ème} siècle en Mésopotamie et en Iran, ou rayés à la pointe de diamant aux IX^{ème} et X^{ème} siècles après J.C. produits en Syrie et/ou Mésopotamie. Ces verres, décorés de formes géométriques ont été largement exportés, jusqu'en Chine.

La décoration avec la cémentation (*staining*) fut l'une des techniques de décoration les plus raffinées, monopole des verreries islamiques égyptiennes et syriennes du VIII^{ème} au XII^{ème} siècles. Il s'agit de décorations colorées, couvrant une gamme chromatique du jaune au brun et au rouge. La technique de la cémentation consiste à décorer la surface d'un verre refroidi et sortant de l'arche de recuisson, en y appliquant un pigment à base de sels d'argent ou de cuivre. Les ions d'argent ou de cuivre réchauffent l'objet et réagissent avec la surface vitreuse, pour remplacer les ions de sodium (un composant majeur du verre). Ces derniers migrent alors dans la structure silicatée. Ces pigments sont donc « absorbés » par la pâte de verre et colorent la fine couche de surface. Les pigments peuvent être utilisés pour peindre des décorations ou pour recouvrir des surfaces entières, surfaces qui ensuite peuvent être gravées de motifs.

L'art du verre islamique, comporte également une part de tradition romaine. Cette dernière se perpétua sans interruption dans les provinces orientales de l'Empire Romain, en particulier dans les états actuels de l'Egypte, d'Israël, du Liban et de la Syrie. Les produits étaient réalisés par application ou par soufflage dans des moules. Il s'agissait la plupart du temps d'objets du quotidien, de forme simple et sans décorations. Dans ces régions la décoration à chaud du verre, par application (de fils, de gouttes) ou par soufflage dans un moule était très répandue, et ce particulièrement en Iran où elle s'épanouit, du IX^{ème} au XII^{ème} siècles. Les verres islamiques, en particulier ceux décorés à l'émail, arrivèrent en Europe, souvent rapportés par les croisés de retour de Terre Sainte et furent conservés dans les collections familiales nobles et dans les trésors ecclésiastiques. Ces verres furent importés en particulier en Espagne, où l'on en produisit des imitations, comme semble le suggérer un document de Tortosa en Catalogne, datant de 1387.

1.2.1.5 Moyen Age Classique (X^{ème} au XIII^{ème} siècles)

- *La décadence du verre islamique*

La décoration en émaux polychromes et or, commença à la fin du XII^{ème} siècle ou au début du XIII^{ème} siècle en Syrie, probablement à Raqqa. Les premiers produits furent de dimensions réduites : verres à boire, coupes, petites bouteilles (Fig.1. 19).

Fig.1. 19 : Verre islamique dit « de Charlemagne » daté de la fin du XII^{ème} siècle, originaire de Syrie (probablement du centre producteur de Raqqa), et provenant du Trésor de l'abbaye de la Madeleine de Châteaudun. Musée des Beaux-Arts, Chartres (duPasquier 2005).

A partir de la moitié du XIII^{ème} siècle, on vit apparaître des formes plus variées et complexes : chandeliers, soutiens pour plats, tasses sur pied, vases à anses, gourdes. A partir de cette période, on note une diversification et une complexification des formes employées. La plus grande richesse chromatique des verres islamiques fut atteinte au XIII^{ème} siècle. La décadence soudaine de cet art n'a jamais connu d'explication précise, mais est certainement liée à des troubles politico-économiques dans la région syrienne.

- *L'ascension de Venise*

Sur les marchés orientaux et occidentaux ; le vide provoqué par la décadence de l'art du verre islamique, fut comblé par l'ascension des verreries vénitiennes. En effet, dès la fin du XIII^{ème} siècle, les produits vénitiens se distinguent par leur qualité de verre et leur travail.

Le premier document vénitien dans lequel apparaît le nom d'un verrier remonte à l'année 982 après J.C. On y retrouve un certain *Domenico « fiolario »*, c'est-à-dire, fabriquant de bouteilles. Les premiers verres creux produits à cette époque, dans cette région de l'Italie, provenaient des monastères bénédictins qui furent d'intenses foyers artistiques et intellectuels durant les IX^{ème} et X^{ème} siècles, aussi

bien en France qu'en Angleterre ou en Italie même (duPasquier 2005; Gasparetto 1960). Cette importance explique sans doute l'intérêt du moine Théophile pour l'art verrier et la reproduction d'un four de verrier dans le manuscrit de Raban Maur *De Universo* (Fig.1. 8).

Durant les premiers siècles de l'existence de verreries à Venise, celles-ci se trouvaient dans la ville même. C'est au XI^{ème} siècle que cette industrie se déplaça spontanément sur la petite île de Murano et s'y concentra au XIII^{ème} siècle (décret de 1291 visant à réduire les risques d'incendie liés aux verreries à Venise). Au XIII^{ème} siècle, les verriers de Murano, étaient regroupés en une sorte de corporation (ou Art), dont le premier statut (ou Capitulaire, *Capitolare*) conservé, date de 1271. A partir de la fin du XIII^{ème} siècle, la production et le savoir-faire semblent être si poussés, que cette prospère industrie est désormais « protégée » par le gouvernement. Des interdictions sont mises sur l'exportation de certaines matières premières (soude, quartz, verre broyé) et en 1295, est promulguée une loi défendant, sous peine de châtiment d'émigration, l'établissement des verriers en dehors du territoire de Venise (duPasquier 2005) .

Il n'est pas exclu que l'art du verre vénitien ait eu de lointaines racines dans l'art du verre de la basse époque romaine. En effet, nous avons vu plus haut (voir §1.2.1.3) qu'à l'époque impériale, une importante activité verrière avait cours sur la coté Nord de l'Adriatique et en Aquilée particulièrement. Les verriers vénitiens furent, sans aucun doute, influencés par l'art du verre islamique et byzantin. Venise a eu un lien effectif avec le monde carolingien, mais était essentiellement tournée vers l'Orient. Cette influence, due aux contacts commerciaux permanents entre Venise et l'Orient, incita les verriers de Murano à produire un verre d'élite. Il existe, ainsi, un lien très étroit entre les productions vénitiennes et orientales et ce, depuis très longtemps, par l'intermédiaire de Byzance (duPasquier 2005). En effet, dès le X^{ème} siècle Venise eut la maîtrise des mers du Levant et au XI^{ème} siècle put établir des comptoirs à Constantinople, ayant ainsi accès aux procédés de fabrication de l'orfèvrerie et de la verrerie de tradition syrienne et égyptienne.

Il se produisit une transition technologique, pratiquement contemporaine, au XII^{ème} siècle, à Venise et au Proche-Orient, qui consiste en l'abandon du natron comme fondant sodique et à son remplacement par des cendres végétales sodiques. Ajouté à cela, il existe une importation très active par Venise, de débris de verre d'Orient et de cendres servant de fondant, en provenance d'Orient. De plus, certaines analogies typologiques et l'arrivée à Venise de l'émaillage, spécialité de l'art du verre islamique, témoignent du rapport étroit de dépendance entre l'art du verre vénitien médiéval et celui du Proche-Orient. Le verre sodique fondu dans les fours de Murano est un verre d'excellente qualité, décoloré au dioxyde de manganèse et parfois coloré. Les fours vénitiens étaient des fours à pots, à trois chambres et trois ouvreaux, alimentés par du bois de saule et d'aulne. La silice provenait des sables et des pierres

des fleuves de la Vénétie et de la Lombardie, la soude était importée de Syrie, le cobalt de Bohême et le manganèse, d'Allemagne ou du lac de Garde (duPasquier 2005).
Les produits du verre vénitien étaient très diversifiés : bouteilles (*angastarra* et *buça*), ampoules et fioles (*phiella*), verres à boire, coupes, salières, tasses, pots à sauce et à confiture, urinoirs (*orinali*), sabliers *(ore de vetrio*), bésicles, loupes, perles, fausses pierres semi-précieuses, lampes et décorations (*cesendelli*). Les décorations consistaient en applications de gouttes ou de fils en motifs en et reliefs obtenus grâce au soufflage en moule. Un exemple de production vénitienne d'un grand raffinement est constitué par les verres décorés avec des émaux fondus, d'ascendance islamique. Les décorations sont, elles, bien européennes : blasons, animaux héraldiques, représentations pieuses ou sacrées.

Dans de nombreuses villes italiennes, des verreries sporadiques étaient en activité, essentiellement pour la production d'objets domestiques. Un véritable centre verrier fut Altare, en Ligurie, à partir du XIII^{ème} siècle. Le développement des verreries d'Altare pourrait être lié au protectorat des monastères bénédictins et à une immigration d'artisans. Cette dernière est facilitée par la grande mobilité sociale résultant de la croissance économique et de la pression démographique de l'Ouest européen, entre la seconde moitié du XI^{ème} siècle et le milieu du XIII^{ème} siècle. L'activité verrière d'Altare attire notamment des verriers de Toscane et de Gênes, à partir de 1250. Ainsi les verriers d'Altare acquièrent et développent de nouvelles techniques, font de nouvelles recherches artistiques et leur éclectisme va leur permettre, au cours des siècles suivants, d'exporter leur style dans toute l'Europe occidentale (Bellanger 2006).

1.2.1.6 Bas Moyen Age (XIII^{ème} au XV^{ème} siècles)

Aux XIII^{ème} et XIV^{ème} siècles, l'art du verre fleurit au nord des Alpes, notamment en France, aux Pays-Bas, en Allemagne, en particulier dans les vallées de la Meuse et du Rhin, ainsi qu'en Bohème.
De nombreuses « verreries de forêt » (voir Chapitre 1 – §1.1.2 La verrerie) furent actives. Les fondants végétaux utilisés étaient alors disponibles sur place et souvent de bonne qualité (par exemple : les cendres de bouleau forment un excellent fondant, riche en potassium). Leurs produits étaient de la vaisselle de verre, vert ou jaune, contenant beaucoup d'impuretés, mais aussi des verres soufflés, très fins, presque incolores et caractérisés par des détails finement modelés. Différents styles de formes et de décors existèrent alors selon les régions : en France on retrouve des coupes à haut pied, d'autres larges et basses, avec des côtes ou allongées ; en Argonne, on a des coupes et des verres portant des décorations délicates en relief et soufflées dans un moule ; en Bohème, on a de hauts verres à gouttes appliquées (*Keulenglas*).
Parallèlement au développement des verreries françaises et allemandes, Venise prospère. De 1281 à 1351, on retrouve une activité d'émaillage à Murano (Fig.1. 20), réalisée par des artisans immigrés de Grèce ou de Dalmatie. En 1308, une commande de mosaïques est passée à Murano par les procurateurs de Saint-Marc. En 1318 une autre commande de verre à vitre cette fois, est passée à

Murano, pour les vitres de l'église des Frères Mineurs d'Assise. C'est au cours de l'année 1317 que commence la fabrication de miroirs (duPasquier 2005). A partir de 1350, les exportations de verre vers Vienne, Londres, les Flandres se font de plus en plus importantes.

C'est à partir des XIV^{ème} et XV^{ème} siècles que l'on retrouve, dans certaines demeures aristocratiques, des verres provenant des productions vénitiennes. On peut ainsi citer la commande du duc de Bourgogne, Philippe le Hardi, pour une cargaison de verres vénitiens en 1394 ou encore certaines possessions du duc de Berry, contenant des « *voirrez faiz à Venise* », en 1416.

Au XV^{ème} siècle, la chute de Damas en 1405 et la prise de Constantinople par Mahomet II en 1453 portent un coup fatal à la production et au commerce de la verrerie orientale. En effet, les stocks de cristal de roche s'épuisent et la chute définitive de la capitale byzantine annonce la disparition définitive des verres islamiques et d'Orient de façon générale, sur les marchés européens (Bellanger 2006).

Fig.1. 20 : Coupe de mariage dite « de Barovier » à décor émaillé sur verre, seconde moitié du XV^{ème} siècle, Isola di Murano, Museo dell'Arte Vetraria (duPasquier 2005).

Venise profitera d'autant plus de ces troubles politiques pour connaître un nouvel essor. Ainsi, en 1453, Angelo Barovier (Fig.1. 20) met au point le verre de « *cristallo* », verre à la fois incolore et brillant, d'une grande pureté et qui fera la renommée de Venise, deux siècles durant (Bellanger 2006; duPasquier 2005). Ce verre est obtenu par un sable issu du concassage très fin de galets de Tessin (galets de quartz), auquel on ajoute de la soude venue d'Alexandrie, issue de l'incinération d'une plante marine (al-kali) et du carbonate de chaux, provenant du broyage de marbres toscans, offrant une certaine solidité (Bellanger 2006). Ce verre sera parfois présenté comme étant le « *chrystal de Venise* ».

Simultanément, la redécouverte du verre antique dit « *lattimo* » se produit. Le verre lattimo est un verre blanc de lait, opaque, dépourvu de transparence, imitant la porcelaine chinoise. Il était parfois surnommé « verre de porcelaine » (Bellanger 2006). Les verriers obtenaient ce verre par adjonction à

la fritte de verre cristallin, du dioxyde de manganèse comme décolorant et de la chaux de plomb comme opacifiant (duPasquier 2005). Les mêmes recherches se font en France à partir de la fin du XV^{ème} siècle et ce verre se généralisera dans toute la France durant le XVII^{ème} siècle.

1.2.1.7 Renaissance : l'aube des temps modernes (XV^{ème} au XVII^{ème} siècles), Venise influence l'Europe et naissance de l'art verrier de Bohême

- *En Italie*
  - à Venise (Fig.1. 21)

La Renaissance de l'industrie verrière est née à Venise au milieu du XV^{ème} siècle, clôturant l'art du verre médiéval.

Outre l'invention à cette période du verre *cristallo* et du verre *lattimo*, on peut citer une autre innovation verrière, certainement attribuée au verrier Angelo Barovier : le verre calcédoine (Fig.1. 25), semblable à de l'agate. Les recettes de ces verres innovants se diffusèrent très rapidement. Déjà en 1457, les verriers Mocetto, Iacobo, Ballarin et Bono d'Angelo produisaient des verres *cristallo* et *lattimo*. Le verre servait également à imiter les pierres précieuses en adoptant de multiples couleurs bleu, vert, aigue-marine, améthyste, rouge et notamment le rouge rubis, si particulier, obtenu à l'or. C'est à cette période que les verriers redécouvrent et ré-explorent l'art des émaux, entre 1460 et 1470. Le niveau atteint par les productions issues de transformations à chaud du verre (par exemple la technique dite de « *meza-stampura* ») était très élevé. De très nombreuses pièces : verres, calices, coupes tasses, plats, bouteilles prirent des formes raffinées et sont inspirées par les formes existantes en céramique ou en métal. Vers la fin du XV^{ème} siècle, la décoration à la feuille d'or était également utilisée (glassway.org).

Un nouveau style de l'art verrier fut élaboré à Murano entre 1520 et 1540, produisant les objets en verre qui sont souvent représentés dans les tableaux de cette époque. On peut ainsi citer différentes techniques inventées à cette période :

- en 1527, Filippo Catani, breveta le verre filigrané à « *retortoli* », caractérisé par des fils de verre « *lattimo* » enroulés en spirale.
- l'invention de l'« *incalmo* », technique qui permet de souder à chaud le bord de deux pièces soufflées, à la moitié du XVI^{ème} siècle.
- Apparition pour la première fois du verre glacé à Murano en 1570

C'est à partir de 1550 qu'apparaît un autre type de verre, appelé « *ice-glass* » ou « verre craquelé ». Ce verre épais, n'est guère dans l'esprit vénitien et se développera peu (Bellanger 2006).

Les nouveaux verres de Venise, des XV^{ème} et XVI^{ème} siècles, connurent un succès rapide et étendu auprès de la riche bourgeoisie, de la noblesse et des souverains d'Italie et de toute l'Europe. Ainsi, au XVI^{ème} siècle, les verriers de Murano, transgressant les lois de la République de Venise, émigrèrent dans les villes étrangères, où ils produisirent des verres de style vénitien, avec les matières premières et les techniques vénitiennes. Ils formèrent alors les verriers locaux, aux secrets de l'art verrier de Venise. C'est ainsi que s'est propagé le style de production verrière dite : « à la façon de Venise ».

Fig.1. 21 : Aiguière décorée a retori produite à Venise à la fin du XVII^{ème} siècle, British Museum (Bellanger 2006).

En Italie, Florence devint un important centre de production « à la façon de Venise », à la demande de l'influente famille Médicis. Plus au nord, c'est à Anvers dès 1549, que s'établit une importante « école vénitienne du Nord » et dont l'art gagnera vite Bruxelles et Liège (Bellanger 2006). Les verriers se déplacèrent ainsi de villes en villes, à Londres notamment, où verriers français et italiens formèrent leurs homologues anglais à « la façon de Venise », aux alentours de 1574, mais également à Mons en Belgique, Ambras dans le Tyrol (1572), Vienne. Les verriers de Murano expatriés, étaient également présents en France, en Espagne (Barcelone, Cadlasode los Vidrios), en Allemagne, en Hollande et en Suède. La présence vénitienne n'est pas prouvée en Bohème, mais les innovations stylistiques et techniques de Murano, influencèrent certainement la production locale, plus ou moins indirectement.
Il est ainsi parfois difficile de différencier les verres produits à Venise pour l'exportation, des verres produits à l'étranger selon la technique « à la façon de Venise » (glassway.org).

- à Altare

Altare est une petite ville située au nord de Gênes dans les Alpes liguriennes (Bellanger 2006; Maitte 2009). La région boisée et la proximité du port de Savone, en font une ville qui se prête bien à l'installation d'une industrie verrière, et ce dès le XII^{ème} siècle (voir §1.2.1.5 Moyen Age Classique

(Xème au XIIIème siècles)). Au cours du XV^{ème} siècle, la croissance de l'industrie verrière engendre à Altare une augmentation du nombre de verriers et une utilisation plus généralisée des fours à multiples ouvreaux.

Les verriers d'Altare migrèrent rapidement, préférentiellement vers d'autres principautés italiennes ; mais aussi vers la France. Ainsi, dès 1425, la présence de verriers altaristes est avérée en Provence. On les retrouve également en terre wallonne.

Aux XV^{ème} et XVI^{ème} siècles, la petite ville d'Altare peut prétendre rivaliser avec Murano. Ce qui différencie principalement les verriers d'Altare, des verriers de Venise, n'est pas la qualité de leurs productions, qui sont équivalentes, mais leur comportement social (Bellanger 2006; Maitte 2009), d'une part assez libre et souple, de l'autre très rigide et contraignant. Il existe un réel lien entre les verriers d'Altare migrants et la France. Le plus ancien d'entre eux, établi en France est Sarodo qui fonde des verreries dans l'Ouest du royaume de France, à Vendrennes (Vendée), puis à Nantes. Ces ateliers produisent aussi bien de la céramique, que du verre, essentiellement du verre décoré d'émaux. Au cours du XVI^{ème} siècle, les verriers d'Altare, vont se déplacer dans différentes villes de France (par exemple : Lyon, Mâcon, Châlons, Nevers) où existent déjà des verreries. Ils y fonderont des ateliers-écoles, obtenant des monopoles. Ceci entraînera le développement de centres verriers sur le territoire français.

- *En Allemagne et en Autriche*

A cette verrerie vénitienne, venait s'opposer la verrerie dite « de forêt », qui était essentiellement originaire d'Allemagne. Ces productions verdâtres (*Krautstunk, Scheuer*), peu répandues en Europe au XVI^{ème} siècle connaîtront un grand succès aux XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècles. D'autres productions allemandes, les *Stangenglas* sont, quant à elles, beaucoup plus proches des productions « à la façon de Venise » (Bellanger 2006). La clientèle rhénane appréciait particulièrement les *Römer* (Fig.1. 22), sorte de verres à boire, de forme très particulière, que l'on ne retrouve nulle part ailleurs, ni à aucune autre époque.

*Fig.1. 22 : Römer de la seconde moitié du XVII*ème *siècle. La coupe et la tige sont réalisées d'un seul tenant. Le pied est fait de filets enroulés les uns sur les autres ou moulés, Rijksmuseum (Bellanger 2006).*

Dans le Saint Empire Romain Germanique, les premières verreries s'établirent à Vienne (Autriche) au milieu du XIIIème siècle, mais c'est à Innsbruck, dans le Tyrol, que des verriers de Murano, s'établiront au XVème siècle et y travailleront « à la façon de Venise ». Au XVIème siècle, la mode dans cette partie de l'Europe est aux verres émaillés et les verriers allemands y excellent. Ils produisent des verres de grande taille, décorés de minces émaux représentant des figures, des armoiries, des personnages, ils présentent des perles d'émail en relief ou encore sont bordés d'or. Les formes sont généralement « colossales », si imposantes que Mathesius les décrit dans son œuvre, comme étant « d*es verres de fous que l'on peut à peine soulever* ».

A côté de ces grands verres exceptionnels, existent, au XVIIème siècle, des verres de même forme mais plus petits, issus généralement de corporations. Au début de la production allemande de verres émaillés, l'exécution était parfaite et soignée. Cette qualité ne perdurera pas, surtout pour les verres corporatifs, en raison de l'importance de la demande et de la moindre exigence des clients. Dès le début du XVIIème siècle la qualité des décors émaillés va en déclinant, laissant la place aux décors de taille et de gravure.

- *En Bohême*

Les verreries de Bohême étaient particulièrement développées au XVIème siècle, grâce à l'importance de ses étendues boisées, la forêt de Bohême (séparant Bavière et Bohême), dont les productions fournissaient une importante quantité de cendres fondantes. Cette région appartient au Saint Empire Romain Germanique et est particulièrement favorable au développement de « nids de verriers » (Bellanger 2006). Tous travaillent selon la méthode vénitienne, aussi bien en terme de qualité de verre que de formalisme. Au XVIIème siècle, l'existence de ces nids de verriers dans les forêts, eut pour conséquence de séparer les verriers travaillant le verre à chaud (établis dans les montagnes et forêts), des graveurs de verre, travaillant à froid et établis dans les villes (Bellanger 2006). Les verriers à proprement parler travaillaient alors seuls ou en petits comités au bord des rivières et de leurs moulins.

Ils vendent alors aux marchands des pièces achevées, mais non gravées. Le décor gravé sera apporté par des artistes graveurs, dans des ateliers citadins de Prague ou de Vienne (Bellanger 2006). Les verriers parfois réellement exploités, commenceront à émigrer vers 1625, diffusant alors leur savoir à travers l'Europe.

Contrairement aux vénitiens, qui privilégiaient l'utilisation de soude épurée depuis le XV^{ème} siècle, les verriers de Bohême développèrent la purification et l'utilisation de la potasse (Bellanger 2008). Cette composition potassique offrait de larges possibilités pour la taille et la gravure. Elle présentait cependant un inconvénient, un léger jaunissement du verre, dû à sa nature potassique (Bellanger 2006).

La gravure à la roue, sur verre, fut mise au point à Prague à la toute fin du XVI^{ème} siècle. Les décors en relief étaient incisés par creusement, à différentes profondeurs dans la matière vitreuse.

- *En Espagne*

La tradition verrière en Espagne remonte au XIII^{ème} siècle avec l'occupation arabe.

Le port de la ville de Barcelone acquiert après 1479, une importance politique et commerciale telle que, dans le cas de l'industrie verrière, des dispositions, proches de celles prises par Venise un demi-siècle plus tôt, sont adoptées et notamment la formation d'une corporation verrière connue sous le nom de Saint Bernard (Bellanger 2006). A la fin du XV^{ème} siècle, Barcelone est considérée comme la principale rivale de Venise. La production y est alors importante. La mode des aiguières apparaît à la fin du XVI^{ème} siècle à Barcelone et dans toute la région. Les formes employées et les techniques de soufflage sont réalisées « à la façon de Venise », mais la palette chromatique (indigo, violet, bordés de blanc) très vive, est nettement locale (Bellanger 2006). Au XVI^{ème} siècle, la production catalane est expédiée jusqu'à Rome pour concurrencer les productions vénitiennes (Bellanger 2008).

A Grenade et dans tout le sud de l'Andalousie, jusqu'à la fin du XV^{ème} siècle, la verrerie se développe sous les influences arabes (domination barbaresque) et gothique (venue du Léon). Tous les objets fabriqués loin des côtes, sont des verres potassiques, naturellement brillants et très bullés. Les manufactures espagnoles situées près des côtes, produisent, elles, des verres sodiques, plus élégants.

En Castille, d'importantes verreries se développent sous l'influence de Venise. Elles sont fondées directement par des vénitiens ou par l'intermédiaire du royaume de Naples. L'influence italienne ne vient pas seulement de Venise, mais aussi de Naples, d'Amalfi et de Florence (Bellanger 2006).

- *Aux Pays-Bas et en Belgique*

La partie occidentale des Pays-Bas est couverte de forêts et offre les matières premières essentielles à la production du verre : argile, silice, bois et fondant potassique. Les objets qui y sont produits au XV^{ème} siècle, sont très locaux, et proviennent des verreries du Brabant. Ce sont des gobelets soufflés dans des moules, connus sous le nom de *mägelein* (Bellanger 2006). Au XVI^{ème} siècle, les plus importantes manufactures se développent dans le Brabant méridional et le Hainaut. Les productions de

verre creux et de verre à vitres sont teintées de vert et se retrouvent en concurrence avec des productions obtenues par des émigrés d'Altare, qui travaillent à l'italienne et obtiennent un verre blanc. Durant la seconde moitié du XVI^{ème} siècle, les verreries du Hainaut et du Brabant ont du mal à concurrencer les productions anversoises (Bellanger 2006).

Les premiers verriers vénitiens s'installent à Anvers dès 1541. Il s'y développe « l'école vénitienne du Nord », qui produit des verres réalisés « à la façon de Venise », par des maîtres verriers et des ouvriers vénitiens. Les rapports commerciaux maritimes entre l'Espagne et Anvers ont permis aux verriers anversois d'importer de la soude d'Espagne, alternant ainsi la nature des fondants employés, suivant la nature des commandes. C'est en 1607 que l'importation du « véritable verre de Venise » débute à Anvers. Entre les transactions, les successions au sein des dynasties de verriers et les privilèges accordés par certains princes flamands à des artisans italiens, il devient très difficile de distinguer les verres belges réalisés « à la façon de Venise », des verres vénitiens importés et des créations réalisées par des immigrés muranais.

A Liège, les progrès techniques devinrent considérables. En effet, l'emploi de sables venant de Kimkempois (Wallonie – Belgique), associé à l'emploi de soude méditerranéenne et à l'utilisation en 1639, par les verriers Bonhomme, de la houille comme combustible, cèle le déclin de la verrerie de fougère (Bellanger 2006). Des verriers d'Altare et de Venise exercent alors leur art à Liège, transformant peu à peu les formes italiennes, en les adaptant aux goûts régionaux. La dernière production de verre « à la façon de Venise », à Liège, date de 1680. Elle sera remplacée par la mode « à l'anglaise » et le cristal de Bohême.

C'est dans une partie des Pays-bas, que l'on nomme Provinces-Unies, que se développera le principal centre de gravure à la pointe de diamant d'Europe au XVII^{ème} siècle (Bellanger 2006).

- *En France*

Les verriers français ont subi de nombreuses influences au cours de cette période. Depuis l'Antiquité et pendant tout le Moyen Age l'activité verrière n'a pas cessé en France. Au XV^{ème} siècle avec l'arrivée des verriers d'Altare, la verrerie française va connaître un nouvel élan. Les verreries du Dauphiné sont très importantes et leurs productions très appréciées Dans ces régions ce sont les verriers d'Altare, aux productions plus sobres, qui ont accaparé les industries et le commerce au détriment des Vénitiens (Bellanger 2006).

Les « reines italiennes » jouent un rôle prépondérant dans la Renaissance française, qu'elles influencent dans tous les domaines, y compris les arts du verre. Elles permettent de développer des ateliers comme la fabrique de Goult, celles du Dauphiné, de la région parisienne, et surtout celles du Poitou. C'est un artisan de Murano qui a fondé les ateliers poitevins.

Durant le XVI^{ème} siècle, certaines régions verrières sont restées très productives et ont été relativement peu affectées, d'un point de vue économique, par les troubles religieux et politiques, contrairement à d'autres régions d'Europe. Cette production est particulièrement active en Normandie, en Aquitaine et

en Bourgogne. En Languedoc, l'art du verre est particulièrement développé en comté de Foix, entre les XIII^{ème} et XVIII^{ème} siècles. Les maîtres verriers d'Altare, installés en France depuis quelques générations, voient leurs noms se franciser et certains sont anoblis pour « services rendus ». Ainsi en France, « la façon de Venise » se transforme en « la façon d'Altare » (Bellanger 2006).

- *En Angleterre*

Au XVI^{ème} siècle, de nombreuses manufactures étaient présentes sur le sol anglais, contrairement à la situation durant le Moyen Age. En 1549, des verriers de Murano sont établis à Londres, rejoints en 1567 par des verriers d'Anvers. Ces derniers fabriquaient alors du verre plat. En 1574, ce sont des verriers français qui s'installent dans le Sussex (Bellanger 2008). A la fin du XVI^{ème} siècle, malgré la présence de ces verreries, l'industrie du verre anglais n'est guère florissante. Un des facteurs envisagé pour expliquer cette absence de développement, est la rareté du bois, destiné prioritairement aux constructions navales (Bellanger 2006; Bellanger 2008).

L'industrie verrière se développa lorsque les verriers changèrent de combustible, passant du bois à la tourbe puis à la houille et ce dès 1611. C'est à la même époque que l'Angleterre interdit l'importation de verres étrangers, privilégiant alors les verreries locales (Bellanger 2008). Comme dans le reste de l'Europe, les verriers anglais cherchent à imiter le verre de Murano et créent alors des ateliers anglo-vénitiens, employant des artisans originaires de Murano. Les formes produites sont lourdes, par rapport à ce qui était alors réalisé dans d'autres pays. La véritable avancée technologique qui permettra l'essor du verre anglais, aura lieu dans la seconde moitié du XVII^{ème} siècle, avec la création du « *flint glass* », le premier cristal anglais (Bellanger 2006). Avant la découverte du « *flint glass* », les verres ordinaires étaient des « verres de fougères » (verre au fondant potassique obtenu à partir de cendres de fougères). Les objets de luxe, étaient produits en verre cristallin, par des verriers d'origine italienne au XVI^{ème} siècle, puis d'origine lorraine au XVII^{ème} siècle (Bellanger 2008).

1.2.1.8 Périodes Baroque et des Lumières (XVII^{ème} au XVIII^{ème} siècles) : le déclin de Venise et l'ascension du cristal de Bohême et du verre anglais.

Le succès du style vénitien perdura durant tout le XVII^{ème} siècle. Cette demande engendra une émigration d'autant plus importante des verriers muranais. La publication du livre « L'*arte Vetraria* » (l'art du Verre) en 1612 contribua à la divulgation des compositions et recettes vénitiennes. Le livre fut traduit en anglais en 1662, en latin en 1668, en français en 1752, en espagnol en 1778 et en allemand en 1778/1779.

C'est en 1615 que fut prononcée l'interdiction d'utiliser le bois comme combustible pour les fours. Il fut alors remplacé par le charbon. N'étant plus limitées par l'apport en bois, les verreries se

déplacèrent alors, des forêts, vers les villes. L'utilisation du charbon eut une autre conséquence : les fumées de charbon, noircissaient le verre, le rendant presque noir et donc très adapté à la conservation du vin. Les bouteilles dites « noires » de type anglais, furent imitées en France et à Murano. Pour pallier ce noircissement, pour les productions de cristal, un nouveau type de four, très ventilé et de nouveaux creusets furent créés.

En 1620, l'aventurine, verre contenant des cristaux de cuivre serrés, semblables à des lamelles dorées fut inventée. A la fin du XVII^{ème} siècle, c'est au tour du girasol, sorte de verre opalescent dont la légère opacité était obtenue par l'ajout de plomb, d'être conçu. Au cours de ce siècle, le verre jaune était à la mode. Ce dernier était obtenu par ajout d'un verre semi-fini, de plomb, d'étain à un verre fondu à basse température. On obtenait ainsi opacification et coloration (glassway.org).

Les objets typiques de cette époque sont des flûtes à boire telles que les verres « *zucarini* », les lampes à huile zoomorphes, phytomorphes ou représentant des instruments de musique ou des créatures fantastiques. On peut citer en exemple de cet art raffiné, l'exceptionnelle collection de verreries vénitiennes du château de Rosenborg à Copenhague, datant de 1708-1709.

- *En Bohême*

Vers la fin du XVII^{ème} siècle l'hégémonie de Venise se réduisit progressivement devant de nouveaux centres producteurs d'Angleterre et de Bohême. La guerre de Trente Ans (1618-1648) détermina une période de crise dans toute l'Europe et l'art verrier bohême en pâtit, tout comme le verre lorrain (voir §1.2.2.4a). La reprise des productions se fit à partir de 1690 avec le développement graduel de la production de Bohême, qui atteignit Berlin, où Müller et Kunckel (auteur de l'*Ars Vitraria Experimentalis*) obtinrent le rouge à l'or et le verre opale de grande qualité, auparavant privilèges vénitiens. A partir de 1700, la production des grands ateliers allemands est étroitement liée à celle des Bohémiens.

C'est à cette période que la gravure sur verre devint plus profonde et se raffina, sous l'influence du goût français. Entre 1753 et 1799, la vogue des verres « à la façon de Bohême » était telle, qu'elle engendra une production massive de verre en provenance de Bohême. Cependant, ces exportations diminuèrent au profit des verriers français, espagnols, portugais et vénitiens formés par des verriers bohémiens et travaillant à la « façon de Bohême » (Bellanger 2008).

Le verre de bohême sera concurrencé par le verre anglais, de façon si importante, que les artisans bohémiens vont produire des pièces non plus gravées, mais taillées à la mode anglaise. Ils n'atteindront cependant jamais l'éclat des verres de cristal anglais.

- *En Allemagne*

De nombreuses communications avaient lieu entre la Silésie (région de Bohême) et l'Allemagne toute proche. Depuis les années 1700 la production des grands ateliers allemands est étroitement liée à la production des verreries de Bohême. Selon les ateliers, il y a prédilection de tel ou tel style ou décor,

mais la technique reste la même (gravure à la meule ou à la roue). Ainsi se développa la technique hybride de gravures et de décors à la feuille d'or, que l'on nomme « *Zwischengoldglas* », ou « verre double » très en vogue entre 1730 et 1755 (Bellanger 2008). Une autre technique de décoration très raffinée fut l'émaillage noir et sépia, daté de 1660 et développée entre 1720-1730 en Allemagne et en Bohême (glassway.org).

A côté des grands noms de la gravure, il existe une fabrication intensive pour le commerce local et l'exportation de verres de qualité moyenne (mais encore très belle), fabriqués d'une façon quasi-industrielle pour répondre à la demande européenne (Bellanger 2008). A partir du milieu du XVIII^{ème} siècle, de nombreux ouvriers s'expatrient en dépit des mesures mises en œuvre pour les en empêcher. Ils adapteront ainsi leurs techniques aux goûts de leurs pays d'adoption (Bellanger 2008).

- *Aux Pays-Bas*

Dès la fin du XVI^{ème} siècle, cette région se spécialisa dans le travail du verre à froid sur des produits verriers venant essentiellement de Venise. Au XVII^{ème} siècle cet art explosa et les maîtres verriers hollandais devinrent particulièrement experts dans la taille à la pointe de diamant, dite « taille en parallèle ». C'est au XVIII^{ème} siècle, que la « taille en parallèle » est remplacée par une gravure par petits points « *stippelen* ». De plus les cristaux gravés à la roue, à la mode bohémienne, furent également en vogue aux Pays-Bas, pendant tout le XVIII^{ème} siècle (Bellanger 2008).

On ne retrouve pas dans l'industrie verrière du XVIII^{ème} siècle, la rivalité économique omniprésente entre l'Angleterre et les Pays-Bas. En effet, il existe une certaine complémentarité entre les verriers hollandais et anglais : ces derniers envoyaient leurs verres de prestige en cristal anglais, aux Pays-Bas afin qu'ils y soient gravés. Ces pièces, une fois gravées (à la pointe de diamant ou à la roue) sont ensuite renvoyées en Angleterre, pour y être commercialisées (Bellanger 2008).

- *En Angleterre*

A la production anglaise raffinée « à la façon de Venise », succéda en 1674 un verre cristallin dit « *flint glass* », proche du cristal de roche, témoin d'une véritable révolution technologique. En 1673, le verrier Ravenscroft, fonda une verrerie en Angleterre où vinrent travailler des verriers vénitiens. En 1672, il obtient un brevet pour le « *flint glass* », qu'il obtenait par des blocs de quartz calcinés, semblables à ceux du fleuve Tessin utilisés à Venise. Il y ajouta par la suite, de l'oxyde de plomb, afin de stabiliser la matière vitreuse, qui avait tendance à se dégrader très vite. Il inventa ainsi le cristal anglais (Maitte 2009). Il connaît alors un succès fulgurant, qui se répandra très vite en Europe (glassway.org). On réalisa dans ce verre des flûtes, des verres, des assiettes, des vases, des cruches et des bouteilles (Fig.1. 23).

Ravenscroft perdit ses droits au brevet en 1681 et le cristal au plomb devint alors la production privilégiée des meilleurs verriers anglais. Le « *flint glass* » se répand en Angleterre dès 1675 et finit par gagner toute l'Angleterre en 1740 (Bellanger 2008). Vers 1690, les décors façonnés à chaud furent

abandonnés, au profit des formes épurées et élancées. Entre 1780 et 1800, on trouvait des verreries productrices de cristal au plomb, en fonction en Irlande à Belfast, Cork, Dublin et Waterford.
Le « *flint glass* » ne sera réellement connu en Europe qu'à la fin du XVII^{ème} siècle et devint si répandu, qu'il supplanta les verres de France, de Bohême et de Venise. Il est composé d'environ 43% de silice, de 45% de minerais d'oxyde de plomb, les 12% restants étant des sels potassiques (Bellanger 2008). Fondu dans des fours à charbon, le « *flint glass* » peut être fabriqué dans des régions minières et surtout portuaires, favorisant ainsi son commerce et sa diffusion. Au XVIII^{ème} siècle, en Angleterre, le cristal anglais supplante toutes les autres formes de verre. Au début de ce siècle, le cristal n'est pas aussi pur que l'on pourrait le vouloir. La présence de manganèse « trouble » alors le cristal. La qualité du produit est alors très loin de ce qui sera obtenu dans la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle (Bellanger 2008). Bien que ces verres soient chers et pas toujours d'une qualité exceptionnelle, ils furent exportés en grand nombre vers l'Allemagne, la Suisse et surtout la France.

Fig.1. 23 : « Coupe à douceurs ». Modèle en cristal épais entièrement taillé. Angleterre 1760-1780 (Victoria and Albert Museum) (Bellanger 2008).

La dureté du « *flint glass* », comme le cristal de Bohême, permet d'employer la gravure. La décoration du verre au plomb peut être faite, par gravure à la pointe de diamant, jusqu'au-delà de la moitié du XVIII^{ème} siècle, ou par gravure à la roue, s'inspirant des modèles importés d'Allemagne et de Bohême. Malgré l'apprentissage des verriers anglais dans l'art de la gravure auprès de verriers immigrés, la plupart des verres gravés anglais, furent gravés aux Pays-Bas (Liège, Namur, Provinces-Unies). Après 1750, on adoptât la taille à facettes, très adaptée à la mise en valeur de la limpidité du cristal au plomb Fig.1. 23). Les productions anglaises pouvaient également être taillées, selon une taille « à larges facettes », très différente de la taille bohémienne (Bellanger 2008). En grande- Bretagne, ce sont surtout les verriers irlandais qui taillent le verre et l'exportent dans toute l'Europe.

Au XVIII^{ème} siècle les productions anglaises étaient spécialisées, outre le « *flint glass* », dans la production de bouteilles destinées à la conservation du vin et dans les instruments d'optique (lunettes achromatiques notamment) (Bellanger 2008).

En 1740, on voit encore certaines caractéristiques vénitiennes se mêler aux formes anglaises, notamment des torsades et des filigranes, dans les tiges des bougeoirs et des verres à boire. Si la production de Bohême est essentiellement orientée sur les objets de grand luxe, les productions anglaises se concentrent principalement sur les pièces de service ou d'usage décoratif assez courant (Bellanger 2008). Pendant toute la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle, les manufactures anglaises fabriquent, aussi bien des verreries communes que des verres de laboratoire ou encore des carafes, taillées ou non. Deux autres productions anglaises typiques se développent au milieu et à la fin du XVIII^{ème} siècle : celle des verres blancs opaques à décors polychromes et des cristaux de couleur de Bristol.

- *En Espagne et au Portugal*

A partir du XVII^{ème} siècle, il existe une production typiquement catalane largement exportée et qui a perdurée jusqu'au XVIII^{ème} siècle (Bellanger 2008). La Catalogne conserva la technique de travail à chaud « à la façon de Venise » mais appliquée à une production de style original, purement locale. En Andalousie, les verriers produisaient des objets fidèles à leurs traditions locales, sans se soucier des nouvelles influences européennes (glassway.org).

En 1728, fut fondée à Ségovie, près de la demeure royale de *La Granja de San Ildefonso*, un four de verrier destiné à la production des miroirs. La fabrique royale de *La Granja*, outre les miroirs (obtenus par coulage, selon la méthode française, voir ci-dessous) excella dans la lustrerie (Bellanger 2008). En 1768, fut fondée un seconde verrerie : *la Real Fábrica de Cristales*, qui produisit des verres lattimo, colorés émaillés ou dorés, avec des motifs Rococo puis néoclassiques. Vers 1800 le style de gravure et de meulage fut fortement influencé par l'art du verre anglais.

La production verrière du Portugal est assez peu connue, mais semble avoir eu un essor particulier dans la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle. La production verrière portugaise a subi une double influence, des styles vénitiens et bohémiens.

- *En France*

Au début du XVII^{ème} siècle, la France compte un grand nombre de petites verreries, qui produisent de la gobeleterie commune et quelques grands monopoles, dont celui de la Loire (B. Perrot). On comptait alors quatre grands monopoles : la Loire, Paris, la Normandie et Nantes. Durant tout le XVII^{ème} siècle, à côté de ces entreprises protégées par l'état, la France fourmillait de petits ateliers privés plus ou moins clandestins. C'est seulement au XVIII^{ème} siècle, que le contrôle sur ces petits ateliers devient effectif, en partie en raison de la nécessité de protéger les forêts. En 1665, Colbert se désintéresse des productions de verres creux, au profit des productions de verres plats (§1.2.2.5). A partir de ce

moment, toutes les verreries françaises vont moins produire (Bellanger 2008). Pendant la grande époque du verre vénitien, les verreries françaises avaient elles aussi, produit des pièces exceptionnelles. Cette production est allée en déclinant tout au long du XVIII^{ème} siècle, si bien qu'on ne fabriquait plus en France (à l'exception des miroirs) de pièces « artistiques » mais seulement du verre d'usage courant (Bellanger 2008). La gobeleterie commune est essentiellement réalisée en « verre de fougère », comme en Angleterre. C'est un verre économique, car la matière première est trouvée sur place par les verriers, mais fragile, homogène et léger (Bellanger 2008). Jusqu'au milieu du XVIII^{ème} siècle, dans toutes les régions de France et dans toutes les couches de la population, le verre de fougère sert de vaisselle. La pâte de ce verre est alors jaunâtre ou brunâtre dans le Midi de la France, rosâtre dans le Centre, verdâtre en Languedoc, grisâtre ailleurs (Bellanger 2008).

Le verre à la façon de Venise est très répandu dans toute la France au milieu du XVIII^{ème} siècle (en particulier en Orléanais, en Picardie, en Normandie, en Champagne et à Paris).

Les styles bohême et anglais se répandirent très vite en Europe. La France, autrefois terre d'immigration des maîtres verriers en provenance de Venise et d'Altare (Maitte 2009), était très amatrice de verre de Bohême. La « façon de Bohême » s'implante en France au XVIII^{ème} siècle, principalement en Lorraine et en Savoie (Bellanger 2008). La France importa du cristal bohémien et produisit à partir de 1750, son propre cristal « à la façon de Bohême ». Ainsi se distinguèrent particulièrement, la Cristallerie de Baccarat, fondée en 1764 en Lorraine et la Cristallerie de Saint-Louis, fondée en 1767, établissements de grand renom aujourd'hui encore.

La « façon d'Angleterre » met longtemps à s'implanter en France. On lui reproche son coût élevé et son manque de qualité. Les verreries françaises ne se mettront à produire du « cristal anglais » qu'à partir du milieu du XVIII^{ème} siècle, en particulier dans les grandes Manufactures de Baccarat et de Saint-Louis. Elles se convertirent toutes deux au cristal au plomb anglais, Saint-Louis étant la première, en 1782 (Bellanger 2008).

Nevers se distingua dès le début du XVII^{ème} siècle et durant tout le XVIII^{ème} siècle pour la production de figurines en verre filé. La cour des rois de France était particulièrement attirée par les cristaux de Bohême, les nouveaux miroirs et les lustres à pampilles facettées.

- *En Russie*

Le verre « à la façon de Bohême » connut également un vif succès en Russie. Le premier atelier de verre national fut fondé à Saint-Pétersbourg au début du XVIII^{ème} siècle. En 1792 une autre verrerie obtint le titre de Verrerie Impériale de Saint-Pétersbourg, fournissant la cour du tsar en cristaux de style bohême, gravés ou décorés à l'émail et à la feuille d'or (Fig.1. 24).

*Fig.1. 24 : Compotier couvert, en verre rouge rubis à l'or, avec un décor peint à l'or - Verrerie de Saint-Pétersbourg. Russie seconde moitié du XVIII*ème *siècle (Musée de l'Hermitage) (Bellanger 2008).*

De nombreux propriétaires fonciers établirent des verreries en Russie, afin de concurrencer les importations, mais aussi de développer les industries nationales. Cependant, comme dans tous les arts décoratifs, il y a un décalage d'une cinquantaine d'années entre les productions russes et celles des autres pays d'Europe (Bellanger 2008). La plupart des verreries travaillent à la façon de Bohême (avec des ouvriers venus de Bohême et de Silésie) même si certaines font venir des artisans vénitiens (Bellanger 2008).

- *En Scandinavie*

La Scandinavie, autrefois terre d'immigration des verriers vénitiens, comme la France, adopta le style bohême et allemand à partir du XVIII^{ème} siècle. En Suède, les premiers ateliers étaient localisés près de Stockholm pour certains, dans le centre du pays pour les autres. Au XVIII^{ème} siècle, dans le sud du pays, dans la région du Småland, de nouvelles verreries furent fondées et la production confiée aux immigrés allemands. La verrerie de Kungshom se distingua particulièrement par sa production de cristaux gravés. Le pays est ainsi fortement influencé par l'Angleterre et parfois les productions anglaises et suédoises, peuvent être confondues (Bellanger 2008).

En Norvège, l'influence anglaise était plus importante que l'influence allemande. Cependant, on y retrouve tout de même des productions gravées à la roue de culture allemande, sur des verres au plomb de tradition anglaise, en particulier dans la cristallerie de Nøstetangen, fondée en 1741.

Il n'existe pas de verrerie importante au Danemark.

- *A Venise*

Au XVII^{ème} siècle, la production de Venise (et Murano) est concurrencée partout en Europe. Cependant au XVIII^{ème} siècle, elle demeure très importante.

Les secrets de fabrication vénitiens se sont diffusés à travers toute l'Europe au XVII^{ème} siècle, par l'intermédiaire des artisans vénitiens, partis former des ateliers en Angleterre, aux Pays-Bas, en France et en Espagne, pour y travailler « à la façon de Venise ». Grâce à cette diffusion du goût vénitien, les productions du XVII^{ème} siècle de Murano furent nombreuses. Pour se distinguer de leurs concurrents européens, les verriers vénitiens se sont alors spécialisés dans la fabrication d'objets aux formes extravagantes, preuves d'une excellence et d'une virtuosité des artisans, non égalées. Cependant, ces objets perdent en élégance et en sobriété (Bellanger 2008). Le maître verrier Briati produisit des lustres, des « *deseri* » (triomphes de table), des meubles décorés de marqueteries de verre (Bellanger 2008). Cependant les cristaux potassiques vénitiens n'attiraient guère les acheteurs étrangers qui leur préféraient les aventurines, les verres colorés et lattimo, décorés à l'émail. C'est à cette époque également que Venise inonda l'Europe de ses lustres fastueux.

A la fin du XVIII^{ème} siècle, la pression du verre Bohême se fit ressentir à Venise également et cette dernière en importa de grandes quantités. Les artisans de Murano s'adaptèrent aux nouvelles exigences et dès 1737 se mirent à produire du cristal potassique. Cependant ils ne réussirent jamais à égaler les productions bohémiennes. La gravure à la roue fût introduite à Venise durant la seconde moitié du XVII^{ème} siècle, grâce à l'immigration des graveurs allemands.

1.2.1.9 Révolutions humaines et industrielles (XVIII^{ème} au XIX^{ème} siècles)

Le XIX^{ème} siècle connut une succession de différents styles : le style Empire, *Biedermeier*, *Revivals*, Art Nouveau. Les guerres et crises sociales qui ont ravagé l'Europe à la fin du XVIII^{ème} siècle et du début du XIX^{ème} siècle, ont provoqué un ralentissement de la production verrière, mais aussi et surtout, ont engendré le déclin de l'influence française, sur les goûts et styles artistiques, notamment dans l'art du verre. Durant les périodes Néoclassique (1750-1830) et de l'Empire, c'est l'Angleterre, épargnée par les conflits du continent et au sommet de sa puissance économique, qui profita de ce déclin français et constitua un modèle pour le style de vie et le mobilier des demeures bourgeoises.

Le taillage à la meule, de facettes de cristal au plomb, devint de plus en plus complexe, recouvrant parfois toute la surface des objets. Les services de table les plus riches contenaient des pièces en verre, taillées en facettes, de types variés : verres à pieds, à eau, à bière, bols, pichets et carafes. Les gens se lassèrent de la décoration de taille en facettes à la fin du XVIII^{ème} siècle, mais elle fut remise au goût du jour dans les années 1870, avec le « *brillant style* ».

La première moitié du XIX^{ème} siècle, permit en Angleterre l'innovation de nouvelles techniques de décoration :

- en « *crystallo-ceramie* » : qui consiste à insérer des médaillons de porcelaine dans la paroi d'un cristal. Elle fut brevetée en Angleterre en 1819 mais existait déjà en France au XVIII^{ème} siècle sous le nom de « sulfide » ou « camée incrusté ».
- gravure à l'acide : la gravure était obtenue par corrosion du verre à l'acide fluorhydrique. Certaines parties du verre étaient protégées par des matières neutres à

l'acide, comme de la cire. Ce type de décors fut expérimenté au XVII^{ème} siècle. Il fut utilisé artisanalement dans les années 1800 et industriellement à la fin du XIX^{ème} siècle, en étant destiné à imiter la gravure à la roue.

- le verre pressé moulé : cette technique était elle aussi destinée à imiter la gravure à la roue. Elle fut développée et perfectionnée en Europe et aux Etats-Unis, à l'aide de machines actionnées à la main.
- la décalcomanie : ce procédé de production en série, découle de la technique de la peinture à l'émail sur verre. Une plaque de cuivre gravée est encrée avec des oxydes de métaux, le motif transféré sur du papier, puis sur la surface de verre, qui subissait alors une recuisson. Cette technique particulièrement développée à Liverpool, était très appréciée pour les verres commémoratifs, peu coûteux.

Après la chute de Napoléon, le style *Biedermeier* s'affirme. Plus léger et plus adapté aux habitations bourgeoises, ce style engendre pour le verre de Bohême un nouvel engouement. Contrairement à ce qui se faisait aux XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècles, le verre de Bohême est maintenant coloré. On obtient ainsi des rouges rubis, non plus à l'or, mais au cuivre et à l'huile, des bleus au cobalt, des verts au cuivre ou au chrome et des jaunes particuliers, ainsi que des verts fluorescents, à l'uranium (découvert entre 1830 et 1848). Le verre coloré pouvait aussi doubler une couche interne de cristal, qui émergeait en surface grâce à la gravure. Le verre blanc opaque fut également en vogue et souvent employé pour doubler les verres et bouteilles, à l'instar des verres colorés.

La technique de la cémentation (identique à celle employée dans le verre islamique médiéval) succéda au doublage et consistait au recouvrement d'une surface de verre déjà refroidi, par un pigment à base de sels d'argent (jaune ambre) et de sels de cuivre (rouge). Tout comme les émaux, cette technique nécessitait une recuisson du verre.

Les cristaux et les verres colorés étaient pour la plupart soufflés dans un moule, éventuellement traités par cémentation, puis taillés, gravés, émaillés et/ou peints à l'or. La gravure fut la technique principale de décoration.

Au moment de la fin de l'Empire Napoléonien, en Allemagne et en Autriche, des peintures raffinées furent réalisées à l'aide d'émaux transparents de style « *Ranftbecher* ».

La demande de cristaux stimula la production d'importantes verreries en France, en Belgique, dans les pays scandinaves et en Russie. En France les cristalleries de Saint-Louis, de Baccarat et de Clichy se distinguèrent particulièrement. Elles proposèrent des cristaux exceptionnels colorés ou peints et parfois doublés à l'or, taillés ou gravés à la meule, de style bohême, mais aussi des verres émaillés, des opalines, des presse-papiers *millefiori* et des « sulfides ». La Cristallerie de Clichy, fondée en 1833 fut particulièrement connue pour la qualité de ses colorants.

En Belgique, les Cristalleries du Val-Saint-Lambert, fondées à Liège en 1825 ont produit des cristaux de type anglais, puis de type bohême.

Aux Etats-Unis, l'importation de verres de Bohême fut avérée, mais c'est l'émigration d'artisans européens, à partir de la moitié du XIX^{ème} siècle à Pittsburgh, Boston, Philadelphie et New York qui lancèrent une production locale analogue.
La Verrerie Impériale de Saint-Pétersbourg abandonna le cristal gravé anglais et développa la production de verres vivement colorés de style bohême, gravés, taillés à la meule et émaillés. Elle produisit également de délicats verres opales de dérivation française. Au début du XIX^{ème} siècle, elle se distingua par de somptueux meubles en verre coloré avec des structures en bronze de style Empire.
La Scandinavie et particulièrement la Suède, subit l'influence bohême.

A la fin du XVIII^{ème} siècle, l'heure de la décadence est proche pour Venise : ses corbeilles de dentelles de verre, ses coupes à fruits etc. Les anciens établissements vénitiens d'Europe nord occidentale sont devenus si concurrentiels, que les établissements muranais et plus largement vénitiens, ne pourront plus exporter. Au début du XIX^{ème} siècle, cette décadence ira jusqu'à la disparition de la corporation des verriers (Bellanger 2008). En effet, les verreries de Venise se trouvaient dans de pénibles conditions, qui ne leur permettaient pas d'affronter des innovations techniques, mais aussi et surtout parce que la domination autrichienne sur la Vénétie, décourageait l'industrie locale, privilégiant les produits des régions traditionnellement liées aux Habsbourg, comme la Bohême.
Durant la première moitié du XIX^{ème} siècle, l'art du verre à Murano, ne survécut que grâce à la production d'articles de verroterie et de perles, destinés aux pays coloniaux.
Quelques rares signes de reprise du style vénitien furent remarqués lorsque débutât le collectionnisme des verres vénitiens antiques, vers 1830. En 1845, Murano proposa des obsidiennes artificielles et des aventurines, puis en 1856, des verres calcédoines (Fig.1. 25).

Fig.1. 25 : Coupe en verre calcédoine. Les deux anses sont formées de perles plates, travaillées à la pince, 1700 (Bellanger 2008).

En 1854, fut fondée la verrerie Fratelli Tosco, qui produisit rapidement des verres soufflés décorés, de style vénitien antique. En 1859, fut fondé un laboratoire d'art de la mosaïque, qui attira à nouveau l'intérêt international sur Murano. Son laboratoire, puis sa verrerie, diffuseront à partir de 1872 l'art du

verre vénitien dans toute l'Europe, avec des produits de très haute volée, basés sur des techniques vénitiennes anciennes, voire même archéologiques. On redécouvre ainsi le verre *murrhin* ou verre mosaïqué romain.

A la fin du XIX^{ème} siècle, l'Art Nouveau explose en France avec un développement particulier pour l'orientalisme et le japonisme. Le verre de Murano ne changea pas de style, sinon pour insérer des dragons dans les pieds des verres. Les verres mosaïqués, les verres à fond d'or, copiant les originaux paléochrétiens, les imitations de verres « cages » de l'époque romaine tardive, les pots miniatures hellénistiques et les verres camées, furent proposés à partir de 1878 et témoignèrent du triomphe du style archéologique. Les verres camées furent une spécialité des verriers et graveurs anglais de Stourbridge, qui tentèrent d'imiter le célèbre vase Portland (Fig.1. 26). Les gravures à la roue et à l'acide, furent elles aussi, typiques des productions de style archéologique ou style néo-renaissance.

Fig.1. 26 : Vase antique dit « Vase Portland » (photo : fr.academic.ru).

La création du Musée du Verre à Murano en 1867, ainsi qu'une école de dessin pour verriers en 1862, contribuèrent à la renaissance du verre vénitien. Les verriers vénitiens atteindront l'excellence de l'art du travail du verre à chaud, à la fin du XIX^{ème} siècle.

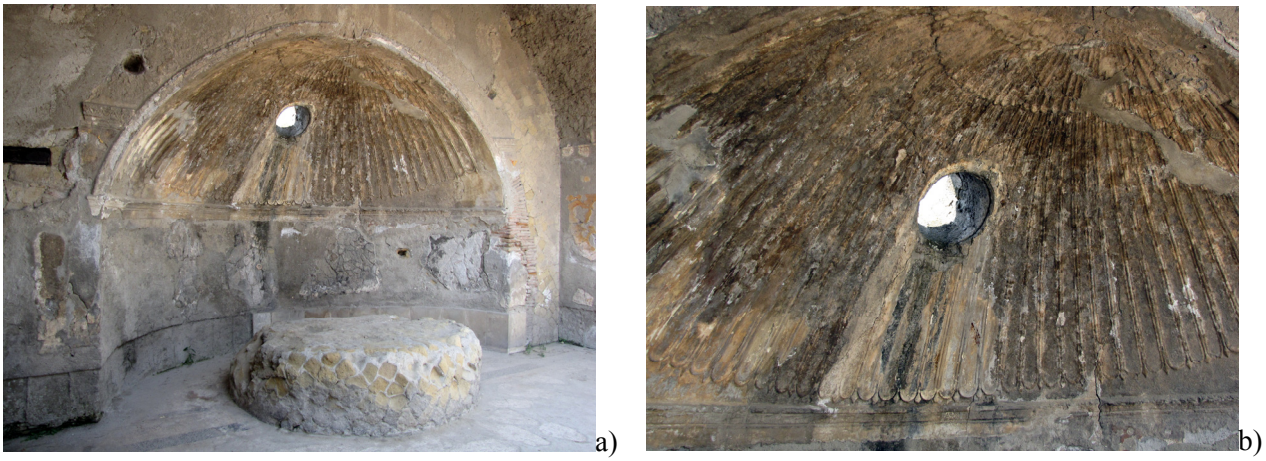
En Extrême-Orient, en Chine et en Inde, la production verrière est peu connue avant le XVII^{ème} siècle. Une importante industrie verrière se développe en Inde au XVIII^{ème} siècle, mais se verra vite concurrencée par les importations européennes, qui provoqueront une véritable crise économique locale.

1.2.2 Le verre plat

1.2.2.1 Antiquité : période romaine

La plupart des archéologues s'accordent pour dater l'apparition des cloisons de verre au début de notre ère. A partir de la fin du I^{er} siècle après J.C., le verre architectural devient de plus en plus fréquent : les verres plats obtenus par la méthode du coulage (les vitres des Embiez par exemple, voir Chapitre 2 – §2.1.3) étaient montés sur des châssis de bois et utilisés pour des bâtiments publics, principalement les thermes, et les *domus* privées. Dans les établissements thermaux, les vitres peuvent permettre la vue, mais leur utilité principale est de garder la chaleur et d'apporter la clarté pour le confort et l'agrément des usagers (Fontaine and Foy 2005b). A partir de la seconde moitié du IInd siècle après J.C., les vitrages étaient présents dans la plupart des thermes. En effet, de grandes baies vitrées ouvraient souvent sur des palestres[10] et dans les salles, qui ne donnaient pas directement sur l'extérieur, la lumière pouvait ainsi descendre des oculi qui transperçaient voûtes et toitures (Fontaine and Foy 2005b). L'invention du soufflage intensifia, au cours du I^{er} siècle, l'utilisation du verre plat à but fonctionnel et décoratif.

Si aucune vitre hémisphérique n'a été retrouvée in situ, certains *oculi* des cités vésuviennes conservent néanmoins des fragments de verre encore enchâssés dans la maçonnerie. On retrouve ces vitrages principalement dans les thermes publics (Fig.1. 27) (Fontaine and Foy 2005a).



a) b)

Fig.1. 27 : Oculi d'Herculanum (Naples - Italie), thermes des femmes. Les ouvertures rondes que forment les oculi laissent imaginer aisément la place que peut prendre le vitrage circulaire dans ces bâtiments (Photos : A. de Bigault de Granrut).

[10] Une palestre : lieu ou les jeunes gens pouvaient pratiquer des activités physiques, telles que la lutte. Il y avait dans les palestres des portiques, des bains chauds et froids, et même des salles pour les leçons de philosophie et de grammaire

Il est vrai, que de tous les fragments de vitres circulaires, retrouvés in situ, aucun n'est de taille suffisante pour vérifier s'il s'agit ou non de vitres plates ou bombées (à l'instar des vitres bombées d'Embiez). Les vitres bombées d'Embiez sont quant à elles, probablement formées par moulage.

1.2.2.2 Haut Moyen Age : de la chute de Rome à Hugues Capet (V^{ème} au X^{ème} siècles)

Aux époques mérovingienne et carolingienne, les vitrages sont sans doute assez peu communs, mais tout de même présents dans les édifices religieux et certaines demeures aristocratiques. A ces époques, posséder un vitrage était un luxe (Bechmann 2000).

Les fenêtres des basiliques paléochrétiennes possédaient des verrières formées par coulage sur une plaque et étirées à la pince, semblables aux vitrages antiques, et ce dès le IV^{ème} siècle (Bechmann 2000).

Puis durant le Haut Moyen Age, en Europe de l'Ouest, se développe essentiellement la technique de formation des vitres par soufflage en canon ou manchon (comme décrit dans les textes du moine Théophile, ch. III). La plupart des verres plats de cette époque sont des fragments de vitraux. La construction d'édifices religieux devient en effet florissante à partir de la fin du Haut Moyen Age et la quantité de verre, produit pour leurs verrières, augmente de même.

Les vitraux se développent et apparaissent de plus en plus fréquemment dès le V^{ème} siècle après J.C., en particulier en France. En effet, les textes de Sidoine Apollinaire signalent des vitraux colorés à Lyon au V^{ème} siècle et les textes de Grégoire de Tours et de Fortunat, témoignent de l'existence de verres colorés au VI^{ème} siècle, dans les édifices religieux (Aubert 1946). Cependant l'emploi de verre comme vitre dans les demeures particulières reste très rare, même dans les résidences aristocratiques voire royales, les habitants leur préférant les toiles enduites (LaGabrielle 2005).

Au VII^{ème} siècle, les verriers français et en particulier les peintres verriers, jouissent d'une réputation telle que l'Angleterre fait appel à eux pour vitrer les fenêtres des églises et des bâtiments monastiques (Aubert 1946).

En dehors de très rares pièces réemployées, l'immense majorité de ces vitraux médiévaux a été taillée dans des plaques de verre, obtenues par soufflage en cylindre (Foy 2005). La plupart des vitres et vitraux du V^{ème} au VIII^{ème} siècles après J.C. sont fabriqués dans un verre sodique, de tradition antique. C'est entre les IX^{ème} et X^{ème} siècles après J.C. que le changement de composition intervient dans le verre architectural. De sodique, il devient potassique (Foy 2005). L'art du vitrail, devient une spécialité française à partir du IX^{ème} siècle.

1.2.2.3 Moyen Age Classique et Bas Moyen Age (XI^{ème} au XV^{ème} siècles) : les temps des cathédrales.

La fabrication du verre plat connaît un essor important au Moyen Age. Celui-ci favorise en particulier le nord du Royaume de France et ses zones frontalières avec le Saint Empire Romain Germanique.

Les verreries se développent dans les zones forestières (Philippe 2005) :

- en Normandie dès le XIV^{ème} siècle et au XV^{ème} siècle : forêt de Lyons, forêt d'Eu, Perche, Longny et Senonche (qui alimentera notamment la cathédrale de Chartres)
- en forêt de Compiègne
- dans le Val de Loire
- dans le Berry, réputé pour son gros verre du Sancerrois
- en Champagne, notamment en Argonne, où l'on fabriquait du verre en disque
- en Bourgogne, en forêt de Darney : le verre plat y est fabriqué selon la méthode lorraine
- en Lorraine

Du XII^{ème} au XV^{ème} siècles, la technique du verre plat évolue dans les domaines de la composition et du façonnage. En effet, en Allemagne, on voit la prédominance des vitres soufflées en manchon, tandis qu'en France, comme le montrent les vitraux des cathédrales de Reims, Chartres, Rouen, Amiens, etc., vient s'imposer la technique de soufflage des vitres, en cive ou en plateau (LaGabrielle 2000). Ceci reste valable jusqu'au XIV^{ème} siècle, où l'on distingue très bien les verres en manchons, de tradition lorraine et allemande, des verres en cives et en couronnes, caractéristiques des verres produits dans le royaume de France, dits « verres de France ». L'histoire du verre plat, entre les XIV^{ème} et XVI^{ème} siècles se résume au développement parallèle des deux techniques, d'influence lorraine et normande, délaissant et défavorisant les autres régions de production, qui deviennent secondaires ou disparaissent. Les peintres verriers français utiliseront dès le XII^{ème} siècle les vitres fabriquées en cives, alors que les Allemands privilégieront les vitres issues de manchons (Philippe 2005). Le choix de la technique de fabrication employée s'explique par l'aire d'influence locale et par le coût de revient.

Aux XII^{ème} et XIII^{ème} siècles la couleur apparaît comme incontournable et devient l'objet de nombreuses expérimentations (Fig.1. 28). Selon les recettes médiévales, le verre de couleur est obtenu par addition de colorants à un verre « blanc » ou « incolore » de base (textes du moine Théophile, ch.XII).

Fig.1. 28 : Vitraux richement colorés de Notre Dame de Paris (Rose du Midi), montés au XIII^{ème} siècle et restaurés au XVII^{ème} siècle.

Pour illustrer ce développement de la couleur, on peut se pencher sur l'obtention de la couleur rouge, par exemple. Celle-ci, était obtenue en trempant successivement la paraison blanche dans une paraison rouge. Le résultat fait apparaître une teinte fouettée, faisant alterner le rouge et le blanc. Les maîtres verriers, tendant à passer outre ces défauts, ont alors conçu des vitres rouges en disposant deux couches de verre, l'une sur l'autre, l'une rouge, l'autre incolore, obtenues totalement indépendamment. C'est ce que l'on appelle le verre plaqué, très apprécié des peintres verriers et des graveurs sur verre. La fabrication du verre blanc, nécessite un creuset spécifique et il ne peut donc être fondu dans les mêmes récipients que les verres colorés (LaGabrielle 2000). Entre les XIII^{ème} et XIV^{ème} siècles après J.C., la composition chimique des verres n'évolue pas, c'est l'épaisseur qui s'affine de plus en plus.

L'amélioration de l'habitat civil, au XIV^{ème} siècle après J.C. donne un rôle nouveau à la fenêtre, que l'on retrouve ainsi fréquemment dans les demeures aristocratiques. C'est à la structure en réseau losangé, héritée des décors géométriques placés à l'arrière plan des vitraux des XII^{ème} et XIII^{ème} siècles après J.C., que l'on doit la grande innovation de la vitrerie civile. L'apparition des panneaux losangés (Fig.1. 29) représente un début de standardisation du verre architectural (LaGabrielle 2000). Cette demande ne cessera de croître au XV^{ème} siècle après J.C. Pendant cette période, la démocratisation du verre architectural, à l'ensemble du peuple, ne concerne vraiment que les zones de production. Le verre pare également des bâtiments liés à des activités économiques et commerciales (par exemple en 1411 à l'arsenal de Rouen).

Il est intéressant de noter que le terme technique de « verre plat », n'apparaît dans les textes qu'au XV^{ème} siècle après J.C. (LaGabrielle 2000), alors que le terme de « panneau de verre », prêt à être installé en fenêtre ou en verrière, date de 1333 (Philippe 2005).

La fin du XV^{ème} siècle après J.C., qui voit le début de la Renaissance, représente une considérable avancée dans la production verrière.

Fig.1. 29 : Illustration du verre à vitre dans l'habitat de la Renaissance – Fenêtre à panneaux géométriques. Tableau de J.Vermeer, XVII^{ème} siècle après J.C.

La démocratisation du verre plat suit celle du verre creux. Le vitrage civil devient incolore et de nombreuses iconographies montrent le développement chez les classes aisées, de l'installation de grands panneaux vitrés dans les pièces principales des demeures. Il en va de même pour la production de vitraux. A la fin du Moyen Age, les vitrages civils et religieux sont plus clairs, plus transparents et plus fins, qu'au début de la période. L'augmentation des demandes, engendre l'augmentation de la taille des cives, des creusets, donc des fours et des ateliers, ainsi qu'un accroissement du personnel.

Pour résumer, le Moyen Age se divise en trois phases principales, une première d'innovation, une seconde d'équilibre et une dernière d'accélération quantitative de la production (LaGabrielle 2000). A la fin du Moyen Age, le verre est désormais courant, mais il reste considéré comme une matière extraordinaire, fascinante, voire magique.

1.2.2.4 Renaissance : l'aube des temps modernes (XV^{ème} au XVII^{ème} siècles)

- *L'art verrier de Lorraine : les vitraux et les premiers miroirs de verre*

Les verriers s'établissent en Lorraine au XIV^{ème} siècle, dans forêt de Darney. Le terrain lorrain est propice au développement de la verrerie, de par la nature sableuse de ses terrains de plaine et l'abondance de ses forêts. L'art de la verrerie y vivotera pendant le XIV^{ème} siècle sous la coupe des abbayes qui produisent ainsi de la verroterie, des patenôtres et quincailleries de pèlerinage. C'est au

XV^{ème} siècle que la Lorraine va se spécialiser dans la production de verres plats et de miroirs. C'est en Bohême qu'est né ce verre plat, par une technique éprouvée des verriers bohêmes, et importée via le Danube (Bellanger 2006). Ce sont les premiers miroirs qui ne sont pas en métal poli. Mais ce ne sont pas à proprement parler des verres plats, puisque ce sont des verres creux soufflés à l'air libre, ayant l'aspect de petites vitres hémisphériques antiques. On formait ainsi des miroirs concaves ou convexes, déformants (Fig.1. 30) mais reflétant la lumière (Bellanger 2006). Ces petits miroirs étaient déjà connus sous l'Empire Romain, au I^{er} siècle (duPasquier 2005).

Fig.1. 30 : Petit miroir hémisphérique dans une demeure bourgeoise. Le portrait des époux de Giovanni Arnolfini et Giovanna Cenami, le jour de leur mariage, toile de Jan Van Eyck, 1434. Londres, the National Gallery.

L'art du verre en Lorraine ne se limite pas aux miroirs. La Lorraine connut une production florissante de vitraux que l'on fabriquait dans le Barrois, en Argonne et dans la Vôge. D'abord renommée pour son verre circulaire au XV^{ème} siècle (site de Bainville-les-Miroirs), elle développera essentiellement la technique du verre plat dit « en table », c'est à dire soufflé en manchon et étalé (Philippe 2005).
Les verriers établis dans ces régions jouissent, au XV^{ème} siècle, de droits exceptionnels et sont parfois reconnus chevaliers, écuyers et gens nobles par le Duc. Les verreries lorraines échappent au système de corporation, mais des monopoles existent déjà pour le verre de table et la gobeleterie (Bellanger 2006). Au XV^{ème} siècle, l'art verrier lorrain est en passe de concurrencer sérieusement Venise qui règne alors en maître absolu sur la méditerranée. Ce sont des artisans lorrains que l'on fait venir également dans la région du Brabant, aux Pays-Bas, pour développer la production de « grand verre », autrement dit de verre destiné aux vitrages et aux vitraux. Cette production du Brabant essaimera en Allemagne, en France et en Angleterre, où les plaques de verre seront alors peintes.

Cependant, à Venise, on ne produisait pas ou très peu, de vitres ou de miroirs. Ces productions étaient l'apanage des verriers Lorrains. Des échanges culturels eurent lieu entre les spécialistes italiens du verre de cristal et les français excellant dans l'art du verre plat. On peut ainsi citer, d'après les textes de F. du Thizal, au début du XVI^{ème} siècle, une demande transmise à la République de Venise pour obtenir l'autorisation de venir s'établir un temps à Murano « *un jeune Lorrain […] et un petit four* », afin d'y fabriquer des miroirs et des verres plats « *que nuls ne sait faire en Italie […]* ». Quelques années plus tard en 1505, ce même F. du Thizal installera en Lorraine une verrerie dans la forêt de Darney « pour la fabrication du dit cristallin » (Bellanger 2006). L'industrie du miroir prendra son essor à Venise à partir de la seconde moitié du XVI^{ème} siècle.
La tentative de fabrication du verre *cristallo* en Lorraine échouera, à cause de la nature des fondants utilisés. En effet, les Lorrains utilisent des cendres de fougères qui sont potassiques alors que les Vénitiens emploient des cendres d'al-kali (plante méditerranéenne), sodiques. Le verre produit en Lorraine n'obtiendra pas le blanc incolore parfois du *cristallo*, il garde une teinte verdâtre liée à son fondant potassique.
Outre les vitraux et miroirs, les verriers produisent également des gobelets et des armes de guerre (bouteilles offensives remplies de verre broyé, de plomb ou de poudre).

Au XVI^{ème} siècle, le verre lorrain est aussi demandé que le verre vénitien, sans pour autant le concurrencer, la plus grosse demande venant des pays du Nord et de l'Est. On estime l'Age d'or de la verrerie lorraine entre le XV^{ème} et le XVII^{ème} siècle (Bellanger 2006).
Les verriers lorrains connaissent deux vagues d'émigrations : la première entre la fin du XVI^{ème} et le début du XVII^{ème} (problèmes liés à la Réforme, surproduction concurrence,…) et la seconde entre 1638 et 1658, lors de la guerre de Trente Ans qui ravage la Lorraine. La migration des verriers lorrains s'exerce dans plusieurs directions :

- vers Montbéliard et dans le Valais suisse
- vers le Nivernais, près de l'Altare et en Italie
- vers l'Angleterre, l'Irlande et les « Amériques » : ces verriers français ont influencé la verrerie anglaise dans le Worcestershire, sur la Tyne et à Bristol.
- vers les Pays-Bas méridionaux (Picardie, Soissonais, Thiérache, Hainaut, Brabant) : le plus grand nombre de verriers part dans cette direction. Lorsqu'au milieu du XVI^{ème} siècle, ils atteignent Namur et Liège, ils influenceront en partie les productions locales.
- En France (Bourgogne, Champagne, Comté, Sarre)

Aux XV^{ème} et XVI^{ème} siècles presque tous les verriers lorrains étaient des indigènes, auxquels venaient s'ajouter quelques Comtois, Altaristes, Ardennais et Languedociens.

Au XVII^{ème} siècle, le déclin de la Vôge et l'arrivée d'Italiens (à Nancy et Verdun) et de Liégeois, provoquent le départ des verriers indigènes, qui sont « absents de Lorraine » et exercent leur art ailleurs en Europe.
Le verre lorrain est particulièrement apprécié pour la vitrerie religieuse car il est plus coloré, plus grossier et plus épais que le « verre de France » (Philippe 2005).

- *Le verre normand*

L'industrie du verre en Lorraine et le développement de la méthode « en table » typique de cette région, n'est pas exclusive dans le royaume de France. En effet, le « verre de France », apparu au Moyen Age (voir ci-dessus), de tradition normande, cohabite avec le verre lorrain. A partir du XVI^{ème} siècle, le verre coloré devient une spécialité lorraine, alors que le verre blanc reste associé à la Normandie. La diffusion de la technique du verre de France, en cive ou en plateau, se fait entre le XV^{ème} et le XVI^{ème} siècles et ce, à travers tout le royaume de France et jusqu'en Belgique, Hollande et Angleterre (Philippe 2005).

1.2.2.5 Périodes Baroque et des Lumières (XVII^{ème} au XVIII^{ème} siècles) : le miroir de verre et orangeries

- *L'art du miroir*

Le miroir et le lustre furent deux éléments de décoration très en vogue à l'époque baroque (Fig.1. 32). Le miroir était déjà produit à Venise au début du XVI^{ème} siècle, en soufflant un grand cylindre, coupé et mis à plat, selon la technique du manchon (Bellanger 2008). Le travail de polissage et de miroitage était alors confié aux miroitiers, artisans spécialisés de Venise. Durant la seconde moitié du XVII^{ème} siècle, les miroirs étaient lourdement structurés avec des encadrements en miroir ou en verre bleu, des gravures et des décorations peintes à froid. Au XVIII^{ème} siècle, les miroirs se font plus légers, encadrés de bois taillé ou doré. La France, comme la plupart des pays d'Europe, importe alors ses miroirs de Venise ou les fait fabriquer dans des ateliers qui travaillent « à la vénitienne » (Bellanger 2008). C'est en 1665 que Colbert voulut affranchir la France du monopole et des importations de Venise et qu'il fonda à Paris la Manufacture Royale des Glaces et Miroirs, en collaboration avec des verriers français et muranais (Fig.1. 31). L'objectif de cette manufacture est, à terme, de remplacer les importations vénitiennes, interdites en 1672.

Perrotto, verrier originaire d'Altare, ouvrit une verrerie à Orléans et inventa le système permettant d'obtenir des plaques de miroir en faisant couler du verre incandescent sur un plan (Bellanger 2008). Ceci permettait d'obtenir des surfaces plus importantes que la traditionnelle technique vénitienne du soufflage en manchon, en 1687 : c'est la création du « verre de table » (Bellanger 2008).

Fig.1. 31 : Fabrication de vitres et de miroirs à la Manufacture Royale des Glaces – Illustration issue de l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, volume sur les arts du verre et la fabrication des glaces. Le verre en fusion est versé sur des tables de métal, laminé au moyen d'un rouleau qui roule sur deux tringles posées près des bords de la table. La feuille de verre est ensuite recuite afin d'éviter sa rupture au moment du refroidissement. Les surfaces sont rendues planes, lisses et polies par abrasion, par des matériaux usants. Le revêtement métallique n'intervient qu'après (Bellanger 2008).

En 1693, la Manufacture royale de Saint-Gobain est créée. Elle était alors une ancienne fabrique de gobeleterie. Elle fusionnera en 1702 avec la Manufacture royale des Glaces. Si pour le « menu verre » (verre de vaisselle et verre commun) la France ne peut rivaliser avec d'autres pays européens, la fabrication des glaces lui confère une place privilégiée dans l'histoire du verre au XVII^{ème} siècle.

En Angleterre, la production de miroirs remonte au début du XVIII^{ème} siècle. Ils furent très raffinés, souvent gravés de motifs rococo, néogothiques, néoclassiques, à chinoiseries, ou gravés à la roue. Les lustres produits à Venise au début du XVIII^{ème} siècle, ont des structures en bronze et des pampilles de cristal à facettes. Le cristal des ces pampilles est produit « à la façon de Bohême ». Ces lustres vénitiens sont les évolutions des lustres français du XVII^{ème} siècle, en laiton et cristal de roche. D'autres types de lustres virent bientôt le jour à Venise, les lustres « *la ciocca* », avec leurs décorations florales en verre polychrome, les lustres « à colonne », « à la chinoise », « modernes », « à bossettes » (à petites boules).

Fig.1. 32 : Galerie des Glaces, Château de Versailles : miroirs et lustres à pampilles facettées. Les Glaces proviennent de la Glacerie, manufacture verrière et miroiterie du sud de Cherbourg.(© photo : A. de Bigault de Granrut).

- *Orangeries*

La production du verre à vitre est également très développée. La création de nombreuses serres et orangeries, parfois de très grandes tailles, comme le Cristal Palace de l'Exposition Universelle de Londres (1851), engendre un besoin important en vitres. Ces dernières sont alors encore façonnées, à la bouche par le verrier, pour former des manchons qui seront dépliés pour obtenir de grands panneaux de verre.

A partir de l'Exposition Universelle de Philadelphie en 1876, le « *brillant style* » caractérisé par les tailles lumineuses en diamant, devint prépondérant en Grande-Bretagne, en France mais aussi aux Etats-Unis. En France, les plus beaux objets de ce style sont produits par la Cristallerie de Baccarat.
Durant le dernier quart du XIX^{ème} siècle, les styles nationaux furent à l'honneur : les cristaux anglais taillés et gravés, les cristaux français, bohêmes et vénitiens, surtout travaillés à chaud. Le verre de Bohême fut revisité en style néo-renaissance par la prestigieuse maison Lobmeyr à Vienne. En Russie, la Verrerie Impériale réalisa des verres richement décorés à l'émail d'inspiration historique et d'interprétation typiquement russe. Venise resta quant à elle, fidèle à l'historisme jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle, alors qu'en France l'Art Nouveau bouleversa le monde des arts décoratifs.

CONCLUSION

Comme nous l'avons présenté, l'histoire du verre est longue et complexe. Les techniques de façonnages sont plus compliquées qu'on ne pourrait le croire de prime abord. Les objets en verre (verres bruts et de verrerie exclus) sont issus d'une double fusion des composants (une fusion destinée à la formation de la fritte, une autre pour le façonnage des objets). Cette double fusion a un impact sur les bulles que contiennent les verres et sur les teneurs en éléments de ces verres, car les pâtes de verre dégazent ainsi plus aisément.

Le façonnage et la composition des verres en Europe ont beaucoup évolué au cours du temps et cette évolution est intimement liée aux changements géopolitiques de cette région depuis plusieurs millénaires.

Afin de couvrir au mieux ces évolutions, nous avons cherché à composer un *corpus* d'échantillons couvrant une large gamme temporelle (2000 ans) et un maximum de pays européens. Nous présenterons les contextes archéologiques et les descriptions de chaque échantillon dans le chapitre 2.

Nous ne présenterons cependant, que les échantillons que nous avons effectivement employés dans nos analyses et études et non la totalité de la gamme de verres collectés.

Chapitre 2 : Descriptif des échantillons et contextes archéologiques

INTRODUCTION

Dans cette partie, seront décrits les échantillons étudiés, par ordre chronologique. Ils sont classés selon leur provenance et leur nature (verres bruts, verres de vitraux et vitrages, verres de coupes ou de vaisselle et les autres, tels que déchets de verreries, laitiers, perles et gouttes de verre). Nous présenterons, en détail, les contextes archéologiques des échantillons entrant dans les différentes étapes de notre étude. Les échantillons regroupés ici, viennent de l'Europe de l'Ouest : France, Allemagne, Angleterre, Autriche, zone méditerranéenne (Fig.2. 1).

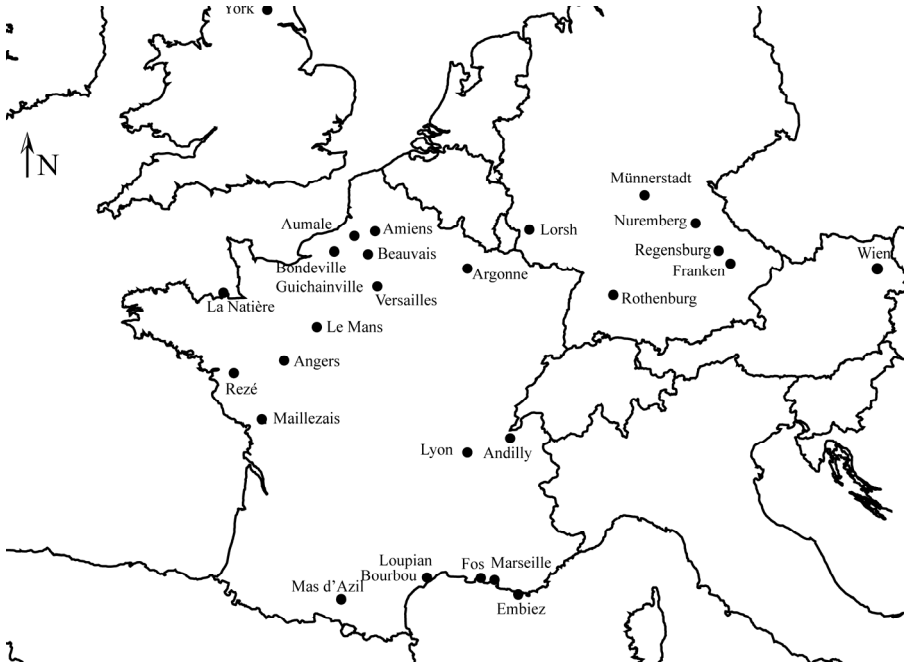


Fig.2. 1 : Carte de localisation géographique des sites archéologiques d'où proviennent les échantillons réunis ici.

Ils couvrent une période temporelle d'environ 1800 ans, depuis le I^er^ siècle après J.C., jusqu'au XIX^ème^ siècle (Fig.2. 2). Des expérimentations archéologiques ont été ajoutées à la collection afin de compléter certains *corpus* pour certaines expérimentations.

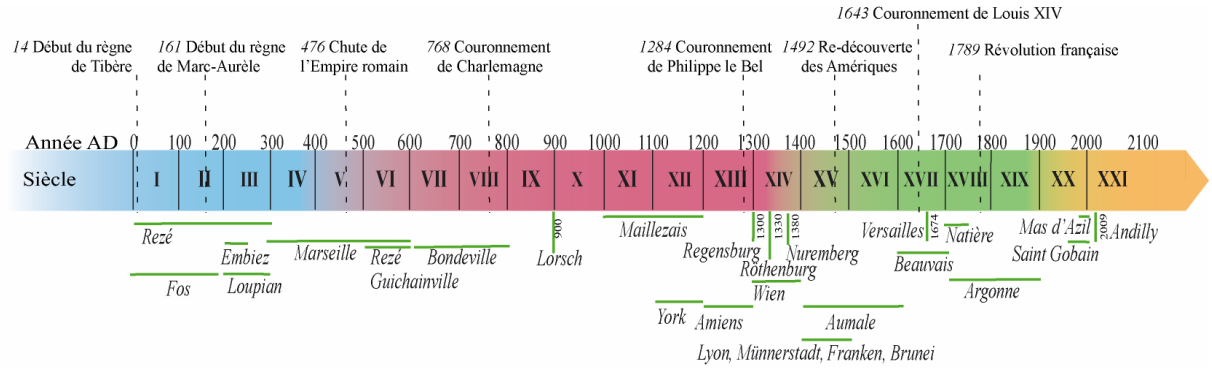


Fig.2. 2 : Répartition du corpus d' échantillons dans le temps, avec dates et repères chronologiques historiques.

Provenance des échantillons : Le *corpus* d'échantillons que nous avons réuni ici provient de prêts faits par plusieurs laboratoires ou institutions de France.

Les verres antiques de Saint Lupien sont fournis par M. Martial Monteil, du département d'Histoire de l'Art et d'Archéologie de l'Université de Nantes. Les échantillons antiques de Fos-sur-Mer, Embiez, Marseille la Bourse, Loupian et Bourbou, ont été prêtés par Mme Danièle Foy, de la Maison Méditerranéenne des Sciences de l'Homme d'Aix-en-Provence. Les vitraux de la basilique des Champs Saint Martin de Rezé proviennent des collections de l'INRAP Nantes et nous ont été fournis par M. Lionel Pirault. Les verres de Notre Dame de Bondeville et de Guichainville, ont été confiés par Mme Florence Carre du Service Archéologique Régional de Rouen. Les fragments de verres de Maillezais, d'Angers et de la Natière, les perles de Brunei, un carreau de vitrail des Champs Saint Martin de Rezé (Rez-CsM134), ainsi que les échantillons HS0108 et Fla01 ont été fournis par Mme Nathalie Huet et proviennent des collections du laboratoire Arc'Antique de Nantes. Les vitraux de Lorsh, York, Amiens, Vienne, Rothenburg, Regensburg, Nuremberg, Aumale, Franken, ainsi que les vitraux mal identifiés des échantillons OI13-01r et OI13-02r et le verre de Saint–Gobain proviennent de la collection de M. Bruce Velde, du laboratoire de géologie de l'ENS Paris. Certains vitraux de Lyon (Ly15-01) et d'Amiens (Am13-21) proviennent également de cette collection. Les autres vitraux lyonnais ont été fournis, à l'instar des verres du Mans et de Beauvais par Mme Sophie LaGabrielle, conservatrice au Musée du Moyen Age de Cluny (Paris). Les déchets de verreries de la vallée de l'Argonne sont issus de la collection privée de M. Eric de Bigault de Fouchères. Les verres d'expérimentations archéologiques que l'ont utilise ici, proviennent de deux artisans, M. David Weiss et M. Alain Guillot.

2.1 VERRES ANTIQUES

2.1.1 Le site archéologique antique de Saint-Lupien - Rezé France

La commune de Rezé est située dans la banlieue de la ville de Nantes, sur les rives de la Loire. Une agglomération antique, nommée *Ratiatum*, s'y établit à partir de l'époque augustéenne (I^{er} siècle avant J.C. – I^{er} siècle après J.C.). L'agglomération se développera en village au Moyen Age (Arthuis et al. 2007). Ce port d'estuaire est localisé en territoire Picton sur les bordures de Loire (Ptolémée *Géographie* II.7), permettant à Rome d'obtenir un accès au commerce ligérien[11]. Dans ce secteur le fleuve constitue une frontière naturelle entre deux provinces romaines (la Lyonnaise et l'Aquitaine) et entre deux cités (celle des Pictons et celle des Namnètes) (Strabon 4.2.1). Le site de Rezé s'inscrit donc à un carrefour de voies terrestres et à un point de rupture de charge des navigations fluviales et maritimes (Arthuis et al. 2008; Arthuis et al. 2010).

La cité connut son apogée au cours du IInd siècle après J .C. et couvrait près de 40 à 50 ha, surface que l'on peut doubler en ajoutant la périphérie sud, caractérisée par des terrains pré-urbanisés, mais non lotis, ou occupés par des installations artisanales (potiers, verriers) (Arthuis et al. 2010), des carrières d'extraction de roches (schistes et gneiss) et des nécropoles (Arthuis et al. 2007; Arthuis et al. 2008). Les verres dont nous disposons ici proviennent du secteur de la chapelle de Saint-Lupien (vestige d'un prieuré médiéval), qui se trouve aujourd'hui à 500 m des rives de la Loire, mais qui se situait en bordure du tracé ancien du fleuve, au nord-est de la ville antique. A l'époque romaine, ce quartier était un secteur d'entrepôts et de thermes, délimité au nord par un mur massif, interprété comme étant un quai (Arthuis et al. 2007; Arthuis et al. 2008).

Ces aménagements portuaires antiques du quartier de Saint-Lupien paraissent avoir disparus du paysage entre le III^{ème} siècle et V^{ème} siècle, ensevelis sous les apports sédimentaires (alluvions sableuses) du fleuve, facilités par les aménagements eux-mêmes. Ces dépôts ont à terme, engendré la mise en place de prairies humides traversées par des boires[12]. Cette faible couverture sédimentaire, régulièrement inondée, explique le mauvais état de conservation du site, qui est fortement arasé (Arthuis et al. 2008).La période d'occupation principale se situe entre l'époque tibérienne (deuxième moitié du I^{er} siècle après J.C.) et le milieu du III^{ème} siècle. Dans cette partie du site, il n'y a pas de preuve d'une occupation antérieure, notamment sur la période augustéenne. L'abandon de ces quartiers se fit vraisemblablement dans le courant du second quart du III^{ème} siècle.

Les verres issus des fouilles de 2007 à 2009 n'ont quasiment pas été étudiés. La plupart des verres antiques de Rezé que nous considèrerons dans cette étude, étaient des « sorties de fouilles » et n'avaient même subi aucun nettoyage. Il y a une très grande diversité de matériel en verre sorti du site

[11] Commerce ligérien : commerce concernant tout le bassin de la Loire.
[12] Boires : zones de communication entre des zones humides (marres, marais etc.) et les rivières proches.

de Rezé, aussi bien en terme de couleur, que de forme ou de taille. Nous avons choisi de travailler sur des fragments de verres relativement plats, translucides, peu colorés et peu ou pas altérés.

2.1.1.1 Verres creux, soufflés et moulés

- *Echantillon RezLup08-us10116z10s2*

Il s'agit d'un fragment de verre translucide, incolore mais légèrement bleuté (Fig.2. 3). Ce tesson provient probablement d'une coupe ou d'un vase. Il est relativement fin et plat (épaisseur comprise entre 1,28 et 1,44 mm). Il ne présente ni décor ni relief. Quelques bulles sont visibles à l'œil nu. Ce fragment a été trouvé lors de la campagne de fouille de 2008, dans le secteur 2 de la zone 10. Il appartient à l'unité stratigraphique (US) 10116.

- *Echantillon RezLup07-z6us6001*

Il s'agit d'un fragment de verre translucide très légèrement bleuté, très fin (épaisseur de 0,46 à 0,42 mm). Il provient probablement d'un objet produit par soufflage (Fig.2. 3). Il ne présente aucun décor ni relief. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu. Cet objet a été mis au jour au cours de la campagne de fouilles de 2007. Il provient de la zone 6 et de l'us6001.

- *Echantillon RezLup09-z4495a*

Il s'agit d'un fragment de verre transparent, incolore mais très légèrement teinté verdâtre (Fig.2. 3). De nombreuses bulles sont visibles à l'œil nu et sont allongées dans le sens de l'étirement du verre, étirement souligné par un effet drapé de la matière vitreuse. Le tesson est très fin, 0,75 mm et pourrait provenir des rebords d'une coupe, d'un verre à boire, probablement produit par soufflage. Il provient de la zone 4 du site et de l'US 4495. Il est issu de la fouille de 2009.

- *Echantillon RezLup09-z4495b*

Il s'agit d'un fragment de verre bleuté, translucide, assez épais (1,69 mm). Il ne présente pas d'altération de surface mais seulement quelques rayures (Fig.2. 3). De rares toutes petites bulles rondes sont visibles à l'œil nu. Il provient de la zone 4 du site et de l'US 4495. Il est issu de la fouille de 2009.

- *Echantillon RezLup05-4002*

Il s'agit d'un fragment de verre incolore, d'épaisseur comprise entre 1,17 et 1,25 mm, (Fig.2. 3). Il provient de l'US4002 et est issu de la fouille de 2005.

- *Echantillon RezLup08-us10116a*

Il s'agit d'un fragment de verre transparent presque incolore, légèrement bleuté (Fig.2. 3). De nombreuses bulles, de diverses tailles, sont visibles à l'œil nu. Le verre est très fin (environ 0,7 mm) et le tesson ressemble beaucoup à l'échantillon RezLup07-z6us6001.
Il provient de l'unité stratigraphique 10116 et est issu de la fouille de 2008.

- *Echantillon RezLup08-us10116b*

Il s'agit d'un fragment de verre bleu turquoise (couleur probablement due à son épaisseur), transparent, présentant de nombreuses rayures en surface (Fig.2. 3). Il n'y a aucune altération apparente. Le tesson est très épais (4,37 à 4,71 mm) et pourrait correspondre à un fragment de cul de bouteille ou de fond de coupe. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu.
Il provient de la même US et de la même campagne de fouille que l'échantillon RezLup08-us10116a. Ils ont d'ailleurs été empaquetés ensemble, peut-être proviennent-ils du même objet ?

- *Echantillon RezLup-us7080*

Il s'agit d'un tout petit échantillon de verre transparent et incolore (Fig.2. 3). Il présente quelques bulles, visibles à l'œil nu. Il a une épaisseur relativement fine, 0,95 mm et homogène. Il provient de la zone 7 du site, US 7080 et est issu de la fouille de 2008.

- *Echantillon RezLup08-4400*

Il s'agit d'un fragment de verre transparent et incolore, très peu pollué par des couleurs dues aux impuretés (Fig.2. 3). De nombreuses bulles, de différentes tailles, légèrement déformées sont visibles à l'œil nu. Une légère altération brune est présente sur une toute petite partie de la surface du verre. Le tesson est très fin (0,4 mm d'épaisseur) et est concave. Il provient de l'US 4400 et est issu de la fouille de 2008.

2.1.1.2 Verres plats

- *Echantillon RezLup09z4-14 4631A*

Il s'agit d'un fragment de verre très différent de tous les autres verres observés au cours du tri d'échantillons, effectué au cours de cette étude sur les « sorties de fouilles » fournies. Le verre est verdâtre, translucide, mais sans posséder la clarté, ni la transparence des verres décrits ci-dessus (Fig.2. 3). Il présente une forme parallélépipédique dont deux côtés, au moins un avec certitude, ont été découpés volontairement, laissant ainsi des traces de grugeage[13], rappelant les découpes de certains

[13] Grugeage : méthode de découpe d'un carreau de verre, souvent de vitrail, à l'aide de pinces qui laissent des marques caractéristiques sur le verre.

vitraux médiévaux. De très nombreuses bulles sont visibles à l'œil nu. De nombreuses petites bulles rondes côtoient quelques grosses bulles allongées en forme de fuseau, rappelant la répartition des bulles observées auparavant dans les échantillons de vitrages antiques des Embiez, Em253 (voir §2.1.3). Les côtés grugés et les différentes catégories de bulles, nous permettent de penser que l'échantillon RezLup09z4-14 4631A est un fragment de verre plat, architectural. Ce fragment provient de la zone 4-14 et de l'US 4631A et a été mis au jour au cours de la fouille de 2009.

2.1.2 Le site archéologique de Fos-sur-Mer - France

De nombreux témoignages attestent de la présence à Fos-sur-Mer d'un port antique de commerce, d'une importance certaine, dans l'Anse de Saint Gervais, pendant l'Antiquité. Ainsi de nombreuses épaves antiques gisent dans le golfe de Fos. L'épave Saint Gervais 3 est particulièrement notable, car elle comporte une cargaison d'amphores à huile, d'Espagne du Sud, deux chaudrons en cuivre, des amphores destinées au transport des provisions du bord, mais aussi et surtout, des flacons à parfums et des coupes en verre. Elle est datée d'environ 150 ans après J.C. (source : musée archéologique d'Istres).

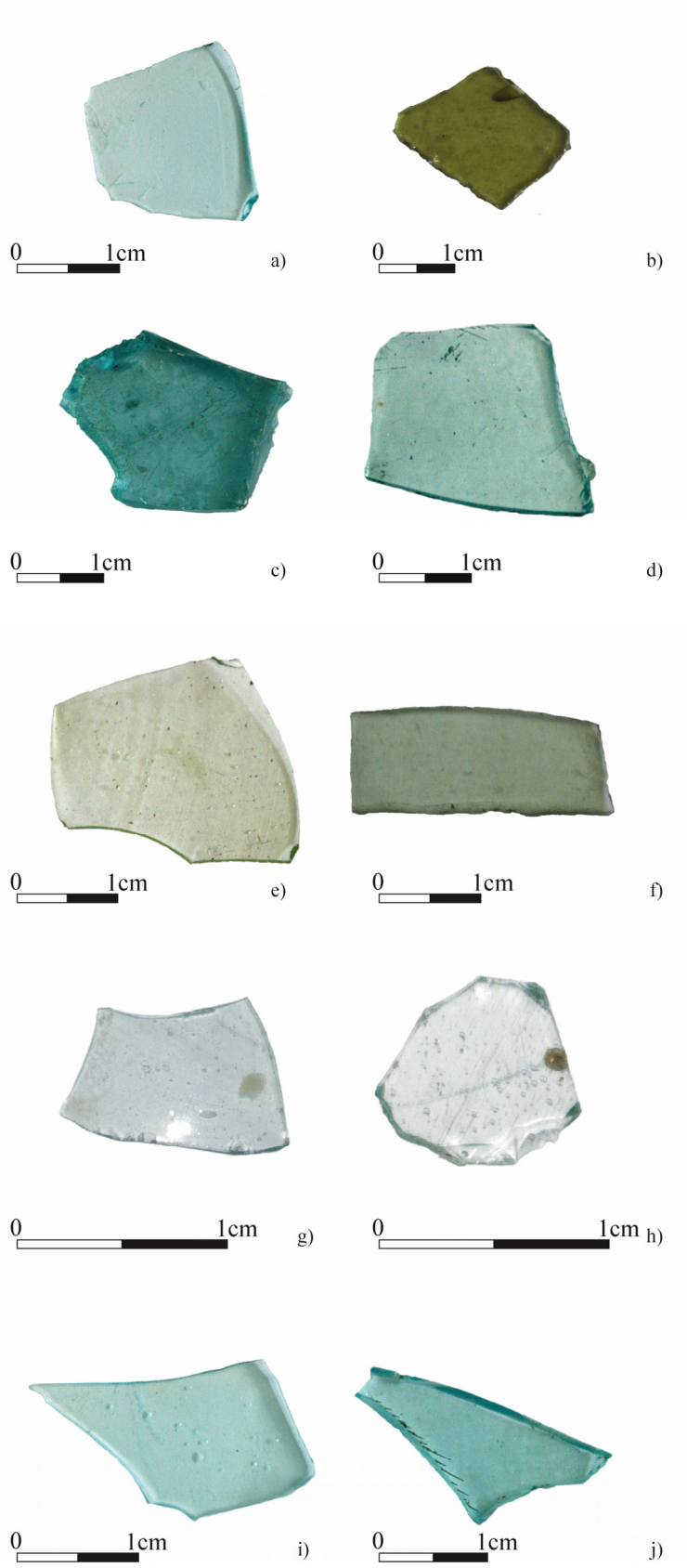


Fig.2. 3 : Echantillons de verres antiques issus du site de Rezé Saint-Lupien. a) Echantillon RezLup07-z6us6001, b) Echantillon RezLup09z4-14 4631A, c) Echantillon RezLup08-us10116b, d) Echantillon RezLup08-us10116z10s2, e) Echantillon RezLup09-z4495a, f) Echantillon RezLup05-4002, g) Echantillon RezLup08-4400, h) Echantillon RezLup-us7080, i) Echantillon RezLup08-us10116a, j) Echantillon RezLup09-z4495b.

- *Echantillon Fos03*

Il s'agit ici, d'un fond de coupe, présentant un ourlet creux, une trace de pontil et un début de paroi de coupe. Le verre est translucide, vert pâle et très fin. Une légère altération craquelle la surface du fond externe de ce morceau de coupe et donne, par endroits, un aspect irisé, au verre. Quelques bulles sont visibles à l'œil nu, mais sont de petites tailles. Au microscope, de nombreuses petites bulles sont visibles, la plupart sont ouvertes, en particulier, dans les zones où le verre est le plus fin, mais certaines semblent closes au centre de la pièce.

Cette pièce est datée de la fin du I^{er} au début du IInd siècles après J.C. Le fond de coupe n'est pas soufflé, à l'inverse des vestiges de paroi, qui y sont attachés. Ce verre a été également mis à jour au cours de la fouille du site antique de Fos-sur-Mer, près de Marseille (Fig.2. 4).

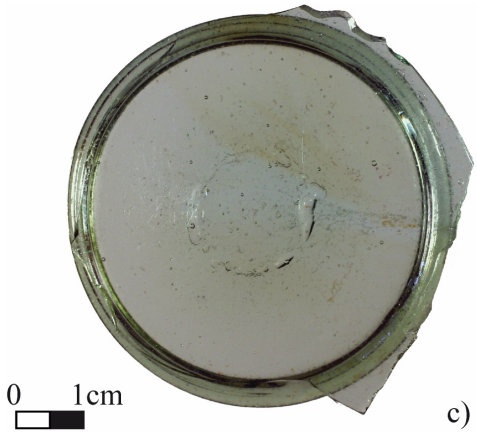


Fig.2. 4 : Echantillon de Fos sur Mer, Fos03.

L'échantillon Fos03B provient du même tesson que Fos03, autrement dit les deux fragments de verre étudiés proviennent tous deux du fond de coupe Fos03.

2.1.3 L'épave des Embiez - France

L'épave Ouest Embiez 1 gît par 55m de fond au large de l'archipel des Embiez sur la côte provençale française. Découverte au début des années 1990, elle fait l'objet d'une fouille dirigée par M. Jézégou, ingénieur d'études au Département des Recherches Subaquatiques et Sous-marines, depuis le début de l'année 2000. L'opération est réalisée en collaboration avec le Laboratoire d'Archéologie Médiévale Méditerranéenne, UMR 6572 du CNRS.

Pour la plupart des épaves antiques, retrouvées en Méditerranée, le verre constitue une partie de la cargaison, mêlé à diverses autres marchandises. L'épave de l'archipel des Embiez fait exception à cela. En effet, le seul exemple de navire connu, avant celui des Embiez, et ayant pour unique cargaison des produits verriers est l'épave du *Serçe Limani* au début du XI^{ème} siècle après J.C. (sombré vers 1025 AD).

L'épave des Embiez, ou plus précisément l'épave Ouest Embiez 1 est aujourd'hui la seule attestation d'un convoi maritime essentiellement dévolu au commerce du verre (Fontaine and Foy 2007). La cargaison était composée de verre brut, de vaisselle variée, de deux types de verre à vitre et peut-être aussi du verre à recycler (Foy and Jézégou 2003). Cet assemblage de verre, cette coexistence sur ce bateau, de matière première et de produits manufacturés, font la singularité de cette épave. Ce navire, d'une quinzaine de mètres de long, constitue un gisement exceptionnel pour appréhender l'économie du verre dans le monde romain au début du III^{ème} siècle après J.C. En effet, elle met en évidence un système de production hiérarchisée, qui implique des liens économiques et techniques entre les provinces orientales et occidentales de l'Empire Romain. Le bâtiment était sans doute en provenance des côtes d'Italie ou d'Afrique et se dirigeait vers l'Ouest, lorsqu'il a heurté un des écueils des Magnons, qui aujourd'hui encore constituent un danger pour la navigation. C'est la cargaison, scintillante, qui a attiré l'attention des plongeurs, près de 2000 ans plus tard. La coque du bateau quant à elle, n'est encore que très peu visible, mais des morceaux de bois et des clous de cuivre témoignent de sa présence sous la cargaison de verre (Foy and Jézégou 2003). L'étude de la typologie de la vaisselle (notamment celle des gobelets cylindriques) et celle des amphores présentes à bord, s'accordent pour situer le naufrage à la fin du IInd ou au début du III^{ème} siècle après J.C. (Foy and Jézégou 2003), (Bernard and Bonifay 2003). La vaisselle de verre et la matière brute viennent très certainement d'un atelier de Méditerranée orientale. Cela ne signifie pas pour autant que le port de départ du navire, fut situé à proximité des officines verrières. En effet, les analyses chimiques réalisées sur les tessons de verre, ont révélé deux types de compositions chimiques : les produits semi-finis et la vaisselle, ont des compositions chimiques proches et ont probablement été réalisés avec le même sable et proviennent donc de la même région géographique, tandis que les verres à vitre, s'apparentent aux compositions des verres issus des ateliers syro-palestiniens. On ignore cependant la localisation des gisements de sables utilisés pour la réalisation de vaisselle, massivement exploités aux IInd et III^{ème} siècles après J.C. et différents des sables d'Egypte ou de Palestine. Ces verres ne sont pas pour autant une production marginale. On retrouve en effet ce type de verrerie en Egypte, puis en Grande-Bretagne, en Germanie et récemment en Gaule et en Afrique du Nord, traduisant un goût nouveau et qualifié de « *international style* » (Grose 1991). Cette discordance de composition chimique laisse penser que les ateliers sont spécialisés, le verre à vitre nécessitant une technique particulière (Foy and Jézégou 2003).

L'hétérogénéité des amphores et l'existence de deux compositions de verre, interdisent l'hypothèse d'un trajet linéaire du convoi maritime. Elles tendent cependant, à mettre en évidence le rôle des grands ports de redistribution du monde antique et la fréquence des ruptures de charge. L'hypothèse d'un port d'attache levantin n'est pas à exclure, car l'origine de l'atelier producteur des vaisselles n'est pas connue. Cette arrivée massive de verre n'était pas seulement destinée à répondre à la demande d'une clientèle établie sur les bords de la Méditerranée. En effet, les ports du Sud de la France, Marseille et surtout le double port fluvial et maritime d'Arles, commandaient l'accès au sillon

rhodanien, la voie majeure pour diffuser les importations au-delà des zones côtières. Arles a pu être, sinon la destination finale du bateau, du moins une place importante de transit. Produits semi-finis, verre à recycler et objets manufacturés empruntaient sans doute les mêmes itinéraires, pour fournir les marchés et ateliers installés dans les terres plus continentales. Dans les ateliers de Gaule (Besançon), de Rhénanie et de Grande-Bretagne, on retrouve des produits verriers, comparables à ceux de la cargaison de l'épave Ouest Embiez 1. Il en va de même pour des sites de la péninsule ibérique et de la côte nord africaine. Sans pouvoir encore retracer l'itinéraire du navire, on peut admettre que celui-ci participait au grand commerce interprovincial de l'Empire (Foy and Jézégou 2003).

2.1.3.1 Verres bruts

Entassés dans la cale au centre du navire, sur plusieurs niveaux et peut-être jusqu'à 1 m d'épaisseur, les blocs de verre brut forment une masse imposante dont le poids, selon les dernières estimations, pourrait avoisiner les dix-huit tonnes. Cela représente très largement la majorité de la cargaison. Aucune trace de conditionnement n'a été observée pour ce matériau dont l'état de conservation importait sans doute assez peu, puisqu'il était destiné à être refondu. Soixante-cinq blocs de tailles diverses, totalisant environ 163 kg ont été remontés. Nous ne connaissons pas la taille originelle de ces masses de verre, qui se sont disloquées sans doute en morceaux plus modestes, car n'ayant pas subi de recuisson, le verre s'est fracturé, puis fractionné. Cependant, il est tout de même possible, à partir de l'étude de la morphologie de ces blocs, d'affirmer qu'ils proviennent, sans doute, du concassage de la dalle de verre d'un four primaire. Leurs arêtes tranchantes et les cercles concentriques présents à la surface des blocs, témoignent du procédé de débitage. Les pièces les plus imposantes peuvent atteindre un poids de 25 kg, mais les plus nombreuses ont un poids compris entre 5 et 8 kg. Ces blocs sont plus ou moins fissurés et n'ont pas tous le même aspect, mais la majorité d'entre eux sont incolores, transparents et lumineux. Quelques-uns, cependant, sont faits d'une matière vitreuse, opaque et laiteuse, autrement dit, celle d'un verre moins bien affiné. On peut supposer que ces morceaux proviennent du fond du four. Des caractéristiques dimensionnelles des blocs, il a été possible de déduire une épaisseur de la dalle originelle, supérieure à 40 cm. En effet, le plus gros bloc atteint une épaisseur d'une trentaine de centimètres et la bonne qualité du verre indique que ce fragment n'a pas été extrait de la couche inférieure de la dalle de verre, en contact avec le fond du four (Fontaine and Foy 2007). Ce verre brut, de même composition chimique que la vaisselle, a été intentionnellement décoloré à l'antimoine. Dans ce bateau les blocs faisaient à la fois office de cargaison marchande et de lest efficace ; leur densité étant comparable à celle du calcaire[14].

[14] La densité du verre brut de l'épave d'Embiez a été mesurée par Vo-Thanh Dung et P. Richet de l'Institut de Physique du Globe de Paris, UMR CNRS 7047. Elle est variable, selon la qualité du verre : 2,419 - 2,465. Elle a également été mesurée par le CEA-VALRHO - Centre de Marcoule dans le cadre d'un DESS de S. Taulemesse en 2004 (d=2,481).

- *Echantillons Em0139 et Em0254*

Ces barrettes de verre (Fig.2. 5), se présentent ici sous forme de prismes anguleux de verre blanc, parfaitement transparent. Il y a aussi présence d'une altération irisée sur la surface du verre. Ces verres bruts contiennent très peu de bulles. Celles-ci sont rondes et de petites tailles. Certaines sont visibles à l'œil nu, mais la plupart nécessitent d'être observées à l'aide d'un microscope optique.

2.1.3.2 Verres de vitrages et vitraux, dits plats

Deux types de vitres sont présents dans la cargaison de verre : des vitres plates quadrangulaires et des vitres hémisphériques. Aucune vitre n'a pu à ce jour être reconstituée, mais la taille des fragments exclut l'éventualité d'un commerce de calcin[15]. Les pièces les plus grandes, incomplètes cependant, atteignent 30,5 cm par 23,5 cm. L'ensemble des fragments représente une superficie approximative de 7 m^2. La plupart des panneaux de verre ont des côtés compris entre 40 et 50 cm. Ces panneaux portent, près des bords épaissis, de nombreuses marques d'étirement et d'outils, sous forme de petits creux ronds, de traits obliques ou en chevrons. La face intérieure est granuleuse et la face supérieure est parfaitement lisse. L'aspect de ces plaques de verre, laisse à penser qu'elles ont été obtenues en coulant, puis en étirant la matière vitreuse dans un cadre. L'épaisseur moyenne de la vitre est de l'ordre de 3 mm (Fontaine and Foy 2007). Les vitres hémisphériques voyageaient empilées par sept ou huit à l'arrière du navire, à proximité de la vaisselle. Ce conditionnement explique qu'elles nous soient parvenues dans un relatif bon état de conservation. La pile retrouvée est composée de sept pièces de 40 à 52 cm de diamètre. Un grand fragment situé à proximité, pourrait probablement provenir de l'exemplaire placé en dernier au dessus, comme huitième vitre. Seules les deux vitres centrales de la pile, les mieux protégées, sont intactes. Outre la pile décrite ici, ont été retrouvées trois ou quatre pièces à partir de fragments. Ces objets sont en forme de vasque à large rebord et ont probablement été étirés en galette puis moulés sur une forme convexe. Ces vitrages présentent les mêmes irrégularités que le verre plat, c'est-à-dire une face granuleuse et des traces d'outils près des rebords épaissis. Ces vitres rondes étaient probablement l'objet d'une commande, peut-être pour un édifice public, tel que des thermes, pour venir fermer les *occuli*.

[15] Calcin : débris de verre ajoutés aux matières premières lors de la fonte.

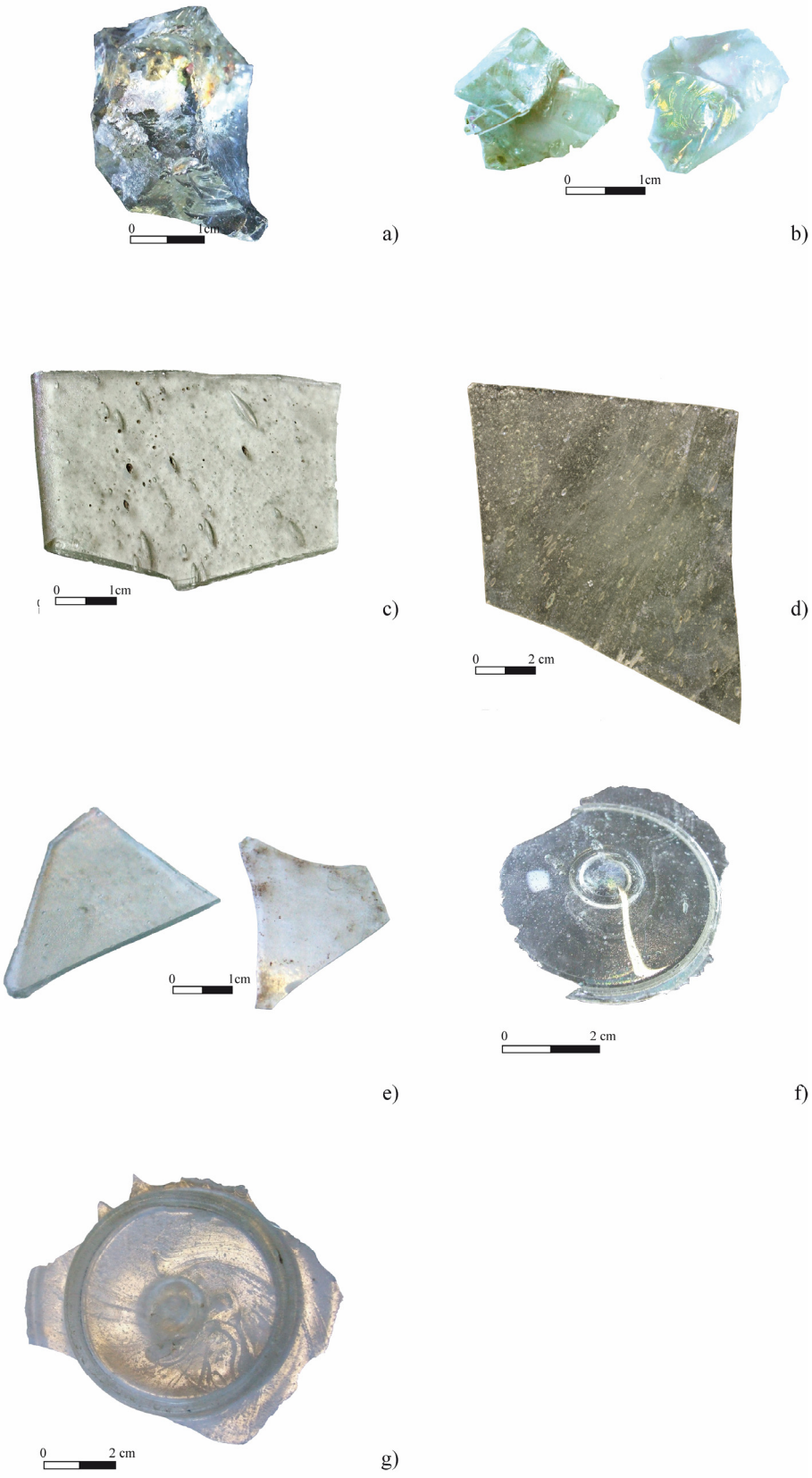


Fig.2. 5 : Verres d'Embiez : a) échantillon Em0139, verre brut, b) échantillon Em0254, verre brut, c) échantillon Em253, verre plat, d) échantillon Em0384, verre plat, e) échantillon Em289 vitre hémisphérique, f) échantillon Em0944, verre creux, g) échantillon Em0932, verre creux.

Cette épave met en évidence, pour la première fois, la circulation de ces verres architecturaux et fournit une datation précise de ces verres plats, alors que les vitrages sont généralement retrouvés dans des contextes archéologiques de destruction ou d'abandon des monuments, contextes toujours postérieurs à la mise en place des vitres.

- *Echantillons Em253 et Em0384*

Il s'agit ici, de vitrages antiques, provenant également de l'épave des Embiez, au large de Marseille. Ils sont datés du début du III^{ème} siècle après J.C. (Fig.2. 5). Ils se présentent sous forme de grandes plaques de verre incolore, translucide, d'environ 3mm d'épaisseur et pouvant atteindre plusieurs dizaines de centimètres de côté. Une légère altération est présente, donnant un aspect parfois irisé à la matière. De très nombreuses bulles sont observables dans ces vitrages. Certaines réparties dans tout le volume, sont rondes et petites, d'autres localisées sur une seule face, sont en forme de fuseaux, très grandes et forment un relief. Ces pièces ont été réalisées par la méthode du coulage-étirement. En effet, les vitres présentent une face plus rugueuse que l'autre et des bordures épaissies, conformément aux verres créés par ce procédé. Les fragments de verres Em253A, Em253B et Em253C proviennent tous trois de ce vitrage.

- *Echantillons Em289*

Il s'agit d'échantillons de vitrages provenant également de l'épave des Embiez, cependant leurs formes et leurs techniques de fabrication diffèrent des vitrages plats (Fig.2. 5). Il s'agit ici de vitres hémisphériques, du début du III^{ème} siècle après J.C. L'épaisseur du verre varie, selon que l'on se situe sur les bords ou au centre de la coupelle. Quelques bulles très fines, rondes sont visibles à l'œil nu. La pâte de verre est claire, très légèrement teintée de vert et présente une altération localisée de couleur rouille. Les tessons de verre ne sont pas plats, mais légèrement incurvés. Les échantillons Em289a et Em289b proviennent probablement de la même vitre brisée, l'un de la bordure (plus épais) et le second plus du centre, de la partie bombée, car plus fin.

2.1.3.3 Verres creux, soufflés et moulés

Cette cargaison, fragile, n'est pas restée intacte lors du naufrage. On retrouve aujourd'hui des milliers de fragments et plus particulièrement des fonds de coupes ou de verres, qui sont plus épais et donc plus résistants au temps, aux chocs et à l'attaque chimique de l'eau de mer. On pourrait penser que ces fragments étaient déjà en l'état lors du naufrage, mais aucun élément archéologique ne vient appuyer l'hypothèse, selon laquelle ce bateau aurait pu faire commerce de groisil. L'état fragmentaire ne s'explique que par la fragilité du verre et sa conservation inégale. Immergés depuis des siècles, ces objets ont subi une altération importante en perdant de leur épaisseur et ainsi, les rebords et parois, déjà fins à l'origine, se sont amollis et beaucoup se sont complètement dissous. L'examen du mobilier recueilli à ce jour permet de comptabiliser au moins 1735 pièces, qui relèvent de formes très

diversifiées, mais donnent néanmoins l'image d'une vaisselle homogène, toujours soufflée dans un verre parfaitement incolore.

On a ainsi une grande variété de formes : de la vaisselle à pied annulaire, telle que des gobelets et des flacons, des verres à pied, tels que les verres à balustres ou à pieds tronconiques (Fontaine and Foy 2007). Tous ces verres appartiennent à un groupe chimique bien identifié en Grande-Bretagne (Baxter et al. 1995), comme en Gaule (Jackson et al. 2003) et en Méditerranée orientale (Picon and Vichy 2003). Ils se distinguent des verres syro-palestiniens, qui semblent les plus utilisés durant l'Antiquité, en Occident, comme dans sa région d'origine. Lorsque l'on considère l'ensemble de la vaisselle, l'impression qui prévaut, est celle d'une production homogène, mais non uniforme, sortie d'un ou plusieurs ateliers de la même région. Toutes les catégories d'objets ont en commun la simplicité des lignes et la sobriété du décor, rapide et peu coûteux. Le décor se réduit à deux procédés sommaires : le fil rapporté, en une simple ligne horizontale et la création de dépressions qui créent un relief sur les parois.

- *Echantillons Em0944 et Em0932*

Il s'agit de fonds de coupe à large diamètre, ou de vaisselle, avec traces de pontil, datés du début du III^{ème} siècle après J.C. Ils proviennent de l'épave antique de l'archipel des Embiez, près de Marseille (France). Le verre est très fin, incolore, parfaitement transparent. Il présente une importante altération donnant une teinte blanchâtre, irisée, à la matière, se détachant aisément en un feuillet très fin. Le verre contient de nombreuses bulles, parfois isolées, souvent formant des chapelets ondulants, marqueurs du travail de la pâte de verre par l'artisan. Il est visible au microscope, que la plupart des bulles sont ouvertes. Ceci est dû probablement à l'extrême finesse du verre. L'échantillon Em0944 présente un ourlet plein, alors qu'Em0932 a un ourlet qui semble partiellement creux (Fig.2. 5).

Le verre brut est, dans ce bateau, sans aucun doute la marchandise la plus importante, non seulement en poids, mais aussi en valeur marchande. En effet, le verre blanc a toujours été recherché, car sa pureté évoque un matériaux très coûteux et très prisé : le cristal de roche. La vaisselle de même qualité ne vaut qu'un cinquième de plus. Enfin, la présence de trois catégories de verres embarqués sur ce bateau, évoque un texte écrit en 301 après J.C., l'Edit de Dioclétien et qui relate six catégories de verre, dont au moins trois pourraient correspondre à des produits du type de ceux retrouvés sur l'épave des Embiez (Fontaine and Foy 2007).

2.1.4 Les sites archéologiques de Marseille La Bourse – France

Le site de la Bourse à Marseille a connu de nombreuses campagnes de fouilles depuis les années 1970. C'est un site qui présente une occupation historique importante remontant à la période hellénistique (VI^{ème} siècle avant J.C.) (Tréziny 1996). Pendant toute la période entre le VI^{ème} siècle avant J.C. et le

I^{er} siècle avant J.C., le site de la Bourse connut une occupation continue, avec des phases de constructions importantes (voies de circulation, plates-formes funéraires, nouvelles murailles etc.).
En 49 avant J.C. la ville est prise par César. Il transforma le secteur de la Bourse en une zone commerciale active. A la fin du IInd et au III^{ème} siècles, l'abandon progressif des bassins d'eau douce, présents dans ce secteur, entraîne un envasement graduel de la corne du port. Des phases de construction et de rénovation des murailles anciennes, contrastent avec cet ensablement et témoignent d'une continuité des activités portuaires (Tréziny 1996). La richesse du matériel céramique et verrier, retrouvé dans les niveaux des V^{ème} et VI^{ème} siècles notamment, est l'image de la vitalité du commerce maritime de Marseille. Au VII^{ème} siècle, la corne du port s'envase définitivement et il s'y construit un nouveau quartier de faubourgs d'habitation. C'est seulement au XI^{ème} siècle que l'enceinte de la ville se déplacera vers l'est, ne suivant plus les tracés hellénistiques. Le secteur de la Bourse, perdra définitivement le statut défensif qu'il assumait depuis quinze siècles (Tréziny 1996).
Les verres trouvés sur le site de la Bourse, proviennent essentiellement de coupes ou de gobelets, de verres à pied ou à tige. Sur toute l'étendue du site, ont été identifiés des scories de verre et des éléments de verre fondu, informes, s'apparentant à des déchets de verrerie. Ces scories de verre et ces déchets, témoignent de la présence, sur site d'un artisanat verrier à partir du V^{ème} siècle. Les restes de creusets appuient cette présence, mais aucun vestige de structure d'atelier ne permet la localisation précise des officines. Il est cependant, très vraisemblable que ces verriers se soient installés hors les murs, dans un quartier à vocation artisanale (verrerie, forge, travail du cuir, bois ou os, etc.) (Foy and Bonifay 1984).

- *Echantillon MlB HS*

Il s'agit d'un fragment de verre brut, de couleur vert olive sombre, provenant du site de Marseille la Bourse et du port antique (Fig.2. 6). Il est partiellement altéré et recouvert de sédiments. Il ne présente aucune bulle apparente. On le date comme étant de la première moitié du V^{ème} siècle après J.C., malgré qu'il eût été trouvé hors stratigraphie.

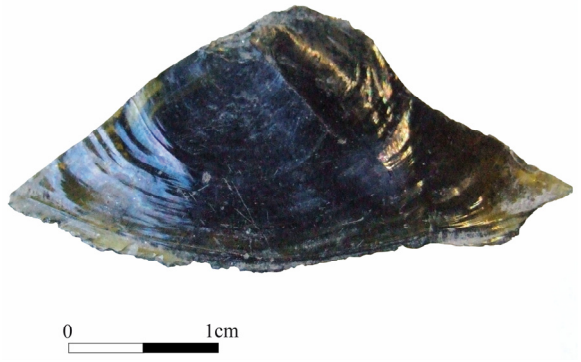


Fig.2. 6 : Fragment de verre issu du site de la Bourse, du port de Marseille, échantillon MlB HS.

2.1.5 La *villa* des Prés-Bas de Loupian - France

La voie romaine *Via Domitia*, qui reliait l'Italie à L'Espagne, traversait la Gaule Narbonnaise en longeant la Méditerranée. C'est à proximité de cette voie de communication et de déplacement, qui passe au nord de Loupian, que l'on retrouve les premières traces d'occupation antique, dans le bassin de Thau (Lugand 2001). Cette occupation débute pendant le premier quart du I^{er} siècle et se poursuit jusqu'au VI^{ème} siècle après J.C. Il s'agit tout d'abord, d'un habitat rural qui prospère rapidement. Pendant le Haut-Empire (I^{er}-IInd siècles), la villa devient une grande résidence patricienne possédant notamment des thermes. En effet, c'est au cours du I^{er} siècle qu'une première *pars urbana*[16] peut être distinguée (Lugand and Pellucuer 1994). A la fin du III^{ème} siècle et pendant les IV^{ème} et V^{ème} siècles, la *villa* subit de nombreux remaniements et est reconstruite plusieurs fois, pour devenir un véritable petit palais, dont le sol du rez-de-chaussée est couvert de mosaïques polychromes. Cette villa est très caractéristique des grandes *villae* agricoles (ici viticoles) qui couvraient l'empire romain (ref .Musée site Gallo-romain de *Villa*-Loupian). Le site est peu à peu abandonné entre les V^{ème} et VI^{ème} siècles.
L'agglomération de Loupian ne sera cependant pas délaissée et perdurera durant le Moyen Age (Lugand and Pellucuer 1994).

- *Echantillon LoPb94*

Il s'agit d'un verre de vitrage daté du III^{ème} siècle. Le verre est incolore, mais l'épaisseur de l'échantillon et son altération le rendent quasiment ivoire. De nombreuses bulles sont visibles à l'œil nu (Fig.2. 7).

Fig.2. 7 : Carreau de vitrage provenant du site de Loupian, échantillon LoPb94.

2.1.6 Le site archéologique du Bourbou - France

Le site du Bourbou est étroitement associé au site de Loupian, présenté ci-dessus. En effet, la proximité de ces deux sites et leur contemporanéité, font qu'ils ont une histoire commune. Le site du Bourbou, placé sur les rivages de l'étang de Thau, avait une vocation de débarcadère et de point de

[16] *Pars urbana* : partie d'une *villa* romaine réservée à la résidence du maître, généralement au centre d'un complexe agricole.

rupture de charge sur le littoral intérieur de la zone lagunaire de cette région. La production viticole, qui a enrichi la région du bassin de Thau, engendra également l'installation d'ateliers de potiers et d'habitations, au Bourbou (depuis le I^{er} siècle, jusqu'au V^{ème} siècle), produisant particulièrement des amphores destinées au commerce du vin (ref .Musée site Gallo-romain de Villa-Loupian). La période de pleine activité se situe entre les I^{er} et IInd siècles, avec des productions d'amphores et de sigillées gauloises, mais aussi des céramiques africaines (Lugand and Pellucuer 1994). Durant le III^{ème} siècle, l'occupation est plus difficile à cerner sur ce site. Il ne semble pas y en avoir eu postérieurement au V^{ème} siècle. La faiblesse d'échantillonnage ne permet que de retracer les grandes phases d'occupation du site, mais ne peut ni confirmer ni infirmer, l'existence de hiatus dans l'occupation de ce site, entre les I^{er} et V^{ème} siècles (Lugand and Pellucuer 1994).

- *Echantillon Bou14*

Il s'agit d'un fragment de coupe vert olive très fin, provenant du Bourbou et daté de la première moitié du V^{ème} siècle après J.C. Le verre est très fin et ne présente aucune bulle visible à l'œil nu. Une légère altération brune, recouvre les angles des bordures de la pièce (Fig.2. 8).

Fig.2. 8 : Fragment de coupe du Bourbou, échantillon Bou14.

2.2 VERRES MEDIEVAUX ET RENAISSANCE

2.2.1 La basilique des Champs Saint Martin - Rezé France

La basilique des Champs Saint Martin à Rezé, datée du VI^{ème} siècle, est l'une des plus anciennes des Pays de la Loire. Elle représente un exceptionnel témoignage des édifices paléochrétiens, de par le très bon état de conservation de toutes les installations liturgiques (Dumont and Pirault 2005). L'emplacement de la basilique est situé sur la cité antique de *Ratiatum* (voir descriptif de Rezé Saint-Lupien). L'agglomération demeure active après la chute de l'Empire Romain d'Occident, aux V^{ème} et VI^{ème} siècles. A cette période, l'habitat semble concentré dans les quartiers où l'activité a perduré,

après la désertion d'une grande partie de la ville, suite à diverses crises. C'est le cas du quartier de Saint-Lupien. Les Champs Saint-Martin constitueraient également un de ces quartiers où une activité urbaine s'est maintenue (Pirault 2005). L'ensemble des vestiges offre une représentation quasiment complète de l'édifice, qui présente un plan dit en « tau », comportant une nef, un chœur et deux annexes quadrangulaires. L'édifice n'est pas orienté selon la symbolique chrétienne, particularité due aux contraintes topographiques imposées par l'urbanisation préexistante gallo-romaine. Ce n'était pas un bâtiment isolé ou excentré, mais il faisait partie d'un vaste îlot urbain. L'édifice a été bâti en une seule phase, dans un espace vierge de constructions antérieures (place, jardins ?), avec des matériaux antiques réemployés (Pirault 2005). L'édifice a subi quatre remaniements, qui n'ont semblé affecter que la partie interne, particulièrement la partie liturgique, l'avant chœur devenant probablement une aire de circulation permettant le déplacement de manière processionnelle, autour d'une relique disposée dans la partie centrale du bâtiment. L'édifice, en plus de cette fonction processionnelle, a certainement connu, en parallèle, une activité cérémonielle (Pirault 2005).

Les vitraux de la basilique paléochrétienne de Rezé constituent un ensemble, assez exceptionnel en France, de vitraux du Haut Moyen Age. Environ 130 fragments de vitraux ont été découverts dans les niveaux d'abandon de la partie orientale du bâtiment, essentiellement dans le chœur, le long du parement interne du chevet (Dumont and Pirault 2005). Ces carreaux de vitrail ont été découpés dans des plaques de verre plat, obtenu par soufflage en manchon, comme le prouvent les rebords de certaines pièces, l'épaisseur constante des carreaux (environ 2 mm) et la forme des bulles, allongées (Dumont and Pirault 2005). Afin d'obtenir les carreaux de vitrail, les plaques de verre soufflé ont été découpées à l'aide de grugeoirs (dont certaines traces demeurent aujourd'hui). La forme adoptée, le plus fréquemment, par les carreaux, est le triangle, puis le quadrilatère, pour des pièces qui ne dépassent jamais 7 cm de long. Outre ces formes géométriques, il existe aussi un certain nombre de pièces « en V », étroites et allongées. Les pâtes de verre présentent une teinte verdâtre, jaune ambre ou bleue, voir exceptionnellement violet (Dumont and Pirault 2005).

Le chœur de l'édifice était ainsi orné d'un assemblage de verres géométriques colorés, composant peut-être un décor figuré. Le verre n'y était pas seulement employé pour les vitraux, mais aussi pour l'éclairage de l'édifice, à travers des lampes en verre de forme conique.

- *Echantillon Rez-CsM 207.4*

Il s'agit d'un fragment de verre incolore, provenant de la fouille de la basilique des Champs Saint Martin à Rezé. Le verre est incolore et transparent (Fig.2. 9). Il ne s'agit pas d'un carreau de vitrail mais davantage d'un tesson de verre brisé.

- *Echantillon Rez-CsM 134*

Il s'agit d'un carreau de vitrail, exceptionnellement conservé. Il est carré et présente des traces de grugeage sur ses quatre côtés. Ce carreau de vitrail est donc dans la forme originelle, dans laquelle il a

été conçu. Le verre est incolore, mais présente une légère teinte jaunâtre irisée, probablement due aux impuretés du mélange vitreux et à l'altération (Fig.2. 9). Une couche d'altération brune recouvrait une partie du verre, mais s'est détachée en feuillets très facilement. Il n'est pas aisé de voir des bulles en raison de l'irrégularité de la surface du verre.

- *Echantillon Rez-CsM 173.10a*

Il s'agit ici aussi d'un carreau de vitrail, ne présentant cependant pas une forme particulière. La pâte de verre est du même type que celle de l'échantillon Rez-CsM 134. Il n'y pas d'altération brune et l'irisation du verre semble moins prononcée (Fig.2. 9). Cette altération, un peu moins poussée, que sur d'autres carreaux de vitrail de ce site, nous permet d'observer un grand nombre de bulles dans le verre.

- *Echantillon Rez-CsM 173.10b*

Il s'agit d'un tesson de verre verdâtre, provenant de la même unité stratigraphique et du même secteur de fouille que le carreau de vitrail de l'échantillon Rez-CsM 173.10a. Le type de verre est très différent cependant. Il semble moins altéré (Fig.2. 9). Le fragment n'a pas de forme particulière et ne présente pas de traces de découpes. Il ne semble pas ainsi ,provenir d'une verrière.

2.2.2 L'église abbatiale Notre-Dame-de-Bondeville - Rouen (Seine-Maritime) France

La fouille de l'église abbatiale de Notre-Dame-de-Bondeville, près de Rouen a été réalisée, sous la direction de l'archéologue Jean-Yves Langlois, en 1999, sur le chantier de la bibliothèque municipale. Le bâtiment religieux était conservé à proximité de l'ancienne église paroissiale, détruite au XIX^{ème} siècle. Le site occupe le fond de vallée de la rivière, Le Cailly, affluent de la Seine. D'une surface de 500 m^2, la partie fouillée s'étend au nord d'un manoir en pans de bois du XVI^{ème} siècle, le manoir Greslan. La conservation du site s'avère très satisfaisante dans l'ensemble, si l'on excepte un fossé en eau, déconnectant l'occupation en deux secteurs et le percement au XIX^{ème} siècle d'une rue, recouvrant la nef et l'annexe nord de la bâtisse (Langlois 2006). L'installation la plus ancienne est matérialisée par un niveau de terres noires, un sol en terre battue et par le creusement de fosses dépotoirs, d'un fossé et de trous de poteaux.

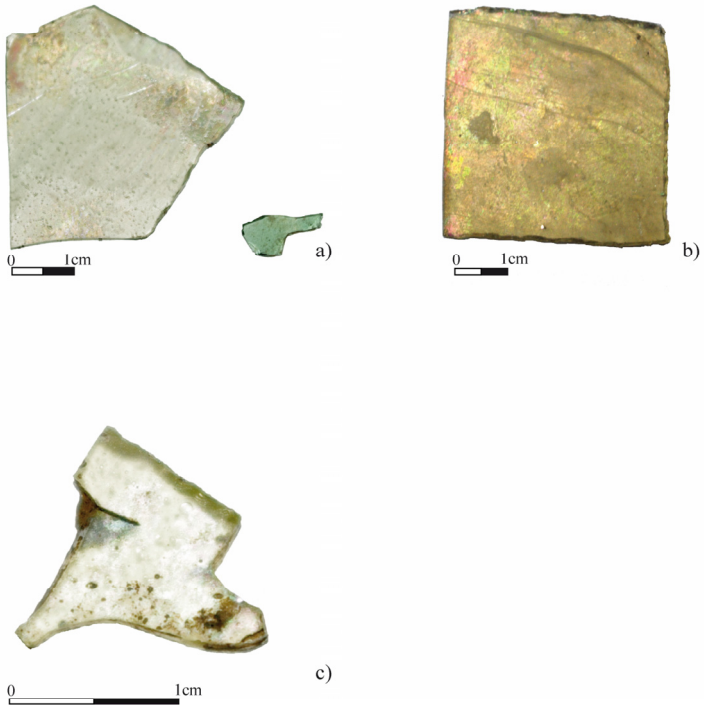


Fig.2. 9 : Echantillons de la basilique des Champs Saint Martin de Rezé, a) échantillons Rez-CsM 173.10a et Rez-CsM 173.10b, b) échantillon Rez-CsM 134, c). échantillon Rez-CsM 207.4

Le mobilier issu des terres noires, en particulier le verre, est attribué à la seconde moitié du VII^{ème} siècle. L'abondance de nombreux objets métalliques, dont certains sont plaqués or, sur cette surface restreinte est inhabituelle. Elle conduit à qualifier cette première occupation d' « aristocratique » (Langlois 2006). Très rapidement, deux bâtiments contemporains sont construits. À l'est du site on trouve une construction maçonnée de 9 m de large pour au minimum 8 m de long. Les vestiges archéologiques fouillés à l'ouest, relèvent d'un chevet d'une église mérovingienne, de plan basilical, abandonnée probablement au siècle suivant. L'église était composée d'une nef centrale, séparée des collatéraux par une rangée de piliers ou de colonnes et dont le chœur carré est encadré de deux annexes : deux chapelles latérales, possédant chacune un autel. L'église est édifiée en une seule phase de construction. Les murs, en petit appareil, sont très peu fondés. Les éléments de mobiliers recueillis dans les niveaux d'occupation antérieurs à l'église, situent son terminus post quem au milieu du VII^{ème} siècle ou peu après cette date. L'église ne semble pas avoir été utilisée au-delà de l'époque carolingienne. De part le contexte archéologique, il est possible d'attribuer cette abbatiale à un monastère de femmes, de moniales cisterciennes, mentionné dans un récit hagiographique du début du VII^{ème} siècle après J.C. relatant la vie de Sainte Austreberthe. Après l'abandon du monastère par la communauté religieuse, partie fonder le monastère de Pavilly, l'église de Bondeville a été reconvertie

en église funéraire. Sa destruction méthodique est probablement intervenue peu de temps après, à la fin du VIII^{ème} siècle ou au plus tard au début du IX^{ème} siècle.

Les différences de conservation des niveaux architecturaux se répercutent sur la répartition du *corpus* des fragments de verre. L'annexe sud, est ainsi, la zone la mieux documentée, le chœur majeur étant le secteur le plus pauvre en informations. La présence de nombreux tessons de verre à vitre (au minimum 35), découverts dans les remblais de destruction, témoigne de la présence d'un vitrail « mosaïqué », dont les contours sont dessinés par une résille de plomb. De couleur bleue, verte et marron-jaune, ils présentent également des décors géométriques et anthropomorphes. Les pièces géométriques constituent vraisemblablement la majorité du décor. Ces verres plats sont similaires à ceux retrouvés en Angleterre dans les abbayes de Jarrow et de Wearmouth, datées également du VII^{ème} siècle après J.C. Ceci rappelle les textes de Bède le Vénérable qui écrit que : *« les verrières de St. Peter de Monkwearmouth ont été réalisées dans le dernier quart du VII^{ème} siècle par des artisans venus du continent, de Gaule* » (Cramp 1969; Cramp 1970; Langlois 2006; Sapin 2007). La répartition spatiale des verres, montre la présence de verrières dans toutes les parties fouillées de l'église (Sapin 2007). Tous ces fragments de verre appartiennent à l'église d'origine, comme le prouvent plusieurs morceaux de verre plat, du même type, dans les différents niveaux de construction. Le lot de vestiges archéologiques, est marquant de par son excellent état de conservation. En effet, la composition chimique de ces verres est proche d'une composition des verres sodiques de l'Antiquité (LeMaho and Langlois 2005). La matière vitreuse ne présente aucune altération visible et a conservé éclat et translucidité. La régularité des bords d'origine, l'épaisseur relativement faible des carreaux, l'aspect lisse de chaque face et la section arrondie des bords de plaque semblent indiquer que les éléments ont été fabriqués par soufflage, en manchon.

Les couleurs employées sont le bleu-vert (1/3 des vestiges), le bleu (1/4), le marron (1/5^{e}), le vert olive et le vert émeraude sont, quant à eux, très rares (1/10^{e} des échantillons). Le rouge est exceptionnellement représenté (1,6 % des échantillons) (LeMaho and Langlois 2005). Il est difficile cependant, au regard du faible nombre de pièces en présence, de savoir si ces proportions témoignent des proportions réelles des couleurs dans le vitrail.

Aucun fragment ne porte de trace de décors peints ou de recouvrement à la peinture. La composition décorative du vitrail se fait uniquement par juxtaposition de formes et de couleurs, selon le principe du vitrail « mosaïqué ». Les formes recensées se classent en une douzaine de types : triangles, équerres, quadrangulaires (proche du carré), parallélogrammes, combinaisons de formes rectilignes et curvilignes et de nombreuses formes composites (Adrian 2004; LeMaho and Langlois 2005). La quantité de bulles varie selon les échantillons et selon les couleurs des feuilles de verre notamment, allant de peu à très fortement bulleux (Langlois 2006).

Les différents sondages archéologiques, réalisés par l'INRAP, ont pu mettre en évidence l'existence d'autres parties du monastère, partiellement détruit au moment de la Révolution Française. Les fragments de vitraux de Notre-Dame-de-Bondeville constituent le plus important ensemble de témoins

de vitraux mérovingiens, découvert à ce jour dans l'ancienne Neustrie. Le vitrail mosaïque, présent jusqu'au IX^{ème} siècle sera supplanté progressivement par le vitrail peint, dont l'un des exemples les plus reconnus, est le lot provenant des fouilles de la cathédrale de Rouen (Langlois 2006).

- *Echantillon NdB MG us1197*

Il s'agit d'un tesson de verre, venant probablement d'un objet creux, de type vaisselle ou coupe (fond de coupe, en raison de son épaisseur). Le verre est assez épais, parfaitement incolore et possède de nombreuses bulles (Fig.2. 10).

- *Echantillon NdB MG 76 TN*

Ce tesson de verre est très semblable à celui de l'échantillon NdB MG us1197. La pâte de verre est incolore, légèrement teintée de vert et contient de nombreuses bulles (Fig.2. 10). Il provient certainement d'un objet creux lui aussi.

- *Echantillon NdB MG 1385*

Ce fragment de verre est un peu différent des deux précédents. Il est plus fin et plus plat. La pâte de verre est incolore et de nombreuses bulles sont présentes (Fig.2. 10).
Peu d'arguments nous permettent de dire s'il s'agit d'un verre plat ou d'une partie très plate et très fine d'un objet creux.

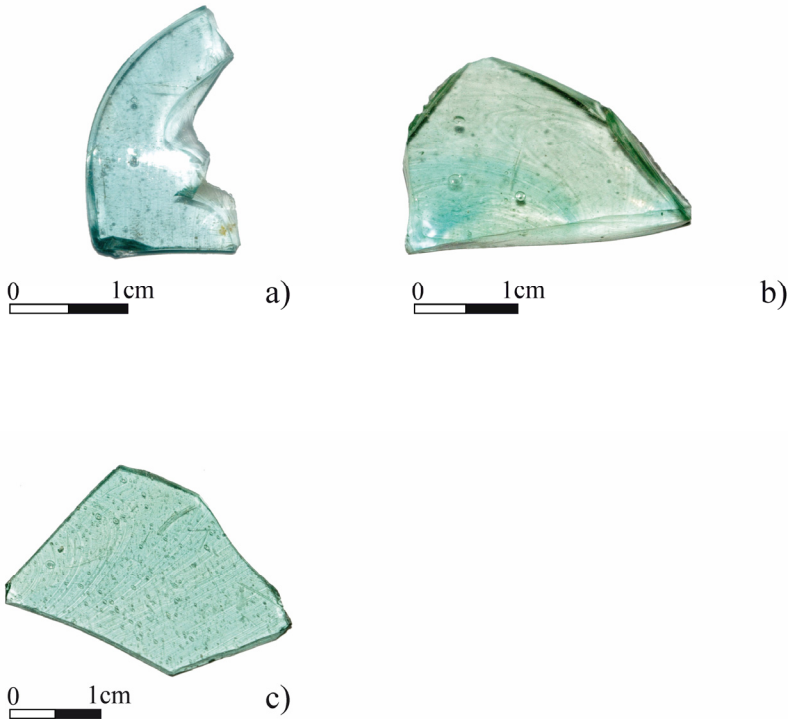


Fig.2. 10 : Tessons de verre issus de la fouille de Notre Dame de Bondeville. a) échantillon NdB MG us1197, b) échantillon NdB MG 76TN, c) échantillon NdB MG 1385.

2.2.3 Guichainville – Petite Dîme (France)

Existant depuis la Protohistoire[17], le site de Guichainville « Petite Dîme », proche d'Evreux, connut une occupation essentiellement funéraire et agricole (champs) durant la période antique. C'est à partir du IV^{ème} siècle qu'un habitat rural s'établit, caractérisé par un mobilier diversifié, présent dans des fosses dépotoirs. L'occupation se poursuit jusqu'au milieu du VII^{ème} siècle, avec un pic de présence aux V^{ème} et VI^{ème} siècles. La structure de l'habitat repose sur le parcellaire antique existant et des fossés antiques délimitent encore l'occupation durant le Haut Moyen Age. Sur ce site, une activité artisanale importante avait lieu, particulièrement dans le domaine textile et céramique (Carre et al. 2011). On ne retrouve cependant aujourd'hui que quelques fonds de cabane, restes de fours, trous de poteaux, et quelques foyers.

Le site n'est pas abandonné à la fin du Haut Moyen Age, mais continue d'être occupé pendant toute la période médiévale, comme en témoignent des sépultures du XIV^{ème} siècle. La présence de verrerie dans les sépultures, à Guichainville aux IV^{ème} et V^{ème} siècles, est une réminiscence de l'Antiquité tardive, témoignant d'une banalisation de l'emploi du verre (Carre et al. 2011). Il n'y a pas de témoins d'une activité artisanale de verrerie au lieu dit de la « Petite Dîme » mais il n'est pas exclu que les tessons de verre qui y ont été retrouvés, proviennent des ateliers du site de Guichainville « Saint-Laurent », tout proche (Roudie 2005).

- *Echantillon GpD 2489 (Fig.2. 11)*

Il s'agit d'un tesson de verre provenant certainement d'un récipient ou d'une coupe, issu du site archéologique de Guichainville et plus précisément du secteur de la « Petite Dîme ». Le verre est verdâtre et comporte de très nombreuses bulles, bien visibles à l'œil nu. Il n'y a pas de couche d'altération visible et la pâte de verre est saine. Cet échantillon est daté du VI^{ème} siècle après J.C.

[17] Protohistoire : La protohistoire est une période temporelle, succédant à la Préhistoire et antérieure à l'Histoire. Elle est employée pour certaines cultures, pour certains peuples, ne maîtrisant pas encore l'écriture (ou n'en faisant pas usage) tandis que d'autres l'employaient déjà. En Europe, elle correspond aux Ages des Métaux (Age du Cuivre, Age du Bronze, Age du Fer).

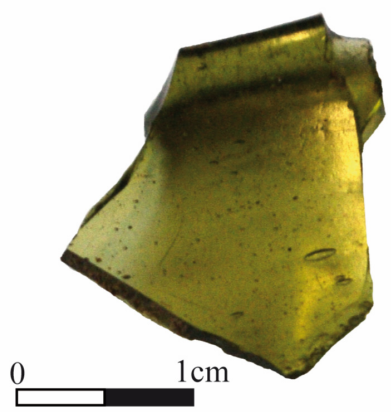


Fig.2. 11 : Fragment de verre provenant du site de Guichainville - Petite Dîme, GpD 2489.

2.2.4 Vitraux de la ville de Lorsch - Allemagne

La ville de Lorsch possède un monastère et une église qui datent du Haut Moyen Age. Le monastère bénédictin y a été fondé en 764-765. En 722, le monastère fut offert à Charlemagne, après le déplacement de la communauté des moines sur un autre site. Lorsch devint alors une propriété royale, et obtient de vastes territoires, s'étendant des Pays-bas à la Suisse. L'apogée du monastère se situe entre les IX^{ème} et XI^{ème} siècles, puis son influence diminue, jusqu'à sa fermeture au XVI^{ème} siècle.

Après la Réforme, en 1556, les bâtiments principaux disparurent, transformés en carrières de pierre pour la population locale. Les restes du monastère seront même brûlés lors du retrait des Espagnols de la *Bergstraße*[18] en 1621. Seules une partie de l'église et la *« Königshalle »* perdurèrent, devenant ainsi parmi les plus importants bâtiments du Haut Moyen Age européen. Les bâtiments d'origine formaient un grand ensemble architectural de plus de 170 m de long, contenant des cloîtres, deux allées couvertes, l'église et une chapelle funéraire. La *« Königshalle »*, ou « salle du roi » date du IX^{ème} siècle et présente plusieurs influences architecturales, romanes, byzantines et germaniques. Le nom de cette salle provient certainement du petit-fils de Charlemagne, mort au milieu du IX^{ème} siècle à Lorsch et enterré dans l'église abbatiale, datant de 774. En 1090, suite à un incendie, des travaux d'agrandissement furent entrepris. Les dimensions de l'édifice devaient être très impressionnantes pour l'époque. Une mosaïque recouvrait le sol, de nombreuses boiseries et peintures murales ornaient l'édifice. Quelques fragments de verre de la chapelle funéraire font partie des plus anciens témoignages de vitrages religieux d'Europe centrale. La plupart d'entre eux sont exposés aujourd'hui au musée national de Darmstadt.

Le monastère de Lorsch fût un des plus grands et plus puissants monastères antérieurs à l'an mil et possédait une des bibliothèques les plus riches et imposantes du Haut Moyen Age.

[18] *Bergstraße* (ou « route de la Montagne ») est une route située en Allemagne entre Heidelberg et Darmstadt, dans une belle région viticole.

- *Echantillons Lo10-01i et Lo10-02m*

Il s'agit ici de trois fragments de vitraux blancs, légèrement teintés de vert et rose fumé (Fig.2. 12) et datés de l'an 900 après J.C. Une couche d'altération brune, aisément détachable, recouvre une grande partie du verre. Quelques bulles sont visibles à l'œil nu et proches de la surface, si cette dernière est polie.

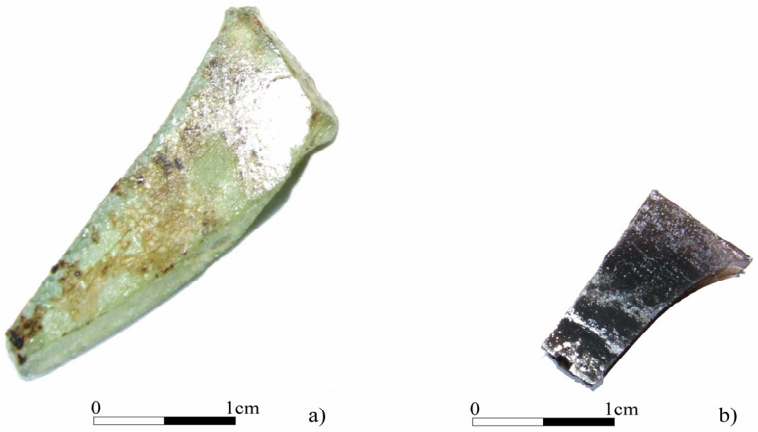


Fig.2. 12 : Fragments de vitraux de Lorsch, a) échantillon Lo10-01i, b) échantillon Lo10-02m.

2.2.5 L'abbaye Saint-Pierre de Maillezais - France

Au IX^{ème} siècle, le Bas Poitou, ravagé par les invasions Normandes est dépeuplé, désorganisé et en partie déchristianisé. Le réseau d'églises en souffre énormément. A partir du X^{ème} siècle cette région commence à revire. C'est au XI^{ème} siècle qu'à Maillezais, les moines entreprennent de reconstruire pour la troisième fois leur église. Ils demeurent aujourd'hui d'importants vestiges de cet édifice ancien, remodelés vers la fin du XIII^{ème} siècle et le début du XIV^{ème} siècle, puis au XVI^{ème}. Cependant, l'œuvre de la Renaissance a disparu et les parties gothiques restantes sont très endommagées (Camus and Blomme 1996; Levesque 1996).

L'abbaye de Maillezais est fondée au X^{ème} siècle, comme le relate un de ses moines dans une chronique écrite un siècle plus tard. A cette époque Maillezais était une île au milieu des marais de la Sèvre et de l'Autize, où furent bâties successivement : une demeure seigneuriale, une forteresse et enfin une église sur les ruines d'une ancienne chapelle. Au XI^{ème} siècle, le monastère de Maillezais passe sous l'influence directe de Rome et des travaux d'agrandissement s'engagent. Ces aménagements débutent aux alentours des années 1060 à 1070, par le remaniement de l'église. En 1082, un incendie détruit une partie du monastère et engendre une nouvelle série de travaux qui se poursuivirent pendant le XII^{ème} siècle.

Les renseignements historiques concernant la période gothique sont plus lacunaires que pour la période précédente. L'abbaye connut une série de dégradations au début du XIII^{ème} siècle, commises

par un seigneur de la région, en conflit avec les moines depuis de nombreuses années. Une série de reconstructions, dans le style gothique, dont il ne subsiste quasiment rien aujourd'hui, est alors mise en œuvre entre les XIII^{ème} et XIV^{ème} siècles (Camus and Blomme 1996).
Au XVI^{ème} siècle d'autres travaux ont lieu, mais il s'ensuit trois siècles d'une lente destruction. En effet, les guerres de Religion débutèrent très tôt dans cette région de France et restèrent particulièrement vives jusqu'au milieu du XVII^{ème} siècle. Malgré cela, le bâtiment servant au culte était encore en bon état et possédait ses verrières au début du XVII^{ème} siècle (Levesque 1996).

A la disparition de l'évêché de Maillezais, tout est laissé à l'abandon, si bien que lors des inventaires, réalisés en 1790, on décrit le site comme étant « *les vestiges d'une église très ancienne et d'autres bastiments, mais dans un tel état de vestusté qu'il est impossible d'entreprendre et tenter de les réparer* ». Vendu comme bien national en 1791, le site devint une carrière, ravageant les vestiges, profanant les sépultures. Les bâtiments échappent à une totale destruction grâce à leur rachat en 1834 par P. d'Avant, puis E. Bourloton, dont les descendants poursuivent aujourd'hui, l'œuvre de sauvegarde (Levesque 1996).

- *Echantillons Mai12 25-258*

Il s'agit de fragments de verre provenant de l'abbaye de Maillezais et sont datés entre les XI^{ème} et XII^{ème} siècles après J.C. Le verre est translucide, vert-bleuté et ornementé de plis en relief. Une couche d'altération noirâtre recouvre une grande partie des fragments de verre et rend leur étude difficile (Fig.2. 13). Ces verres ont été mis au jour en 2001 au cours d'une fouille.

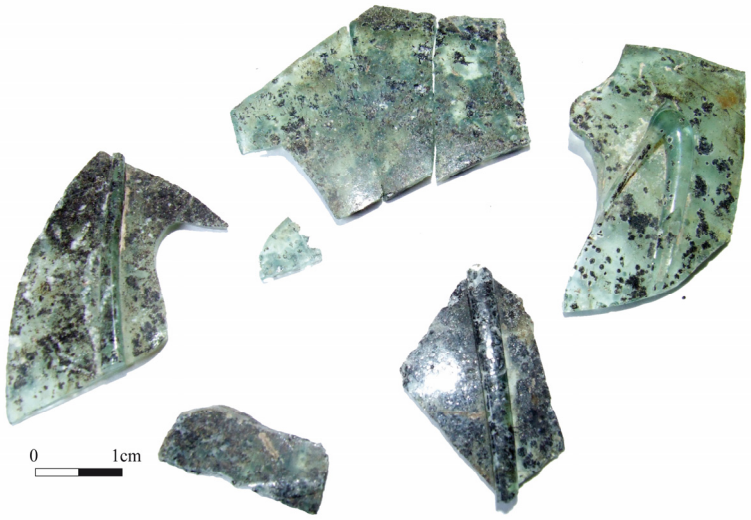


Fig.2. 13 : Fragments de verre de l'abbaye de Maillezais, échantillon Mai12 25-258.

2.2.6 Vitraux de la cathédrale d'York - Royaume-Uni

Le chantier de la cathédrale d'York, une des plus grandes d'Angleterre, résume pratiquement l'histoire de l'art gothique au sein des îles Britanniques. Le transept date du XIII^{ème} siècle. Le fond de son bras nord est ajouré par sept hautes baies simples, juxtaposées, connues sous le nom des Sept Sœurs. Son style est celui du premier Art Gothique anglais (Prache 1999). La salle octogonale du chapitre, entreprise en 1286, terminée après 1340, est dépourvue de pilier central. Elle est le témoin du style décoré (ou second style gothique anglais), avec ses fausses voûtes de bois décorées. La nef, dont les travaux débutèrent en 1291 et poursuivis jusqu'en 1350, présente déjà les traits du gothique perpendiculaire, de part la verticalité des supports et la minceur des parois. Le triforium[19] est directement lié aux fenêtres hautes, comme dans le style rayonnant français. Le sanctuaire, entrepris en 1361, reprend l'élévation de la nef, avec un décor plus nettement perpendiculaire et une immense verrière remplace le mur du fond du chevet plat (Prache 1999).

La cathédrale d'York a préservé une belle série de vitraux des XIV^{ème} et XV^{ème} siècles, ainsi que des panneaux de l'église précédente qui furent réinsérés dans les fenêtres.

- *Echantillon Yo12-YII*

Il s'agit d'un fragment de vitrail rouge, provenant de la ville d'York (Angleterre), daté du XII^{ème} siècle après J.C. Le verre est incolore et recouvert sur une face, d'une fine couche de verre teinté d'un rouge profond. Un bord du fragment présente des marques de découpes à l'outil. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu, mais quelques bulles sphériques sont visibles au microscope optique (Fig.2. 14).

- *Echantillon Yo12-Yun et Yo12-Yun-2*

Il s'agit de deux fragments de vitraux violets, provenant de la ville d'York, (Angleterre) datés du XII^{ème} siècle après J.C. Le verre est coloré en violet et une surface est peinte de motifs floraux et de volutes. De nombreuses bulles sphériques sont visibles par transparence, dans le verre. Une légère altération donne des teintes irisées arc-en-ciel, sur la surface peinte du vitrail (Fig.2. 14).

[19] *Triforium* : claire-voie de la galerie étroite ménagée autour du vaisseau central d'une église médiévale pour desservir les combles latéraux (d'après dictionnaire Larousse)

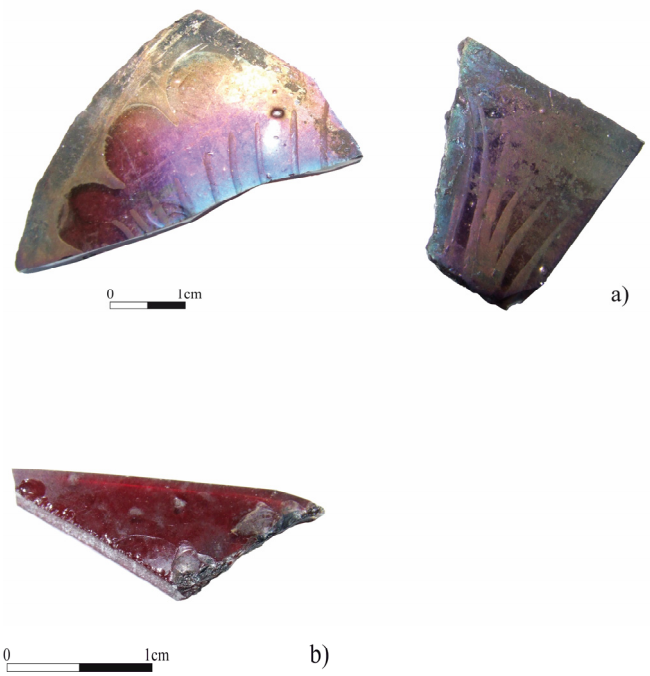


Fig.2. 14 : Fragments de vitraux de York, a) échantillons Yo12-Yun et Yo12-Yun-2, b) échantillon Yo12-YII.

2.2.7 Vitraux de la cathédrale Notre-Dame d'Amiens – France

La cathédrale actuelle d'Amiens est située à l'emplacement où se succédèrent de nombreux édifices religieux, dont le plus ancien date du III^{ème} siècle. Ainsi plusieurs cathédrales romanes furent successivement, construites et détruites. En 1220, suite à la destruction de l'ancienne cathédrale par un incendie, commence la construction de la cathédrale que l'on connaît aujourd'hui. Les travaux progressèrent très vite et s'achevèrent en 1288. De 1290 à 1375, on construisit les chapelles latérales et on acheva en 1366 la tour sud. Lors de la conquête d'Amiens par Charles le Téméraire en 1470, ce dernier fût tellement ébloui par la beauté de l'édifice, qu'il interdit à son artillerie de tirer sur le bâtiment. En 1498, la cathédrale menaçant de s'effondrer, à l'image de celle de Beauvais deux siècles plus tôt, elle subit des travaux d'urgence, visant à renforcer les arcs-boutants du transept et de la nef. Pour palier la déformation des piliers, un chaînage de fer va alors être mis en place, afin d'encercler presque tout l'édifice, lui donnant une robustesse incomparable. De 1508 à 1519, il y eu création de 120 stalles dans le cœur dont 110 demeurent aujourd'hui. En 1528, la foudre détruisit la flèche, qui fut immédiatement reconstruite. Cette flèche est encore visible aujourd'hui. Au XVIII^{ème} siècle, on procéda à une refonte de la plupart de la décoration du chœur. A la Révolution, Notre-Dame d'Amiens a connu très peu d'outrages, comparés à ceux d'autres édifices religieux. Elle fut alors convertie en Temple de la Raison et de la Vérité. Pendant le XVIII^{ème} et le début du XIX^{ème} siècle, la cathédrale n'est pas entretenue et son état se dégrade, si bien qu'au XIX^{ème} siècle des travaux de restauration furent entrepris. La cathédrale fut relativement bien ménagée par les deux guerres mondiales, protégée

à la demande du pape lors de la Première Guerre Mondiale et miraculeusement épargnée lors des bombardements d'Amiens au cours de la Seconde.

Le XIII^{ème} siècle est considéré comme la période du plein épanouissement du vitrail en Picardie, cependant, rares sont les verrières de cette époque qui demeurent aujourd'hui. A la cathédrale d'Amiens, les vitraux illustrent l'évolution artistique amorcée dès 1230 et témoignent des différentes tendances du vitrail au XIII^{ème} siècle (Frachon-Gielarek 2003). La série de vitraux la plus ancienne date de 1236, mais il n'en reste aujourd'hui que très peu de traces, dispersées dans les verrières du transept et dans les travées droites du chœur. Les verrières du XIII^{ème} siècle ont été réalisées dans une gamme colorée très riche, de bleu, rouge, pourpre, vert, blanc et jaune. L'ensemble des vitraux des chapelles du chœur reflète bien le style du milieu du XIII^{ème} siècle. C'est à cette époque, que l'on se situe à un point d'équilibre architectural, dont la cathédrale d'Amiens est un excellent témoin, avant le gigantisme de Beauvais et le nouveau parti architectural qui aboutira à Saint-Urbain de Troyes (Frachon-Gielarek 2003). Il existe des vitraux à la cathédrale d'Amiens (dans le triforium du chœur et la nef), datant de la fin du XIII^{ème} et du XIV^{ème} siècles, témoignant des nouvelles tendances formelles et stylistiques. A la fin du XV^{ème} siècle et au début du XVI^{ème}, Amiens connaît une période de paix qui favorise le domaine artistique et les édifices religieux de la ville, dont la cathédrale, bénéficient d'un riche mécénat, qui les dote en décors somptueux. Les deux roses vitrées de la cathédrale ont été conçues dans ce contexte d'effervescence artistique. De nombreuses verrières ont été réalisées à Amiens à la fin du XV^{ème} et au XVI^{ème} siècle, à la cathédrale, mais aussi dans les édifices paroissiaux. Certains ouvriers verriers amiénois travaillèrent ainsi, aussi bien à Amiens, qu'à Abbeville ou encore Beauvais (Frachon-Gielarek 2003).

- *Echantillons Am13-12*

Il s'agit de trois petits fragments de vitraux, bleu saphir, datés du XIII^{ème} siècle après J.C. Le verre est teinté dans la masse et quelques bulles sont visibles en transparence à l'œil nu. Il n'y a qu'une légère altération sur une face des échantillons (Fig.2. 15).

- *Echantillon Am13-21*

Il s'agit d'un fragment de vitrail rouge, daté du XIII^{ème} siècle après J.C. Le verre est constitué de deux couches d'épaisseurs égales, l'une incolore et l'autre teintée d'un rouge profond. Un bord du fragment au moins, présente des marques de découpes à l'outil. Il n'y a pas d'altération du verre (Fig.2. 15).

- *Echantillon Am13-09*

Il s'agit d'un fragment de vitrail vert, daté du XIII^{ème} siècle après J.C. Le verre est teinté dans la masse et présente une importante couche d'altération qui le rend quasi-intégralement opaque. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu et l'identification microscopique est impossible sans polissage de la face altérée du fragment (Fig.2. 15). Une fois l'échantillon débarrassé de sa couche d'altération, deux parties

distinctes (incolore et teintée de vert) apparaissent. On analysera aussi bien des parties vertes que incolores de cet échantillon.

- *Echantillon Am13-03*

Il s'agit d'un fragment de vitrail vert, daté du XIII^{ème} siècle après J.C. (Fig.2. 15).

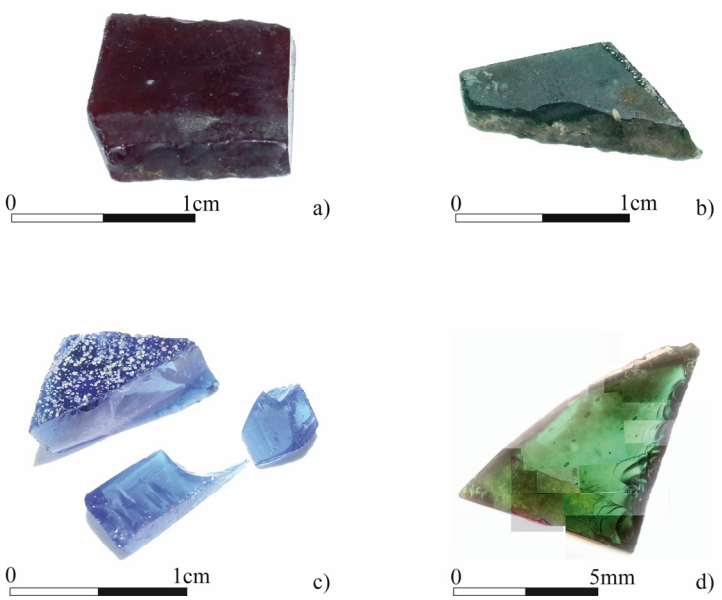


Fig.2. 15 : Fragments de vitraux de la cathédrale d'Amiens, a) échantillon Am13-21, b) échantillon Am13-09, c) échantillon Am13-12, d) échantillon Am13-09.

2.2.9 Vitraux de la ville de Vienne - Autriche

L'échantillon dont nous disposons provient de la ville de Vienne en Autriche. Nous ne possédons pas davantage d'informations quant à l'édifice religieux exact duquel il provient. Nous ne pourrons donc développer plus avant son historique.

- *Echantillon WI14-01*

Il s'agit d'un fragment de vitrail rouge, daté du XIV^{ème} siècle après J.C. Le verre est teinté dans la masse de façon hétérogène. Des zones incolores et rouges alternent à l'intérieur du verre, témoignant du mélange imparfait de deux pâtes de verre, l'une incolore, l'autre rouge, lors de la fabrication de la plaque. Le verre est opaque et on ne distingue aucune bulle à l'œil nu. Une légère altération grise recouvre en partie l'échantillon (Fig.2. 16).

On étudiera deux fragments issu de ce verre, les échantillons WI14-01 et WI14-02.

Fig.2. 16 : Fragment de vitrail provenant de Vienne, WI14-01.

2.2.10 Vitraux de l'église de Saint-Jacob de la ville de Rothenburg - Allemagne

L'église de Saint-Jacob est une église de style gothique à deux chœurs, dont la construction débute en 1311 et se poursuit pendant XIV^{ème} siècle, pour n'être consacrée qu'en 1485. Ses vitraux sont datés du XIV^{ème} siècle. L'église est célèbre pour ses retables de bois sculpté, son orgue et ses clochers. Elle devint à la fin du Moyen Age, un lieu de pèlerinage, après, qu'à la suite des Croisades, une relique du sang du Christ, y aurait été rapportée.

- *Echantillon Rot14-02vio*

Il s'agit d'un fragment de vitrail violet, daté de l'an 1330 après J.C. Le verre est teinté dans la masse. Chacune des faces est très rugueuse et ceci est probablement dû à des phénomènes d'altération. Un des rebords est arrondi et épaissi, comme ceux de certains vitrages des Embiez. Cette morphologie est le marqueur d'une formation par la méthode de coulage-étirement. De par la granularité des surfaces du verre, il n'est pas possible d'observer de bulles, sans polissage de ces zones (Fig.2. 17).

- *Echantillon Rot14-01j*

Il s'agit d'un fragment de vitrail jaune or, daté du XIV^{ème} siècle. Le verre est teinté dans la masse. Quelques bulles sont visibles par transparence. Il n'y a pas de traces d'altération sur les surfaces du fragment (Fig.2. 17).

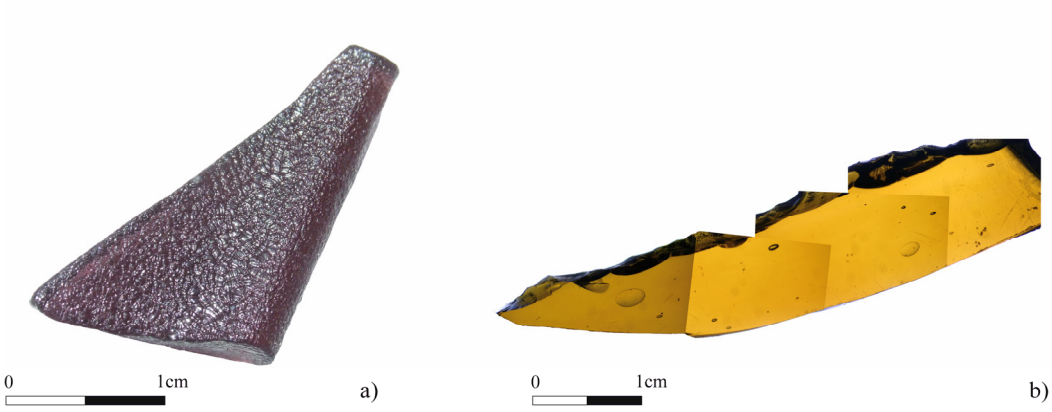


Fig.2. 17 : Fragments de vitrail de Rothenburg : a) échantillon Rot14-02vio et b) échantillon Rot14-01j.

2.2.11 Vitraux de la cathédrale St-Peter de Regensburg - Allemagne

La cathédrale St-Peter de Regensburg est une des plus belles cathédrales allemandes. Elle est bâtie à l'emplacement d'une ancienne église, datant du milieu du VIII^{ème} siècle, elle- même fondée au niveau d'une porte de l'ancien fort romain. L'église a ensuite été remaniée à l'époque carolingienne et agrandie au XI^{ème} siècle. En 1156 puis en 1172, l'édifice connut deux incendies qui stoppèrent les travaux de construction. Ces derniers ne reprennent qu'en 1273, dans une architecture de style gothique flamboyant. La cathédrale gothique fut utilisable en 1320, alors que l'on démolissait simultanément l'ancienne cathédrale romane. La façade et l'entrée furent élaborées entre 1385 et 1415. Les travaux majeurs ne finiront qu'en 1538, par la construction du cloître.

Au XVII^{ème} siècle, une coupole est créée et le transept est restauré dans le style baroque. Au XIX^{ème} siècle la cathédrale connut une restauration dans le style néo-gothique, effaçant ces modifications baroques. Les fresques du XVII^{ème} siècle ont ainsi été déplacées et la coupole est détruite, au profit d'une voûte quadripartite. Les tours et leurs flèches ont été construites entre 1859 et 1869. Trois ans plus tard la cathédrale est considérée comme totalement achevée.

Les plus beaux vitraux de la cathédrale ont été montés entre 1220 et 1230, puis entre 1320 et 1370. Les verrières de la façade ouest ont été complètement achevées au XIX^{ème} siècle

- *Echantillon Reg14-01*

Il s'agit d'un fragment de vitrail triangulaire. Le verre est teinté en vert et possède une couche d'altération importante sur une de ses faces. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu, sans travail de la surface (Fig.2. 18). Ce tesson date de l'an 1300 AD.

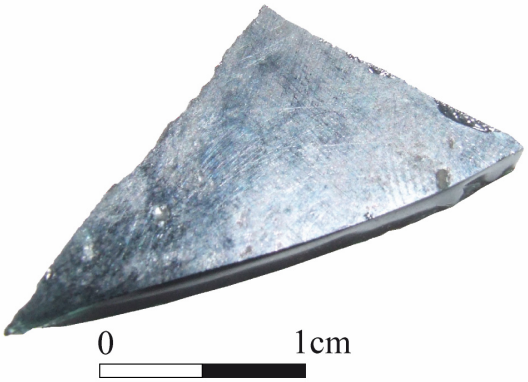


Fig.2. 18 : Fragment de vitrail provenant de Regensburg, Reg14-01.

2.2.12 Vitraux de la ville de Nuremberg, église Saint-Sebald - Allemagne

L'église Saint-Sebald est la plus ancienne de Nuremberg. Elle est fondée sur les restes d'une première chapelle datant du milieu du XI^{ème} siècle. L'importance prise par le pèlerinage sur la tombe de Saint-Sebald, enseveli dans l'église, engendre, au XIII^{ème} siècle, la nécessité de construction d'une nouvelle église. Les travaux débutent en 1230 et se poursuivent jusqu'en 1274, suivant le plan d'une église à deux chœurs. Au début du XIV^{ème} siècle, le bâtiment connaît un élargissement des bas-côtés et de la nef et la mise en place des portails. Deux campagnes de construction des tours ont lieu en 1345 et en 1482. Le chœur est, quant à lui, reconstruit en 1361 dans le style gothique rayonnant. La nef de cinq travées a une élévation à trois niveaux, avec de grandes arcades, un triforium et des fenêtres hautes. Les collatéraux et le vaisseau principal sont de même largeur et les voûtes sont quadripartites. Dans le chœur l'élévation est simple, ornée seulement de longues fenêtres étroites. Au milieu du XVII^{ème} siècle, l'intérieur de la cathédrale a elle aussi, été ornée de décors baroques. De nombreux dégâts ont été infligés à l'église lors de la Seconde Guerre Mondiale, mais des travaux de restauration importants ont pu sauvegarder l'édifice et ses œuvres. Les vitraux de Saint-Sebald datent des XIV^{ème} et XV^{ème} siècles.

- *Echantillon Sch14-01vio*

Il s'agit d'un fragment de vitrail violet, daté de l'an 1380 après J.C. Le verre est teinté dans la masse. Sa surface est rugueuse, comme l'échantillon Rot14-02vio. De toutes petites bulles sont visibles à l'œil nu et au microscope après polissage des surfaces (Fig.2. 19).

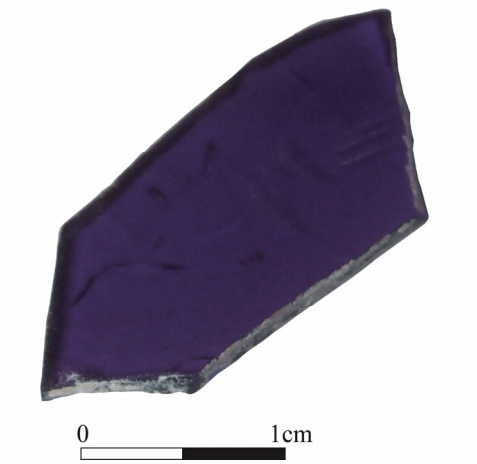


Fig.2. 19 : Fragment de vitrail de l'église Saint-Sebald de Nuremberg, Sch14-01vio.

2.2.13 Vitraux de l'église d'Aumale (Seine-Maritime)- France

L'église actuelle de la ville d'Aumale datant du tout début du XVI^{ème} siècle, fut érigée entre 1508 et 1607 et est de style gothique flamboyant. Elle succède à un édifice plus petit, détruit lors de l'entrée dans la ville de Charles le Téméraire en 1472, revenant du siège de Beauvais.

Les vitraux du XV^{ème} siècle, dont nous disposons, ne proviennent pas des verrières de l'actuelle église Saint Pierre Saint Paul d'Aumale, qui eux, sont datés du XVI^{ème} siècle. Ils sont sans doute originaires de l'ancien édifice détruit à la fin du XV^{ème} siècle ou de la chapelle Notre-Dame du Cardonnoy d'Aumale, érigée au XIII^{ème} siècle. Les échantillons du XVI^{ème} siècle, quant à eux, proviennent probablement de l'édifice gothique.

- *Echantillons Au15-02v et Au15-03v*

Il s'agit de deux fragments de vitrail vert, provenant de l'église d'Aumale (France), datés du XV^{ème} siècle. Le verre est teinté dans la masse et l'on n'observe pas de feuilletage. Il y a présence d'une légère altération (probablement liée à l'eau), sur une des faces de l'échantillon (Fig.2. 20). Ces fragments sont particulièrement intéressants, car ils présentent de nombreuses bulles, visibles à l'œil nu et au microscope. Ces bulles se répartissent en deux couches, l'une contenant de petites bulles sphériques et l'autre des bulles allongées, toutes dans la même direction et de plus grande taille que les bulles sphériques. Cependant la teinte sombre du verre et son épaisseur, entre 3 et 4 mm, rendent la caractérisation des bulles au microscope et la photographie difficiles. On étudiera aussi bien les parties incolores, que teintées de ces verres.

- *Echantillon Au15-05v2*

Il s'agit d'un fragment de vitrail vert et daté du XV^{ème} siècle. Le verre est composé de plusieurs couches. Deux sont incolores et en encadrent une troisième, centrale, teintée d'un vert profond.

Aucune bulle n'est visible sur ce fragment, à l'œil nu. Quelques-unes sont visibles au microscope optique (Fig.2. 20).

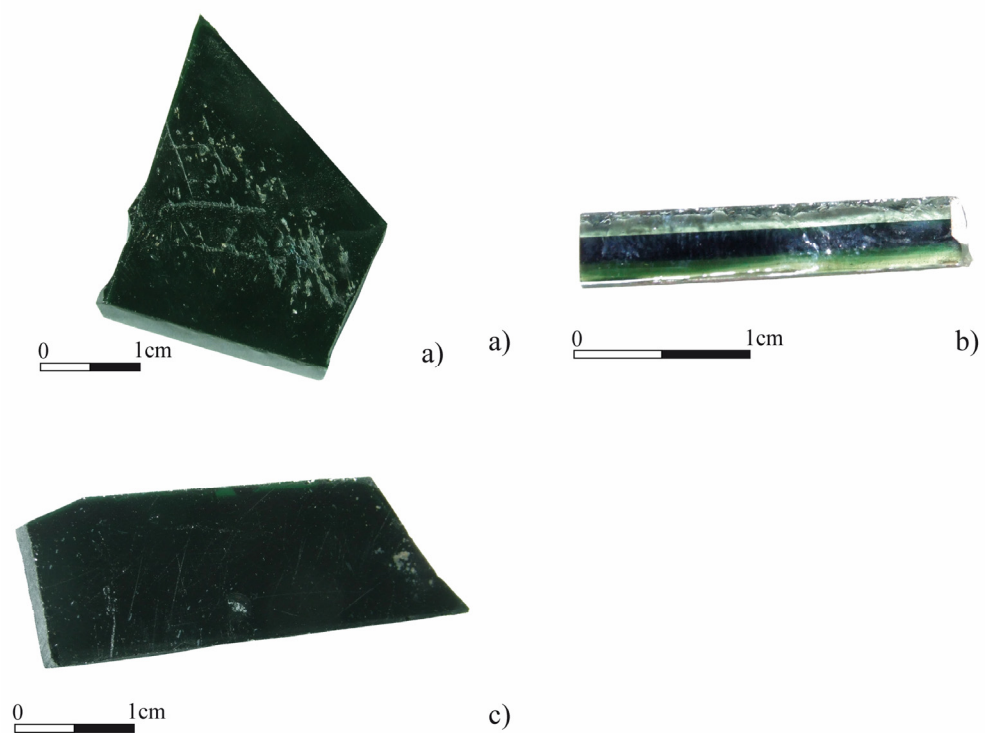


Fig.2. 20 : Fragments et carreaux de vitraux du XV^{ème} siècle, de l'église d'Aumale .a) échantillon Au15-03v, b) échantillon Au15-05v2, c) échantillon Au15-02v.

- *Echantillon Au16-01r et Au16-16sr*

Il s'agit de deux fragments de vitrail rouge quadrangulaires (Fig.2. 21). Ils proviennent de l'église d'Aumale et sont datés du XVI^{ème} siècle. Le verre est incolore avec une couche rouge plaquée sur l'une de ses faces. Une grosse bulle est bien visible à l'œil nu sur l'échantillon Au16-01r. Quelques petites traces d'altération sont visibles à la surface, mais la masse de verre ne semble pas affectée.

- *Echantillon Au16-09r*

Il s'agit d'un fragment de vitrail rouge, provenant de l'église d'Aumale, daté du XVI^{ème} siècle (Fig.2. 21). Le verre est incolore, plaqué sur une face, d'une couche de verre teinté de rouge profond. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu, mais quelques unes sont visibles au microscope, dans la partie incolore du verre. Une très légère altération, recouvre certaines faces des fragments. L'épaisseur de la couche rouge, produit un assombrissement du verre, rendant très difficile l'observation de bulles. Exception à cela : sur certains fragments, de très rares grosses bulles apparaissant incolores, sont visibles dans la couche rouge.

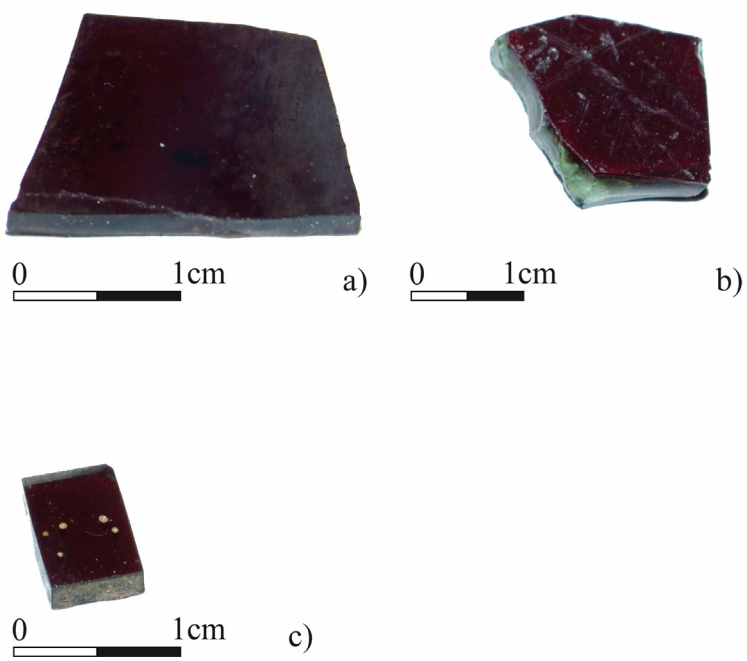


Fig.2. 21 : Fragments et carreaux de vitrail provenant de l'église d'Aumale et datés du XVI^{ème} siècle. a) échantillon Au16-16sr, b) échantillon Au16-09r c) échantillon Au16-01r.

2.2.14 Vitraux de la cathédrale Saint-Jean ou Primatiale Saint-Jean-Baptiste de Lyon - France

Le nom « primatiale » donné à la cathédrale Saint-Jean et Saint Etienne de Lyon, provient du terme de Primat des Gaules, titre historique de l'archevêque de Lyon. La construction commence au XII^{ème} siècle, sur l'ancien emplacement d'un complexe épiscopal mérovingien. Les parties basses de l'abside, les deux chapelles latérales et le transept sont construits entre 1165 et 1180 dans le style roman. A la fin du XII^{ème} siècle et pendant le début du XIII^{ème} siècle, le style de construction change et les voûtes sont élevées dans le style gothique. Au milieu du XIII^{ème} siècle, les verrières du chœur et les deux rosaces du transept sont achevées. Entre la fin du XIII^{ème} siècle et durant le XIV^{ème} siècle, on termine les travées, les voûtes et la partie basse de la façade, dont la rosace est finalisée en 1392. Au XV^{ème} siècle, la partie haute de la façade et les tours sont terminées. On retrouve des éléments d'architecture gothique flamboyante, dans les chapelles, dites des Bourbons, édifiées entre la fin du XV^{ème} et le début du XVI^{ème} siècles. Rapidement après la fin de sa construction, la cathédrale subit des dommages importants. En 1562, elle est dévastée par les troupes calvinistes du baron des Adrets. Puis au cours du XVIII^{ème} siècle, les verrières de la grande nef et du tympan du grand portail, sont détruites sur ordre des Chanoines. La cathédrale connaît quelques dégradations lors de la Révolution, mais moins importantes, que pour certaines plus au nord de la France. Lors de la libération de Lyon en septembre 1944, une partie des vitraux ont été détruits.

Les échantillons dont nous disposons ici datent du XV^{ème} siècle et proviennent probablement des chapelles gothiques flamboyantes annexes et non des verrières de la nef ou des rosaces du transept, datées, elles, de 1390.

- *Echantillon Ly15-01*

Il s'agit d'un fragment de vitrail rouge, daté du XV^{ème} siècle après J.C. Le verre est incolore, plaqué sur ses deux faces, d'une couche rouge, quasiment opaque. Sur les bordures conservées du carreau de verre original, on peut y distinguer des traces de découpes à l'outil. De très nombreuses bulles de toutes tailles sont enchâssées dans le verre. Il est possible de les observer par la tranche de l'échantillon, ou en faisant disparaître les surfaces rouges par polissage (Fig.2. 22).

- *Echantillons Ly15-02 et Ly15-04*

Il s'agit de fragments de vitraux rouges, datés du XV^{ème} siècle après J.C. Le verre est incolore, plaqué sur une ou deux faces, d'une couche de verre teinté de rouge profond. Aucune bulle n'est visible à l'œil nu, mais quelques unes sont visibles au microscope, dans la partie incolore du verre. Une altération recouvre partiellement, les faces colorées de rouge, les opacifiant et rendant difficile l'identification des bulles (Fig.2. 22).

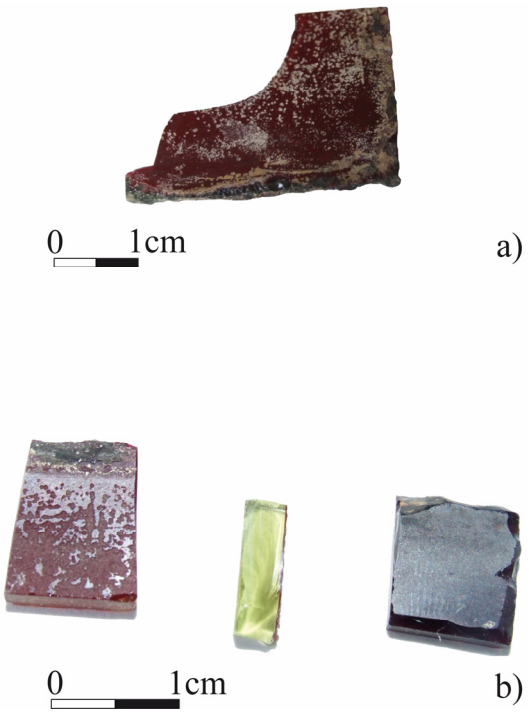


Fig.2. 22 : Fragments de vitraux de la cathédrale Saint-Jean de Lyon, a) échantillon Ly15-01, b) échantillons Ly15-02 et Ly15-04.

2.2.16 Vitraux de la ville de Münnerstadt - Allemagne

Münnerstadt possède plusieurs églises, mais les vitraux dont nous disposons ici proviennent certainement de l'église Marie Madeleine. Cette dernière est célèbre pour ses retables de bois, sculptés et peints, notamment par le célèbre Veit Stoss (qui a également usé de ses talents à Nuremberg), au XV^{ème} siècle.

- *Echantillons Mun15-02*

Il s'agit de fragments de vitraux, datés du XV^{ème} siècle après J.C. Les fragments sont de différentes couleurs, incolores peints, verts, oranges et violets, teintés dans la masse. Aucun ne présente de bulles apparentes. Tous, ont une couche d'altération assez étendue, qui rend leur étude microscopique difficile (Fig.2. 23).

Fig.2. 23 : Fragments de vitraux multicolores provenant de la ville de Münnerstadt, Mun15-02.

2.2.17 Vitraux de la région de Franken - Allemagne

La région de Franken (Franconie en français) est une sous-région de la Bavière, au nord-ouest de cette dernière. Aucune information quant à l'édifice religieux, d'où proviennent nos échantillons, n'a été laissée par la personne ayant constitué la collection de verre, prêtée par M. Velde. Seule une datation du XV^{ème} siècle peut être fournie.

- *Echantillons Fran15-08, Fran15-01m et Fran15-01-2m*

Il s'agit de fragments de vitraux, datés du XV^{ème} siècle.Ils sont colorés dans la masse de tons marron à jaune-vert, jusqu'au beige-rosé. Certains présentent de très nombreuses petites bulles sphériques et quelques unes très grosses, plus allongées. Une couche d'altération, recouvre certains fragments. Les faces atteintes par cette altération deviennent opaques et empêchent la bonne observation des bulles par microscopie optique (Fig.2. 24).

- *Echantillons Fran15-02*

Il s'agit de fragments de vitraux, datés du XV^{ème} siècle. Ils sont de couleurs variées, bleus, violet ou jaunes, teintés dans la masse. Certains résultent d'un mélange de verre incolore et de verre violet et présentent des stries de couleur. Aucun d'entre eux ne permet l'observation, de bulles, à l'œil nu. Il

n'y a pas non plus d'altération sur ces petits fragments de verre (Fig.2. 24). On extraira de ce groupe les fragments violets que nous étudierons ici (échantillons Fran15-02 et Fran15-02(b)).

- *Echantillons Fran15-10*

Il s'agit de deux fragments de vitraux, datés du XV^{ème} siècle. L'un est rose fumé, teinté dans la masse, avec une couche grise peinte sur une des faces, du verre non altéré. L'autre est un verre incolore, recouvert d'une couche rouge et grise rayée, très altérée. Aucun d'entre eux ne présente de bulles visibles à l'œil nu. Quelques unes sont cependant visibles au microscope optique (Fig.2. 24).

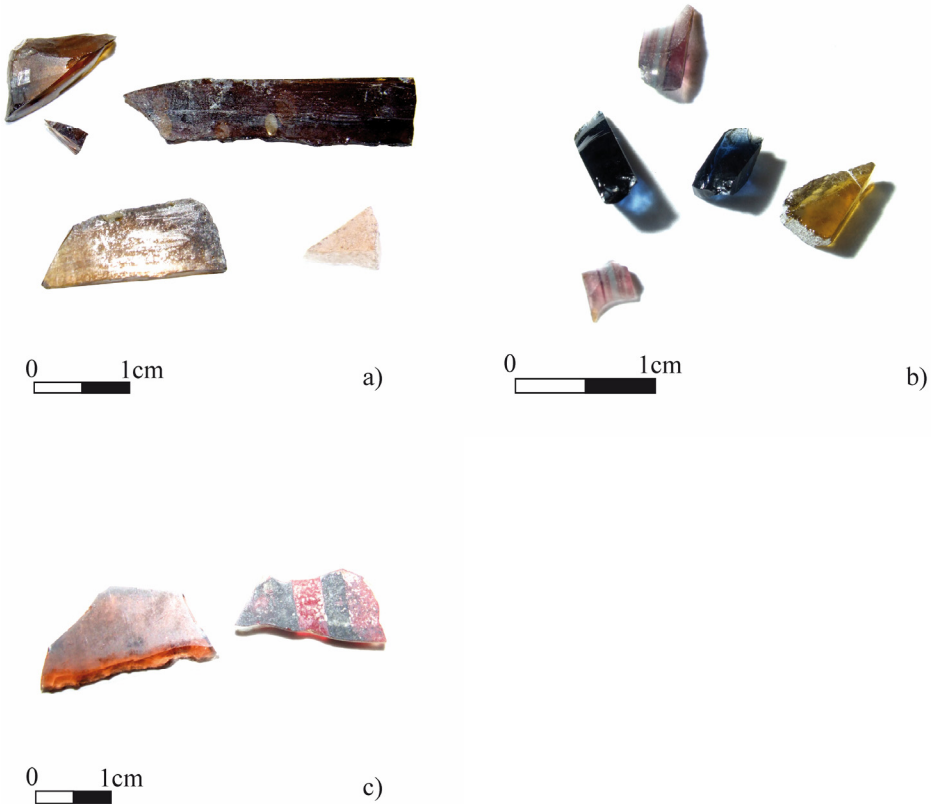


Fig.2. 24 : Fragments de vitraux de la ville de Franken. a) échantillons Fran15-08, Fran15-01m et Fran15-01-2m, b) échantillon Fran15-02, c) échantillon Fran15-10.

2.2.18 L'épave de Brunei

L'épave de Brunei est une jonque chinoise, datée de la fin du XV^{ème} siècle, fouillée et étudiée conjointement par les autorités de Brunei et l'état français (Bianchini 2011). Elle illustre la période fastueuse de l'histoire du sultanat de Brunei, alors plaque tournante du commerce maritime dans cette partie du monde. Nous avons choisi d'inclure cet échantillon « exotique » à notre collection, afin de voir, comment il s'intègre dans nos études, en tant qu'ouverture sur un élément extérieur à l'Europe de l'Ouest.

- *Echantillons Bru15-98*

Il s'agit de trois perles de verre, datées du XV^{ème} siècle après J.C. Le verre est opaque et parfois altéré, si bien qu'il ne permet pas l'observation de bulles à l'œil nu (Fig.2. 25).

Fig.2. 25 : Perles de verre venant de l'épave de Brunei, Bru15-98.

2.2.19 Vitraux de la cathédrale Saint-Julien du Mans - France

La première construction de la cathédrale débute en 1056, mais l'édifice s'écroule dix ans plus tard. Les travaux reprennent à la fin du XI^{ème} siècle, par la construction du chœur, de la crypte et des fondations du transept et de ses tours, permettant ainsi aux pèlerins d'accéder aux reliques de Saint-Julien, premier évêque du Mans. La cathédrale est alors considérée comme totalement achevée en 1120. Dans les années qui suivirent, la cathédrale est partiellement détruite par deux incendies consécutifs. On reconstruit alors la nef dans un style plus majestueux et imposant. Les travaux s'achèvent en 1158 pour reprendre en 1220 sous l'influence du nouvel évêque, qui, pour cela, fait démonter la muraille d'enceinte gallo-romaine de la cité des Plantagenêt. Un nouveau chœur est bâti dans un style purement gothique, contrastant avec les autres secteurs romans de la cathédrale. Cette mixité des genres entre roman et gothique, transparaît également très bien dans les vitraux. Le nouveau chœur est achevé en 1254, surpassant alors de 10 m le reste de la cathédrale. A partir de 1385, les transepts nord et sud sont, à leur tour, surélevés pour rendre l'édifice plus harmonieux. Mais, le début du XV^{ème} siècle, voit également le commencement de la Guerre de Cent Ans et l'arrêt brutal des travaux de la cathédrale mancelle. Cette dernière, menaçant de s'effondrer en 1419, les travaux reprennent, jusqu'en 1434, pour finir d'élever le transept nord et donner à la cathédrale son visage actuel. La cathédrale, n'a pas souffert, contrairement à d'autres, des troubles de la Révolution française ou des deux Guerres Mondiales.

- *Echantillon Lm16-6*

Il s'agit d'un petit fragment de vitrail rouge, daté du XVI^{ème} siècle. Il est teinté dans la masse et il est possible d'observer quelques bulles par transparence. Le fragment ne présente aucun décor à la grisaille, mais une légère altération de surface, brunâtre, est présente (Fig.2. 26).

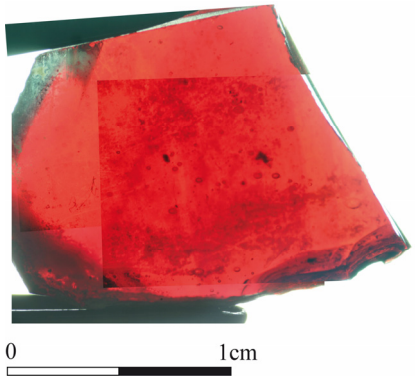


Fig.2. 26 : Fragment de vitrail de la cathédrale du Mans, échantillon Lm16-6.

2.3 Verres de la Renaissance et Epoque Moderne

2.3.1 Laitiers de fonderie du château de Versailles - France

Le château de Versailles et ses jardins, sont des chefs d'œuvre des Lumières, nés de la volonté d'un roi et du savoir faire des artisans de l'époque. Nous ne décrirons pas ici toute la construction du palais mais nous intéresserons seulement au secteur d'où provient l'échantillon dont nous disposons ici, la partie des jardins dite du bosquet de la Reine. Le Bosquet de la Reine (célèbre pour avoir été un des théâtre de l'affaire du collier) a été crée au milieu du XVIII^{ème} siècle, pour remplacer le bosquet du Labyrinthe, conçu lui entre 1672 et 1677. Notre échantillon provient des fossés de comblement creusés lors de la mise en place du bosquet du Labyrinthe et daté de 1674. Le bosquet du Labyrinthe, a été conçu par Charles Perrault, pour l'éducation du Dauphin et contenait trente neuf fontaines et trois cent trente trois animaux en métal.

- *Echantillon VerBR08-17*

Il s'agit d'un morceau de laitier de fonderie, mis au jour lors de la fouille du Bosquet de la Reine au Château de Versailles et daté de 1674 AD. Il est peut être issu de la fonte de métal pour la réalisation des statues animalières. Le verre est bleu opaque. De nombreuses bulles sont présentes à la surface de l'échantillon et très visibles en coupe. Des particules d'argile et de métal sont enchâssées dans le verre. Il ne semble pas y avoir d'altération visible du verre (Fig.2. 27).

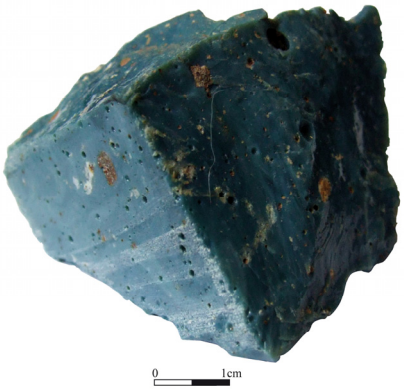


Fig.2. 27 : Morceau de laitier de fonderie issu de la construction du château de Versailles, VerBR08-17.

2.3.2 Vitraux de la cathédrale Saint-Pierre de Beauvais - France

La cathédrale gothique de Beauvais est célèbre pour posséder le chœur gothique le plus haut de toutes les cathédrales d'Europe. Elle a été édifiée à l'emplacement de l'ancienne église-cathédrale, dite des Basses-Oeuvres, ravagée par un incendie en 1225. Durant tout le XIII^{ème} siècle la construction de la cathédrale, en craie, va se poursuivre sans encombre jusqu'en 1284, où les culées extérieures se rompent, engendrant l'effondrement des voûtes et des fenêtres hautes, jusqu'à la claire-voie. Les dégâts sont considérables, mais le transept n'est pas touché et les travaux de réparation et de reconstruction reprennent jusqu'en 1347. Pendant la Guerre de Cent Ans, la cathédrale ne connaît que peu de modifications, hormis les réparations nécessaires, suite aux dégâts engendrés par le siège de la ville par Charles le Téméraire en 1472. En l'an 1500, cent cinquante ans après la première édification du chœur, une campagne de reconstruction de ce dernier commence. Ce sera le chef-d'œuvre gothique flamboyant que l'on connaît aujourd'hui et qui atteint les 48,5 m de hauteur. Au lieu de poursuivre l'édification de la bâtisse par la construction d'une nef, l'évêque de Beauvais demande alors, la mise en place d'une flèche monumentale, dont la construction commence en 1563 et s'achève en 1569. Elle fait atteindre une hauteur démesurée à l'édifice, soit 150 m depuis le sol. Cette démesure engendra en 1573 l'effondrement de la flèche et des trois étages du clocher. La reconstruction est assez rapide, mais la flèche est définitivement abandonnée au profit d'une simple voûte, encore visible aujourd'hui. A la Révolution, la cathédrale est pillée et saccagée par les révolutionnaires, qui décapitent les statues et transforment la cathédrale en Temple de la Raison. La cathédrale sans nef, ne connaîtra pas davantage de modifications ou de restaurations, jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, où 75% des vitraux sont alors brisés et le grand orgue devenu inutilisable. En 1990, la cathédrale menace à nouveau de s'écrouler et des étais sont posés afin de la maintenir. Aujourd'hui, suite à de nombreux travaux de restauration, elle demeure stable.

La cathédrale connut de nombreuses campagnes d'habillage des verrières et ce, depuis le XIII^{ème} siècle. Aujourd'hui, des vitraux des XIII^{ème}, XIV^{ème} et XVI^{ème} siècles demeurent encore en place.

L'échantillon dont nous disposons pour cette étude, date du XVI^{ème} siècle. Pendant ce siècle, une importante famille beauvaisienne, les Leprince, offre à la cathédrale les vitraux qui ornent les roses des façades du transept. L'échantillon que l'on a ici, en provient probablement.

- *Echantillon Bv17-02b*

Il s'agit d'un fragment de vitrail bleu saphir, daté du XVI^{ème} siècle après J.C. Le verre est teinté dans la masse. Sont présentes des traces de découpes à l'outil sur un bord du fragment. Quelques bulles sont visibles à l'œil nu et au microscope optique. Aucune altération du verre n'est visible sur ce fragment (Fig.2. 28).

Fig.2. 28 : Fragment de vitrail de la cathédrale Saint-Pierre de Beauvais, Bv17-02b.

2.3.3 Les épaves françaises de la Natière - France

Il n'existe pas une mais deux épaves de la Natière (Natière 1 et 2), navires piégés dans la rade de Saint-Malo, découvertes en 1995 par un chasseur sous-marin. Il s'agit de deux frégates corsaires du début du XVIII^{ème} siècle, *la Dauphine* perdue en 1704 et *l'Aimable Grenot*, naufragée en 1749. Le mobilier archéologique retrouvé sur site est extrêmement abondant et diversifié : gréements, cordages, tonneaux intacts, outils en fer et bois, objets en argile et en verre, ainsi que des charpentes navales exceptionnellement conservées. Cet ensemble d'objets constitue une série de référence (domaine maritime du XVIII^{ème} siècle), parmi les plus riches et les plus diversifiées au monde.
Les objets en verre, bien que conservés dans la vase, ont subi une très importante altération.

- *Echantillons Nat438*

Il s'agit d'un fragment de verre, provenant d'une des épaves de la Natière (sans savoir laquelle précisément). Le verre est extrêmement altéré, si bien qu'il ne permet pas l'observation de bulles à l'œil nu, ni au microscope (Fig.2. 29). Le verre est feuilleté et seuls les feuillets, au cœur de

l'épaisseur du verre, n'ont subi que peu d'altération et ont permis, une analyse de la pâte de verre, à la microsonde électronique.

Fig.2. 29 : Tesson de verre très altéré provenant de l'épave de la Natière. Le verre est quasi-intégralement détruit par l'altération, provoquant un feuilletage important de la pâte de verre, échantillon Nat438.

2.3.4 Déchets de verreries de la vallée de l'Argonne - France

La vallée de l'Argonne, en Champagne, a connu une histoire verrière riche et diversifiée. Les vestiges de cette industrie florissante des XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles notamment, sont encore visibles aujourd'hui. En effet, de nombreux tessons de verres et déchets de verreries se retrouvent dans les champs cultivés ou en pleine nature. Les échantillons dont nous disposons ici, ont été trouvés lors de prospections réalisées par messieurs de Bigault des Fouchères et Jannin.

- *Echantillons Ar0108 et Ar0308*

Il s'agit de déchets de verrerie, mis au jour dans la vallée de l'Argonne, au lieu dit de La Harazée par Eric de Bigault des Fouchères et M. Jannin et datés entre les XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles après J.C. Le verre est teinté de bleu et est opaque. Il a parfois l'aspect d'une opale (Fig.2. 30). Il n'y a pas de bulles visibles à l'œil nu, mais certaines, petites et sphériques sont visibles, par observation au microscope optique (x2.5). Une importante altération entame une face, sur chaque échantillon, en dessinant des disques blancs. On peut proposer une analogie de morphologie de moisissure dans le domaine du vivant, pour décrire cette altération.

- *Echantillons Ar0208*

Il s'agit de déchets de verrerie, mis au jour dans la vallée de l'Argonne, au lieu dit du Four de Paris par Eric de Bigault des Fouchères et M. Jannin et datés entre les XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles après J.C. Le

verre est incolore, légèrement teinté de vert, transparent et extrêmement bulleux. Des morceaux d'argile sont enchâssés dans le verre. Il ne semble pas y avoir d'altération visible (Fig.2. 30).

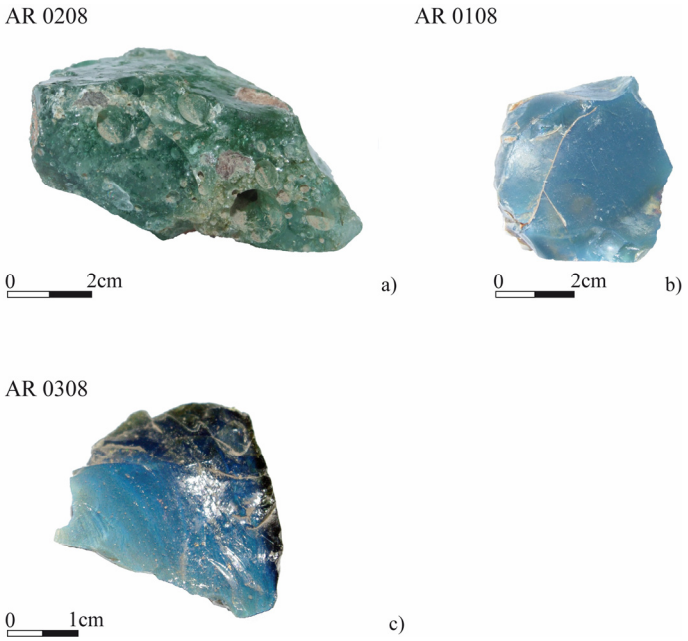


Fig.2. 30 : Déchets de verreries issus de la vallée de l'Argonne, a) échantillon Ar0208, b) échantillon Ar0108, c) échantillon Ar0308.

2.4 EXPERIMENTATIONS ARCHEOLOGIQUES

2.4.1 Verres bruts

- *Echantillon And21-01*

Il s'agit d'un galet de verre incolore, fabriqué à ma demande par David Weiss, le 07 juin 2009, à Andilly (France), lors des fêtes médiévales (Fig.2. 31). Le verre est riche en bulles de toutes tailles. Le sable et des fragments de verre ont été mis à la fonte, aux environs de 10h du matin et le galet fabriqué à 13h. La pâte de verre a été sortie du four, à l'aide d'une canne et une boule de matière en fusion a été aplatie pour être refroidie à l'air libre. Il n'y a pas eu de re-cuisson. Il a fallu environ un quart d'heure, pour que le verre se fige et devienne manipulable à la main. Le four était alimenté par gaz (sorte de chalumeau).

Fig.2. 31 : Galet de verre fabriqué par D. Weiss, échantillon And21-01.

2.4.2 Verres soufflés

- *Echantillon And21-01bou*

Cet échantillon est une bouteille brisée lors de sa fabrication par D. Weiss et qui était destinée à devenir du groisil et à être refondue. D. Weiss me l'a donnée afin de compléter mon *corpus* avec un objet en verre soufflé actuel, fabriqué dans le même verre que le galet de l'échantillon And 21-01 ; Le verre est parfaitement incolore, blanc et présente de très nombreuses bulles, de toutes tailles dont la plupart sont « dégonflées », vides de gaz (Fig.2. 32).

Fig.2. 32 : Bouteille soufflée réalisée par D. Weiss, échantillon And21-01bou.

2.4.3 Autres

- *Echantillon Gui01-07*

Il s'agit d'une goutte de verre, fabriquée par M.Guillot en 2007 au Mas d'Azil, dans le cadre d'une étude sur le verre de fougères. Quelques bulles sont visibles à l'œil nu. Le verre est incolore, avec une légère coloration bleutée (Fig.2. 33).

Fig.2. 33 : Goutte de verre, réalisée par M. Guillot, échantillon Gui01-07.

2.5. ECHANTILLONS DONT L'ORIGINE MAL(IN)CONNUE

2.5.1 Verres creux, soufflés et moulés

- *Echantillon HS0108*

Il s'agit d'un fragment de coupe, supposé comme datant de l'Époque Romaine, mais trouvé hors contexte. De couleur vert sombre, il présente quelques bulles visibles en transparence (Fig.2. 34).
On extraira deux morceaux de ce tesson, les échantillons HS0108 et HS0108-2.

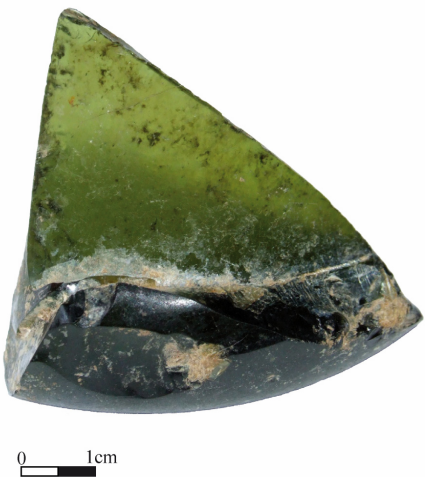


Fig.2. 34 : Echantillon trouvé hors stratigraphie et dont l'âge n'est pas connu (HS0108/HS0108-2).

- *Echantillons Fla01*

Il s'agit de fragments de flacon, mal datés mais identifiés comme étant de l'époque romaine. Le verre est blanc, transparent et riche en bulles, allongées dans la direction d'étirement du verre (Fig.2. 35).

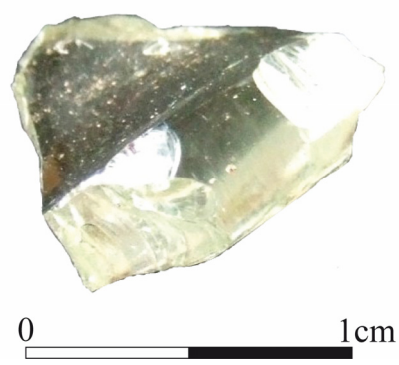


Fig.2. 35 : Fragment de verre romain, Fla01.

- *Echantillon Ang0108*

Il s'agit d'un petit fragment de verre soufflé incolore, très fin, présentant une importante altération brune. Il provient d'Angers et sa datation est inconnue, mais probablement d'époque médiévale. Aucune bulle n'est visible (Fig.2. 36).

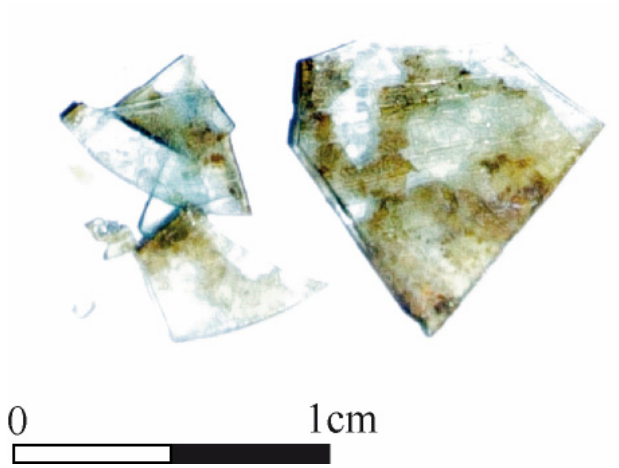


Fig.2. 36 : Fragment de verre médiéval provenant de la réserve d'Angers, Ang0108 .

2.5.2 Verres de vitrages et vitraux, dits plats

- *Echantillons OI13-01r et OI13-02r*

Il s'agit de deux fragments de vitraux rouges et datés du XIII^{ème} siècle après J.C. Leur ville d'origine n'est pas connue, car la personne ayant effectué l'échantillonnage n'a pas laissé de traces écrites à ce sujet. Le verre est incolore et possède une couche rouge plaquée sur une face. Aucune bulle n'est visible, à l'œil nu. Une légère altération est présente sur les surfaces de l'échantillon (Fig.2. 37).

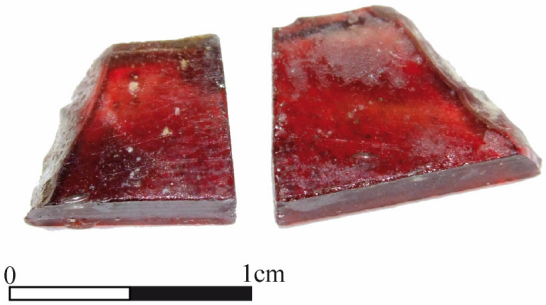


Fig.2. 37 : Fragments de vitraux rouges du XIII^{ème} siècle d'origine inconnue, échantillons OI13-01r et OI13-02r.

CONCLUSION

Nous avons donc réuni ici 87 échantillons, antiques, médiévaux, renaissance, modernes et contemporains. Certains échantillons, considérés comme différents, peuvent provenir, soit du même tesson, soit de la même unité stratigraphique. Parmi ces verres, 51 sont des verres plats, 27 sont des verres creux, soufflés ou moulés et 9 sont des verres bruts ou des déchets de verrerie.

Cependant, tous ne sont pas utilisables pour mener à bien notre étude. En effet, certains, de par leur rareté, ne sont pas exploitables pour toutes les analyses destructives. Le tableau présenté ci-dessous (Tab.2. 1), résume les différentes mesures et études menées sur chaque échantillon. De plus, notre *corpus* comporte ici un biais au niveau de la répartition géographique des verres. En effet, nous ne disposons d'auncun verre espagnol, italien (autre que romain) ou de Bohême. Cependant, la collection présentée permet une étude originale, car elle concerne plusieurs pays européens (France, Allemagne, Angleterre, Autriche, zone méditerranéenne) et s'étend sur une importante période temporelle (2000 ans, entre l'an 0 et l'an 2009). L'autre intérêt de cette collection est la datation. En effet, les échantillons, à de rares exceptions près, sont bien datés, par des techniques archéologiques, stylistiques et/ou stratigraphiques. Ceci, couplé à la gamme temporelle suffisamment vaste du *corpus*, nous permettra d'utiliser certaines de nos données acquises (chimies, bulles, etc.) au cours de cette étude, comme marqueurs de l'évolution des verres au cours du temps, en Europe de l'Ouest.

Echantillons (N=87)	Chimie « majeurs » (mes)	H_2O et CO_2 dissous (mes)	T_{HB} (mes)	Tt_{ravail} (mes)	Tg ,T_{HB} et $T_{travail}$	Log η	D	m	NBO/T	Q^n (mes)	QO (mes)	Vés. et VSD (mes)	τ	Chimie des bulles (conc.) (mes)	Chimie bulles (isotopes) (mes)
Fla01	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	
Fos03B	X	X	X		X	X	X	X	X		X			X	
Fos03	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
RezLup 08 US 10116	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
RezLup 07 z6 us6001	X				X	X	X	X	X		X				
RezLup 09-z-4495a	X				X	X	X	X	X		X				
RezLup 09-z-4495b	X				X	X	X	X	X		X				
RezLup05 4002												X	X		
RezLup 08 us10116b	X				X	X	X	X	X		X				
RezLup 08 us10116a	X				X	X	X	X	X						
Em0932	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X		
Em0944	X		X		X	X	X	X	X		X	X			
Em289a											X				
Em289b	X				X	X	X	X	X		X				
Bou14	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
RezLup-us7080	X		X		X	X	X	X	X		X				
RezLup08-4400	X		X		X	X	X	X	X		X				
Em253A	X		X		X	X	X	X	X		X	X			
Em253B	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Em253C	X			X	X	X	X	X	X					X	X
Em0384											X				
RezLup09 z4-14	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
LoPb94											X				
Em0254	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X		
Em0139	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
MlB HS	X		X		X	X	X	X	X						
GpD 2489	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
NdB MG 1385	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X		
NdB MG 76 TN	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
NdB MG us1197												X	X		
Rez CsM 207.4	X				X	X	X	X	X		X				
Rez CsM 134												X	X		

Echantillons (N=87)	Chimie « majeurs » (mes)	H_2O et CO_2 dissous (mes)	T_{HB} (mes)	Tt_{ravail} (mes)	Tg ,T_{HB} et $T_{travail}$	Log η	D	m	NBO/T	Q^n (mes)	QO (mes)	Vés. et VSD (mes)	τ	Chimie des bulles (conc.) (mes)	Chimie des bulles (isotopes) (mes)
Rez CsM 173.10a	X				X	X	X	X	X		X				
Lo10-01i	X			X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	
Lo10-02m	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
Y12-un											X	X			
Yo12-YII	X		X		X	X	X	X	X		X				
Yo12-YII-2	X				X	X	X	X	X						
Am13-12	X				X	X	X	X	X						
Am13-09 blanc	X			X	X	X	X	X	X						
Am13-09 vert	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
Am13-09	X	X	X		X	X	X	X	X					X	
Am13-03v	X				X	X	X	X	X						
Am13-21	X											X			
Am13-21												X			
OI13-01r	X				X	X	X	X	X			X	X		
OI13-02r	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
WI14-01	X				X	X	X	X	X						
WI14-01(b)	X				X	X	X	X	X						
Sch14-01vio	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X	X		
Rot14-01j	X				X	X	X	X	X		X	X			
Rot14-02vio	X				X	X	X	X	X						
Reg14-01	X		X		X	X	X	X	X						
Lm6-6		X										X	X		
Au15-02v	X		X		X	X	X	X	X			X	X	X	
Au15-02v	X		X		X	X	X	X	X						
Au15-03v	X	X	X		X	X	X	X	X					X	
Au15-04b											X				
Au15-05v2	X				X	X	X	X	X						
Fran15-08	X				X	X	X	X	X						
Fran15-02	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X		
Fran15-02(b)	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
Fran15-01m	X		X		X	X	X	X	X			X	X	X	
Fran15-01-2m	X			X	X	X	X	X	X						

Echantillons (N=87)	Chimie « majeurs » (mes)	H_2O et CO_2 dissous (mes)	T_{HB} (mes)	Tt_{ravail} (mes)	Tg ,T_{HB} et $T_{travail}$	Log η	D	m	NBO/T	Q^n (mes)	QO (mes)	Vés. et VSD (mes)	τ	Chimie des bulles (conc.) (mes)	Chimie bulles (isotopes) (mes)
Fran15-10	X				X	X	X	X	X		X				
Mun15-02	X		X		X	X	X	X	X		X				
Ly15-01	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	
Ly15-02	X			X	X	X	X	X	X						
Ly15-04	X				X	X	X	X	X						
Bru15-98	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
Mai12 25-258	X			X	X	X	X	X	X		X				
Ang0108	X				X	X	X	X	X		X				
Nat438	X		X		X	X	X	X	X						
Au16-01r	X				X	X	X	X	X		X	X			
Au16-16sr	X				X	X	X	X	X						
Au16-09r	X				X	X	X	X	X						
Bv17-02b	X				X	X	X	X	X		X				
VerBR08-17												X	X		
Ar0108	X			X	X	X	X	X	X			X	X	X	X
Ar0208	X	X	X		X	X	X	X	X		X			X	
Ar0308												X	X		
Gui01-07	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
And21-01bou	X				X	X	X	X	X		X	X	X		
And21-01	X		X		X	X	X	X	X		X	X	X		
HS0108	X		X		X	X	X	X	X			X	X		
HS0108-2												X	X		

Tab.2. 1 : Tableau récapitulatif des différents paramètres étudiés pour chaque échantillon considéré. T_{HB} représente la température de half-ball, Tg, la température de transition vitreuse, et $T_{travail}$ la température de travail du verre (voir chapitre 3). Log η est la viscosité des verres, D leur densité, m leur fragilité, NBO/T leur indice de polymérisation et Q^n représente les formes de polymérisation de la silice dans le verre (voir chapitre 3,). QO est la qualité optique des verres (voir chapitre 3,). Vés. est la vésicularité, VSD la distribution de taille des vésicules et τ le temps de résidences des bulles dans le verre (voir chapitre 4,). Les deux colonnes correspondantes aux analyses chimiques des gaz ceints dans les bulles correspondent aux mesures en concentration %vol. et des isotopes. Les indications « mes. » signifient qu'il s'agit de données acquises par mesure, les autres paramètres sont donc obtenus par calcul.

Chapitre 3 : Evolutions des propriétés physico-chimiques des verres au cours des deux derniers millénaires

Préliminairement à la recherche des témoins des atmosphères anciennes dans les bulles de verre, il apparaît nécessaire d'étudier les paramètres physico-chimiques des tessons archéologiques réunis ici, afin de maîtriser les caractéristiques de cette matière que nous considérons comme la base de nos enregistrements « archéo-climatiques ». De plus, les méthodes et approches expérimentales, propres aux géosciences et en particulier à la géochimie des verres naturels et des magmas, permettent de porter un regard différent de celui de l'archéologue, sur ces verres anciens et de compléter l'approche archéologique.

A/ EVOLUTION DE LA CHIMIE DES VERRES ARCHEOLOGIQUES

La chimie des verres archéologiques est un domaine très étudié, par de nombreux auteurs (Abd-Allah 2010; Angelini et al. 2004; Basso et al. 2009; Baxter et al. 2005; Baxter et al. 1995; Baxter et al. 2006; Beardah et al. 2003; Bianchin et al. 2005a; Bianchin et al. 2005b; Brianese et al. 2005; Cagno et al. 2008; Carmona et al. 2009; Carmona et al. 2006; Casellato et al. 2003; Dungworth 2009a; Dungworth 2009b; Dungworth and Loaring 2009; Fleury et al. 2002; Fontaine and Foy 2007; Foy 2001; Freestone et al. 2008; Freestone et al. 2002; Garcia-Vallès et al. 2003; Gratuze 2005; Hartmann 1994; Henderson et al. 2005; Jackson 2005; Jackson et al. 2003; Jackson and Nicholson 2010; Kato et al. 2009; Mirti et al. 2000; Moreton-Godoi et al. 2006; Müller et al. 1994; Owen 2004; Paynter 2006; Philippe 2005; Quartieri et al. 2005; Rehen 2000; Royce-Roll 1994; Salviulo et al. 2004; Schalm et al. 2004; Silvestri et al. 2010; Uboldi and Verita 2003; Verità et al. 2002; Wolf et al. 2005). La plupart des études se concentrent sur des sites précis, avec des méthodes analytiques parfois très diverses (microsonde, fluorescence X, ICP, microscope électronique à balayage (MEB), (Fig.3. 1B)). Il y a peu d'études qui abordent ce paramètre de la chimie des verres de façon « globale », sur une large gamme temporelle et sur une grande zone géographique.

Lorsque l'on cherche à étudier l'évolution des compositions des verres au cours du temps, la grande variabilité de techniques et protocoles analytiques présentés dans la bibliographie, ainsi que la grande dispersion d'origine des verres (verres européens, antiques, égyptiens, islamiques etc..), bruitent le potentiel signal d'évolution et il est alors difficile de tirer des conclusions, d'ordre global. Même lorsque l'on se concentre uniquement sur les verres européens (français, anglais, allemands, suisses, italiens), on ne remarque pas de tendances particulières (Fig.3. 1A).
En plus des diversités analytiques et d'origines, le fait de considérer des verres de natures différentes (vitrages, vaisselles, déchets de verrerie, etc.) perturbe les éventuelles évolutions des chimies des verres (Fig.3. 1C).

Nous avons reconnu précédemment (Chapitre 1), de façon empirique, que les compostions des verres évoluaient au cours du temps, par changements de leurs lieux de production, des matières premières et des modifications d'influence géopolitiques en Europe de l'Ouest. Les données de la bibliographie (Fig.3. 1) ne nous permettent pas de mettre ceci clairement en évidence. C'est pourquoi, nous nous sommes concentrés et proposons, ici, une étude portant sur des verres français, allemands et anglais, datés des I^{er} au XX^{ème} siècles, tous analysés de manière identique, dans les mêmes conditions analytiques. Nous espérons ainsi nous affranchir du bruit analytique présent dans les données bibliographiques et ainsi de tenter de décrire au mieux, l'évolution temporelle des compositions verrières en Europe de l'Ouest.
On remarque tout de même, une variabilité beaucoup plus importante de quasiment tous les oxydes, entre l'an 1000 et l'an 2000 qu'entre l'an 0 et l'an 1000 (Fig.3. 1).

La figure ci-dessous (Fig.3. 1),montre les différentes données bibliographiques donnant les compositions chimiques des verres archéologiques, sur les deux derniers millénaires.

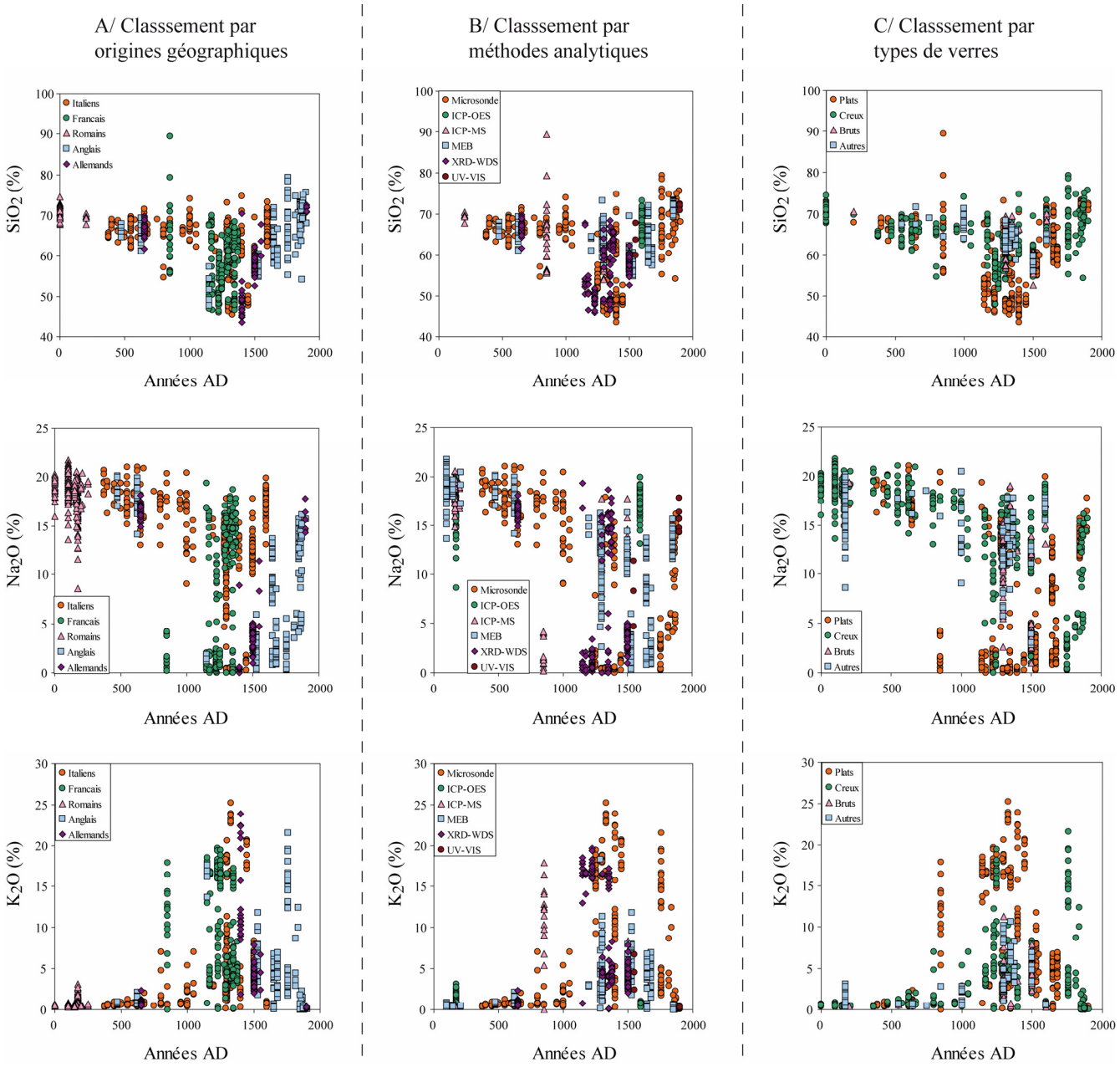


Fig.3. 1 : Compositions chimiques issues de la bibliographie archéologique. Nous n'avons choisi ici que de prendre en compte des données issues de revues scientifiques internationales et d'actes de congrès (Abd-Allah 2010; Angelini et al. 2004; Basso et al. 2009; Baxter et al. 2005; Baxter et al. 1995; Baxter et al. 2006; Beardah et al. 2003; Bianchin et al. 2005a; Bianchin et al. 2005b; Brianese et al. 2005; Cagno et al. 2008; Carmona et al. 2009; Carmona et al. 2006; Casellato et al. 2003; Dungworth 2009a; Dungworth 2009b; Dungworth and Loaring 2009; Fleury et al. 2002; Fontaine and Foy 2007; Foy 2001; Freestone et al. 2008; Freestone et al. 2002; Garcia-Vallès et al. 2003; Gratuze 2005; Hartmann 1994; Henderson et al. 2005; Jackson 2005; Jackson et al. 2003; Jackson and Nicholson 2010; Kato et al. 2009; Mirti et al. 2000; Moreton-Godoi et al. 2006; Müller et al. 1994; Owen 2004; Paynter 2006; Philippe 2005; Quartieri et al. 2005; Rehen 2000; Royce-Roll 1994; Salviulo et al. 2004; Schalm et al. 2004; Silvestri et al. 2010; Uboldi and Verita 2003; Verità et al. 2002; Wolf et al. 2005).

Les différentes données ici sont issues d'analyses microsonde, au microscope électronique à balayage (MEB), par spectrométrie de masse (ICP-MS), par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) par fluorescence X et par spectrométrie d'absorbtion UV-visible (UV-VIS).,

3.1 ELEMENTS MAJEURS : ANALYSES *IN SITU* PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

L'objectif ici est d'analyser la chimie de la pâte de verre, afin d'en connaître les composants. On peut ainsi espérer détecter les composés chimiques des fondants ou des colorants par exemple. L'avantage que présente notre étude est l'uniformité de la technique de mesure et la rigueur mise en œuvre sur un large *corpus* d'échantillons de toutes époques et provenances.

3.1.1 Protocole expérimental

3.1.1.1 Microsonde électronique

La microsonde électronique (EMPA) est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs spécifiques (rayonnement X, électrons, photons visibles) et d'un microscope optique. Les images produites par microsonde électronique sont de moins bonne qualité que celles obtenues à partir d'un microscope électronique à balayage, mais les analyses compositionnelles quantitatives sont, quant à elles bien meilleures.

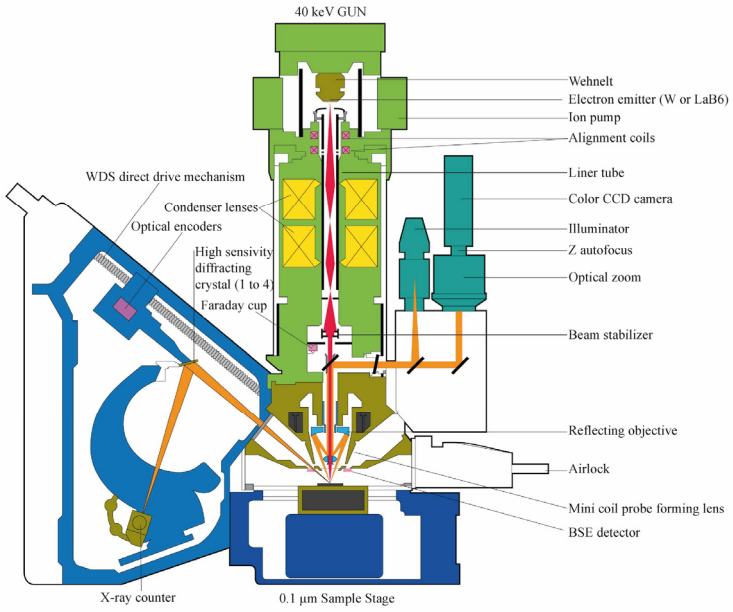


Fig.3. 2 : Schéma des principaux composants d'une microsonde électronique CAMECA (modèle SX100).

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, de nombreuses interactions se produisent entre ces électrons et les atomes cibles. Il y a alors émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de photons X, d'électrons d'Auger et de fluorescence. Seuls les photons X sont utiles pour l'analyse chimique des échantillons de verre. L'émission de photons X est alors analysée, sur la SX50 par quatre spectromètres à dispersion de longueur d'ondes (WDS : *Wavelengh Dispersion*

Spectrometer). Les photons détectés sont captés par un cristal monochromateur, puis comptés par un détecteur à flux gazeux (90% d'Ar et 10% de méthane). Ce détecteur discrimine alors le signal par la longueur d'onde. Afin de calibrer la machine, avant toute analyse d'échantillon, des étalons sont utilisés, afin que l'appareil puisse déterminer les abondances des éléments chimiques de nos échantillons, par rapport aux étalons. Tous les éléments analysés sont ainsi étalonnés, hormis l'oxygène dont l'abondance est obtenue par calcul stœchiométrique.

L'ensemble des analyses sur les verres archéologiques présentés dans cette étude, a été réalisé à l'aide de la microsonde électronique Cameca SX50 du service Camparis de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). La microsonde électronique est une méthode de microanalyse non destructive. Cependant, une rigoureuse préparation des échantillons nécessite de les travailler et donc d'attenter à leur intégrité. Ainsi, les analyses réalisées, l'ont été sur des fragments d'échantillons destructibles et sacrifiables, ce qui représente 74 échantillons sur 87 disponibles au total.

3.1.1.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons consiste en la réalisation de plots, contenant des fragments de verre non altérés. Pour cela, on sélectionne des cylindres de résine époxy, d'une hauteur de 0,6 cm et d'une base de diamètre de 2,5 cm. Ensuite, on perce 12 trous à l'intérieur desquels sont placés les échantillons. Les trous seront, enfin, remplis de résine pour maintenir les fragments en place. Ces petits fragments d'environ 1 mm de côté, sont ensuite soigneusement polis avec des solutions à particules diamantées de 3 puis 1 µm. Pour pouvoir optimiser la mesure, une métallisation de la surface du plot, au carbone, est nécessaire.

3.1.1.3 Protocole

Les analyses ont été effectuées sur trente trois tessons. Nous avons choisi des verres de toutes époques et de tous types de formations : verres plats, bruts, creux (Tab.2. 1). Nous avons testé les éléments suivants Si, O, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Na, Mg, afin d'obtenir les oxydes suivants : SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5, K_2O, CaO, MnO, FeO, Na_2O, MgO. Les conditions analytiques sélectionnées sont celles proposées par Sherman et al (1997), (Sherman et al. 1997) et Bézos (Bézos 2003), soit :

Conditions analytiques :

- Faisceau incident d'une tension accélératrice de 15 keV et d'intensité 20 nA
- Diamètre du faisceau : 10 µm
- Temps de comptage : 10 s

Pour cela nous avons choisi d'effectuer une analyse sur chaque échantillon, intercalée avec une mesure sur un standard. Chaque analyse est composée de cinq mesures, sur cinq points de mesure

différents. Puis, on calcule la moyenne des cinq données pour obtenir une analyse représentative de l'échantillon. Cette procédure est également mise en œuvre sur les standards. Le standard choisi est un verre industriel, d'un contenant alimentaire (bouteille de boisson), incolore. Pour connaître avec précision la composition chimique de ce verre, autrement, dit la valeur recommandée, une série d'analyses par spectrométrie optique (AES) a été réalisée au CRPG de Nancy (Tab.3. 1). La durée d'une séance d'analyses représente ainsi une durée d'environ 50h. Les mesures ont été effectuées tout d'abord en mode manuel, puis en mode automatique, sur la microsonde électronique SX 50.

	Compositions chimiques (%)											
Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.F.	Total
STA-tro 01	73,19	1,18	0,06	0,01	1,82	11,28	11,98	0,30	0,03	< L.D.	0,29	100,14
STA-tro 02	73,53	1,15	0,06	0,01	1,83	11,37	11,82	0,29	0,03	< L.D.	0,40	100,48
STA-tro 03	74,10	1,17	0,06	0,01	1,84	11,49	11,84	0,29	0,03	< L.D.	0,28	101,11
STA-tro 04	73,36	1,16	0,06	0,01	1,82	11,38	11,77	0,28	0,03	< L.D.	0,35	100,22
$Moyenne_{stand}$	73,55	1,17	0,06	0,01	1,83	11,38	11,85	0,29	0,03	-	0,33	100,49

Tab.3. 1 : Analyses chimiques CRPG de notre standard interne. Compositions en oxydes majeurs et perte au feu (P.F.)

3.1.1.4 Correction des données

Travailler sur un matériau tel que le verre nécessite de corriger les données brutes obtenues, contrairement à des mesures faites sur des minéraux, par exemple.

On applique ainsi deux types de corrections, propres aux verres :

- correction de la dérive analytique de la silice (SiO_2)
- normalisation au standard.

- *Correction de la dérive analytique*

L'analyse régulière du standard pendant toute la durée de l'expérimentation permet de quantifier et de contrôler les dérives expérimentales de la microsonde électronique, c'est ce que l'on appelle la dérive analytique. Cette dérive affecte particulièrement les valeurs de SiO_2 (car très sensible à la mise au point) et beaucoup moins les autres oxydes. A cette étape de correction, nous ne corrigerons donc nos données, que par rapport à la dérive de la silice. Il a été réalisé plusieurs séances de microsonde au cours de ce travail de thèse. Pour chaque séance, la dérive analytique est recalculée et chaque série de données est corrigée, par rapport à la dérive correspondante, au jour d'expérimentation.

Nous pouvons ainsi, présenter un exemple de dérive sur la séance du 20 octobre 2009.

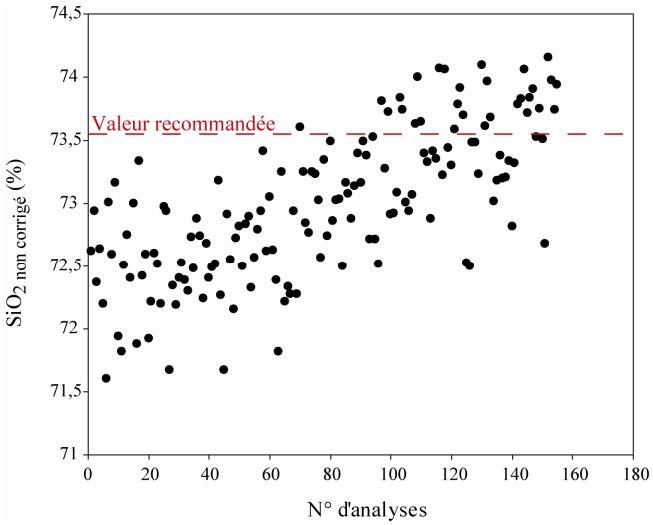


Fig.3. 3 : Dérive analytique temporelle des valeurs de SiO_2 (%) mesurées sur le standard.

Nous observons sur la figure ci-dessus, tout d'abord une baisse, puis une augmentation régulière des valeurs de la silice et donc la somme d'oxydes, au cours du temps. Les valeurs obtenues sont d'abord inférieures à la valeur recommandée par les analyses en spectrométrie optique, puis tendent à atteindre cette dernière après environ 60 mesures.

Ce phénomène de dérive, décrit par Reynolds et Langmuir (Reynolds and Langmuir 1997), peut être attribué à des problèmes de mise au point de la microsonde. Dans ce cas, les échantillons sont en dehors du plan de focale. Il faut donc corriger les valeurs obtenues de cette dérive analytique. Pour cela on utilise la formule ci-dessous ((3.1)) :

$$[SiO_2]_{corrigée} = [SiO_2]_{mesurée} + (b + \sum oxydes_{\ valeur\ recommandée} - b * \sum oxydes_{\ valeur\ mesurée}) \qquad (3.1)$$

Avec :

$[SiO_2]_{corrigée}$ étant la valeur de la silice corrigée de la dérive analytique, en %.

$[SiO_2]_{mesurée}$, étant la valeur de la silice brute, sans correction, en %.

$\Sigma oxydes_{\ valeur\ recommandée}$, la valeur de référence de la somme des oxydes du verre, mesurée par le CRPG, en %.

$\Sigma oxydes_{\ valeur\ mesurée}$, la valeur de la somme d'oxydes mesurée à la microsonde, sans correction, en %.

b, la valeur de la pente de la droite de régression linéaire, définie dans le graphique [SiO_2] en fonction des valeurs de la somme d'oxyde (Fig.3. 4).

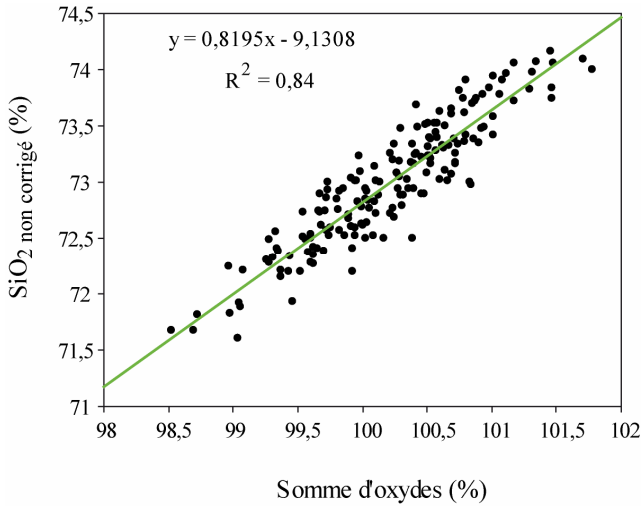


Fig.3. 4 : Représentation de la dérive de la silice. La somme d'oxydes est très dépendante de la valeur de la silice. C'est à partir de la droite de régression présentée ici que l'on peut calculer les valeurs corrigées de SiO_2.

La droite de régression présentée ci-dessous (Fig.3. 4), a pour équation y=0,82x-9,13. Nous utiliserons donc dans la correction de la dérive analytique la valeur de a=0,82 comme étant la pente de cette droite. Ceci nous permet d'illustrer l'effet important que peut avoir une mauvaise mise au point sur l'échantillon lors de l'analyse.

La seconde correction que l'on applique est celle de la normalisation au standard.

- *Normalisation au standard*

Pour chaque valeur d'échantillon, on corrige les valeurs des oxydes, en fonction des valeurs des oxydes des standards, encadrant l'analyse de l'échantillon (les cinq mesures de standard précédant les mesures d'un échantillon, et les cinq mesures succédant aux mesures de l'échantillon). Les valeurs du standard étant préalablement corrigées.

Pour corriger les données, on utilise alors, la formule suivante :

$$[Ox]_{corr} = \left\{ \left([Ox]_{mes\ moy} * \left(\frac{[Ox]_{std\ recommandé}}{[Ox]_{std\ mesuré\ moy}} \right) \right)_{avant} + \left([Ox]_{mes\ moy} * \left(\frac{[Ox]_{std\ recommandé}}{[Ox]_{std\ mesuré\ moy}} \right) \right)_{après} \right\} / 2 \qquad (3.2)$$

Avec :

$[Ox]_{corr}$, la valeur corrigée de l'oxyde, en %.

$[Ox]_{mes\ moy}$, la valeur moyenne de l'oxyde non corrigée des cinq mesures sur l'échantillon, en %.

$[Ox]_{std\ recommandé}$, la valeur de l'oxyde recommandée du standard, %.

$[Ox]_{std\ mesuré\ moy}$, la valeur moyenne de l'oxyde corrigée de la silice, des cinq mesures sur le standard,%.

Nos données peuvent ainsi, après cette double correction, être exploitées.

3.1.2 Résultats

Les analyses chimiques complètes, réalisées sur 73 échantillons, sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tab.3. 2). Les diagrammes présentés tout au long de ce chapitre utilisent les données brutes . Nous n'avons jamais utilisé de normalisation à 100% des données.

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	FeO	Na_2O	MgO	TiO_2	Total
Fla01	73,20	2,11	0,03	0,23	5,81	0,05	0,49	17,14	0,52	0,07	99,66
HS0108	60,39	4,44	0,09	1,48	21,41	0,13	0,94	2,70	7,32	0,11	99,00
Fos03B	71,56	2,36	0,21	0,53	7,74	0,20	0,39	16,05	0,55	0,02	99,61
Fos03	71,83	2,30	0,19	0,52	7,74	0,17	0,38	15,85	0,52	0,22	99,71
RezLup 08 US 10116 z10s2	78,56	2,24	0,12	0,49	6,85	0,02	0,49	11,16	0,51	0,08	100,51
RezLup 07 z6 us6001	73,14	2,40	0,16	0,43	8,49	0,05	0,26	14,16	0,49	0,06	99,64
RezLup 09 z-4495a	71,63	2,25	0,18	0,58	7,99	0,26	0,54	14,86	0,93	0,15	99,37
RezLup 09 z-4495b	72,86	2,31	0,26	0,53	8,52	0,07	0,33	14,23	0,53	0,06	99,70
RezLup 08 us10116b	75,43	2,24	0,21	0,55	7,06	0,08	0,39	13,10	0,47	0,07	99,60
RezLup 08 us10116a	75,50	2,38	0,20	0,41	7,77	0,04	0,31	12,74	0,39	0,05	99,79
RezLup09 z4-14 4631A	71,57	2,42	0,25	0,82	7,53	0,02	2,65	14,50	1,07	0,15	100,98
RezLup-us7080	74,30	2,38	0,18	0,54	7,79	0,08	0,53	13,79	0,52	0,06	100,18
RezLup08-4400	75,85	2,44	0,12	0,53	8,82	0,02	0,28	11,42	0,53	0,06	100,07
Em253A	69,64	2,72	0,12	0,44	8,91	0,89	0,26	15,92	0,55	0,06	99,51
Em253B	74,87	2,55	0,15	0,51	8,61	0,04	0,48	12,63	0,51	0,06	100,40
Em253C	69,29	2,78	0,11	0,44	8,94	0,39	0,28	16,10	0,55	0,06	98,95
Em289b	73,36	2,20	0,31	0,67	7,80	0,14	0,39	13,89	0,76	0,09	99,60
Em0932	74,42	1,94	0,03	0,16	5,59	0,01	0,35	16,76	0,48	0,02	99,75
Em0944	74,23	2,03	0,01	0,18	5,18	0,02	0,28	17,17	0,43	0,30	99,84
Em0254	75,18	1,81	0,03	0,19	5,52	0,01	0,26	16,35	0,38	0,05	99,77
Em0139	75,27	1,85	0,03	0,18	5,40	0,01	0,22	16,15	0,37	0,05	99,53
MlB HS	71,81	3,01	0,14	0,54	6,25	0,05	3,20	13,60	1,24	0,52	100,33
Bou14	74,79	2,46	0,08	0,34	4,82	1,27	1,25	13,79	0,87	0,45	100,11
Rez CsM 207.4	70,46	2,14	0,16	0,57	8,32	0,68	0,64	17,19	0,93	0,08	101,18
Rez CsM 173.10a	72,07	1,88	0,13	0,58	7,53	0,66	0,57	15,53	0,74	0,12	99,81
Rez CsM 173.10b	68,07	3,57	0,82	3,44	10,75	0,33	1,32	9,02	1,69	0,29	99,31
GpD 2489	70,78	2,81	0,30	0,89	8,12	0,03	4,46	12,76	1,45	0,18	101,78
NdB MG 1385	76,28	2,47	0,12	0,61	6,75	0,03	0,95	12,60	0,66	0,12	100,58
NdB MG 76 TN	74,92	2,76	0,15	0,66	7,17	0,19	0,46	14,11	0,64	0,09	101,15
Lo10-01i	54,25	2,76	4,51	5,94	21,68	1,23	0,31	2,44	4,03	0,13	97,28
Lo10-02m	51,31	0,83	0,80	22,68	19,60	0,04	0,35	0,17	3,60	0,04	99,42
Yo12-YII	56,99	1,30	1,79	8,61	23,31	0,02	0,27	2,82	4,61	0,10	99,82
Yo12-YII-2	55,06	1,26	2,76	8,28	23,49	0,39	0,41	2,76	4,65	0,09	99,15

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	FeO	Na_2O	MgO	TiO_2	Total
Am13-12	53,68	1,60	4,05	16,89	14,50	0,57	0,65	0,31	3,93	0,09	96,27
Am13-09 blanc	54,17	2,84	4,54	6,02	21,75	0,98	0,33	2,44	4,00	0,13	97,20
Am13-09 vert	54,72	1,32	4,68	12,52	15,81	0,23	0,68	1,36	6,00		97,33
Am13-09	54,73	1,31	4,99	12,59	15,21	0,63	0,54	1,22	5,87	0,19	97,29
Am13-03v	60,85	3,50	2,68	4,65	20,82	0,36	0,51	1,90	2,89	0,17	98,32
OI13-01r	55,61	1,04	5,04	12,49	16,08	0,34	0,75	0,76	4,14	0,12	96,36
OI13-02r	56,52	1,01	3,15	18,31	15,16	0,01	0,40	0,82	4,23	0,12	99,73
Mai12 25-258	60,05	1,32	2,20	9,92	13,62	0,03	0,22	3,70	8,77	0,10	99,93
WI14-01	50,95	2,25	1,01	19,88	21,29	0,01	0,42	0,40	2,65	0,06	98,91
WI14-01(b)	50,01	2,25	1,53	19,59	20,92	0,03	0,41	0,40	2,65	0,06	97,86
Sch14-01vio	56,75	0,73	0,72	15,50	17,51	0,64	0,50	0,10	3,11	0,04	95,60
Rot14-01j	55,05	3,40	2,98	5,29	25,93	0,08	0,38	2,44	4,13	0,09	99,77
Rot14-02vio	49,82	1,12	1,75	21,39	17,89	0,87	0,29	0,16	3,78	0,06	97,11
Re14-01	52,37	5,17	4,54	6,12	20,60	0,77	0,72	2,71	4,53	0,19	97,73
Au15-02v	61,73	3,41	2,65	4,37	19,91	0,68	0,61	1,83	2,82	0,20	98,21
Au15-02v	60,87	3,43	2,77	4,41	20,94	0,37	0,57	1,97	2,87	0,19	98,38
Au15-03v	60,81	3,44	2,80	4,70	20,76	0,62	0,39	1,97	2,89	0,21	98,59
Au15-02v2	61,42	3,51	2,65	4,33	21,74	0,12	0,75	1,92	2,97	0,19	99,61
Fran15-08	55,47	3,61	2,36	6,19	26,39	0,02	0,45	1,98	4,24	0,07	100,77
Fran15-02	54,38	0,98	0,81	16,60	19,34	0,33	0,38	0,10	3,14	0,05	96,10
Fran15-02(b)	53,70	1,07	0,81	16,57	18,97	0,71	0,47	0,09	3,07	0,05	95,51
Fran15-01m	52,98	3,85	4,03	5,81	23,88	0,83	0,45	1,89	3,89	0,13	97,75
Fran15-01 2m	51,57	3,65	4,27	5,91	24,74	1,95	0,66	1,98	4,13	0,36	99,22
Fran15-10	61,49	2,73	1,22	10,20	17,25	0,90	0,39	0,50	2,54	0,13	97,35
Mun15-02	52,40	1,50	0,59	17,92	20,34	0,12	1,35	0,14	3,02	0,07	97,46
Ly15-01	52,31	1,66	5,96	11,65	18,06	0,97	0,52	0,42	5,40	0,12	97,06
Ly15-01(b)	52,22	1,65	6,01	12,07	18,25	0,53	0,48	0,39	5,45	0,12	97,17
Ly15-04	50,31	1,80	3,73	15,54	20,62	1,57	0,34	0,36	5,35	0,10	99,73
Bru15-98	56,10	6,62	0,13	6,72	18,56	0,01	0,39	4,73	4,91	-	98,19
Au16-01r	59,72	4,08	2,91	4,62	21,87	0,34	0,53	1,88	2,97	0,16	99,08
Au16-16sr	59,50	4,18	2,82	4,89	21,88	0,19	0,63	1,88	3,08	0,14	99,20
Au16-09r	56,59	1,73	3,04	14,75	15,77	0,04	0,36	0,30	3,98	0,08	96,63
Ang0108	58,56	3,87	3,25	7,86	9,84	0,16	1,38	7,22	6,81	0,28	99,21

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	FeO	Na_2O	MgO	TiO_2	Total
Bv17-02b	62,50	3,16	1,76	3,93	21,88	0,04	0,40	2,18	3,40	0,13	99,38
VerBR08-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,43	-
Nat438	59,81	3,31	2,73	5,76	20,57	0,12	1,39	1,34	2,97	0,36	98,36
Ar0108	61,01	2,58	0,38	0,66	26,65	0,05	1,54	2,17	4,41	0,27	99,71
Ar0208	74,39	4,07	0,03	0,41	10,96	0,00	0,64	9,04	0,19	0,37	100,10
Gui01-07	80,17	0,19	0,14	8,49	5,55	0,06	0,17	0,82	0,15	0,06	95,80
And21-01bou	76,53	0,14	0,08	4,05	6,19	0,00	0,03	12,64	0,03	0,02	99,70
And21-01	74,85	0,09	0,03	3,68	6,58	0,00	0,01	13,44	0,02	0,02	98,73

Tab.3. 2 : Analyses chimiques des verres archéologiques (microsonde Cameca sx50) en %.

Les analyses chimiques obtenues sont globalement bonnes. La somme des oxydes analysée est proche pour la plupart des échantillons de 100±1%.

Si on considère les différents oxydes, on peut remarquer que :

- SiO_2 : les valeurs de SiO_2 varient de 49,82 à 80,17%.
- Na_2O et K_2O : les teneurs en Na_2O et en K_2O inversement corrélés. Sur les histogrammes présentés ci-dessous (Fig.3. 6), on remarque bien les deux groupes de verres riches en Na_2O de tradition antique, ceux pauvres en Na_2O de tradition plus tardive.

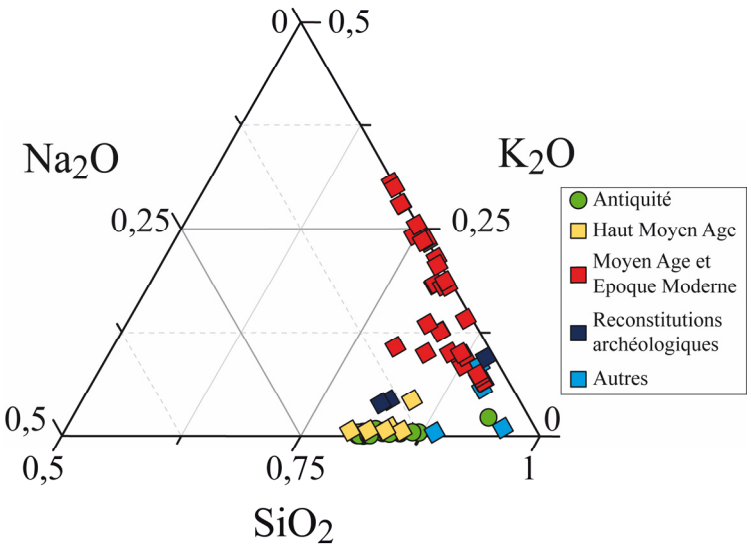


Fig.3. 5 : Diversité de composition chimique des verres de notre corpus. les verres riches en Na_2O sont pauvres en K_2O et réciproquement.

- MgO : les valeurs de MgO diminuent avec l'âge des échantillons. Un échantillon antique contiendra moins de MgO qu'un médiéval par exemple.
- CaO : on observe des teneurs très variables et parfois importantes en CaO, de 5 à 26,39%.
- Autres oxydes : Les teneurs en Al_2O_3 sont relativement faibles, comprises entre 0,7 et 6,62%. Les oxydes P_2O_5 , FeO TiO_2 et MnO présentent des valeurs faibles, rarement supérieures à 1%.

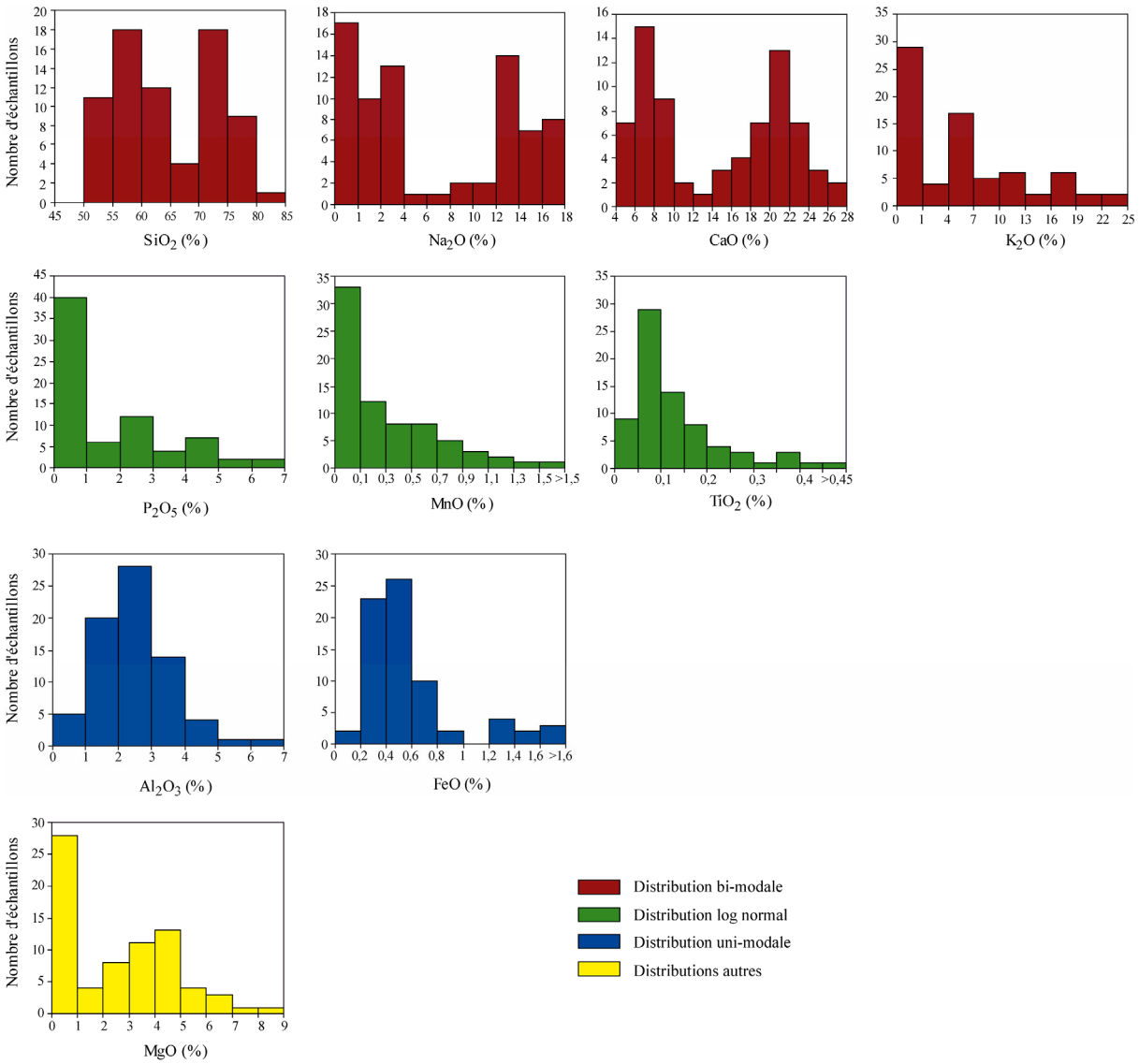


Fig.3. 6 : Histogramme des valeurs des compositions chimiques de nos échantillons. Les données utilisées sont celles présentées dans le tableau Tab.3. 2, normalisées à 100 %.

D'après la figure, Fig.3. 6, ci-dessus, on remarque qu'il y a quatres types de distributions différentes pour les différents oxydes présents dans nos échantillons :

- SiO_2, Na_2O, CaO et K_2O présentent des distributions bimodales
- P_2O_5, MnO et TiO_2 présentent des distributions logarithmiques normales
- Al_2O_3 et FeO présentent des distributions unimodales
- MgO est un peu particulier car au premier abord, sa distribution semble suivre une loi log-normale mais lorsque l'on regarde l'évolution des valeurs de ln(MgO), on se rapproche davantage d'une distribution bimodale.

Les distributions bimodales sont le résultat de deux lots d'analyses sur les verres antiques et sur les verres médiévaux (+modernes), en particulier pour le SiO_2, le Na_2O, le K_2O et le CaO (Fig.3. 7 et

Fig.3. 8). En revanche, les distributions normales (Al_2O_3 et FeO) et une distribution log-normale (TiO_2) ne paraissent pas liées à une quelconque répartition temporelle des verres étudiés. Les distributions log-normales de P2O5 et de MnO, semblent influencées par l'âge des échantillons. En effet, pour ces deux oxydes, les proportions des verres antiques sont très inférieures à celles des autres verres. La distribution du MgO semble résulter de l'association d'une distribution de type normale et d'une distribution log-normale. Ici aussi, on a sans doute une influence de l'âge des échantillons car les teneurs en MgO des verres antiques sont toujours très faibles, alors que pour les autres verres, elles varient beaucoup plus.

3.1.2.1 Evolution de la chimie des verres au cours du temps

Comme, il a été présenté dans le chapitre 1, la chimie des verres a évolué au cours du temps. De nombreuses études archéologiques ont permis de remarquer des changements de composition des recettes des verriers, en fonction des périodes historiques et des régions géographiques étudiées Rarement les études de ce type s'intéressent à une répartition spatiale et des périodes temporelles, aussi étendues que celles définies dans notre *corpus*. Nous mettons ainsi clairement en évidence des évolutions dans les compositions des verres, en Europe de l'Ouest, sur 2000 ans.

Nous présenterons ici l'évolution des principaux composés du verre (SiO_2, K_2O, Na_2O etc.) au cours du temps. Toutes nos analyses étant réalisées et corrigées exactement de la même manière, avec le même protocole analytique, les valeurs des compositions chimiques des verres, de différentes périodes et de différents sites, peuvent ainsi être comparées les unes aux autres. On s'affranchit ainsi de la variabilité analytique, très présente lorsque l'on compile les données de chimie des verres anciens, de la bibliographie. En effet la diversité des techniques analytiques employées engendre un « bruit », très important et peu de tendances ou d'évolution peuvent être mises en évidence. Ces constatations concernent prioritairement les données de la bibliographie, publiées dans des revues internationales et dans un second temps les données issues de publications nationales, voire régionales.

Lorsque l'on considère nos données on obtient des évolutions du type :

- évolution de la teneur en agent formateur du verre : SiO_2
- évolution de la nature des fondants : Na_2O et K_2O
- évolution de la teneur en stabilisants : CaO et MgO
- apparition des colorants/décolorants : MnO, FeO etc.

  - *Evolution de la teneur en silice*

Entre les périodes antiques et médiévales on remarque une diminution de la teneur en silice de nos échantillons. Les verres les plus anciens ont des valeurs moyennes de concentration de silice de 72,99±1,45% (2σ) alors que les verres médiévaux et modernes, présentent des teneurs en SiO_2 de

57,85±2,04% (2σ), en moyenne. Les verres plus récents présentent des teneurs très variables, en fonction de leur provenance. Ainsi les reconstitutions archéologiques tendent à présenter des valeurs proches des verres qu'elles veulent reproduire. Des verres issus d'une reconstitution de verre antique se rapprocheront de la tendance antique, par exemple. Ceci explique la grande dispersion des points bleus sur la figure ci-dessous (Fig.3. 7).

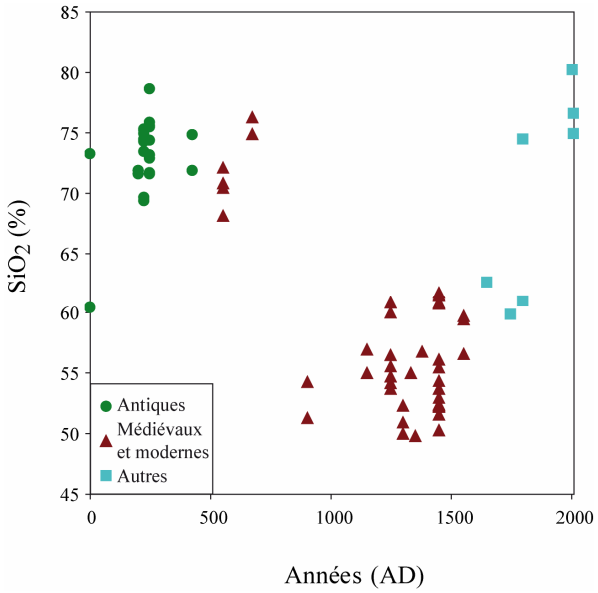


Fig.3. 7 : Evolution de la teneur en SiO_2 (%), des verres archéologiques, au cours du temps. Les verres qualifiés de « autres », sont les échantillons des révolutions industrielles, correspondant à des verres qui ne sont ni creux ni plats ou à des échantillons de reconstitutions archéologiques.

Les verres datés du Haut Moyen Age, antérieurs à l'an 700, présentent des caractéristiques de verres antiques, de tradition romaine, alors que les verres datés depuis l'an 900, s'inscrivent dans la tendance médiévale. Entre les années 700 et 900, se produit ainsi un changement de composition des verres, qui témoigne de l'émergence de nouvelles influences et de nouveaux pôles d'excellence dans le domaine verrier. Cette évolution est également mise en évidence par l'étude de l'évolution des fondants et stabilisants au cours du temps. De plus, on remarque qu'il y a un verre antique qui sort de la tendance des autres verres de son époque (année 0 et SiO_2~60%). Ce point correspond à l'échantillon HS0108 qui a été trouvé hors stratigraphie (Huet, pers. com.). Il est supposé d'époque romaine, mais ses analyses chimiques (dont ici SiO_2), tout au long de notre étude, nous pousseront à dire qu'il ne s'agit pas d'un verre romain, mais plutôt d'un verre actuel, ramassé par erreur lors de la fouille archéologique. Cette constatation renforce les conclusions présentées dans la section A/, (Fig.3. 1), à savoir : une partie importante de la variabilité des données de la figure est certainement liée aux différentes techniques analytiques utilisées mais également à des échantillons « hors stratigraphie ».

- *Evolution de la nature des fondants :*

De même que pour la silice, la nature des fondants de nos échantillons varie au cours du temps. En effet, les verres de l'époque romaine présentent une composition sodique, alors que les verres des époques médiévales et postérieures, privilégient des compositions potassiques. Ceci est en accord avec les évolutions chimiques des verres constatées antérieurement dans la bibliographie et présentées dans la figure Fig.3. 1. Les verres antiques présentent ainsi des teneurs moyennes en Na_2O_{moy} = 14,09±1,26% (2σ) et de K_2O_{moy} = 0,49±0,27% (2σ), alors que pour les verres médiévaux, le rapport d'abondance entre ces deux oxydes s'inverse et on observe ainsi des valeurs moyennes de concentrations en Na_2O_{moy} = 3,25±1,36% (2σ) de et en K_2O_{moy} = 9,5±1,9% (2σ). Cette tendance est bien visible si l'on considère l'évolution de ces deux oxydes dans le temps (Fig.3. 8). De plus, on remarque une augmentation de la teneur en CaO au cours du temps (et donc une diminution du rapport SiO_2/CaO), témoignant de deux technologies différentes entres les périodes antiques et médiévales.

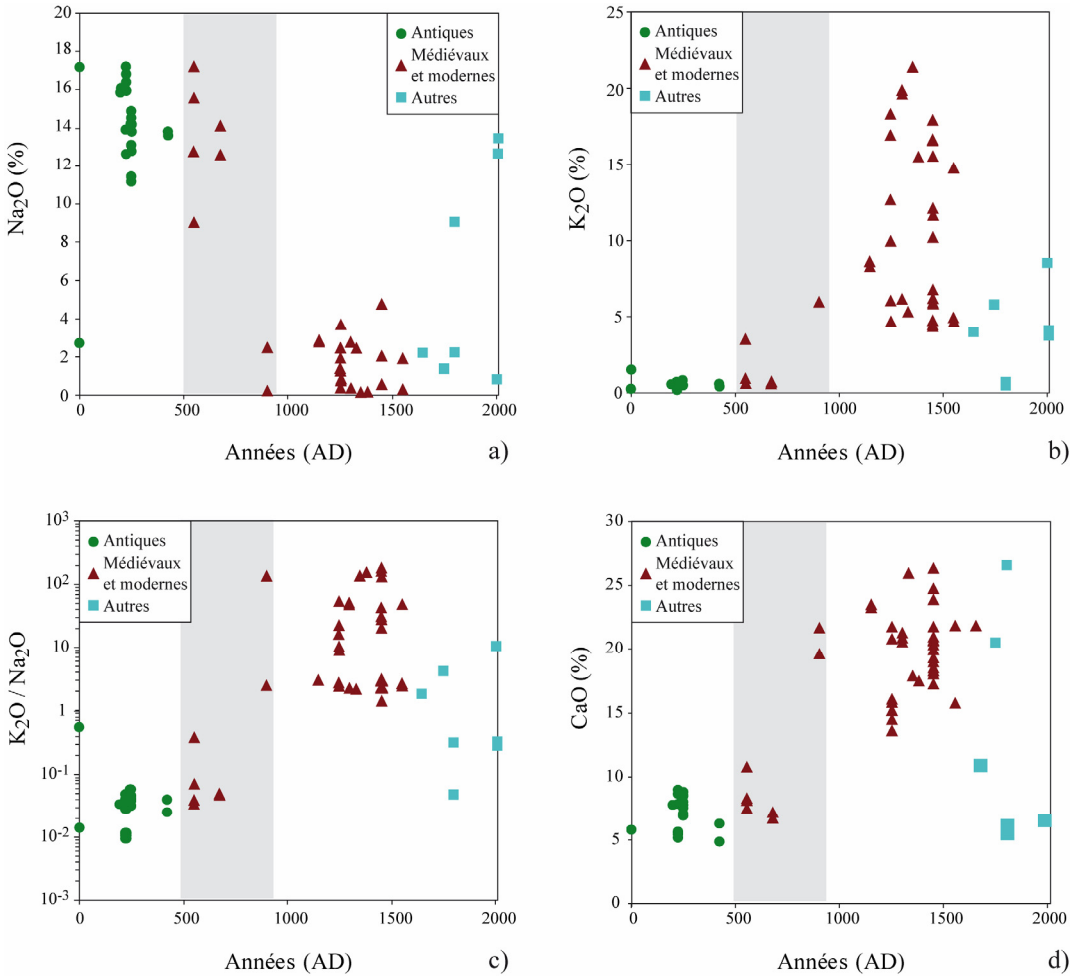


Fig.3. 8 : Evolution de la teneur et de la nature des fondants au cours du temps (Na_2O, K_2O, K_2O/Na_2O). La zone grisée, correspond au Haut Moyen Age, période charnière entre les modes de production antiques et médiévaux.

Il s'agit bien d'une évolution temporelle indépendante de la géographie. En effet, nous avons ici des verres d'origines géographiques diverses, qui sont datés du même âge et qui suivent les mêmes tendances. Ceci tend à supporter une diffusion rapide des techniques verrières pour la période médiévale. Il en va de même pour la période antique, en associant à ce fait une homogénéisation des procédés dans tout l'empire romain. Entre ces deux prériodes, il semble y avoir une période de transition.

En effet, les verres du Haut Moyen Age, période charnière entre ces deux grands ensembles (antique et médiéval), possèdent des teneurs en fondants proches des verres de tradition romaine, et ce jusqu'au VIII^{ème} siècle. En effet si l'on compare les valeurs moyennes des verres antiques et du Haut Moyen Age (zone grisée sur Fig.3. 8), on remarque que ceux-ci sont très proches, respectivement : K_2O_{moy} Antiquité= 0,49±0,11% (2σ) et K_2O_{moy} HMoyAge= 1,13±0,93% (2σ) ; Na_2O_{moy} Antiquité= 14,09±1,26% (2σ) et Na_2O_{moy} HMoyAge= 13,54±2,30% (2σ).

Ainsi, si l'on soustrait à notre collection médiévale et moderne, les verres du Haut Moyen Age, les valeurs moyennes de K_2O et de Na_2O changent de façon significative, soit : K_2O_{moy} = 10,86±1,85% (2σ) au lieu de 9,5±1,9% (2σ) et Na_2O_{moy} = 1,58±0,48% (2σ) au lieu de 3,25±1,36% (2σ).

La variabilité des teneurs en K_2O, notamment, de la période du Haut Moyen Age (zones grisées sur la Fig.3. 8), témoigne bien de la nature transitoire de ces quelques siècles. On conserve la tradition ancienne, romaine, mais quelques témoins des nouvelles techniques et influences, caractéristiques des siècles suivants, sont d'ores et déjà visibles.

Pendant cette période et après la chute de l'Empire Romain, les verriers ont tenté de maintenir la production verrière avec les recettes qu'ils ont héritées des verriers antiques, privilégiant un fondant sodique, tel que le natron, importé du Proche Orient. Cependant, avec l'émergence de nouveaux centres d'influence politique, plus septentrionaux, de nouveaux pôles de production de verres, se sont développés à leur suite, loin des côtes méditerranéennes. Les verriers modifient ainsi leurs recettes, employant des ingrédients locaux (moins coûteux que ceux d'importation, comme le natron), tels que les cendres de végétaux terrestres, beaucoup plus riches en K_2O qu'en Na_2O. Les régions méditerranéennes continuent de produire des verres de tradition antique, mais ces régions étant moins dominantes en termes d'influence politique, leur commerce reste local. Les verres des régions en développement deviennent ainsi prédominants sur le marché.

- *Evolution de la teneur en stabilisants et apparition des colorants/décolorants*

L'évolution de la nature des fondants et de la teneur en silice engendre aussi quelques modifications dans l'apparence des verres. En effet, l'utilisation du potassium comme fondant engendre une coloration verdâtre du verre et non incolore comme avec le sodium. Pour retrouver une teinte parfaitement incolore, il faut alors ajouter de nouveaux composés à la pâte de verre, l'oxyde de

manganèse notamment (Velde, pers. com.). Cependant, cette utilisation de décolorants ne s'est pas faite immédiatement et a provoqué une abondance de verres germaniques verdâtres aux époques mérovingiennes et carolingiennes. Lorsque l'on regarde l'évolution de la teneur en éléments colorants/décolorants (Fig.3. 9), on remarque que l'on a des pics d'abondance d'utilisation de ces colorants aux alentours de l'an 500 et de l'an 1400. On peut interpréter ceci comme étant pour les verres du Haut Moyen Age (alentours de l'an 500) une grande quantité d'oxyde de fer (>3%) et pour les verres plus récents (XV^{ème} siècle) comme étant l'utilisation notamment du MnO comme décolorant, et comme colorant,notamment dans nos verres, marron-rose et violets (échantillon Fran15-01m, notemment).

La teneur en éléments stabilisants augmente également (Fig.3. 9), à partir du XII^{ème} siècle, dans les verres plats, de par le développement de l'industrie des vitraux, notamment au nord du royaume de France.

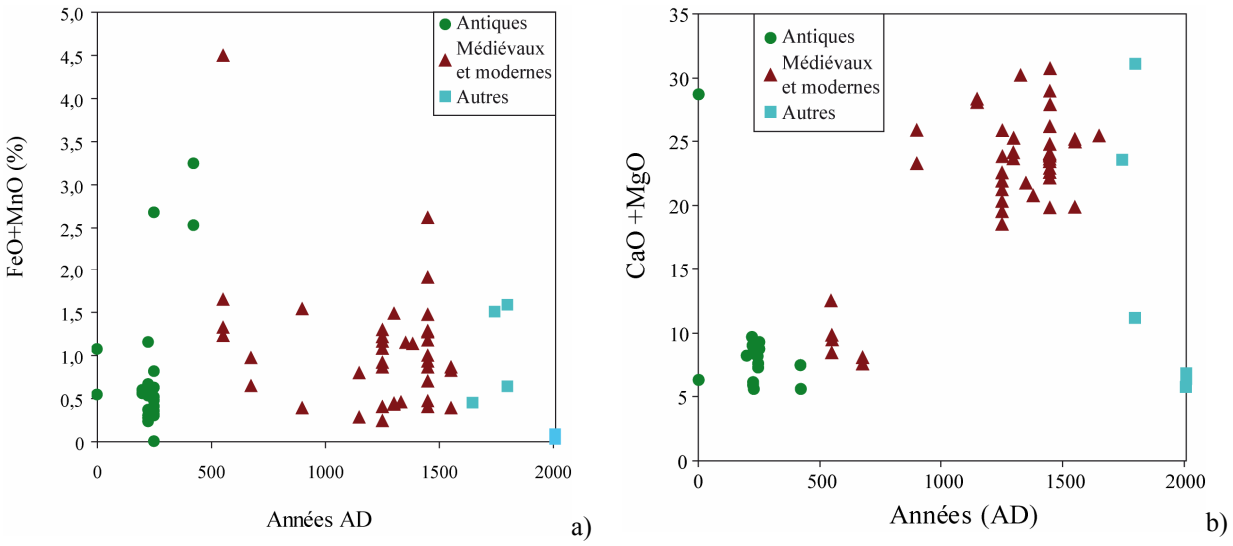


Fig.3. 9 : Evolutions des teneurs éléments colorants (FeO+MnO) au cours du temps, (a), et des teneurs en éléments stabilisants (CaO+MgO) au cours du temps, (b).

3.2 ANALYSES DES VOLATILS (CO_2 ET H_2O) DISSOUS

Dans les verres silicatés naturels, il y a souvent présence de volatils dissous dans le verre, tels que du CO_2 ou de l'eau. Nous avons choisi ici de mettre à profit une technique couramment employée en sciences de la Terre, la spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier, pour l'étude de nos verres archéologiques. Nous allons essayer de savoir si ces derniers contiennent ou non de CO_2 et de H_2O dissous dans leur matrice. Nous n'allons pas nous occuper des vésicules, mais uniquement du verre en lui-même. L'emploi de la spectrométrie FTIR sur les verres archéologique est souvent employée, mais

rarement pour l'étude des concentrations en CO_2 et H_2O dissous. Ceci est lié au fait que, à la pression (atmosphérique) à laquelle sont fondus les verres, les volatils ont tendance à dégazer facilement et qu'il y a donc peu de chance d'en retrouver et d'en identifier au FTIR. Comme nous sommes ici dans une démarche d'utilisation des méthodes d'analyses géologiques, nous allons vérifier s'il y a présence ou non de CO_2 dissous (non exsolvé dans les bulles) et de H_2O (marqueur, par exemple, d'une altération du verre).

3.2.1 Principe de la spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform InfraRed*)

3.2.1.1 Principe général

Cette technique est utilisée pour la première fois en sciences de la Terre, sur des verres (volcaniques) en 1954, par Keller et Pickett (Keller and Pickett 1954). Puis en 1982, et en 1985-86 (Fine and Stolper 1985; Fine and Stolper 1986; Stolper 1982), Stopler développe la technique et l'applique à l'analyse d'eau et de CO_2 dissous dans les verres volcaniques. Depuis, de nombreuses études, ont été menées sur les supports géologiques (verres et inclusions vitreuses) (Brooker et al. 2001; Dixon and Stolper 1995; Dixon et al. 1988; Dixon and Clague 2001; Jendrzejewski et al. 1997; Michael 1995; Morizet et al. 2002; Morizet et al. 2007; Nichols and Wysoczanski 2007; Simons et al. 2002; Standish et al. 2008; Stolper and Newman 1994). Cette technique est non destructive et permet un réemploi des échantillons. Cependant la préparation des échantillons est très particulière (voir paragraphe ci-dessous) et est peu appropriée à des échantillons archéologiques. La technologie FTIR est employée en archéologie, dans l'étude des polychromies décoratives de céramiques ou d'objets divers (Colomban 2003). Elle est cependant relativement peu employée dans l'étude des verres anciens, du moins, pour celle des composés chimiques dissous (Bettembourg 1988; Raffaëlly et al. 2008). Lorsque la spectrométrie FTIR est utilisée sur des verres archéologiques, l'étude est souvent locale et concerne des périodes temporelles très réduites. A l'instar de ce que nous avons réalisé sur l'étude des majeurs des verres, nous proposons ici, de faire une étude des volatils dissous dans les verres sur un large *corpus* d'échantillons variés, aussi bien en termes de localisation, que d'époque.

La spectroscopie FTIR est une technique optique de spectroscopie vibrationnelle, qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

La région infrarouge du spectre électromagnétique s'étend de 0,8 µm à 1000 µm et est découpée en trois régions (Fig.3. 10), selon leur longueur d'onde. On a ainsi (Bégaudeau, pers. com.) :

- l'IR lointain (400 à 10 cm^{-1} soit 1000-25 µm) : utilisé pour la spectroscopie rotationnelle
- l'IR moyen (4000 à 400 cm^{-1} soit 25-2,5 µm) : utilisé pour étudier les structures fondamentales et rotationnelles.

- l'IR proche (14000 à 4000 cm^{-1} soit 2,5-0,8 µm) : excite les vibrations harmoniques

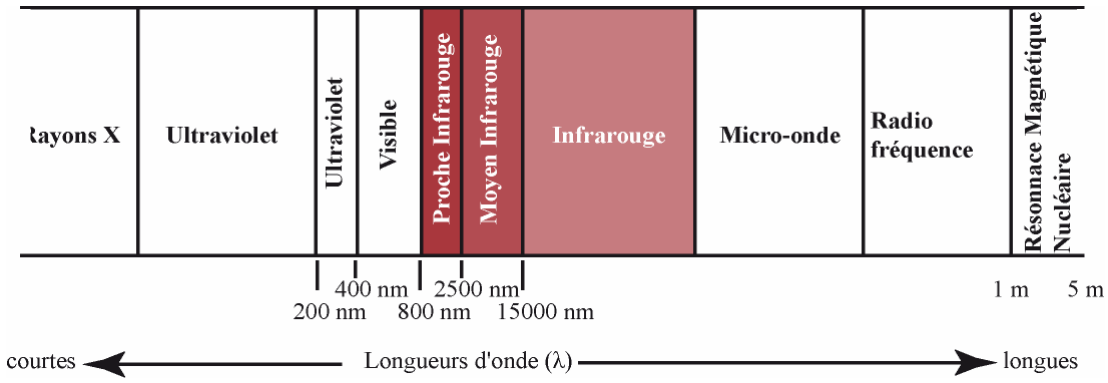


Fig.3. 10 : Localisation de la zone infrarouge sur le spectre électromagnétique.

Cette technique permet de caractériser des espèces présentes dans la matrice de l'échantillon, et ce même, en petite quantité. Ces espèces chimiques sont identifiées par les variations caractéristiques des liaisons chimiques qui les forment, vibrations résultantes d'une excitation à des longueurs d'ondes spécifiques. Ces vibrations de liaison peuvent en grande partie, s'interpréter grâce à la mécanique classique en faisant appel au modèle simple de l'oscillateur harmonique. La liaison chimique peut ainsi être assimilée à un ressort, dont la fréquence de vibration (v, cm^{-1}) dépend de la constante de force (k) et de la masse réduite des atomes (µ), par la loi de Hooke :

$$v = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (3.3)$$

La résultante de cette loi est que certains types de liaisons chimiques ne sont pas réactifs à l'excitation infrarouge. En effet, seules les vibrations faisant varier le moment dipolaire de la molécule, absorbent le rayonnement infrarouge et créent les bandes d'absorption caractéristiques de la molécule. Ainsi, les molécules fortement symétriques ne sont généralement pas actives à l'infrarouge (O_2, par exemple).
La spectrométrie FTIR fournit des informations aussi bien qualitatives (présence ou non d'espèces) que quantitatives, par la mesure de l'intensité d'absorption du signal à une certaine longueur d'onde, proportionnelle à la concentration en présence de l'espèce étudiée (ici H_2O et CO_2). Ainsi, selon les groupements chimiques analysés et les modes vibrationnels de leurs liaisons, les bandes d'absorption sont donc situées à différentes fréquences du spectre électromagnétique. Une même liaison peut présenter des absorptions à d'autres fréquences, mais moins intenses, créées par les harmoniques (*overtones*).

H_2O et CO_2 dissous dans les verres : spéciation des espèces chimiques

Comme évoqué ci-dessus, les espèces CO_2 et H_2O se présentent sous différentes formes dans les verres. L'eau est présente sous forme d'ions hydroxyles et d'H_2O moléculaire (noté H_2O_{mol}). Dans les liquides silicatés la spéciation de l'eau est dépendante de la teneur en eau totale (Dixon and Stolper 1995; Ohlhorst et al. 2001; Silver and Stolper 1989; Stolper 1982). Les groupements OH^- sont plus abondants dans les liquides silicatés à faible teneur totale en eau, alors que l'H_2O_{mol} apparaît généralement à partir d'une teneur en eau de 0,5 wt.% d'eau totale. A partir de ce seuil la proportion en H_2O_{mol} augmente au détriment de l'OH^- pour devenir majoritaire à environ 3,5% d'H_2O totale. Ici l'H_2O totale peut être mesurée en utilisant l'intensité de la large bande asymétrique présente aux alentours de 3550 cm^{-1}, représentant la vibration fondamentale de la liaison O-H à 3550 cm^{-1} (Nakamoto 1978; Scholze 1959). De même l'H_2O_{mol}, présente une bande d'absorption à 5200 cm^{-1} (Bartolomew et al. 1980; Scholze 1960; Zhang et al. 1977) qui est la résultante de la combinaison de ses trois modes vibrationnels (élongation symétrique et asymétrique et déformation). Elle présente également une seconde bande d'absorption à 1630 cm^{-1}, caractéristique de la déformation de la liaison H-O-H. Enfin, les groupements OH^- se caractérisent par une bande d'absorption à 4500 cm^{-1} qui provient des vibrations des liaisons de type Elément-OH, les éléments considérés pouvant être Si, Al etc.(Scholze 1960; Stolper 1982).

Le CO_2 est présent sous forme de complexes déformés d'ions carbonatés, CO_3^{2-} (Fine and Stolper 1985; Fine and Stolper 1986). Dans d'autres types de liquides silicatés, ces ions carbonates sont présents sous forme dépolymérisée ou sous forme de réseaux complexes (Brooker et al. 2001; Morizet et al. 2002). Dans les basaltes ces ions présentent deux bandes d'absorption à 1515 et 1435 cm^{-1}. Dans des liquides rhyolitiques ou phonolitiques, ces bandes d'absorption des carbonates se présentent en un doublet entre 1300 et 1670 cm^{-1} (Morizet et al. 2002).

Chacune de ces formes d'espèces chimiques, signe en infrarouge, dans différentes longueurs d'onde, selon la nature chimique du verre utilisé. Par exemple, des verres issus respectivement de liquides silicatés de type rhyolitique et basaltiques auront des bandes d'absorption, pour une même espèce chimique, légèrement décalées.

Connaissant ces différentes spéciations des molécules étudiées et leurs bandes d'absorption respectives, il est alors possible d'identifier la présence (ou l'absence) de ces différentes molécules dans nos verres et d'en déduire les concentrations en H_2O et CO_2 dissous.

3.2.1.2 Le spectromètre FTIR

- *L'appareil*

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier Nicolet 5700 (Fig.3. 11), purgé de l'atmosphère et relié à un microscope Continuμm avec l'échantillon placé sur une fenêtre KBr (transparente dans le domaine spectral considéré).

Fig.3. 11 : Dispositif expérimental : à gauche le spectromètre Nicolet 5700 FT-IR et à droite le microscope optique Continuμm.

Le dispositif expérimental se compose d'un banc d'analyse principal, relié à un microscope (disposant de lumières transmises et réfléchies).

L'analyse se déroule ainsi : le rayon infrarouge produit par une source, est divisé en deux rayons d'énergie égale par la séparatrice (composant de l'interféromètre), qui suivent des chemins différents et se recombinent avant d'atteindre le détecteur. La différence de chemin optique entre les deux rayons, produit une interférence. On absorbe ainsi à des fréquences spécifiques, des espèces analysées, une partie du rayon de départ. Le rayon restant, après absorption, est amené au détecteur infrarouge, produisant ainsi un signal électrique, en réponse à l'énergie qu'il reçoit. Ce signal est envoyé et traité ensuite par un module électronique (*OBC board*) et un ordinateur.

Un standard interne à la machine, un laser hélium-argon émettant un rayon de fréquence connue et constante, est utilisé afin de permettre une calibration des spectres d'échantillons et de déclencher l'acquisition des données, quand son signal arrive au détecteur.

- *Conditions analytiques*

Les conditions analytiques choisies ici, sont décrites dans le tableau ci-dessous (Tab.3. 3). Elles prennent en compte le choix, de la source, de la séparatrice et du détecteur, dépendant des diverses régions spectrales utilisées ici.

De plus nous réalisons le même nombre de balayages, c'est-à-dire le même nombre de scans, pour les mesures du bruit de fond et pour l'acquisition des spectres. Ainsi la mesure du bruit de fond est aussi précise que l'analyse de l'échantillon lui-même.

L'acquisition d'un spectre de bruit de fond est effectuée avant chaque réalisation de spectre afin de s'affranchir des éventuelles contaminations du CO_2 et de H_2O atmosphériques.

Gamme spectrale	**1000-4000 cm^{-1}**	**2000-6000 cm^{-1}**
Caractéristiques d'analyses		
Source	lumière IR	lumière blanche
Séparatrice	KBr (8000-400cm^{-1})	CaF_2 (1200-13000cm^{-1})
Détecteur	MCT/B (400-10000cm^{-1})	InSb(2000-10000cm^{-1})
Paramètres d'acquisition		
Résolution	4cm^{-1}	4cm^{-1}
Nombre de balayages du bruit de fond	200	200
Nombre de balayages sur l'échantillon	200	200
Temps d'acquisition par analyse	~3min	~3min
Temps d'acquisition par mesure du bruit de fond	~3min	~3min
Taille la zone d'analyses	100 µm x 100 µm	100 µm x 100 µm
Date d'expérimentation	19 septembre 2011	20 septembre 2011

Tab.3. 3 : Caractéristiques d'analyses des verres en FTIR, dans les deux domaines spectraux choisis pour l'analyse du CO_2 et de H_2O dissous

Lors d'une acquisition de données sur un échantillon, il est nécessaire d'avoir un bon contrôle visuel sur l'échantillon lui-même, afin d'éviter les fractures, bulles ou éventuels cristaux (comme pour les analyses à la microsonde). De même que pour les analyses à la microsonde, afin d'avoir de bonnes représentativités et reproductibilités des données, on réalise cinq analyses par échantillon, sur cinq sites différents. On peut également travailler sur deux pastilles par échantillon, avec au moins cinq analyses par pastille, afin de s'affranchir d'éventuelles hétérogénéités d'eau ou de CO_2 dans le verre. De plus, un standard est passé lors de chaque séance d'analyse.

3.2.1.3 Choix et préparation des échantillons.

- *Préparation des échantillons*

La préparation des échantillons pour les analyses au FTIR est assez fastidieuse et nécessite de travailler la surface de ces échantillons. Cette méthode d'analyse ne peut pas être ainsi mise en œuvre sur des verres archéologiques non destructibles ou précieux. Ainsi, pour déterminer les concentrations en CO_2 et H_2O dissous dans les verres, les échantillons doivent se présenter sous forme de pastilles de quelques mm², polies sur les deux faces et ayant une épaisseur comprise entre 50 et 250µm (une épaisseur trop fine nuira à la détection des espèces voulues, une trop grande, provoquera la saturation du détecteur) (Chavrit, pers. com.).

La préparation des échantillons, mise en œuvre ici, est inspirée de celle employée par (Chavrit 2010; King et al. 2004) (Begaudeau et Chavrit, pers. com.). On choisit ainsi quelques verres de quelques mm², que l'on fixe dans de l'Orthocryl® (résine orthodontique), afin de constituer un plot permettant de tenir et fixer l'échantillon. La première face peut alors être surfacée, puis polie. On utilise pour cela des disques de carbure de silicium, de granulométrie décroissante : de P120 (taille de grains de l'ordre de 125µm) à P1200 (taille de grains de l'ordre de 15,3µm en moyenne), puis des disques de feutre

avec une solution diamantée, de taille de grains de 3µm puis de 1µm de diamètre, pour obtenir un poli miroir. Les fragments à une face polie, sont ensuite collés, face polie sur une lame de verre, avec de la résine Lakeside®, sur plaque chauffante à 120°C. La seconde face est alors travaillée et polie, tout en contrôlant régulièrement l'épaisseur de l'échantillon avec un micromètre. Lorsque l'échantillon atteint une épaisseur et une surface adéquates, le fragment est nettoyé et débarrassé des restes de résines, d'abord sur plaque chauffante, puis à l'éthanol (de préférence) ou à l'acétone. Il est possible de passer les échantillons non fragiles et non fracturés dans un bac à ultrasons, afin de les débarrasser des éventuelles poussières persistantes.

Echantillons	Epaisseur moy. (µm) des pastilles analysées
Fos 03	192
Am13-09	96
Sch14-01 fragment 1	307
Sch14-01 fragment 2	252
Sch14-01 fragment 3	284
Ly15-01 fragment 1	283
Ly15-01 fragment 2	255
Au15-03v	162
Lm6-6	161
Ar0208	127

Tab.3. 4 : Caractéristiques des verres analysés au FTIR. Les épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un micromètre Mitutoyo de précision 1µm.

- *Choix des échantillons*

Nous avons fait le choix de sélectionner principalement les échantillons dont les compositions chimiques obtenues par les analyses à la microsonde ne bouclent pas à 100%. De plus, nous avons décidé de couvrir un maximum de période temporelle et avons ainsi sélectionné des échantillons antiques, médiévaux et modernes. Nous avons donc sélectionné des verres antiques de Fos sur Mer et (Fos03), des verres médiévaux des cathédrales d'Amiens, de Nuremberg, de Lyon et du Mans (Am13-09, Ly15-01, Sch14-01vio, Lm6-6), de l'église d'Aumale (Au15-03v), et des déchets de verreries de l'Argonne (Ar0208). Nous avons ainsi des verres des toutes les époques, français et allemands, ayant résidé dans l'eau de mer, à l'air libre ou sous terre.

Au départ nous avions également sélectionné un verre de la fin du Haut Moyen Age de Lorsch (Lo10-02i), un verre de l'Argonne (Ar0108), un autre de l'épave de Brunei (Bru15-98) et des verres de l'épave des Embiez (Em0139 et Em253) mais les fragments trop petits ont été détruits/perdus lors de la préparation.

Les verres que nous avons choisis, sont de compositions chimiques très différentes les unes des autres (Tab.3. 2). Afin de sélectionner judicieusement les bandes d'absorption à rechercher pour chaque nature de verre, nous avons rapproché les compositions de ces derniers, de « compositions-types » de liquides silicatés naturels à l'aide d'un diagramme TAS (Fig.3. 12).

A partir de ces compositions chimiques nous allons rechercher les bandes suivantes :

Pour l'H_2O : 5200 cm^{-1} (H_2O_{mol}) / 1630 cm^{-1} (H-O-H) /4500 cm^{-1} (OH^-) / 3550 cm^{-1} (O-H)

Pour le CO_2 : doublet du carbonate entre 1300 et 1670 cm^{-1} (CO_3^{2-}) / 2351 cm^{-1} (CO_{2mol})

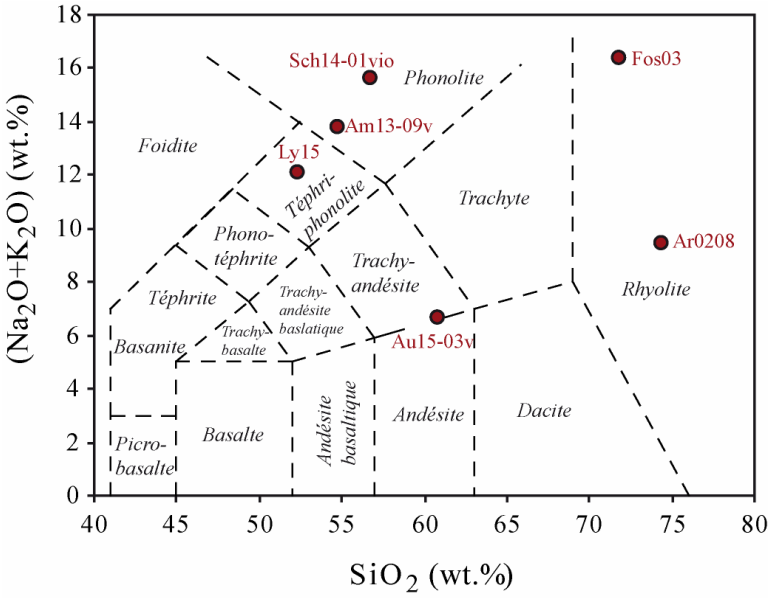


Fig.3. 12 : Répartitions de nos échantillons étudiés au FTIR dans un diagramme TAS, pour le choix des bandes d'absorption

Nous avons également fait le choix d'analyser, un échantillon témoin de verre basaltique, déjà considéré comme verre témoin dans des études antérieures (Chavrit 2010), le C40 provenant de l'océan Atlantique nord, afin de valider la bonne reproductibilité des mesures, aussi bien par rapport à des études antérieures, qu'au sein de cette même étude. Les mesures peuvent connaître des incertitudes liées à la déviation du spectromètre, à l'imprécision de la détermination de la ligne de base, à l'impression de la mesure de la hauteur des pics d'absorption. Nous comparerons donc nos données sur l'échantillon C40, à celles obtenues sur ce même échantillon afin de valider les valeurs et reproductibilités de nos analyses.

3.2.2 Données expérimentales

- *Mesure du bruit de fond*

Avant toute mesure de spectre sur un échantillon, on réalise une mesure de bruit de fond dans les mêmes conditions analytiques. Cette mesure nous permet de soustraire cette part atmosphérique du signal de nos spectres, de la contribution compositionnelle du verre. On s'affranchit ainsi, comme constaté précédemment, d'éventuelles pollutions par les gaz atmosphériques. Le calcul de soustraction de signal est directement traité par le logiciel OMNIC® avec lequel nous réalisons les mesures.

Un spectre type de bruit de fond a une allure similaire à celle présentée ci-dessous, dans chaque gamme spectrale étudiée (Fig.3. 13) :

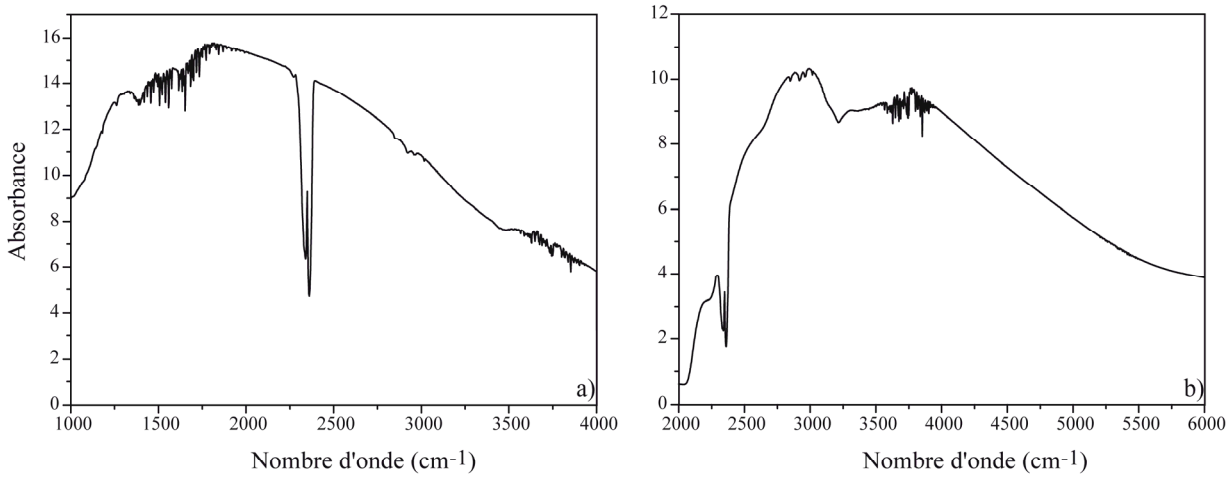


Fig.3. 13 : Spectres typiques des bruits de fond, dans les deux gammes spectrales utilisées pour l'analyse, a) entre 1000 et 4000 cm^{-1}, b) entre 2000 et 6000 cm^{-1}.

- *Spectres expérimentaux*

Nous présentons ci-dessous les différents spectres expérimentaux bruts, obtenus pour l'échantillon Sch14-01vio. Comme pour les spectres de bruit de fond, nous montrons ici les spectres obtenus pour les deux gammes spectrales étudiées.

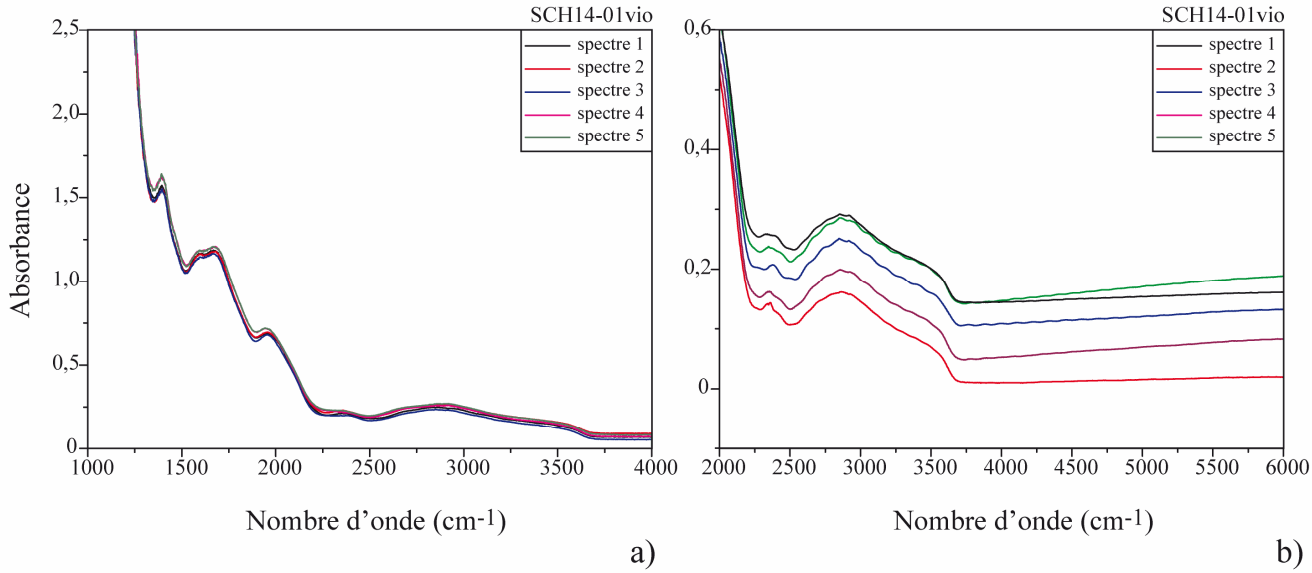
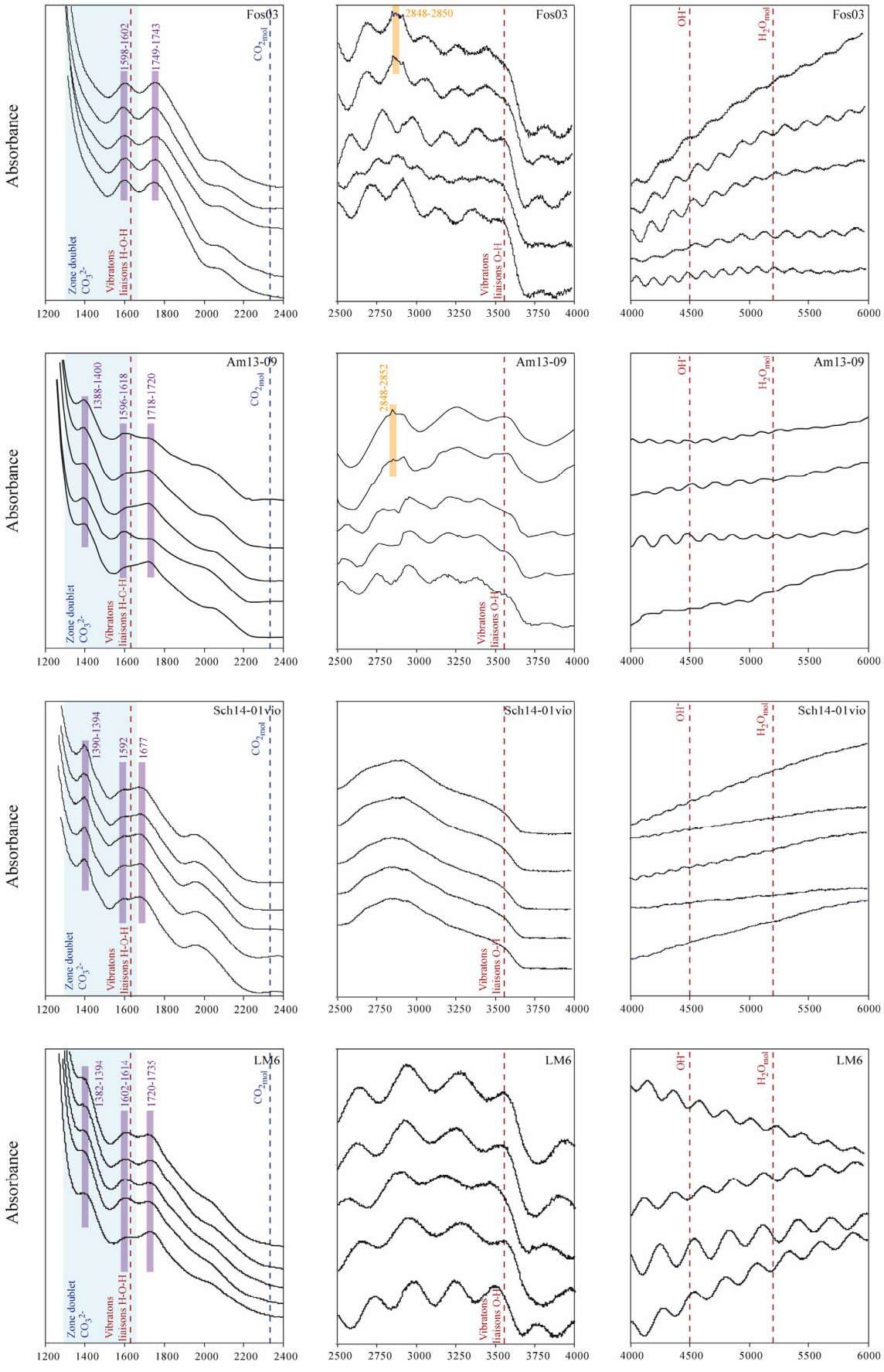


Fig.3. 14 : Exemple de spectre acquis sur les deux gammes spectrales choisies, ici sur l'échantillon Sch14-01vio. On remarque une bonne homogénéité d'allure entre les différents spectres réalisés en différents points de l'échantillon (particulièrement pour la gamme 1000-6000 cm^{-1}), témoignant le l'uniformité de composition chimique du verre.

En nous concentrant sur des régions spectrales particulières nous pouvons rechercher les bandes d'absorption de l'eau et du CO_2 (Fig.3. 15).


Fos03
Am13-09
Sch14-01vio
LM6
Absorbance
Nombre d'onde (cm-1)
Zone doublet CO3 2-
Vibratons liaisons H-O-H
Vibratons liaisons H-C-H
Vibratons liaisons O-H
1598-1602
1749-1743
1388-1400
1596-1618
1718-1720
1390-1394
1592
1677
1382-1394
1602-1614
1720-1735
2848-2850
2848-2852
CO2mol
OH-
H2Omol

a)

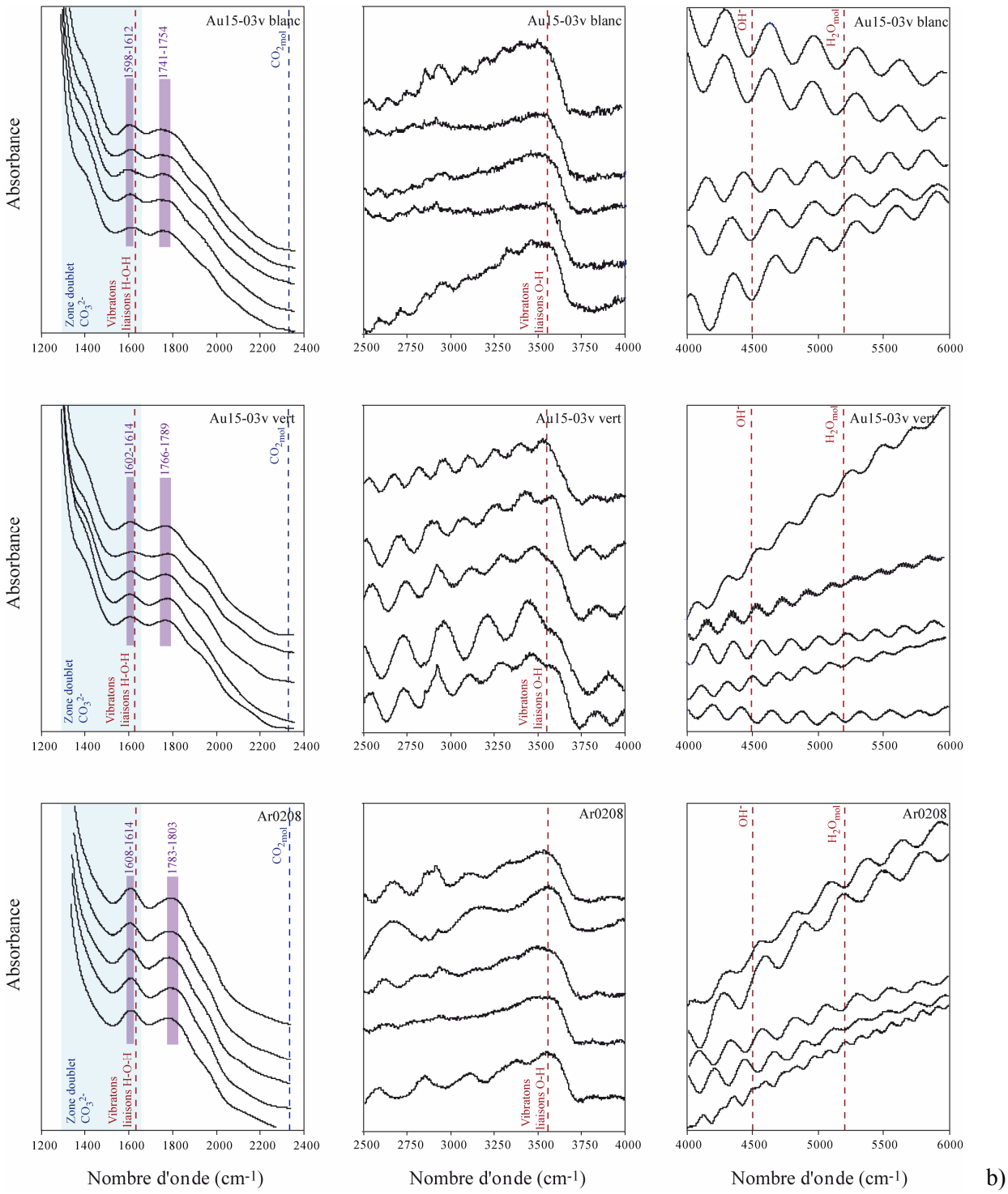


Fig.3. 15 : Spectres infrarouges de nos échantillons, normalisés à une épaisseur constante de 100 µm. Nous avons reporté sur nos graphiques les trois grandes zones spectrales pertinentes pour notre étude. Nous avons également marqué les nombres d'ondes caractéristiques des bandes d'absorption des différentes espèces de l'eau et du CO_2. En violet sont reportés les pics d'abondance que nous pouvons voir. En orange sont reportés les pics caractéristiques de la résine qui a servi à préparer les échantillons et qui a mal disparu lors du nettoyage à l'éthanol. Les échelles verticales sont respectivement, de gauche à droite [0 ;1], [0,0.2] ;[0,0.5].

Il y a présence sur nos graphiques de différents pics à des longueurs d'ondes proches mais pas identiques à celles caractéristiques des composés de CO_2 et d'H_2O.

Ainsi, nous observons un double pic entre 1600 et 1800 cm^{-1}, mais il ne correspond pas au doublet du carbonate, qui lui est présent entre 1300 et 1670 cm^{-1}. Nous sommes trop haut en nombre d'onde pour avoir du CO_3^{2-} dans nos verres. De même, nous ne voyons aucun pic à 2350 cm^{-1}, bande d'absorption du CO_{2mol}. Nous n'avons donc pas non plus de CO_2 sous forme moléculaire dans nos échantillons.
Pour les bandes d'absorption de l'eau, il n'y a aucune signature de présence de OH^- ou d'H_2O_{mol} (respectivement aux bandes 4500 cm^{-1} et 5200 cm^{-1}). De plus les vibrations des liaisons H-O-H à 1630 cm^{-1} ne sont pas, non plus, visibles. Enfin, il semble y avoir un léger pic de vibration des liaisons O-H à 3550 cm^{-1}. Cependant la forme non caractéristique de ce pic supposé, associé à l'absence de pic à 4200 cm^{-1} nous laissent supposer qu'il ne s'agit pas d'un pic marqueur de la présence d'eau dans le verre. Vient s'ajouter à cet argument le fait que l'on perçoit les franges d'interférence sur les spectres et que le rapport signal sur bruit est très faible. Ceci accrédite l'idée que la « bosse » visible aux alentours de 3550 cm^{-1}, ne correspond pas à de l'eau.

Puisqu'aucun pic caractéristique des deux composés chimiques que nous recherchons ici, n'est présent dans nos verres, nous pouvons dire que les bandes d'absorption que nous constatons, sont caractéristiques du verre, du réseau silicaté et non de composés volatils dissous (Morizet pers. com.).
Cependant, pour nous en convaincre, nous avons choisi de fondre totalement un verre, ici l'échantillon Sch14-01vio (car c'est le seul échantillon pour lequel il persiste un doute sur la présence d'eau). Nous vérifions ainsi que les valeurs, avant et après fusion, sont identiques et indiquent effectivement l'absence d'eau dans l'échantillon.

On aurait pu également supposer que le décalage entre nos pics et les valeurs attendues des bandes d'absorption du CO_2 par exemple, soit lié à des erreurs de manipulation lors des mesures. Afin d'éliminer cette possibilité, nous étudions les spectres obtenus pour l'échantillon témoin de verre basaltique C40. Ce dernier présente bien des pics de CO_2 à 1435 et 1515 cm^{-1} et d'eau à 3550cm^{-1}. Après correction de la ligne de base, nous pouvons à partir de la hauteur des pics, en déduire les teneurs en CO_2 et H_2O de ce verre naturel, à partir de la formule suivante, issue de la loi Beer-Lambert, (Stolper 1982; Wyscoczanski and Tani 2006):

$$C = M \frac{Abs}{d * \varepsilon * \rho} \tag{3.4}$$

Avec :
C : la concentration de l'espèce volatil dissoute considérée (H_20 (wt.%) ou CO_2 (ppm), M : masse molaire de l'espèce ($g.mol^{-1}$), soit 18 pour l'H_2O et 44 pour le CO_2, Abs : absorbance, soit la hauteur ou l'aire d'absorption (sans unité), d : épaisseur de la pastille (cm), ε : coefficient d'absorption ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$), ρ : masse volumique de l'échantillon ($g.cm^{-3}$).

Cette loi est appliquée à partir des bandes d'absorption à des longueurs d'ondes de 3500 cm^{-1} pour la teneur en H_2O totale (OH^- et $H_2O_{moléculaire}$) et des longueurs d'ondes de 1515-1435 cm^{-1} pour le CO_2 présent sous forme d'ions carbonates à l'état dissous (Fine and Stolper 1985; Fine and Stolper 1986).

On obtient ainsi par ce calcul, des valeurs qui sont en accord avec celles mesurées dans de précédentes études (Chavrit, 2010) (Fig.3. 16).

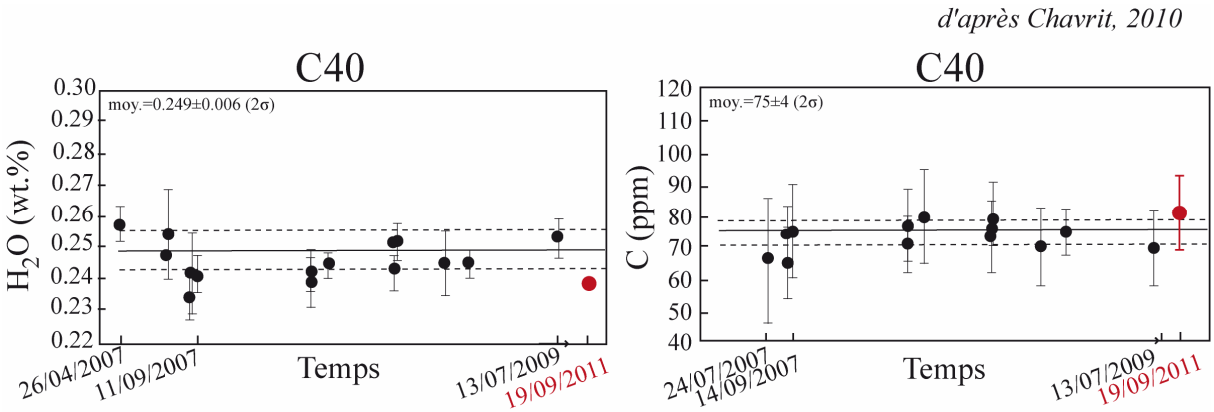


Fig.3. 16 : Validation de nos mesures de CO_2 et d'H_2O sur le verre témoin C40. Les valeurs de moyenne et d'écart type à 2σ sont calculées d'après les données de Chavrit, 2010 et ne prennent pas en compte nos valeurs. La barre d'erreur sur la valeur de la teneur en eau est comprise dans l'épaisseur du figuré.

Nous avons comparé nos données obtenues sur l'échantillon témoin C40, à celles de Chavrit 2010, et on remarque que nos analyses s'intègrent très bien dans la tendance de celles effectuées précédemment et qui étaient déjà très reproductibles (Fig.3. 16). Nous validons ainsi les concentrations obtenues lors de nos mesures.

L'absence de CO_2 dissout, indique que tout le CO_2 présent dans le liquide silicaté, issu de la fusion des carbonates des fondants, a été exsolvé sous forme de bulles, ce qui n'est pas surprenant outre mesure, en tenant compte de la pression à laquelle les verres sont formés (pression atmosphérique), par opposition aux verres de basaltes océaniques. L'absence d'eau nous indique quant à elle, que les verres que nous étudions ici, ne sont pas altérés. Leur composition chimique est donc celle qu'avait le verre lorsqu'il a été formé.

Conclusion

Les analyses chimiques en éléments majeurs réalisés ici, de façon systématique sur tous les échantillons utilisables, nous indiquent une évolution des compositions des verres au cours du temps, avec un changement de nature des fondants employés (disparition du Na_2O et développement de l'emploi du K_2O). L'emploi des stabilisant, au Moyen Age, apparaît ainsi clairement, avec

l'augmentation, après l'an mil, des teneurs en CaO et MgO. Enfin, les verres archéologiques réunis ici, ne présentent pas d'éléments volatils dissous dans leur pâte. Tous les gaz issus de la fusion des matières premières sont donc exsolvés lors du façonnage des objets.

B/ EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES VERRES ET LIQUIDES SILICATES ARCHEOLOGIQUES

L'objectif est d'étudier les propriétés physiques des verres à travers quelques paramètres : viscosité, températures caractéristiques (de fusion, de transition vitreuse, de « *half-ball* »), densité, structure des verres.

3.3. VISCOSITES η DES VERRES ARCHEOLOGIQUES

La viscosité d'un magma naturel est un paramètre important, exprimé en Poise ou en Pa.s (1poise=1Pa.s), influençant directement le transport d'un magma dans un édifice volcanique ou même contraignant le régime éruptif d'un volcan (Dingwell 1996; Giordano et al. 2008; Papale 1999; Sparks 2004). C'est un paramètre qui est très étudié dans les magmas naturels, mais qui peut être également estimé dans notre cas.

Une telle approche a déjà été mise en œuvre par Richet en 2010 (pers. com.) sur des verres archéologiques particuliers (un, issu des Embiez, notamment). Ici nous nous attacherons à estimer la viscosité de nos verres, sur un large panel d'échantillons d'époques et d'origines différentes.

Cette viscosité est directement influencée par la composition chimique du liquide silicaté, principalement en éléments majeurs, mais aussi en volatils, notamment l'eau (Bougue and Richet 2001; Dingwell and Hess 1998; Giordano et al. 2008; Zimova and Webb 2006). Pour prendre en compte de façon rigoureuse l'influence de la composition chimique sur les propriétés du verre, il nous faut raisonner en pourcentages molaires et non massiques pour chaque composant (Scholze 1980). De plus, n'ayant pas de composés dissous dans nos verres (voir paragraphe précédent), nous n'avons donc pas de concentrations en volatils à prendre en compte lors de nos calculs de viscosité de nos échantillons.

Ces données de viscosités présentées ici sont obtenues à partir d'un calcul issu du modèle de Giordano *et al*, (Giordano et al. 2008). Ce modèle est un modèle chimique multi-composants destiné à prédire la viscosité d'un magma silicaté naturel. Il a été établi à partir de mesures expérimentales de viscosités à une température T(K), pour des mélanges silicatés de composition chimique connue, et ce, à pression atmosphérique (soit 10^5 Pa).

Pour accéder aux viscosités, le modèle se base sur l'équation suivante, définie par Vogel et Fulcher, respectivement en 1921 et 1925 (Fulcher 1925; Vogel 1921), qui détermine la viscosité en fonction de la température :

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T(K) - C} \tag{3.5}$$

Où, *A*, *B* et *C* sont des paramètres ajustables, prenant en compte des paramètres thermodynamiques propres à l'échantillon. Le paramètre A peut être considéré comme une constante inconnue, d'après des études menées par (Bottinga and Weill 1972; Eyring et al. 1982; Giordano et al. 2008; Giordano and Russel 2007; Myuller 1955; Richet and Bottinga 1995; Russel et al. 2002; Vogel 1921). Les paramètres B et C, prennent ainsi en compte l'influence compositionnelle de l'échantillon sur sa viscosité.

On utilisera ainsi les valeurs suivantes :

A, une constante d'une valeur de -4,55 et B et C définies ainsi :

$$B = \sum(B1; B13)$$
$$C = \sum(C1; C11)$$

Les paramètres [B1 ; B11] et [C1 ;C11], sont définis en fonction des compositions chimiques des verres, définies en pourcentage molaire (mol.%) et de constantes (b1, b2, c1, c2 etc.. identiques pour chaque échantillon, (Tab.3. 5)).

$$B1 = b1 * ([SiO_2]_{\%mol} + [TiO_2]_{\%mol})$$
$$B2 = b2 * [Al_2O_3]_{\%mol}$$
$$B3 = b3 * ([FeO]_{\%mol} + [MnO]_{\%mol} + [P_2O_5]_{\%mol})$$
$$B4 = b4 * [MgO]_{\%mol}$$
$$B5 = b5 * [CaO]_{\%mol}$$
$$B6 = b6 * ([Na_2O]_{\%mol} + [H_2O]_{\%mol})$$
$$B7 = b7 * ([H_2O]_{\%mol} + Ln(1 + [H_2O]_{\%mol}))$$
$$B11 = b11 * ([TiO_2]_{\%mol} + [SiO_2]_{\%mol}) * ([FeO]_{\%mol} + [MnO]_{\%mol} + [MgO]_{\%mol})$$
$$B12 = b12 * ([TiO_2]_{\%mol} + [SiO_2]_{\%mol} + [Al_2O_3]_{\%mol} + [P_2O_5]_{\%mol}) * ([Na_2O]_{\%mol} + [K_2O]_{\%mol} + [H_2O]_{\%mol})$$
$$B13 = b13 * [Al_2O_3]_{\%mol} * ([Na_2O]_{\%mol} + [K_2O]_{\%mol})$$

$$C1 = c1 * [SiO_2]_{\%mol}$$

$$C2 = c2 * ([Al_2O_3]_{\%mol} + [TiO_2]_{\%mol})$$
$$C3 = c3 * ([FeO]_{\%mol} + [MnO]_{\%mol} + [MgO]_{\%mol})$$
$$C4 = c4 * [CaO]_{\%mol}$$
$$C5 = c5 * ([Na_2O]_{\%mol} + [K_2O]_{\%mol})$$

$$C6 = c6 * (Ln(1 + [H_2O]_{\%mol}))$$
$$C11 = c11 * ([Al_2O_3]_{\%mol} + [FeO]_{\%mol} + [MnO]_{\%mol} + [MgO]_{\%mol} + [CaO]_{\%mol} - [P_2O_5]_{\%mol})$$
$$* ([Na_2O]_{\%mol} + [K_2O]_{\%mol} + [H_2O]_{\%mol})$$

De plus, nous utiliserons les paramètres suivants pour le calcul de nos valeurs de Tg, d'après Giordano *et al,* 2008.

Coefficients B	Valeurs	Coefficients C	Valeurs
b1	159,56	c1	2,75
b2	-173,34	c2	15,72
b3	72,13	c3	8,32
b4	75,69	c4	10,20
b5	-38,98	c5	-12,29
b6	-84,08	c6	-99,54
b7	141,54	c11	0,30
b11	-2,43	-	-
b12	-0,91	-	-
b13	17,62	-	-

Tab.3. 5 : Valeurs utilisées des paramètres B et C permettant le calcul de la température de transition vitreuse Tg.

La viscosité est un paramètre, très dépendant de la température du liquide ou verre silicaté, car cette dernière engendre de grandes modifications structurelles dans le réseau vitreux lorsqu'elle est modifiée. Si l'on regarde les variations au cours du temps de la viscosité des verres archéologiques à une température fixée, soit 1273 K (1000°C), on ne remarque pas de tendance évolutive particulière. Cependant, on remarque que les données antiques et médiévales sont assez proches, de même que pour les viscosités des verres des Révolutions Industrielles et expérimentaux (Tab.3. 6).

	Log (η) à 1273K±2σ
Antiquité	4,09±0.25
Moyen Age et Epoque Moderne	4,42±0.24
Autres	5,75±0.31
Expérimentations archéologiques	5,37±2.54

Tab.3. 6: Différences de viscosités moyennes (log(η) en Pa.s), calculées à T=1273K, selon les différentes périodes historiques considérées.

D'après nos données, il n'y a pas de changement net, entre les périodes antiques et médiévales, de la valeur de viscosité (Fig.3. 17), contrairement à ce que nous avons pu voir pour la teneur en certains composés chimiques (SiO_2 par exemple, Fig.3. 7)

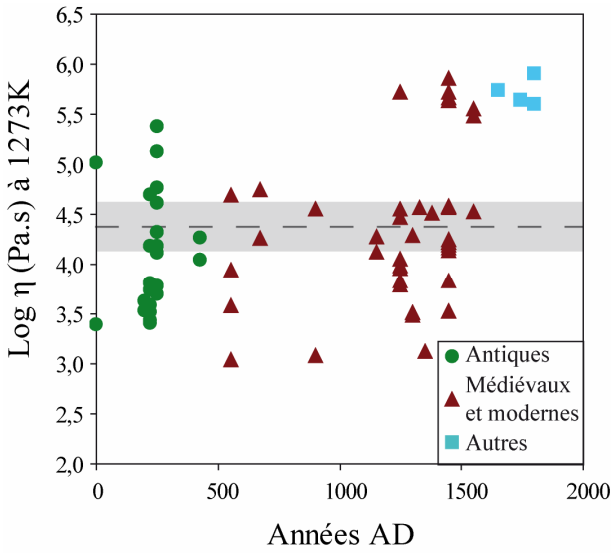


Fig.3. 17 : Valeurs de viscosités des verres, calculées à partir de nos compositions chimiques, selon le modèle de Giordano et al, 2008, au cours du temps. La moyenne des valeurs (pointillés gris) est de 4,4±0,2 Pa.s (écart-type à 2σ, bande grisée).

3.4 TEMPERATURES REMARQUABLES DES VERRES : TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE, DE TRAVAIL (DE FUSION) ET DE « HALF-BALL » : DEFINITIONS ET MODELE.

3.4.1 Température de transition vitreuse : modèle

3.4.1.1 Définition et détermination de la température de transition vitreuse, Tg

La température de transition vitreuse est la température à laquelle se fige un liquide vitreux (pâte de verre) lors de son refroidissement. Autrement dit, la température de transition vitreuse est mesurée lorsque la viscosité du liquide atteint 10^{13} Pa.s (par définition). Si le refroidissement d'un liquide silicaté se produit à l'équilibre thermodynamique, le volume du liquide diminue de façon continue jusqu'à la température de fusion. La diminution de volume est alors engendrée par la formation de cristaux (que l'on n'observe jamais dans nos échantillons). Si le liquide lors de son refroidissement ne suit pas l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire si le refroidissement est plus rapide, le système qui n'a pas le temps de se mettre à l'équilibre, passe par un état métastable de liquide surfondu et en deçà de Tg, forme alors un verre. (Sterpenich 1998) (Fig.3. 18).

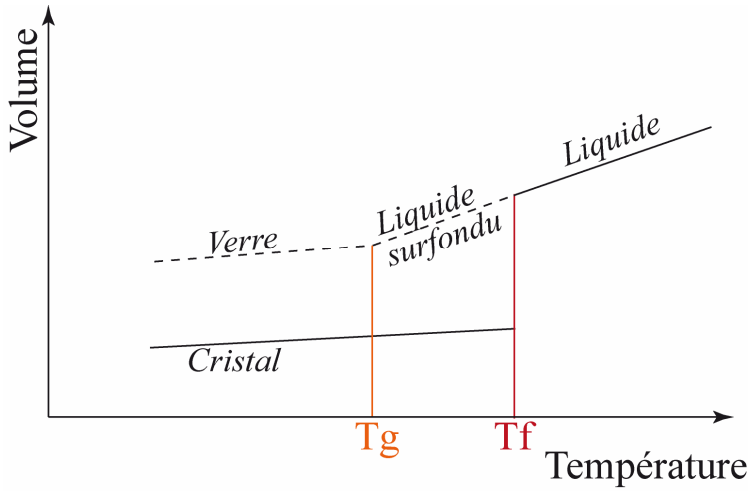


Fig.3. 18 : Illustration de la transition vitreuse : variation de volume des différentes phases en fonction de la température. Tf est ici la température de fusion du cristal et Tg, la température de transition vitreuse (d'après (Scholze 1980; Sterpenich 1998)).

La température de transition vitreuse influe donc sur l'état de la matière et sur ses propriétés physiques et mécaniques. Dépendante de la manière dont le liquide est refroidi : elle est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est grande (Richet, pers com.). Les verres rapidement refroidis tendent ainsi à être plus cassants, davantage instables du point de vue mécanique. En effet, le coefficient de dilatation thermique d'un verre à basse température étant plus faible que celui de son liquide parent, des contraintes s'accumulent lors du refroidissement de la pâte de verre. Ces dernières sont proportionnelles à la différence de dilatation entre verre et liquide, aux alentours de la transition vitreuse. Ces contraintes peuvent conduire à l'éclatement du verre, si elles n'ont pas été relaxées par une recuisson, lente de préférence, pratiquée juste en dessous de la température de transition vitreuse Tg (Richet, pers. com.). Ceci explique pourquoi les verriers recuisaient les objets en verre nouvellement façonnés, dans des chambres de recuisson spécifiques, moins chaudes que les fours, pendant des intervalles de temps relativement longs (plusieurs heures) et ce, afin qu'ils soient plus solides et fonctionnels.

Calcul de Tg en fonction de la composition chimique et de la viscosité d'un verre :

Le calcul de Tg dépend de différents paramètres, de constantes et de la composition chimique des verres étudiés. Les valeurs des constantes présentées ici, sont issues du modèle de Giordano *et al*, (Giordano et al. 2008)

D'une manière générale on peut écrire l'équation de détermination de Tg, ainsi :

$$Tg(K) = \left(\frac{B}{12 - A}\right) + C \qquad (3.6)$$

Où *A, B* et *C* sont des paramètres ajustables, définis ci-dessus (paragraphe) et *Tg* la température de transition vitreuse en degrés Kelvin.

- *Valeurs de Tg de nos verres archéologiques :*

Ces données de températures sont obtenues à partir d'un calcul, basé sur le modèle de Giordano *et al*, (Giordano et al. 2008), prenant en compte la valeur standard de la viscosité $\eta = 10^{12}$ Pa.s soit un $\log(\eta)=12$ (Richet, pers. com.). Ces données sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tab.3. 8).

De même que pour les températures de transition vitreuse et suivant ce modèle, si l'on dispose de la composition chimique d'un verre, il est possible de calculer sa viscosité et d'en déduire ses températures de travail (fusion) et de « *half-ball* ».

3.4.2 Définition des autres températures caractéristiques de nos verres : températures de travail, de « *half-ball* » et de fusion

3.4.2.1 Températures de « *half-ball* »

Définition : La température de « *half-ball* », se définit comme la température à laquelle la viscosité du verre est telle, que les rebords du fragment forment un ovoïde (demi-sphère). Cette viscosité est d'une valeur moyenne d'environ $10^{4.5}$ Pa.s (Tab.3. 7).

3.4.2.2 Températures de travail, de fusion

Définition : On définit la température de travail des verres archéologiques comme étant la température à laquelle ils sont façonnés, soufflés ou coulés ou encore la température à laquelle un fragment de verre chauffé devient une goutte liquide, c'est-à-dire atteint son point de fusion

En partant du fait, que les viscosités de travail des verres anciens sont proches de celles que l'on observe aujourd'hui, soit 10^3 Pa.s, on peut en déduire les températures de travail de nos verres archéologiques (Richet, pers. com.). Cette même viscosité a ainsi été définie par différents auteurs (Tab.3. 7).

	(Scholze 1962)	(DePablos et al. 1997)	(Pascual et al. 2001)
Viscosité $\log(\eta)$ (Pa.s) à $T_{\text{« half-ball »}}$	4.6±0.1	4.5±0.3	4.5±0.1
Viscosité $\log(\eta)$ (Pa.s) à T_{fusion}	4.1±0.1	3.3±0.3	3.1±0.15

Tab.3. 7 : Valeurs de la viscosité aux températures de « half-ball » et de fusion, calculées par différents auteurs sur des verres actuels.

3.4.3 Températures de « *half ball* » et de travail : une étude expérimentale

Les paramètres présentés ci-dessus sont issus de modèles et de calculs reposant sur les compositions chimiques des verres. Comme les compositions chimiques évoluent au cours du temps, il est logique

de penser que ces paramètres vont également varier (Fig.3. 23). Afin de nous affranchir du biais engendré par la composition chimique, nous avons choisi de réaliser une étude expérimentale qui nous permettra de mesurer les températures de travail de nos verres.

Il y a température et température : que mesurerons nous ici ?

Dans l'étude expérimentale présentée ci-dessous, nous sommes en mesure d'évaluer les températures de « *half-ball* » et de fusion des verres. Pour des raisons de praticité expérimentale (essentiellement de fragilité du fil de platine, cf. ci-dessous) nous privilégierons des mesures de « *half-ball* », moins élevées en température (Fig.3. 21 et Tab.3. 8). Nous avons donc effectué des mesures de ces deux types de températures, afin de les confronter aux valeurs théoriques issues du modèle présenté précédemment.

3.4.3.1 Technique et protocole

Le protocole mis en place ici consiste à estimer la température de fusion d'un petit fragment de verre (de la taille d'un grain de sel fin) à l'aide d'un fil de platine, chauffé par un courant électrique et observé sous loupe binoculaire (Malfait et al. 2007)

- *Dispositif expérimental :*

On utilise un four à fil de platine, reposant sur des plots en laiton, le tout fixé sur un support en cuivre et une plaque isolante, thermiquement et électriquement. Le fil, par ses attaches en laiton, est connecté à un générateur de courant et à un potentiomètre qui permet une modification du voltage émis par le générateur. On peut ainsi aisément contrôler la quantité de courant circulant dans le système. Pour avoir un second point de contrôle, plus précis, on branche les bornes (fiches bananes) d'un voltmètre sur la partie en cuivre du dispositif, aux deux extrémités du fil. On a ainsi une mesure continue de la tension dans le fil de platine (Malfait et al. 2007).

Ce dernier mesure une dizaine de centimètres et est aplati et percé en son centre. Ce trou, par capillarité permettra à la matière vitreuse en fusion, de ne pas couler de son emplacement. On dispose le grain ou fragment de verre, sur le trou du fil, puis on augmente la tension dans le fil et cela engendre une augmentation de température, dans le fil et le verre. Lorsque celui-ci atteint son point de fusion, il ne reste plus qu'à noter le voltage en présence dans le dispositif et d'en déduire une température, à partir de la courbe de calibration réalisée en amont (Malfait et al. 2007).

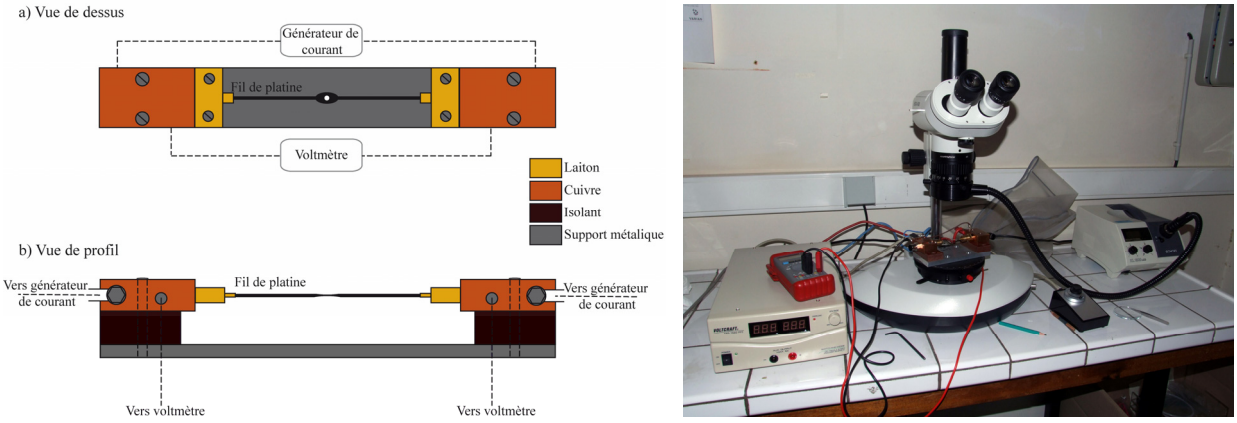


Fig.3. 19 : Schéma du montage expérimental (d'après (Malfait et al. 2007)).

- *Préparation des échantillons :*

L'expérimentation ne nécessitant que peu de matériel, il est possible de la mettre en œuvre sur un grand nombre d'échantillons de verres archéologiques. Pour cela on sélectionne des fragments de verres d'environ 1mm de coté, obtenus par broyage ou sciage, d'un verre, que l'on nettoie ensuite à l'eau distillée puis à l'éthanol et que l'on place à l'étuve. Lorsqu'ils sont parfaitement secs, un grain est sélectionné, puis placé sur le fil de platine. La mesure de température peut alors commencer.

- *Calibration du système :*

Afin de connaître parfaitement la température de fusion de nos échantillons, il est nécessaire d'établir une courbe de calibration du système expérimental. Pour cela nous utilisons cinq étalons, dont les températures de fusion sont parfaitement connues : les sels (NaCl), l'iodide de potassium (KI), le carbamide carbonyldiamide (CH_4N_2O), un verre issu d'un mélange anorthite-diopside (An_{40}-Di_{60}), et un verre synthétique $CS_{0,75}$ (Yann Morizet, pers. comm.). On utilise également deux fils de platine, afin de diminuer le temps de l'expérimentation. Lorsqu'un fil est en nettoyage, le second peut être utilisé pour la mesure. Le graphique ci-dessous (Fig.3. 20) présente les droites de calibration de chacun des fils. Il y a trois droites, car les fils 1 et 2 sont un seul et même fil qui a servi, a été cassé et ressoudé, puis qui a resservi. Le fil 1 du graphique (Fig.3. 20) étant le fil de départ, le fil 2 du graphique (Fig.3. 20) étant le fil, après cassure et soudure. La résistivité du fil ayant changée avec la soudure, il a été nécessaire de refaire une nouvelle calibration. Le fil 3 quant à lui est un fil qui n'a pas connu de casse.

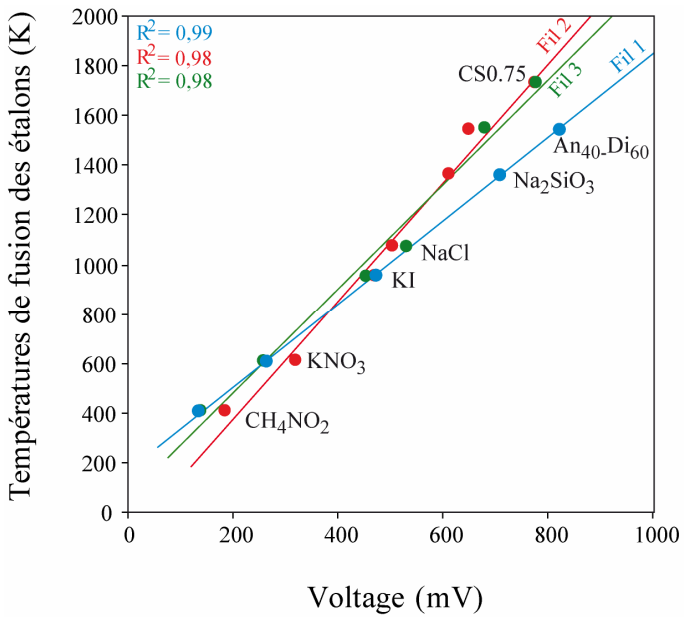


Fig.3. 20 : Droites de calibration de différents fils utilisés pour les mesures de températures. On a reporté ici les valeurs de voltages pour les différents étalons et on leur a attribué en ordonnée les valeurs des températures théoriques de fusion respectives.

Chaque échantillon est alors soumis à l'expérimentation et sa température se calcule en fonction de la droite de calibration correspondante au fil utilisé. Les échantillons qui sont passés sur le fil 1 avant casse seront étalonnés avec la droite bleue (Fig.3. 20), ceux passés sur le fil 1 après casse et soudure, seront étalonnés sur la droite rouge (Fig.3. 20). Après casse du fil 1 et soudure, la droite d'étalonnage bleue ne sera donc plus utilisée.

3.4.3.2 Résultats et limites

Voici ce qui nous est donné d'observer lors de la chauffe d'un fragment de vitrail coloré (Fig.3. 21) :

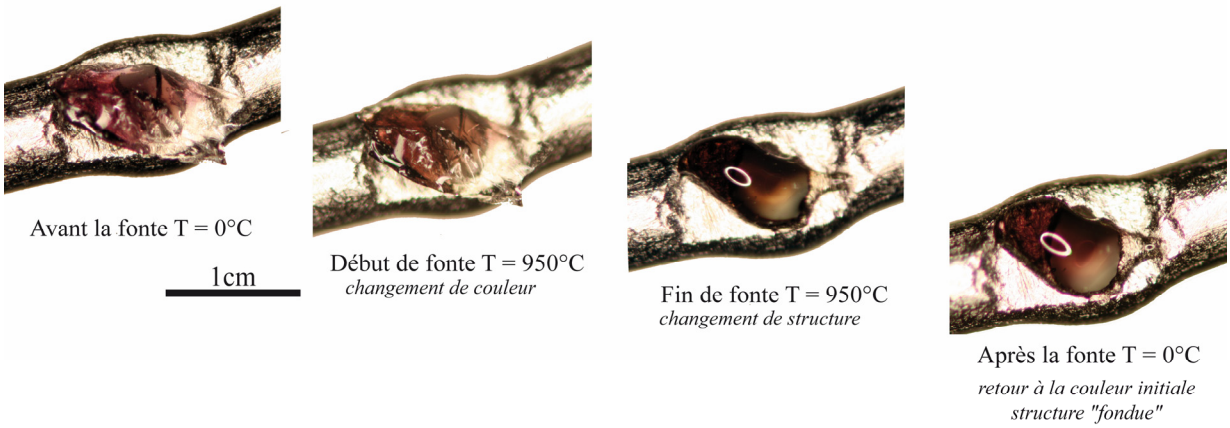


Fig.3. 21 : Principales étapes de la fonte d'un fragment de vitrail violet de Franken jusqu'à atteindre la température de « half-ball » (échantillon Fran15-02), du XV^{ème} siècle, vues depuis les oculaires de la loupe binoculaire.

Pour les vitraux colorés que l'on soumet à la mesure de leur température de travail, on remarque que la plupart des verres colorés se décolorent ou changent de couleur lorsqu'ils sont chauffés. En effet, l'augmentation de température provoque un changement d'état d'oxydation des éléments On remarque, le même genre de phénomène sur certaines gemmes, dont la couleur est modifiée par chauffage et qui sont utilisées en parure. Par exemple, sur la figure ci-dessus (Fig.3. 21), le fragment de vitrail violet, devient marron lorsqu'il est chauffé, puis redevient violet lorsque le chauffage s'interrompt. Certain vitraux, verts notamment, recouvrent leurs couleurs d'origine après chauffage, mais dans des teintes moins intenses. On pourrait ainsi, décolorer complètement un verre, par chauffages/refroidissements successifs.

- *Données expérimentales et théoriques des températures caractéristiques des verres*

Années AD	Echantillons	Tg (K)	$T_{half\ ball}$ (K)	T_{flow} (K)	$T_{travail}$ (K)	$T_{half\ ball}$ mes.±2σ (K)	T_{fusion} mes.±2σ (K)
0	Fla01	681	1134	1287	1332	1124±12	-
0	HS0108	959	1316	1436	1472	1286±4	-
0	Fos03B	711	1155	1305	1350	1092±8	-
200	Fos03	718	1167	1318	1363	1069±2	-
200	RezLup 08 US 10116 z10s2	852	1376	1553	1606	-	-
250	RezLup 07 z6 us6001	768	1235	1393	1440	-	-
250	RezLup 09 z-4495a	740	1188	1339	1384	-	-
250	RezLup 09 z-4495b	763	1226	1383	1430	-	-
250	RezLup 08 us10116b	792	1286	1452	1502	-	-
250	RezLup 08 us10116a	808	1303	1470	1520	-	-
250	RezLup09 z4-14 4631A	742	1180	1328	1372	-	-
250	RezLup-us7080	776	1251	1412	1460	1146±2	-
250	RezLup08-4400	844	1345	1514	1564	1207±3	-
250	Em253A	718	1147	1291	1334	1149±4	-
225	Em253B	811	1296	1460	1509	1335±26	-
225	Em253C	714	1142	1287	1330	-	1276±7
225	Em289b	766	1235	1393	1440	-	-
225	Em0932	693	1157	1314	1360	1043±10	-
225	Em0944	684	1148	1304	1351	1057±13	-
225	Em0254	705	1178	1337	1385	1149±4	-
225	Em0139	710	1187	1348	1396	1178±3	-
250	MlB HS	770	1220	1372	1418	1168±4	-
425	Bou14	768	1246	1407	1455	-	-
425	Rez CsM 207.4	682	1097	1237	1279	-	-
550	Rez CsM 173.10a	719	1163	1313	1358	-	-
550	Rez CsM 173.10b	847	1295	1446	1491	1260±3	-
675	GpD 2489	782	1211	1356	1399	-	-
675	NdB MG 1385	807	1303	1470	1520	1179±5	-
675	NdB MG 76 TN	770	1245	1406	1454	-	1416±16
900	Lo10-01i	918	1278	1399	1435	-	-
900	Lo10-02m	793	1134	1249	1283	-	-
1150	Yo12-YII	898	1254	1374	1410	1228±4	-
1150	Yo12-YII-2	894	1240	1357	1392	-	-

Années AD	Echantillons	Tg (K)	$T_{half\ ball}$ (K)	T_{flow} (K)	$T_{travail}$ (K)	$T_{half\ ball}$ mes.±2σ (K)	T_{fusion} mes.±2σ (K)
1150	Am13-12	829	1219	1350	1390	-	-
1250	Am13-09 blanc	918	1278	1400	1436	-	1351±5
1250	Am13-09 vert	853	1224	1350	1387	1198±4	-
1250	Am13-09	854	1231	1358	1396	1245±3	-
1250	Am13-03v	969	1381	1520	1562	-	-
1250	OI13-01r	871	1270	1404	1445	-	-
1250	OI13-02r	812	1200	1331	1371	1237±5	-
1150	Mai12 25-258	842	1209	1332	1369	-	1353±7
1350	WI14-01	835	1181	1297	1332	-	-
1350	WI14-01(b)	832	1177	1293	1328	-	-
1350	Sch14-01vio	874	1275	1411	1451	1192±3	-
1350	Rot14-01j	935	1279	1395	1430	-	-
1350	Rot14-02vio	795	1138	1253	1288	-	-
1350	Re14-01	913	1256	1371	1406	1281±13	-
1450	Au15-02v	974	1395	1537	1579	1274±3	-
1450	Au15-02v	969	1381	1520	1561	1368±3	-
1450	Au15-03v	966	1377	1515	1557	1399±5	-
1450	Au15-02v2	972	1380	1518	1559	-	-
1450	Fran15-08	938	1281	1396	1431	-	-
1450	Fran15-02	864	1243	1371	1409	1274±13	-
1450	Fran15-02(b)	862	1239	1366	1404	1222±4	-
1450	Fran15-01m	933	1279	1395	1430	-	1336±15
1450	Fran15-01 2 m	926	1253	1363	1396	1293±3	-
1450	Fran15-10	945	1381	1528	1572	-	-
1450	Mun15-02	853	1210	1330	1366	1247±6	-
1450	Ly15-01	881	1245	1368	1405	1294±9	-
1450	Ly15-01(b)	878	1242	1365	1401	-	1317±4
1450	Ly15-04	857	1186	1297	1330	-	-
1450	Bru15-98	899	1249	1367	1402	1288±12	-
1550	Au16-01r	967	1364	1498	1539	-	-
1550	Au16-16sr	963	1358	1491	1531	-	-
1550	Au16-09r	871	1276	1412	1453	-	-
?	Ang0108	795	1161	1284	1321	-	-
1650	Bv17-02b	973	1382	1521	1562	-	-
1674	Nat438	966	1373	1511	1552	1389±8	-
1800	Ar0108	989	1362	1488	1526	-	1509±11
1800	Ar0208	917	1423	1593	1644	1365±23	-
2007	Gui01-07	1018	1662	1879	1944	-	-
2009	And21-01bou	738	1242	1411	1462	-	-
2009	And21-01	755	1339	1551	1617	1282±6	-

Tab.3. 8: Valeurs des températures (de « half-ball », de travail et de transition vitreuse) théoriques et expérimentales. L'erreur sur les données mesurées est calculée à 2σ, suivant la formule : $2\sigma = (Ecart - type * 2) / \sqrt{N}$ *, avec N le nombre de mesures.*

- *Températures et viscosités :*

Les données issues de calculs du modèle, sont obtenues à partir des viscosités suivantes :

Températures	Log η (Pa.s)
$T_{half\ ball}$ (K)	4,5
T_{flow} (K)	3,3
$T_{travail}$ (K)	3
Tg (K)	12

Tab.3. 9 : Valeurs choisies de la viscosité en fonction de la température recherchée.

De plus les données expérimentales nous fournissent, à partir des valeurs de températures mesurées, des viscosités correspondantes. Il nous est alors possible de savoir si l'on est bien aux stades de « *half-ball* » et de fusion.

Ainsi pour la plupart des échantillons pour lesquels on a identifié le stade de « *half-ball* », on a bien une viscosité aux alentours de la valeur théorique de $10^{4.5}$ Pa.s, soit en moyenne $(\log \eta)_{moyHB} = 4.7 \pm 0.2$ (erreur calculée à 2σ). Il en est de même pour les échantillons où l'on atteint le stade de fusion, et où l'on a une viscosité proche de 10^3 Pa.s soit en moyenne $\log (\eta)_{moyF} = 3.4 \pm 0.2$ (erreur calculée à 2σ). Cependant certains échantillons (Ar0208, Em0944, Yo12-YII, NdBMG 1385, Sch14-01vio, Em0932, MlB HS, Fos03, Fos03B, RezLup08-4400 et RezLup-us7080) présentent des valeurs de viscosités beaucoup plus élevées (aux alentours de 10^5 Pa.s) et donc des températures trop basses, par rapport à ce quelles devraient être au stade de « *half-ball* ». Etant donné que nous avons conservé le même mode opératoire durant toute l'expérimentation, ces différences de viscosités et donc de températures (entre mesurées et attendues) peuvent être dues à la présence d'altération ou d'eau dans le verre. Cependant une erreur d'appréciation visuelle de l'expérimentateur n'est pas non plus à exclure. Pour savoir si nous sommes en présence de verres altérés, nous pouvons nous appuyer sur nos analyses FTIR présentées précédemment, pour affirmer que les échantillons Ar0208, Sch14-01vio et Fos03 ne contiennent pas de H_2O dissous dans leur structure et donc ne sont pas altérés. Nous pouvons exclure cette hypothèse d'altération, au moins pour ces trois verres.

- *Reproductibilité des mesures pour un même échantillon :*

Lorsque l'on effectue une série de mesures de température de travail (ou de ramollissement) d'un échantillon, on utilise différents fragments de verres provenant de cet échantillon. Nous ne refondons pas un fragment qui a déjà été fondu et ce, afin de s'affranchir des changements de propriétés physiques du matériau, qui fausseraient alors nos mesures. Nous utilisons à chaque fois des fragments différents, de tailles (volumes) similaires mais rarement identiques. Ceci explique parfois les écart-types importants que l'on observe pour certains échantillons et la différence de reproductibilité entre deux échantillons (Fig.3. 22)

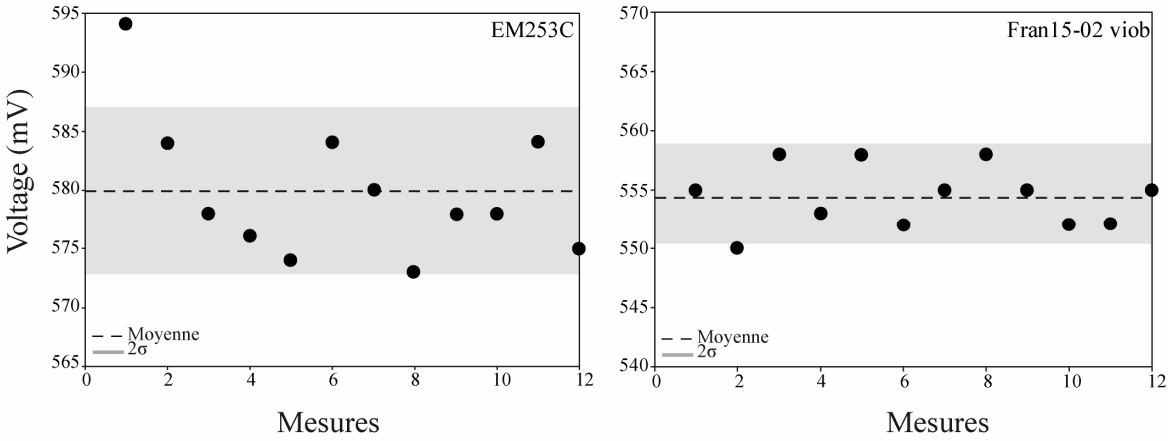


Fig.3. 22 : Différence de reproductibilités des mesures, sur deux échantillons. Le fragment des Embiez, échantillon Em253C présente une reproductibilité des mesures bien moindre que celle de l'échantillon de Franken, Fran15-02(b).

Plus les fragments servant aux mesures sont différents plus l'écart sera important. Un petit fragment fondra ainsi plus vite, qu'un plus gros. C'est pour cela également, que l'on a choisi de mesurer les valeurs de températures, lorsque la partie du fragment en contact avec le fil de platine, fondait et non pas lorsque la totalité du fragment (surtout pour les plus gros) était fondu. On fait également en sorte de ne jamais choisir de fragments de verre qui auraient pu être altérés. Les fragments choisis sont de verres sains, choisis dans le cœur des échantillons et non en surface. La température de ramollissement de chaque verre a donc été mesurée selon cette démarche, de façon systématique.

Malgré ces sources d'erreurs sur la détermination de la température de travail d'un verre, on peut dire que dans la plupart des cas présentés ici, les mesures sont bien reproductibles et que la majorité des échantillons présentent des incertitudes de mesure, comprises dans une fourchette de plus ou moins 25 degrés.

- *Validation de notre démarche :*

Pour avoir un ordre d'idée de la justesse et de la pertinence de notre démarche et de l'évaluation des températures caractéristiques des verres archéologiques, nous avons procédé à la même mesure de « fusion » sur quatre échantillons naturels de verres volcaniques sous-marins. Pour cela nous avons choisi des verres issus de l'étude de Chavrit (Chavrit 2010) et dont les paramètres physico-chimiques sont connus (tels que : chimie, vésicularité etc..).

Ces échantillons sont : OT1-2 (Océan Atlantique), GN0208 (33734) (Océan Pacifique), SWF DR29-2-1g et PLU DR06-1-2g (Océan Indien). Ce sont des verres noirs, broyés, avec des tailles de grains d'un diamètre inférieur à 1 mm. Nous avons ici choisi de porter ces verres à leur point de fusion, afin de comparer les valeurs obtenues expérimentalement avec celles issues des modèles thermodynamiques connus (Wallace and Carmichael 1992).

Provenance	Latitude/Longitude	Profondeur d'émission (m)	Echantillons	T_{fusion} (K) ± 2σ mesurée	T_{fusion} (K) attendues *(Wallace et Carmichael, 1992.)*
Océan Indien	-38.74° / 47.37°	2960 ± 80	SWF DR29-2-1g	1490± 3	1424
Océan Pacifique	-13.47° / -111.37°	3200	GN0208 (33734)	1420± 3	1438
Océan Indien	-38.07° / 78.22°	1772	PLU DR06-1-2g	1289± 9	1328
Océan Atlantique	34.90° / -36.43°	2223	OT1-2	1410± 6	1439

Tab.3. 10 : Valeurs des températures de fusion des verres volcaniques choisis. Les données de latitudes, longitudes et profondeurs d'émission sont fournies dans l'étude de Chavrit en 2010.

Les températures de fusion obtenues par cette expérience sont très proches des valeurs calculées de températures de fusion des laves (Wallace and Carmichael 1992), dans les différents secteurs géographiques considérés. On peut donc en déduire que les températures mesurées sur les verres archéologiques présentent des valeurs cohérentes et valables. De plus, il est estimé par les historiens, que les verres médiévaux ont des températures de travail aux alentours de 1100-1200°C (LaGabrielle, pers. com.). Nos données semblent donc s'inscrire dans cette évaluation, soit en moyenne, (Tab.3. 11) :

$$1359\pm41\ K(\ 1086\pm41\ °C) < T_{travail\ moy.} < 1431\pm25\ (1158\pm25\ °C)$$

3.4.4 Evolutions des températures caractéristiques des verres au cours du temps

On présente dans le tableau ci-dessous les valeurs moyennes de chacune de nos températures caractéristiques, mesurées ou calculées (Tab.3. 11).

	$T_{travail}$ moy. calculée ± 2σ	$T_{travail}$ moy. mesurée ± 2σ	$T_{half\text{-}ball}$ moy. calculée ± 2σ	$T_{half\text{-}ball}$ moy. mesurée ± 2σ	Tg moy. ± 2σ
Antiquité	1425±32	1276 (1 éch.)	1222±29	1154 ±47	761±27
Moyen Age et Epoque Moderne	1431±25	1359±41	1262±23	1274 ±29	878±21
Autres	1585±119	1509 (1 éch.)	1392±81	1428 ±126	953±72
Expérimentations archéologiques	1674±284	-	1414±254	1233 ±50	837±181

Tab.3. 11 : Valeurs moyennes de températures caractéristiques des verres archéologiques, classées par périodes temporelles. Les moyennes sont des moyennes arithmétiques des valeurs de températures (valeurs définies par moyenne de cinq mesures, dans les cas expérimentaux) et l'écart type est calculé à 2σ.

On remarque que les différentes périodes se distinguent par des valeurs de températures très différentes les unes des autres. Il se dégage ainsi une grande tendance générale que l'on retrouve, quelle que soit la température considérée (de travail, de « *half-ball* » ou de transition vitreuse), qui fait que les verres antiques présentent systématiquement des valeurs inférieures à celles des périodes médiévales et modernes, ainsi que des périodes postérieures. Il faut excepter à cela les verres issus d'expérimentations archéologiques actuelles qui eux, tendent à se rapprocher des valeurs des verres qu'ils sont censés reproduire (Fig.3. 23).

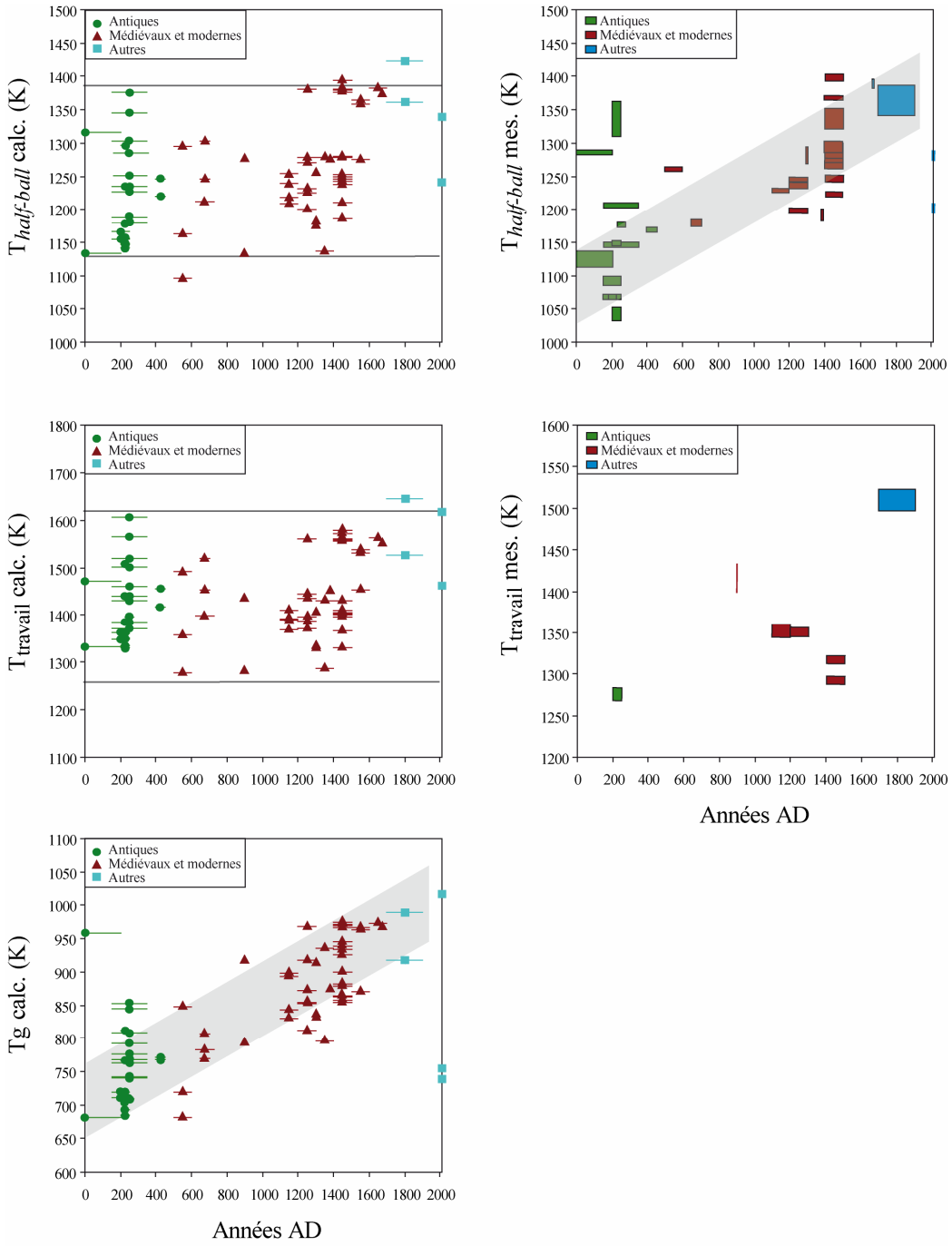


Fig.3. 23 : Evolution des différentes températures caractéristiques de nos échantillons archéologiques. Dans la colonne de gauche, les graphiques représentent les valeurs théoriques de températures de « half-ball », de travail et de transition vitreuse. Dans la colonne de droite les graphiques montrent nos données expérimentales. Les barres d'erreurs à gauche représentent les incertitudes de datation de nos échantillons. A droite, les rectangles représentent à la fois les incertitudes de datation et les erreurs à 2σ sur les mesures de température. Les lignes grises délimitent pour les valeurs de $T_{half\text{-}ball}$ et $T_{travail}$ calculées, les valeurs entre lesquelles se situent la majorité des échantillons. Les zones grises pour Tg calculées et $T_{half\text{-}ball}$ mesurées représentent les tendances évolutives de ces paramètres en fonction du temps.

On remarque que nos données expérimentales montrent une évolution des températures de « *half-ball* » en fonction du temps. De même, elles nous laissent supposer qu'il en va de même pour les

données de fusion, mais nous possédons trop peu de données pour le certifier. De plus, tandis que les données issues de modèles ne montrent pas de tendance particulière au niveau de l'évolution des températures de travail ou de « *half-ball* », elle montre une augmentation des températures de transition vitreuse au cours des périodes historiques.

En effet, pendant l'Antiquité (au sens large), entre l'an 0 et l'an 500, la moyenne des températures (par exemple, Tg_{moy} = 761±27 (2σ)) est inférieure, à la moyenne des températures des verres médiévaux et modernes (Tg_{moy} = 878±21 (2σ)), (Fig.3. 23 et Tab.3. 11), elle-même inférieure à celle des verres encore plus récents (Tg_{moy} = 953±72 (2σ)). Les verres de reconstitution archéologiques présentent, quant à eux, des caractéristiques se rapprochant des verres anciens, qu'ils tendent à imiter. En effet, les verres issus d'expérimentations archéologiques sont produits dans le but de retrouver les méthodes de fabrication et les recettes anciennes, en l'occurrence antiques et médiévales et ne sont donc pas représentatifs de leur époque. Nous ne rattacherons ces verres de reconstitution à aucune tendance (antique ou médiévale), car ils ne sont pas produits exactement dans des conditions historiques (utilisation de fours à gaz, par exemple).

La grande variabilité des valeurs de température de *half-ball* mesurées, sur les verres de la période antique, peut être expliquée par la composition chimique de ces derniers (Fig.3. 24). En effet, plus la teneur en fondants est importante (somme K_2O+Na_2O) plus les températures des *half-ball* auront tendance à diminuer.

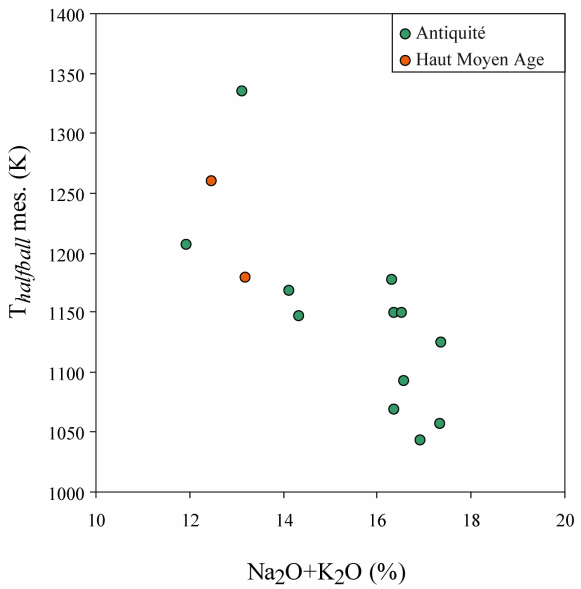


Fig.3. 24 : Variations des températures de half-ball en fonction de la teneur en éléments fondants des verres antiques et du Haut Moyen Age.

Puisque, les valeurs des températures de travail des verres (données analytiques) apparaissent plus élevées, en moyenne, à partir de l'an 900, on peut assimiler cette augmentation de température, à une modification des techniques de fabrication des verres, autant par les recettes mises en œuvre, que dans la technologie des fours eux-mêmes. En effet, une amélioration des performances des fours de verriers et des combustibles, permet une montée en température plus importante dans les chambres de cuisson et donne ainsi des valeurs de température de fusion et de travail plus importantes au verre.

- *Dépendance des températures analytiques de travail vis à vis de la composition chimique des verres.*

Comme nous l'avons vu pour les calculs théoriques de températures caractéristiques des verres, la température de travail dépend beaucoup des compositions chimiques. Il est assez intuitif de penser que cette température, mesurée expérimentalement aussi, permettra de mettre en évidence des relations avec la teneur en silice (SiO_2), mais aussi les teneurs en fondants (K_2O et/ou Na_2O, notamment), présents dans le verre.

En effet, plus la teneur en fondants est importante, plus la température de « *half-ball* », diminue (Fig.3. 25b). Le rôle de ces derniers étant d'abaisser le point de fusion du liquide silicaté, une telle relation est parfaitement logique. La température de « *half-ball* » semble également décroître lorsque la teneur en silice augmente (Fig.3. 25a). Ceci paraît contraire à l'intuition première qui est, que plus on a de SiO_2, dans le mélange, plus celui-ci va être difficile à ramollir (~fondre), car plus son point de ramollissement (~de fusion) est élevé en température. Ce qui est important à regarder ici, ce ne sont donc pas les teneurs brutes en silice et fondants qui sont pertinentes, mais bien le rapport entre ces deux types de constituants du verre, soit : $SiO_2/(Na_2O+K_2O)$. On remarque ainsi que lorsque ce rapport est important, dans le cas des verres les plus récents, la température de ces verres est plus élevée (Fig.3. 25d). Ceci semble correct, ainsi plus ce rapport est grand, plus l'action de la silice va être prédominante sur celle des fondants.

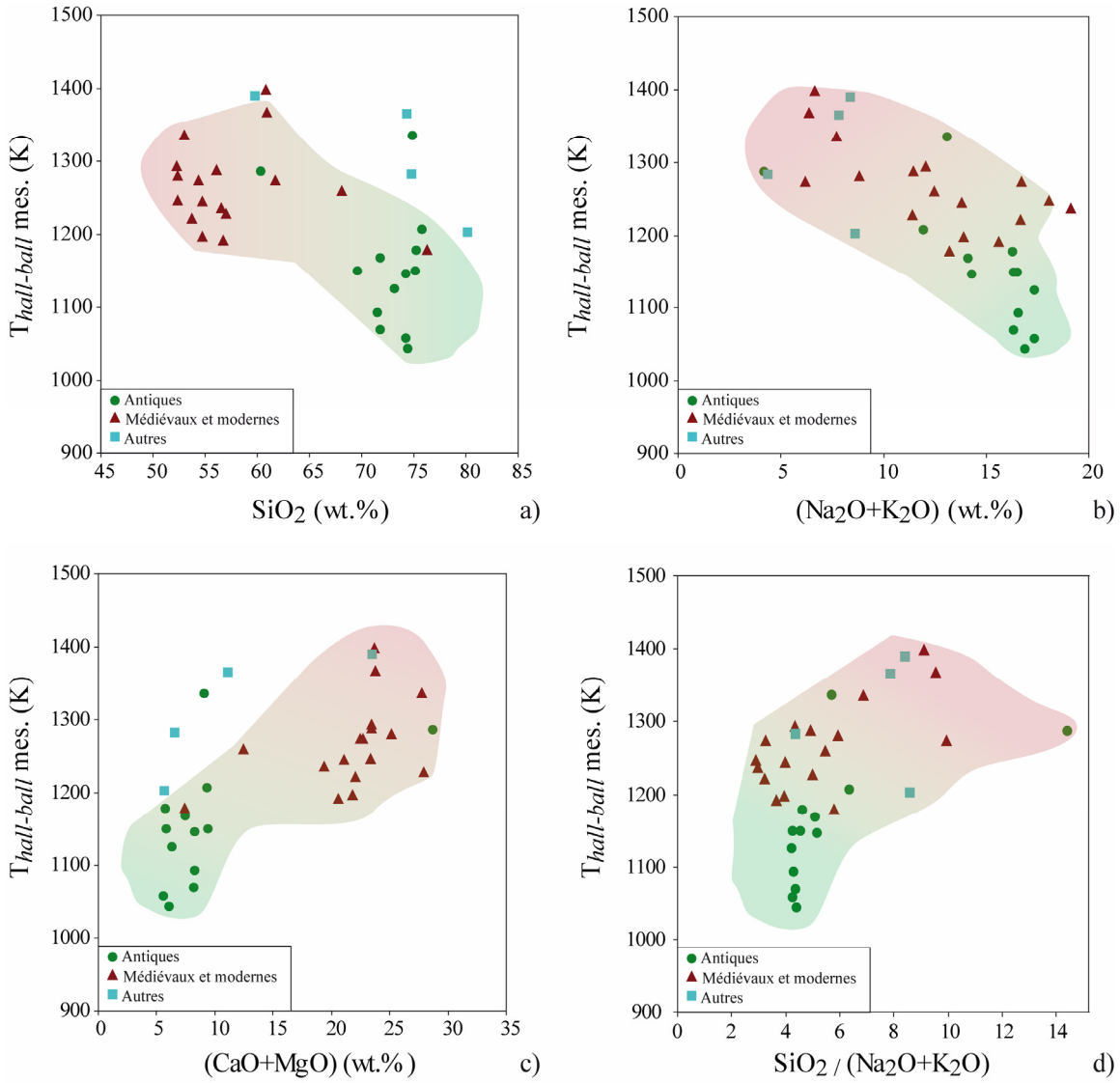


Fig.3. 25 : Evolution de la température de « half-ball » mesurée expérimentalement en fonction des compositions chimiques des verres. Les plages de couleurs dessinées, soulignent les tendances évolutives des températures de $T_{half\text{-}ball}$ mesurées en fonction de la chimie des verres.

Lorsque que l'on considère les stabilisants, on remarque que pour les verres médiévaux, plus la quantité de stabilisants est importante, plus la température de « *half-ball* » est élevée. Cette relation n'est pas une corrélation directe de l'effet du stabilisant sur la température de « *half-ball* », mais plutôt un effet de l'évolution temporelle de l'abondance de stabilisants et de la température de « *half-ball* », qui augmentent toutes deux, au cours du temps.

3.4.5 Comparaison des données analytiques et théoriques

Si l'on compare les températures de travail et de « *half-ball* » issues des calculs du modèle de Giordano *et al*, et de nos données expérimentales, on remarque qu'il existe une corrélation positive entre ces deux modes d'obtention de la température (Fig.3. 26).

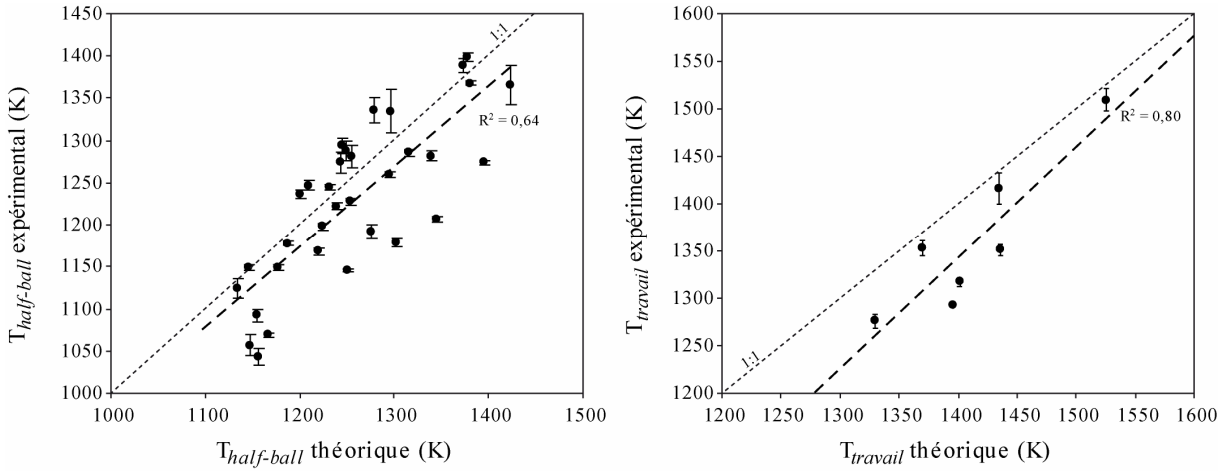


Fig.3. 26 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des températures de travail et de « half-ball » des nos verres archéologiques.

La différence entre les valeurs peut être expliquée par le fait que le modèle de Giordano *et al*, n'a pas été développé pour les verres anthropiques. Nous pouvons alors proposer une autre approche, non pas basée sur un modèle thermodynamique mais simplement sur les données expérimentales obtenues lors de cette étude.

3.4.6 Estimation des caractéristiques des verres archéologiques étudiés dans la bibliographie : application du modèle de Giordano *et al.*

Nous avons choisi d'appliquer le modèle décrit dans les paragraphes précédents, aux données bibliographiques, présentées dans l'introduction de ce chapitre (Abd-Allah 2010; Angelini et al. 2004; Basso et al. 2009; Baxter et al. 2005; Baxter et al. 1995; Baxter et al. 2006; Beardah et al. 2003; Bianchin et al. 2005a; Bianchin et al. 2005b; Brianese et al. 2005; Cagno et al. 2008; Carmona et al. 2009; Carmona et al. 2006; Casellato et al. 2003; Dungworth 2009a; Dungworth 2009b; Dungworth and Loaring 2009; Fleury et al. 2002; Fontaine and Foy 2007; Foy 2001; Freestone et al. 2008; Freestone et al. 2002; Garcia-Vallès et al. 2003; Gratuze 2005; Hartmann 1994; Henderson et al. 2005; Jackson 2005; Jackson et al. 2003; Jackson and Nicholson 2010; Kato et al. 2009; Mirti et al. 2000; Moreton-Godoi et al. 2006; Müller et al. 1994; Owen 2004; Paynter 2006; Philippe 2005; Quartieri et al. 2005; Rehen 2000; Royce-Roll 1994; Salviulo et al. 2004; Schalm et al. 2004; Silvestri et al. 2010; Uboldi and Verita 2003; Verità et al. 2002; Wolf et al. 2005), pour en obtenir les températures caractéristiques, ainsi que leur évolution au cours du temps.

Epoques	Tg_{moy}±2σ (K)	$T_{half\text{-}ball\ moy}$±2σ (K)	$T_{fusion\ moy}$±2σ (K)
Antiquité	656±20	1096±33	1289±40
Haut Moyen Age	663±18	1060±30	1234±26
Moyen Age	772±9	1152±10	1319±11
Epoque Moderne	870±16	1294±17	1480±19
XIX^{ème} siècle	792±6	1232±7	1426±9

Tab.3. 12 : Estimation des valeurs moyennes des températures de transition vitreuses (Tg), de half-ball ($T_{half\text{-}ball}$) et de fusion (T_{fusion}), calculées à partir du modèle de Giordano et al. Les densités utilisées dans le modèle sont, pour T_{fusion}, 10^3, pour $T_{half\text{-}ball}$, $10^{4,5}$ et pour Tg, 10^{12}. L'erreur à 2σ est calculée selon la formule : $2\sigma = (Ecart-type * 2)/\sqrt{N}$ *, avec N le nombre d'échantillons.*

On remarque une tendance générale selon laquelle, les valeurs des températures caractéristiques des verres archéologiques seraient en moyenne plus faibles aux époques anciennes (Antiquité et Haut Moyen Age) qu'aux époques plus récentes (Moyen Age et époque Moderne). Ceci va dans le sens des observations que nous avions réalisées avec notre *corpus* d'échantillons.

3.5 PARAMETRES PHYSIQUES DES VERRES : DENSITE ET FRAGILITE

3.5.1 Densités des verres archéologiques

3.5.1.1 Définition

La valeur moyenne de la masse volumique d'un verre à vitre sodique actuel est 2500 kg/m^3, soit une densité d=2.5 g/cm^3. Nous calculons ici les valeurs de densité de nos échantillons, à partir de leurs compositions chimiques mesurées à la microsonde et présentées dans le paragraphe précédent. Nous utilisons la méthode décrite par Luhr, (Luhr 2001), soit une formule générale :

$$d_{éch} = \frac{[SiO_2]}{100} * d_{SiO_2} + \frac{[Al_2O_3]}{100} * d_{Al_2O_3} + \frac{[FeO]}{100} * d_{FeO} + \frac{[MgO]}{100} * d_{MgO} + \frac{[CaO]}{100} * dCaO + \frac{[Na_2O]}{100} * d_{Na_2O} + \frac{[K_2O]}{100} * d_{K_2O} \quad (3.7)$$

Avec : $d_{éch}$, la densité de l'échantillon en g.cm^{-3}, *[X]*, la concentration en wt.% d'un oxyde X, d_X, la densité en g.cm^{-3}d'un oxyde X.

Pour cela nous utilisons les valeurs de densité de différents oxydes, fournies par Luhr, en cm^3.mol^{-1} et leurs valeurs de masses molaires, soit :

$$d_X\left(g.cm^{-3}\right) = \frac{M_X}{d_X\left(cm^3.mol^{-1}\right)} \quad (3.8)$$

Avec : d_X (g.cm^{-3}) et *d_X (cm^3.mol^{-1})* étant les valeurs de densité d'un oxyde X et M_X sa masse molaire en g.mol^{-1}.

3.5.1.2 Valeurs de densité de nos échantillons :

On obtient ainsi les valeurs de densité de nos échantillons, présentées dans le tableau ci-dessous (Tab.3. 13).

Echantillon	Densité (g.cm^{-3})	Echantillon	Densité (g.cm^{-3})	Echantillon	Densité (g.cm^{-3})
Fla01	2,534	Lo10-01i	2,663	Ly15-01	2,607
HS0108	2,909	Lo10-02m	2,837	Ly15-01(b)	2,624
Fos03B	2,556	Yo12-YII	2,864	Ly15-04	2,770
Fos03	2,551	Yo12-YII-2	2,828	Bru15-98	2,813
RezLup 08US10116z10s2	2,521	Am13-12	2,569	Au16-01r	2,740
RezLup 07 z6 us6001	2,551	Am13-09 blanc	2,668	Au16-16sr	2,758
RezLup 09 z-4495a	2,557	Am13-09 vert	2,648	Au16-09r	2,613
RezLup 09 z-4495b	2,555	Am13-09	2,604	Ang0108	2,681
RezLup 08 us10116b	2,515	Am13-03v	2,700	Bv17-02b	2,779
RezLup 08 us10116a	2,526	OI13-01r	2,572	Nat438	2,739
RezLup09 z4-14 4631A	2,686	OI13-02r	2,696	Ar0108	2,967
RezLup-us7080	2,558	Mai12 25-258	2,767	Ar0208	2,582
RezLup08-4400	2,548	WI14-01	2,829	Gui01-07	2,309
Em253A	2,558	WI14-01(b)	2,785	And21-01bou	2,483
Em253B	2,569	Sch14-01vio	2,650	And21-01	2,474
Em253C	2,561	Rot14-01j	2,872		
Em289b	2,540	Rot14-02vio	2,705		
Em0932	2,521	Re14-01	2,704		
Em0944	2,508	Au15-02v	2,672		
Em0254	2,509	Au15-02v	2,703		
Em0139	2,498	Au15-03v	2,691		
MlB HS	2,662	Au15-02v2	2,765		
Bou14	2,502	Fran15-08	2,927		
Rez CsM 207.4	2,622	Fran15-02	2,706		
Rez CsM 173.10a	2,552	Fran15-02(b)	2,680		
Rez CsM 173.10b	2,619	Fran15-01m	2,741		
GpD 2489	2,794	Fran15-01 2 m	2,772		
NdB MG 1385	2,559	Fran15-10	2,628		
NdB MG 76 TN	2,569	Mun15-02	2,819		

Tab.3. 13 : Valeurs des densités de nos verres

3.5.1.3 Evolution de la densité des verres au cours du temps:

Puisque la densité est ici calculée, à partir des compositions chimiques des verres et que celles-ci varient au cours du temps, il est logique de penser que les valeurs de densité vont également varier.

En effet, il y a une augmentation de la densité des verres au cours du temps (Fig.3. 27). Ceci est probablement dû au changement de la teneur en silice des verres entre les périodes anciennes et récentes. En effet la valeur moyenne (±2σ) des verres antiques (riches en SiO_2) est de $d_{antique}$ moy. = 2,565±0,036g.cm^{-3}, alors que les verres médiévaux et modernes, présentent des valeurs de densité moyenne (±2σ), de d_{MA} moy. = 2,708±0,028 g.cm^{-3}.

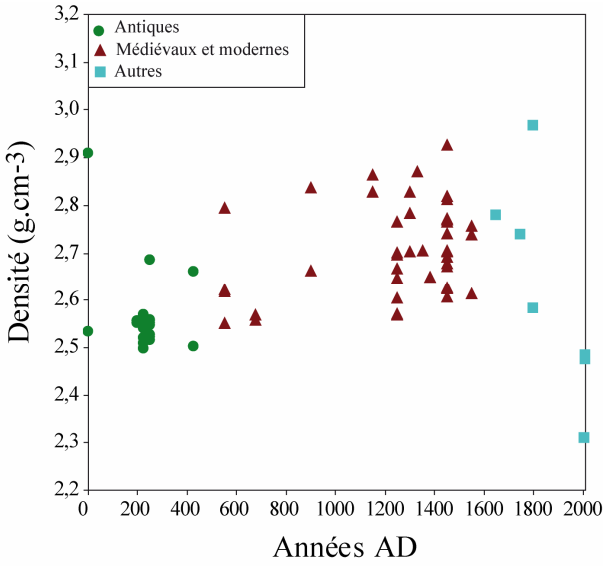


Fig.3. 27 : Evolution des densités de nos verres archéologiques au cours du temps.

3.5.1.4 Comparaison avec les valeurs de densité connues des verres :

Certaines études antérieures se sont intéressées au calcul de densité de verres archéologiques. Le tableau ci-dessous présente des valeurs de densité calculées (Richet, pers. com.) (Tab.3. 14).

Ces données sont calculées à partir des compositions chimiques moyennes des verres de chaque échantillon.

Epoque	Echantillons	Densité ($g.cm^{-3}$) ± écart type
Antiquité	Type Na	2,543±0,001
Antiquité	Type K	2,610±0,002
Antiquité	Babylone	2,513±0,003
Moyen Age	Ile de France	2,566±0,002
Moyen Age	Rouen	2,659±0,002
Moyen Age	Germanique	2,616±0,002
Epoque moderne	Bohême	2,616±0,002
Antiquité	Embiez 104	2,467±0,001
Epoque moderne	Cristal St Louis	2,958±0,002

Tab.3. 14: Valeurs de densité des verres archéologiques étudiés par Richet (pers. com.)

Pour une même grande période, on remarque que la densité calculée peut-être très différente. De plus, si l'on compare nos données à celles ci-dessus, on remarque que l'on a des valeurs qui divergent quelque peu. Par exemple, pour le verre des Embiez, présenté par Richet, il s'agit d'un verre brut, provenant d'un lingot de la cargaison (n°104). La densité proposée par Richet est de 2,467±0,001, alors que pour nos échantillons de verre brut des Embiez (Em0254 et Em0139), nous avons des valeurs de densités respectives de 2,5089 et 2,4975 $g.cm^{-3}$. Ces écarts, avec la valeur proposée par Richet peuvent provenir d'hétérogénéités compositionnelles entre les différents lingots, ou de différences de calcul de la densité. Nous pouvons faire également la même remarque pour les verres

médiévaux, lorsque l'on compare des verres de même origine (français, normands par exemple) et de même époque (échantillons d'Aumale et de Lyon de notre collection et verres de Rouen de P.Richet). Malgré ces différences, on remarque que l'ordre de grandeur de nos densités est équivalent, à ceux présentés par Richet. On peut donc supposer que notre approche est correcte, pour l'étude de l'évolution de ce paramètre de densité du verre, au cours du temps.

3.5.1.5 Dépendance de la densité vis à vis des autres paramètres des verres:

La densité des verres varie en fonction de la température à laquelle ils sont soumis. Pour une même densité, la température est variable d'un échantillon à l'autre. Il en va de même pour la densité des verres. Plus un verre a une température de « *half-ball* » (cas expérimental) ou de transition vitreuse (cas théorique) élevée, plus sa densité sera également importante (Fig.3. 28).

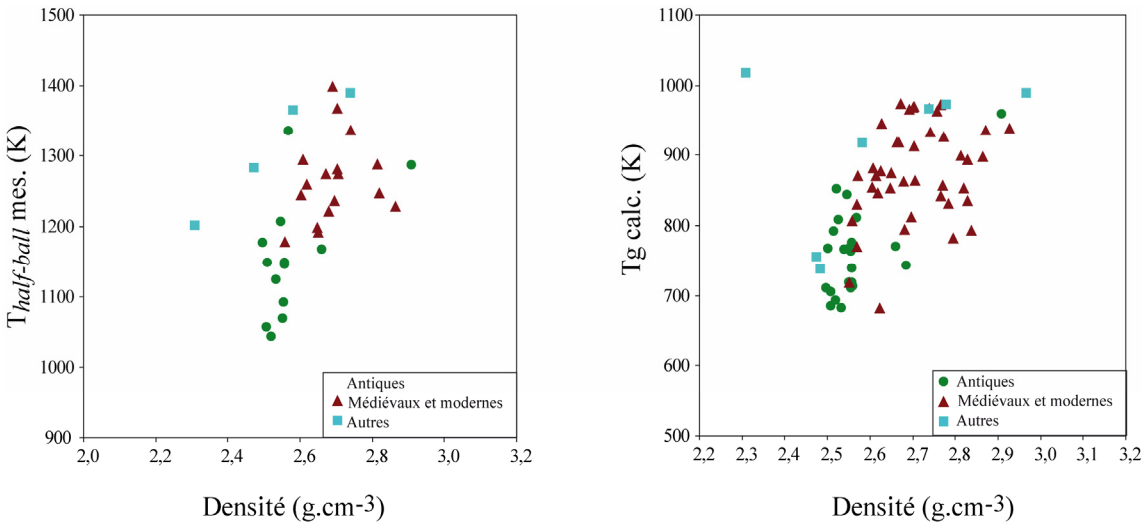


Fig.3. 28 : Liens entre les températures de transition vitreuse (K) et de « half-ball » (K) et la viscosité (g.cm^{-3}).

Ceci est en accord avec le fait que les températures de « *half-ball* » et de transition vitreuse, augmentent au cours du temps. En diminuant la quantité de SiO_2, les verriers médiévaux ont rendu leurs verres moins denses et ont augmenté leurs températures de travail (et donc la température des fours) pour façonner des objets en verre. En augmentant ces températures et en changeant de fondants, ils ont alors généré des verres moins visqueux que les verres antiques.

3.5.2 Fragilité, *m*

3.5.2.1 Définition et détermination de la fragilité *m*

La fragilité du mélange vitreux est définie comme étant la capacité de réponse de la structure du verre à une contrainte, tenant compte de la température et permettant de différencier deux comportements extrêmes du verre, solide vs fragile (Angell 1995; Giordano et al. 2008).

On peut calculer la fragilité, *m*, à la température de transition vitreuse, d'un verre à partir de l'équation suivante (Giordano et al. 2008; Plazek and Ngai 1991) :

$$m = \frac{B}{Tg(1 - C/Tg)} \tag{3.9}$$

Avec : *B* et *C*, des constantes définies précédemment et *Tg*, la température de transition vitreuse, en K.

Les liquides silicatés, qualifiés de « forts », ont une dépendance quasi-Arrhénienne[20] vis à vis de la température et montrent une résistance particulière aux changements de structure, et ce, même sur une large plage de variations de températures. Par opposition, les liquides qualifiés de « fragiles » montrent une dépendance non-Arrhénienne à la température, témoignant de changements perpétuels au sein de leurs structures, lorsque la température varie. De faibles valeurs de la fragilité, *m*, correspondent à des liquides dits « forts », et réciproquement des valeurs importantes de *m*, correspondent à des liquides « fragiles » (Giordano et al. 2008).

3.5.2.2 Valeurs de fragilité de nos verres archéologiques

La fragilité d'un liquide vitreux est très dépendante de sa teneur en volatils dissous. Plus un verre contiendra de H_2O dans sa structure plus sa fragilité aura tendance à diminuer. Ici, nos verres, comme nous l'avons vu précédemment avec les analyses FTIR, ne contiennent pas d'eau. Il est donc attendu qu'ils présentent des valeurs de fragilité proches de celles des magmas anhydres, soit un intervalle de valeurs de [20-58] (Giordano et al. 2008), ce qui est le cas (Tab.3. 15).

Echantillon	Fragilité, *m*	Echantillon	Fragilité, *m*	Echantillon	Fragilité, *m*
Fla01	20,7	Lo10-01i	35,0	Ly15-01	33,2
HS0108	36,9	Lo10-02m	31,9	Ly15-01(b)	33,1
Fos03B	21,9	Yo12-YII	34,6	Ly15-04	35,7
Fos03	22,0	Yo12-YII-2	35,4	Bru15-98	35,2
RezLup 08 US 10116 z10s2	22,3	Am13-12	29,2	Au16-01r	33,3
RezLup 07 z6 us6001	22,5	Am13-09 blanc	35,0	Au16-16sr	33,5
RezLup 09 z-4495a	22,6	Am13-09 vert	31,5	Au16-09r	29,5
RezLup 09 z-4495b	22,6	Am13-09	31,1	Ang0108	29,8
RezLup 08 us10116b	22,0	Am13-03v	32,3	Bv17-02b	32,6
RezLup 08 us10116a	22,4	OI13-01r	30,0	Nat438	32,5
RezLup09 z4-14 4631A	23,3	OI13-02r	28,7	Ar0108	36,4
RezLup-us7080	22,4	Mai12 25-258	31,5	Ar0208	24,9
RezLup08-4400	23,1	WI14-01	33,1	Gui01-07	21,7
Em253A	23,0	WI14-01(b)	33,1	And21-01bou	20,1
Em253B	22,9	Sch14-01vio	29,9	And21-01	20,1
Em253C	22,8	Rot14-01j	37,3		
Em289b	22,4	Rot14-02vio	31,8		

[20] Loi d'Arrhenius : Cette loi énoncée en 1889 par le chimiste suédois S.A. Arrhenius, prix Nobel de chimie en 1903, décrit la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Autrement dit, les réactions qui suivent la loi d'Arrhenius, sont plus rapides lorsque leur température est plus élevée.

Echantillon	Fragilité, *m*	Echantillon	Fragilité, *m*	Echantillon	Fragilité, *m*
Em0932	20,5	Re14-01	36,6		
Em0944	20,2	Au15-02v	31,7		
Em0254	20,4	Au15-02v	32,3		
Em0139	20,4	Au15-03v	32,3		
MlB HS	23,5	Au15-02v2	32,7		
Bou14	22,0	Fran15-08	37,6		
Rez CsM 207.4	22,5	Fran15-02	31,3		
Rez CsM 173.10a	22,2	Fran15-02(b)	31,4		
Rez CsM 173.10b	25,9	Fran15-01m	37,0		
GpD 2489	25,0	Fran15-01 2 m	38,9		
NdB MG 1385	22,3	Fran15-10	29,7		
NdB MG 76 TN	22,2	Mun15-02	32,8		

Tab.3. 15 : Valeurs de la fragilité, m, de nos échantillons archéologiques, d'après le modèle de Giordano, 2008.

3.5.2.3 Evolution de m au cours du temps

La fragilité des verres varie beaucoup au cours du temps (Fig.3. 29). Les verres les plus anciens présentent des fragilités plus faibles ($m_{moy.}\pm(2\sigma)$ = 22,73±1,35), que les verres les plus récents ($m_{moy.}\pm(2\sigma)$ = 31,60±1,18 (reconstitutions archéologiques exclues)), ils ont donc des comportements plus « forts » que les verres des périodes postérieures.

Les verres les plus anciens ont des teneurs en SiO_2 plus importantes que les verres postérieurs. Ceci est cohérent avec le fait que ces mêmes verres, antiques sont plus résistants (fragilité, *m*, faible) que les verres médiévaux et modernes.

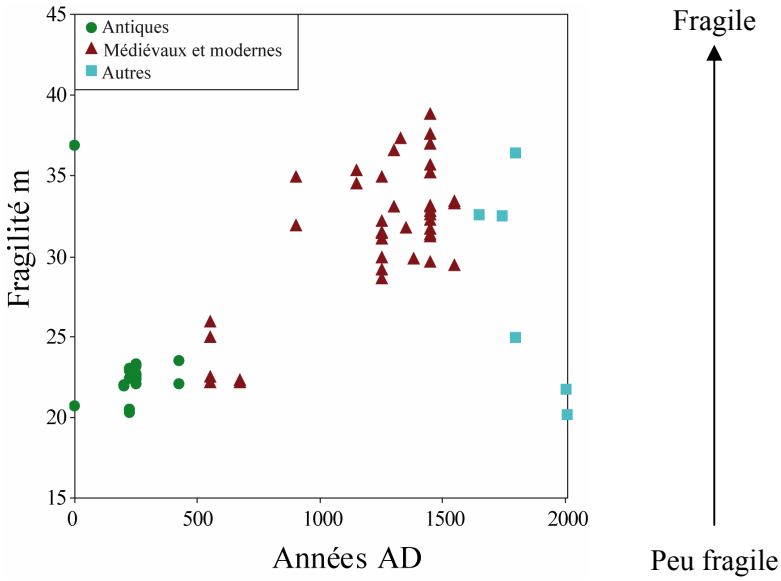


Fig.3. 29 : Evolution de la fragilité, m, des verres archéologiques au cours du temps.

3.5.2.4 Relation entre, m et les autres paramètres des verres

Nous ne présenterons pas ici les relations entre la fragilité et Tg ou encore la chimie du verre, ces derniers intervenant directement dans le calcul même de m.

Cependant, nous pouvons tout de même dire que, Giordano dans son modèle (Giordano et al. 2008), sous-entend qu'il y a une faible relation entre les températures de transition vitreuse et les valeurs de fragilité pour des mélanges anhydres, mais pas de corrélation franche. Nous constatons, nous ici, une corrélation assez marquée entre ces deux paramètres, couplée à une évolution temporelle (Fig.3. 30). Il n'y a pas de relation particulière entre la viscosité des verres (à température fixée) et leur fragilité.

Les relations que nous pouvons noter, sont en particulier, celles entre la fragilité et $T_{half\text{-}ball}$ mes. ou encore la densité des verres (Fig.3. 30).

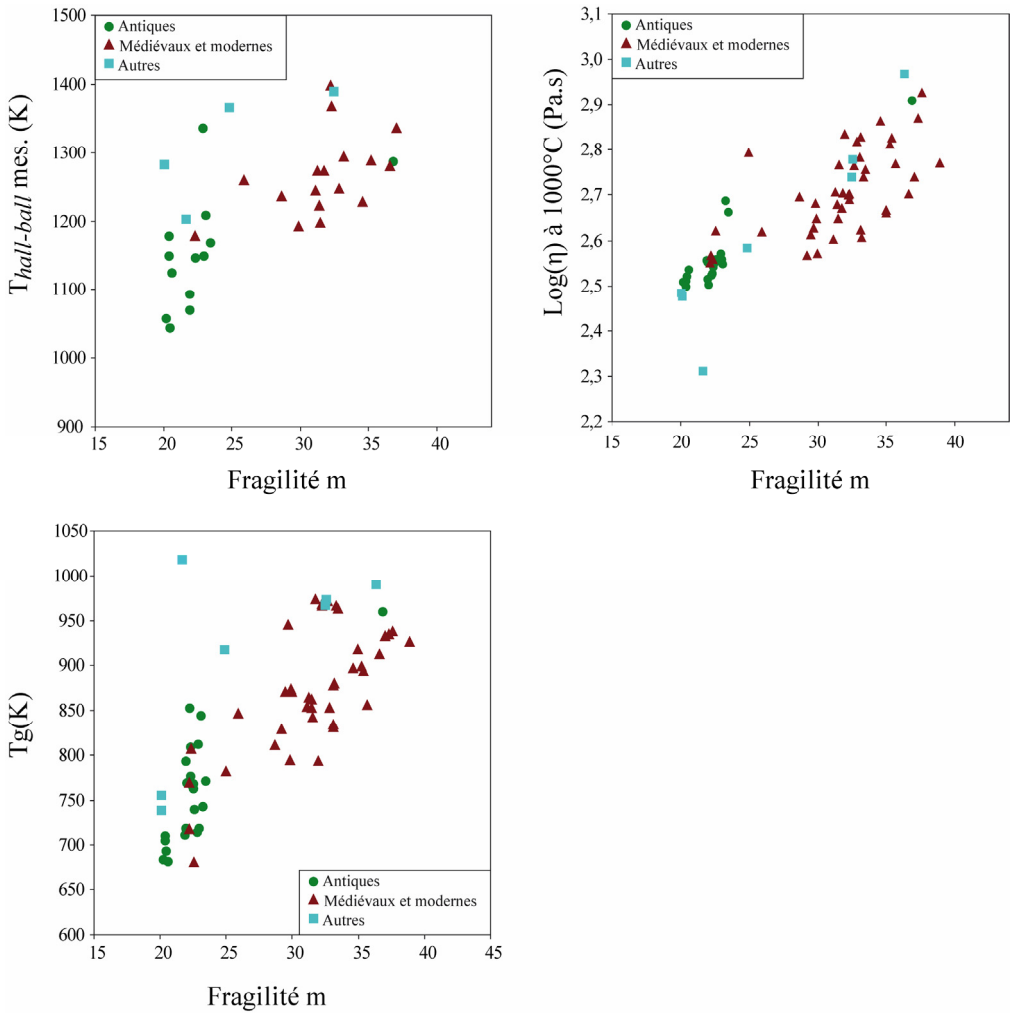


Fig.3. 30 : Relations entre la fragilité des verres, m, de la température de transition vitreuse (calculée) et de la température de « half-ball » (expérimentale) Nous avons choisi de montrer la température de « half-ball » expérimentale afin de s'affranchir des effets de la composition chimique des verres à l'origine des calculs de températures théoriques.

Les verres les plus denses et ayant les températures de « *half-ball* » (expérimentale) et de transition vitreuse les plus élevées, autrement dits les verres les plus récents, ont une fragilité plus importante et ont donc un comportement plus fragile que les verres les plus anciens de notre collection, ici les verres antiques. On peut donc supposer que les verres antiques, de vitrages par exemple, se montrent plus résistants aux changements de température, que les verres des vitraux médiévaux.

3.6 PARAMETRES PHYSIQUES DES VERRES : STRUCTURES DES VERRES

3.6.1 Structure des verres silicatés : NBO/T et évolution temporelle

Contrairement à un minéral qui présente un état cristallin, un verre silicaté, naturel ou non, ne présente pas de périodicité structurelle tridimensionnelle à grande échelle. En effet, ce type de verre ne fait apparaître de structure ordonnée qu'à très petite échelle (entre 3 et 10 Å), dépendante de la composition chimique et de la température. L'arrangement ordonné, présent dans les verres est un arrangement répétitif des tétraèdres de silices (SiO_4), formant le réseau du verre. Il peut être de plusieurs types : soit un tétraèdre est relié à d'autres tétraèdres par les quatre sommets, soit il existe un anneau formé de six tétraèdres, reliés là aussi par leurs sommets.

D'après Kingery et al.*, 1976*

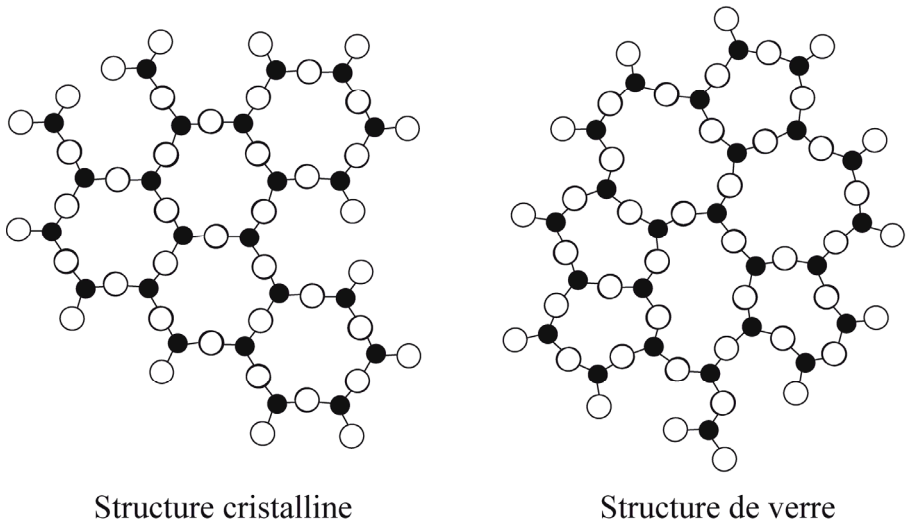


Fig.3. 31 : Comparaison entre une structure cristalline ordonnée et une structure de verre qui parait plus « désordonnée », d'après (Kingery et al. 1976).

Les tailles de ces structures, inférieures à la gamme des longueurs d'ondes du visible, expliquent pourquoi le verre apparaît macroscopiquement isotrope.

Le verre est donc constitué de tétraèdres d'oxydes métalliques liés entre eux. Les différents oxydes n'ont pas tous le même rôle dans les réseaux vitreux. Certains sont dits « formateurs de réseau », d'autres « modificateurs de réseau » et d'autres encore « compensateur de charge ».

Les agents formateurs de réseau sont ceux qui constituent la structure même du réseau vitreux, par la formation de polyèdres. Ces polyèdres se présentent principalement sous la forme de tétraèdres de type $TO4^{4-}$, où T est un cation métallique. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par les ions oxygènes, qui sont dit alors « pontants », liaisons T-O-T. Les liaisons au sein de chaque tétraèdre sont des liaisons partiellement covalentes. On compte principalement les cations Si, Al, B comme étant des cations « formateurs de réseau ».

Par opposition, il y a les agents « modificateurs de réseau », qui eux, tendent à dépolymériser le réseau vitreux. Ils viennent en effet, s'insérer entre les tétraèdres formateurs et brisent les liaisons T-O-T. En rompant ces liaisons, des oxygènes non pontants sont alors créés (NBO : *Non-Bridging Oxygen*) (Fig.3. 32). Ce sont des éléments mono- ou divalents, principalement alcalins ou alcalino-terreux (K, Na, Ca, Mg, etc.). Ces éléments ont en général, une coordinance supérieure à 6 et sont reliés aux ions oxygène par des liaisons ioniques.

Enfin, les agents dits « compensateurs de charges », sont des éléments qui compensent les déficits de charge engendrés par la présence, au sein d'un site tétraédrique, de cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) perturbant l'équilibre du tétraèdre. Les éléments compensateurs de charge sont les mêmes que les éléments modificateurs de réseau. Certains éléments, selon leur coordinance, peuvent être soit modificateur, soit formateur du réseau vitreux (Al^{3+}, Fe^{3+}) ils sont alors dit « éléments intermédiaires ».

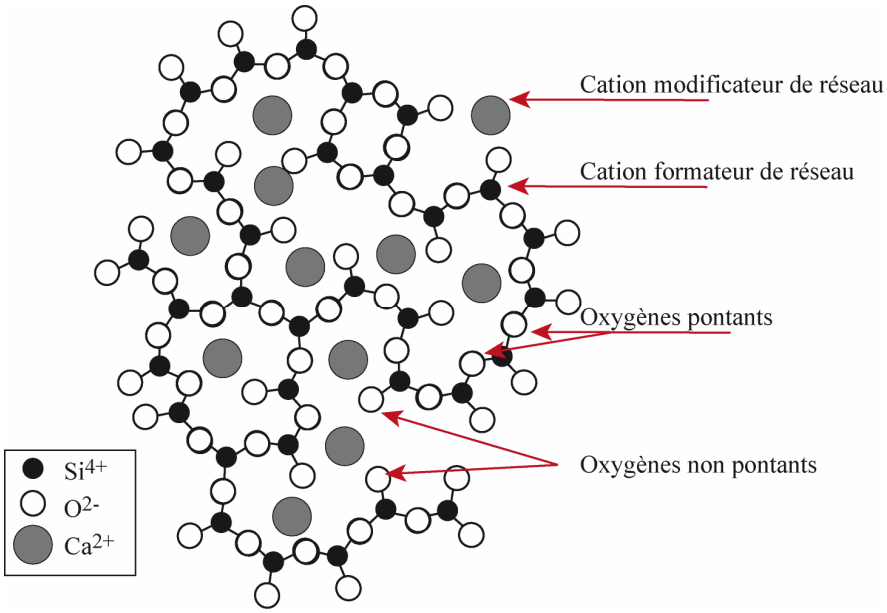


Fig.3. 32 : Schéma d'un réseau vitreux contenant des cation de sodium. Il est mis en évidence ici les oxygènes pontants et non pontants ainsi que les cations formateurs et déformateurs de réseau.

Ainsi si l'on étude la variation au cours du temps entre les éléments formateurs du réseau et ces modificateurs, on remarque que, d'une part plus la quantité d'oxydes modificateurs est importante plus celle d'oxyde formateurs est faible. D'autre part, les verres les plus anciens ont un rapport oxydes formateurs/oxydes modificateurs plus important, que les verres les plus récents (Fig.3. 33).

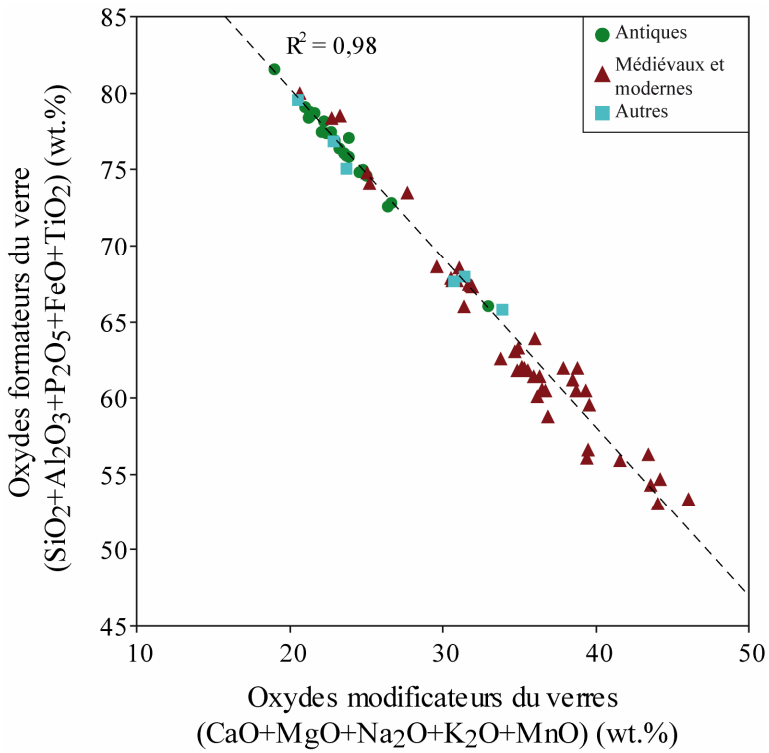


Fig.3. 33 :Représentation de l'évolution temporelle des composés formateurs et modificateurs du verre en fonction de leurs abondances respectives.

Les verres antiques ont donc, *a priori*, un réseau plus « solide » que celui des verres médiévaux. Ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la fragilité, *m* (définie précédemment) des verres au cours du temps (Fig.3. 29).

Cette approche, faite en sommes d'oxydes, même si elle est intéressante, n'est pas rigoureusement témoin de l'état de polymérisation du verre. Ce dernier doit être alors contraint par un paramètre, le (NBO/T) que l'on définit ainsi (équation (3.) :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{i} nM_i^{n+} \qquad (3.10)$$

Avec : *NBO* le nombre d'oxygènes non pontants, *T* le nombre de chaque cation modificateur de réseau *i* (déduction faite du nombre d'éléments compensateurs de charges) et *n*, la charge du cation *i*

A partir de ce paramètre, nous pouvons confronter les travaux de notre étude à ceux des études antérieures sur les verres archéologiques, naturels ou industriels.

La valeur du rapport NBO/T peut donc être calculée à partir des analyses chimiques en éléments majeurs d'un verre. Les valeurs du NBO/T présentées dans le tableau ci-dessous (Tab.3.16) pour nos échantillons sont obtenues à partir du modèle issu des études de Brooker et Mysen (Brooker et al. 2001; Mysen 1988; Mysen 1990; Mysen et al. 1982).

Echantillon	NBO/T	Echantillon	NBO/T	Echantillon	NBO/T
Fla01	0,61	Lo10-01i	1,22	Ly15-01	1,41
HS0108	1,09	Lo10-02m	1,56	Ly15-01(b)	1,31
Fos03B	0,65	Yo12-YII	1,35	Ly15-04	1,31
Fos03	0,64	Yo12-YII-2	1,41	Bru15-98	1,56
RezLup 08 US 10116 z10s2	0,45	Am13-12	1,17	Au16-01r	1,02
RezLup 07 z6 us6001	0,60	Am13-09 blanc	1,21	Au16-16sr	0,96
RezLup 09 z-4495a	0,65	Am13-09 vert	1,25	Au16-09r	0,97
RezLup 09 z-4495b	0,61	Am13-09	1,22	Ang0108	1,08
RezLup 08 us10116b	0,52	Am13-03v	0,92	Bv17-02b	1,00
RezLup 08 us10116a	0,52	OI13-01r	1,14	Nat438	0,95
RezLup09 z4-14 4631A	0,67	OI13-02r	1,20	Ar0108	0,96
RezLup-us7080	0,57	Mai12 25-258	1,20	Ar0208	1,17
RezLup08-4400	0,52	WI14-01	1,45	Gui01-07	0,48
Em253A	0,70	WI14-01(b)	1,45	And21-01bou	0,31
Em253B	0,55	Sch14-01vio	1,18	And21-01	0,56
Em253C	0,69	Rot14-01j	1,29		
Em289 b	0,59	Rot14-02vio	1,52		
Em0932	0,58	Re14-01	1,15		
Em0944	0,57	Au15-02v	0,89		
Em0254	0,56	Au15-02v	0,93		
Em0139	0,55	Au15-03v	0,93		
MlB HS	0,61	Au15-02v2	0,94		
Bou14	0,53	Fran15-08	1,30		
Rez CsM 207.4	0,74	Fran15-02	1,30		
Rez CsM 173.10a	0,66	Fran15-02(b)	1,31		
Rez CsM 173.10b	0,67	Fran15-01m	1,24		
GpD 2489	0,70	Fran15-01 2 m	1,37		
NdB MG 1385	0,51	Fran15-10	0,89		
NdB MG 76 TN	0,55	Mun15-02	32,8		

Tab.3.16 : Valeurs des NBO/T de nos échantillons

- *Evolution temporelle du NBO/T*

Il y a une augmentation de la valeur du NBO/T des verres archéologiques au cours du temps (Fig.3. 34a). En effet, les verres antiques ont une valeur moyenne (± écart-type, 1σ) de $(NBO/T)_{moy_antique}$ = 0,61±0,12, alors que les verres médiévaux et modernes présentent une valeur moyenne de $(NBO/T)_{moy_MA}$ = 1,12±0,27. Les verres du Haut Moyen Age, antérieurs à l'an 900, se rapprochent de la tendance antique. Il en va de même pour les verres de reconstitutions archéologiques (en bleu sur la figure Fig.3. 34).

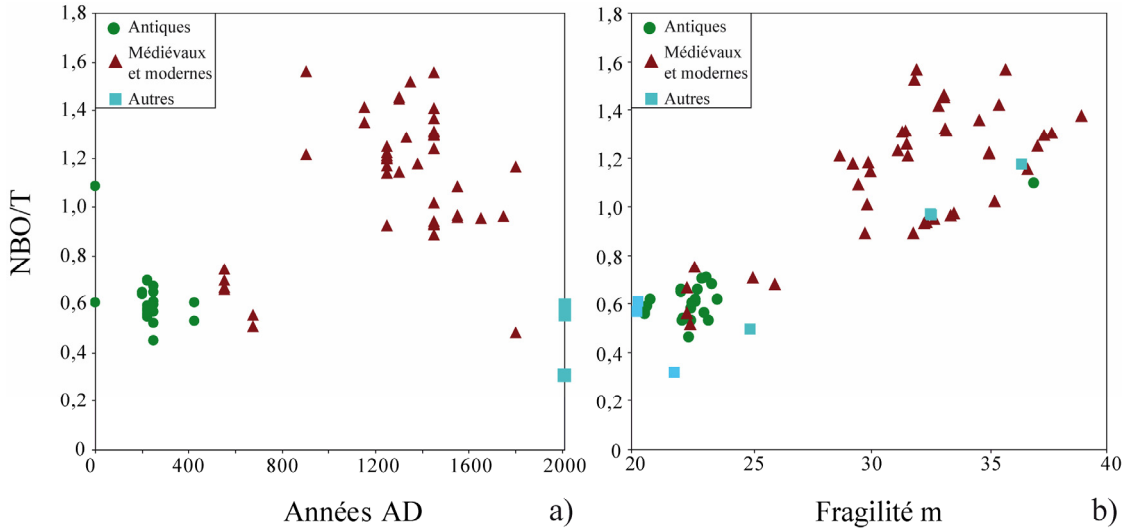


Fig.3. 34 : Evolution des valeurs de NBO/T de nos échantillons, a) en fonction du temps et b) en fonction de la fragilité des verres.

Un NBO/T faible signifie que le réseau de tétraèdres de silice est plus organisé, régulier qu'un réseau d'un verre ayant un NBO/T plus fort. Le paramètre de NBO/T est donc logiquement corrélé à la fragilité du verre (Fig.3. 34b). Plus cette dernière sera importante plus le NBO/T le sera également. Comme supposé précédemment les valeurs de NBO/T viennent appuyer l'idée que les verres antiques présentent une structure plus « solide » que les verres médiévaux ou modernes.

Afin de confirmer ceci et de voir dans quelle(s) mesure(s), l'évolution des technologies verrières influe sur la structure des verres on propose ci-dessous d'étudier plus avant les états de polymérisation des verres archéologiques de notre *corpus*.

3.6.2 Tétraèdres de silice et états de polymérisation

Pour identifier l'état de polymérisation des tétraèdres des silices, autrement dit pour savoir dans quel état structurel est le réseau vitreux d'un échantillon, il est possible de mettre en œuvre des mesures de spectrométrie, qui mettent en évidence les différents arrangements des tétraèdres SiO_4. Il a été défini que la silice pouvait se trouver dans cinq types d'arrangement de polymérisation, appelés Q^n, *n* étant le nombre d'atomes d'oxygène pontants par tétraèdre SiO_4.

On a ainsi :

Etat de polymérisation Q	Types de liaison - motifs formés	
Q^0	Tétraèdres isolés - aucune liaison	SiO_4
Q^1	Tétraèdres liés par un atome d'oxygène	Si_2O_7
Q^2	Tétraèdres liés par deux atomes d'oxygène : cycles tétraédriques	Si_3O_9
Q^3	Tétraèdres liés par quatre atomes d'oxygène : chaînes rubans et couches	
Q^4	Tétraèdres liés par trois atomes d'oxygène	SiO_2 pure

Tab.3.17 : Les différents états de polymérisations des tétraèdres de silice (Q), d'après (Colomban et Tournié, 2007).

Chacun de ces types de polymérisation peut être identifié sur un spectre Raman d'un échantillon de verre. Chaque état de Q^n, va alors présenter un pic d'intensité Raman à une longueur d'onde précise et caractéristique.

Etat de polymérisation Q^n	Nombre d'onde caractéristique du pic Raman (cm^{-1})
Q^0	800-850
Q^1	950
Q^2	1050-1100
Q^3	1100
Q^4	1150-1250

Tab.3.18 : Valeurs caractéristiques des nombres d'ondes de chaque pic d'état de polymérisation Q^n, des tétraèdres de silice SiO_4,, d'après (Colomban 2003).

De plus, un réseau vitreux, ne présentera pas un unique état de polymérisation, mais plusieurs qui se combinent les uns aux autres. Lors de l'acquisition d'un spectre de verre, les différents pics de la silice apparaissent donc tous superposés les uns aux autres, dans un seul et même signal. Afin de déterminer l'(les) état(s) de polymérisation de la silice d'un verre archéologique, il nous faudra appliquer au spectre Raman du verre, un traitement mathématique pour différencier les Q^n les uns des autres selon la procédure présentée ci-dessous.

Afin d'obtenir des spectres de nos échantillons, nous mettons en œuvre une série de mesures non destructives, réalisées sur spectromètres Raman et FTraman (spectromètre Raman à Transformée de Fourier). En effet, il s'est posé un problème analytique, lors de l'utilisation du spectromètre Raman, à savoir la présence d'une fluorescence importante de certains verres. Ce problème qui a fortement limité les possibilités d'analyse des échantillons archéologiques au spectromètre Raman classique et ce qui nous a donc contraints à utiliser la spectrométrie FTraman dans le but de limiter cet inconvénient.
Comme il s'agit de méthodes d'analyse non destructives, elles se prêtent particulièrement bien à l'étude des verres archéologiques et ont déjà été mise en œuvre dans diverses études scientifiques (Colomban 2003; Colomban and Tournié 2007; Colomban et al. 2006b).

3.6.2.1 Principes des spectrométries Raman et FTraman

- *L'effet Raman*

La technique de la spectrométrie Raman permet de connaître les structures chimiques et moléculaires d'un échantillon et ce dans les trois dimensions. On utilise pour cela, les propriétés de l'effet Raman. L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion moléculaire de la lumière, mis en évidence expérimentalement en 1928, par le physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman, lauréat du prix Nobel en 1930. La diffusion Raman est la diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules poly-atomiques, qui entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités, de

fréquences différentes de celles de la radiation incidente. Les changements de fréquences observés, sont essentiellement liés aux vibrations moléculaires (Fig.3. 35) (Smith and Clark 2004). L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, c'est la diffusion élastique et une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion Raman.

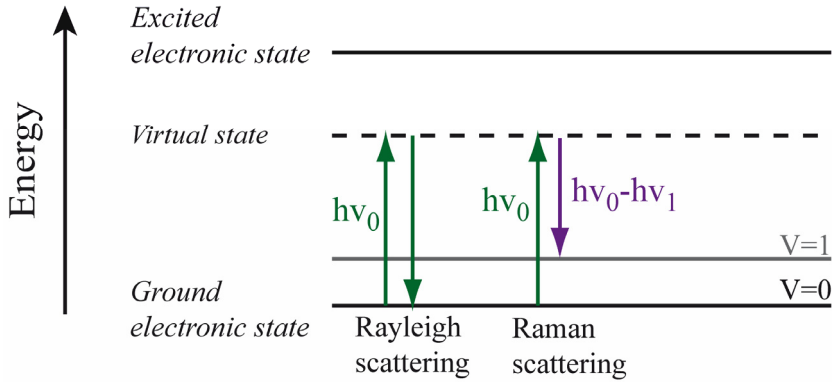


Fig.3. 35: Illustration de l'effet Raman ou diffusion Raman.

- *La spectrométrie Raman à dispersion*

L'effet Raman est à la base du développement de méthodes de spectrométrie Raman, qui apportent des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge. En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique, de type laser, il réémet ensuite une radiation, qui est collectée puis analysée par un détecteur. Les informations accessibles par spectrométrie Raman sont multiples : identification des phases ou des composés chimiques, caractérisation des matériaux, détermination des structures moléculaires, étude des systèmes amorphes et cristallins et caractérisation de certaines inclusions fluides (Burke 2001).

L'utilisation de la spectrométrie Raman comporte un grand nombre d'avantages :

- Elle ne nécessite aucune polarisation permanente des molécules
- La présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman
- L'utilisation de cellules en verre est possible, car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible
- Les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués, ni altérés.

Elle comporte cependant certains inconvénients :

- Un phénomène de fluorescence beaucoup plus intense que l'effet Raman, peut apparaître si la longueur d'onde du laser n'est pas adéquate
- Présence d'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon)

- Possibilité de réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...)
- Possibilité de décomposition de certains échantillons par échauffement

On utilise ici le spectromètre Raman disponible au laboratoire LPGN.

- *La spectrométrie FTraman*

La spectrométrie FTraman est basée sur le même principe que la spectrométrie Raman à dispersion (décrite ci-dessus) mais ne se réalise que pour des domaines d'énergie inférieurs au visible. Les photons incidents présentent ainsi des longueurs d'ondes de 1064 nm (visible : 800-400 nm). De par cette longueur d'onde plus haute que celle employée en spectrométrie Raman classique, la spectrométrie FTraman présente souvent des conditions d'analyse dites « hors résonance » qui inhibent les phénomènes de fluorescence. Elle permet de ce fait la séparation des rayonnements, différenciant ainsi les signaux liés au bruit de fond, engendrés par la fluorescence, des signaux structurels du verre. Outre cet avantage non négligeable, surtout dans le cas de nos verres, c'est une méthode très rapide, avec des temps d'acquisitions courts. Comme en spectrométrie IR (FTIR), un interféromètre traite les N signaux spectraux reçus et leur applique une modulation sinusoïdale de fréquence différente pour chaque élément spectral, afin de les séparer les uns des autres à partir d'une analyse harmonique. A la sortie de l'interféromètre, il est nécessaire de filtrer le faisceau afin d'éliminer la raie de Rayleigh, qui est beaucoup plus importante que la raie Raman.

- *Conditions analytiques*

Les analyses présentées dans cette étude, ont été réalisées sur le FTraman de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes. Le laser utilisé ici est un laser excitateur Nd-Yag à 1064 nm.

3.6.2.2 Spectres et interprétations : pourquoi faire de la spectrométrie Raman ou FTraman ici ?

L'intérêt de faire ce type de mesures, ici, sera de pouvoir quantifier l'état d'arrangement du réseau vitreux, en mettant en évidence les différents Q^n, présents dans nos verres archéologiques et ainsi voir s'il existe une évolution de ces paramètres selon la période à laquelle ils appartiennent et/ou selon d'autres paramètres à définir.

Nous présentons sur la figure ci-dessous les spectres Raman bruts, sans traitement (Fig.3. 36). Ces spectres présentent des allures très différentes selon que l'on considère des verres anciens ou plus récents.

A partir de ces spectres bruts, nous sélectionnons l'intervalle 700-1300 cm^{-1} et nous effectuons une correction de ligne de base, destinée à mettre en évidence les pics caractéristiques des différentes formes de polymérisation de la silice. On applique ensuite à ces nouveaux spectres un traitement consistant à l'application d'une série de courbes gaussiennes, centrées sur les valeurs de longueurs d'ondes caractéristiques de chaque Q^n (Tab.3. 19). On peut ainsi identifier chaque espèce Q^n présente dans le verre (Fig.3. 37).

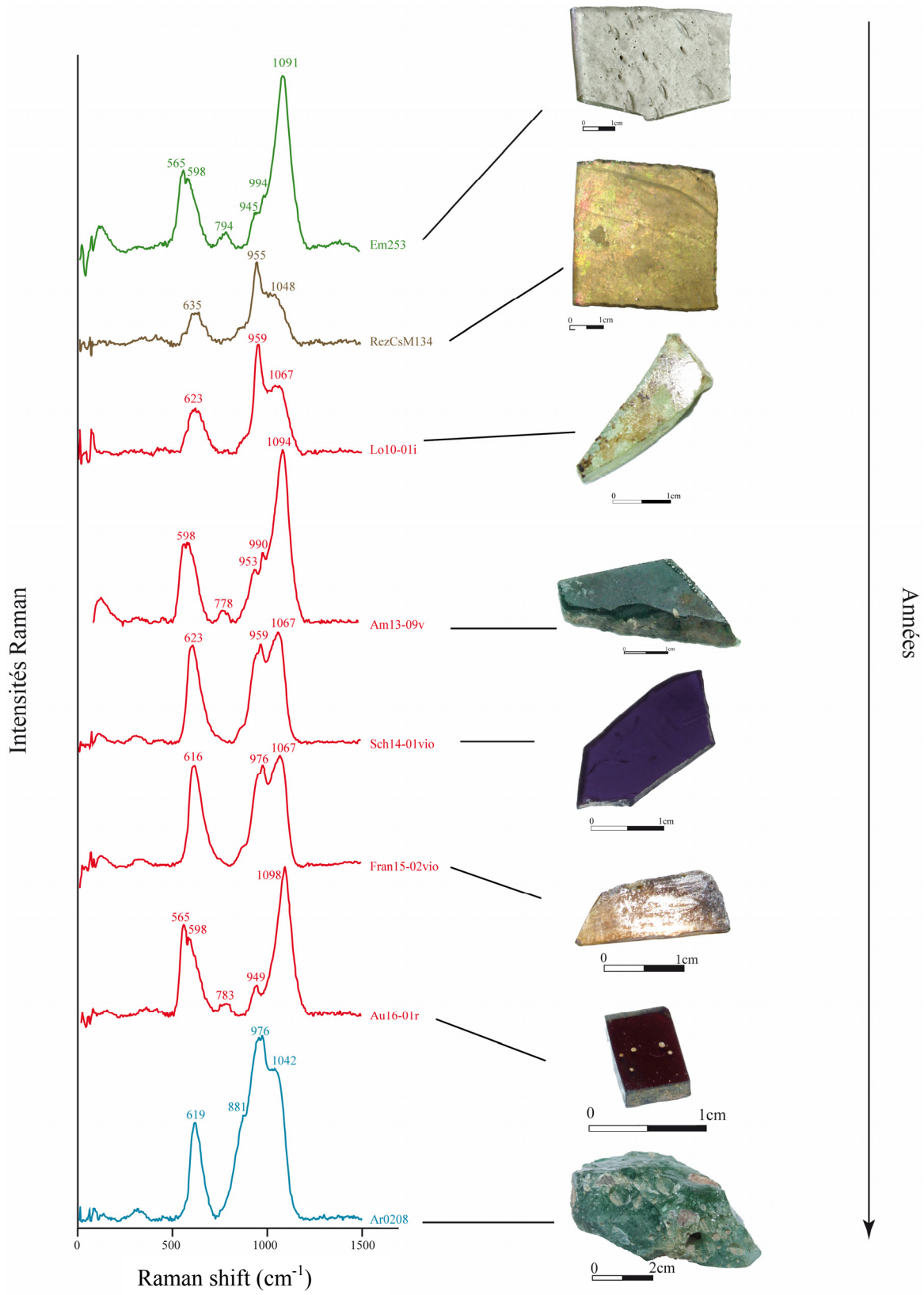


Fig.3. 36: Spectres FTraman, corrigés de la ligne de base, acquis sur quelques échantillons. On a représenté ici les spectres qui ne présentaient pas de saturation. Le code couleur employé pour chaque spectre est conforme au code couleur utilisé jusque là pour différencier les verres de l'Antiquité (vert), du Haut Moyen Age (marron), du moyen Age (rouge) et les autres (bleu).

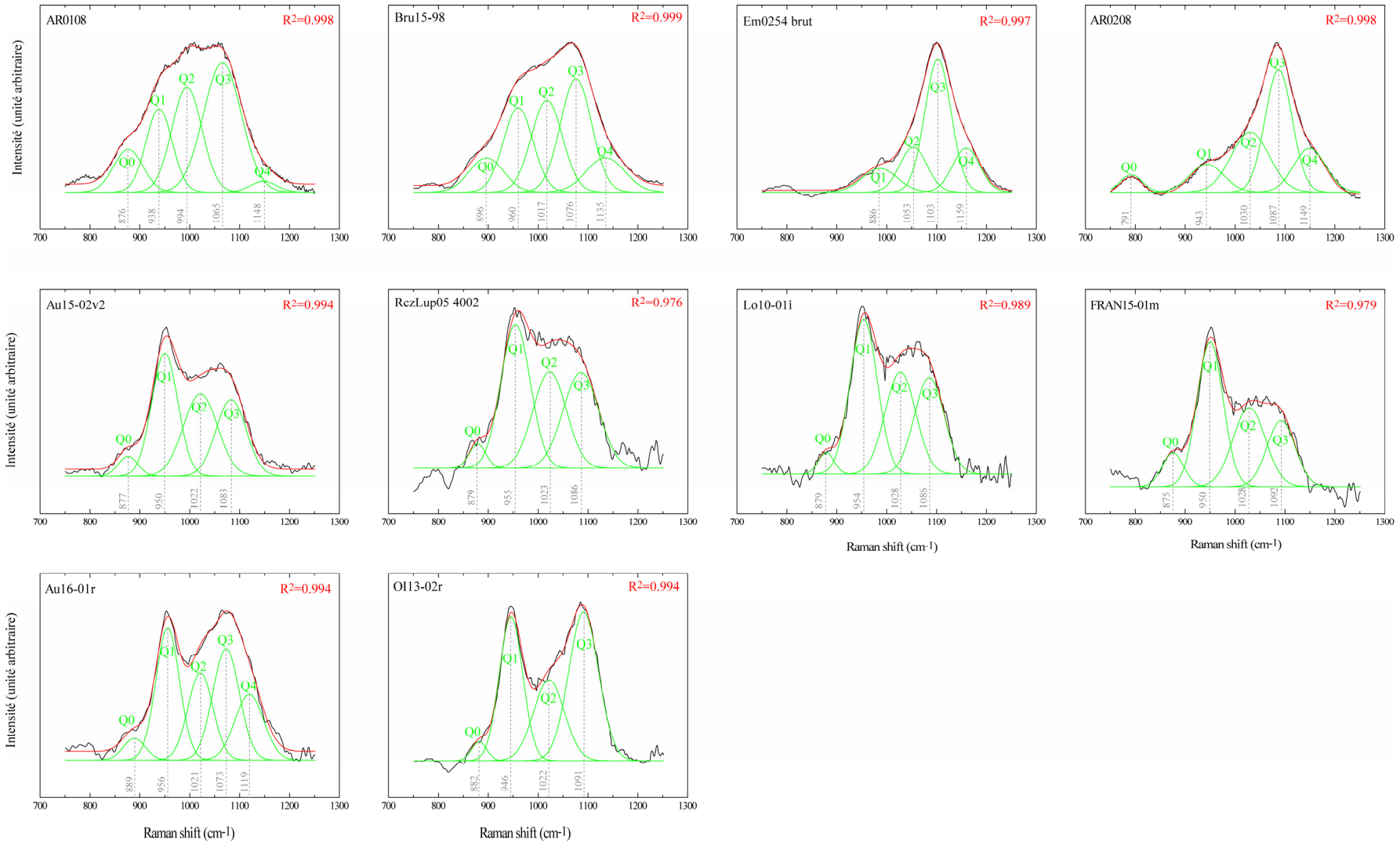


Fig.3. 37 : Spectres Raman décomposés en composantes représentatives des Q^n, classés par types (Morizet, pers.com).

Echantillons	Q^o (cm^{-1})	Q^1 (cm^{-1})	Q^2 (cm^{-1})	Q^3 (cm^{-1})	Q^4 (cm^{-1})
RezLup05 4002	879	955	1023	1086	-
Em0254	-	986	1053	1103	1159
Lo10-02i	879	954	1028	1086	-
OI13-02r	882	946	1022	1091	-
Au15-02v	877	950	1022	1083	-
Fran15-01m	875	950	1029	1092	-
Bru15-98	896	960	1017	1076	1135
Au16-01r	889	956	1021	1073	1119
Ar0108	887	938	994	1065	1148
Ar0208	792	943	1030	1087	1149

Tab.3. 19 : Valeurs des nombres d'ondes des différentes composantes Raman (Q^n), pour nos échantillons présentés ci-dessus (Fig.3. 37)

Les verres archéologiques ne présentent pas tous le même nombre d'espèces Q^n dans leur réseau vitreux. Ils peuvent en effet avoir quatre à cinq espèces Q^n différentes, sachant que les espèces Q^1, Q^2 et Q^3 sont toujours présentes. L'espèce Q^0 est elle aussi très représentée, tandis que Q^4 n'apparaît que dans 50% des cas, et en particulier pour les verres les plus récents.

La présence de cette espèce Q^4, signifie que les tétraèdres de silices sont davantage reliés entre eux que dans des cas où le Q^4 est absent. Ceci va dans le sens de ce que nous avons supposé précédemment avec l'hypothèse, que les verres plus médiévaux, qui ici ne possèdent pas de Q^4, seraient plus fragiles (voir paragraphe sur la fragilité) que les verres antiques et modernes. En effet, lorsque l'on compare les valeurs de fragilité et de NBO/T des verres qui ont du Q^4 dans leur réseau, on remarque que ces valeurs sont respectivement plus faibles et plus fortes, que pour les verres qui n'ont pas de Q^4 (Tab.3. 20).

	Fragilité *m*	NBO/T
Présence de Q^4	30,0	0,8
Absence de Q^4	33,1	1,1

Tab.3. 20 : Valeurs moyennes du NBO/T et de la fragilité m des verres avec et sans espèce Q^4.

Autrement dit, les verres possédant des espèces Q^4 dans leur réseau sont plus « solides » que ceux qui en sont dépourvus. L'analyse Raman nous permet ici de comparer des paramètres issus de calculs et de modèles (fragilité et NBO/T) à des données expérimentales et de constater qu'ils suivent les mêmes tendances.

De plus, on peut également remarquer, d'après les spectres présentés sur la figure ci-dessus (Fig.3. 37), que ces derniers sont très différents les uns des autres. On peut ainsi les classer par types caractéristiques, définis dans des études antérieures (Colomban 2003; Colomban et al. 2006a; Colomban et al. 2006b).

Ces types de spectres, au nombre de cinq, définissent des types de verres différents selon leur chimie, plus ou moins sensibles à l'altération et caractéristiques de leur époque (Tab.3. 21).

Echantillons	Type
RezLup05 4002	3
Em0254	1
Em253	1
Rez-CsM 134	3
Lo10-02i	3
OI13-02r	3
Am13-09	?
Sch14-01vio	3
Au15-02vv	3
Fran15-01m	3
Fran15-02	3
Bru15-98	5
Au16-01r	3 et 5
Ar0108	5
Ar0208	4

Tab.3. 21: Types de verres définis par l'allure des spectres Raman et FTRaman présentés dans les figures Fig.3. 36 et Fig.3. 37.

Les différents types sont définis en fonction de la chimie et des spectres raman obtenus. Les différentes signatures raman des verres indiquent des variations dans leurs nanostructures et les compositions et donc dans leurs modes/technologies de production (Colomban and Tournié 2007). D'après ces mêmes auteurs, en distinguant les types auxquels appartiennent des verres, on pourrait proposer une « datation » de production. Ainsi, les verres de type 3 seraient des verres potassiques médiévaux, alors que le type 1 indiquerait plutôt des verres du XIX^{ème} siècle, sodiques. Ceci est à moduler dans notre cas ici, car nous considérons dans notre *corpus* des verres antiques, sodiques (Em0254 et Em253) et donc ayant des signatures de type 1.

Les identifications de types, pour nos échantillons, présentés ci-dessus (Tab.3. 21), sont cohérentes avec les datations proposées archéologiquement et les analyses chimiques effectuées (pour la distinction entre les types 1, 2 et 3). Ces types de mesures sont intéréssantes pour estimer la chimie de verres sur lesquels ont ne peut pas faire de mesures destructives (microsonde, par exemple). C'est le cas ici de l'échantillon des vitraux de la basilique des Champs Saint-Martin que nous identifions comme étant de type 3, donc de nature potasso-calcique, avec des valeurs théotiques, de : SiO_2 qui devraient être comprises entre 50 et 60, de K_2O~18, de CaO entre 14-16 et de Na_2O entre1 et 3 (Colomban and Tournié 2007). L'échantillon RezLup05 4002 est un verre antique dont nous n'avons pas la composition chimique. Il présente une signature de type 3 et non de 1 comme les autres verres antiques (des Embiez, par exemple). Si on se fie aux compositions chimiques des autres verres issus du même site, ces derniers auraient plutôt tendance à entrer dans la catégorie des verres de type 1. On peut alors supposer que l'échantillon RezLup05 4002 est un verre mal daté, issu d'une contamination

sur le site de fouille avec des verres plus récents ou un indice d'un mélange de technologies verrières sur ce site dans l'antiquité.
Les verres médiévaux du VI^{ème} au XVI^{ème} siècles (Rez-CsM 134, Lo10-02i, Sch14-01vio, OI13-02r, Au15-02v, Fran15-01m, Fran15-02 et Au16-01r), présentent tous des signatures (plus ou moins belles selon les échantillons) de type 3, caractéristiques des verres médiévaux. L'échantillon Au16-01r présente deux spectres différents (types 3 et 5) selon le fragment considéré. On peut donc le classer comme un type 3 et également comme un type 5, soit un verre médiéval altéré. L'échantillon Am13-09 est plus complexe. D'après sa chimie (rapports CaO/Na_2O et CaO/ K_2O), il devrait appartenir au type 3 mais son spectre se rapproche d'un type 1. De plus, sa teneur en Na_2O n'est pas du tout conforme à un verre de type 1. Il ne nous est pas possible de conclure donc sur la datation par raman de ce verre.

L'échantillon Bru15-98, la perle de verre issu de l'épave de Brunei, présente quant à lui, une signature de type 5, et non 3 comme les autres verres médiévaux. On peut proposer deux causes à cette observation :

- la première, il s'agit d'un verre qui n'est pas un verre plat, donc entre-t-il vraiment dans les « types » définis par Colomban et Tournié (Colomban and Tournié 2007).
- la seconde, Colomban et Tournié en 2007, proposent que les types 4 et 5 soient des signatures de verres altérés. Il pourrait en être ainsi pour notre perle de verre qui a résidé près de 500 ans dans l'eau de mer.

Cependant, la composition chimique de cet échantillon, et en particulier les rapports CaO/Na_2O et CaO/ K_2O, ne nous permettra pas de trancher quant à l'explication de la signature raman, car on peut remarquer qu'il ne correspond pas du tout aux critères chimiques du type 3 (Colomban and Tournié 2007), auquel, d'après sa datation, il devrait appartenir.
Les échantillons Ar0108 et Ar0208, déchets de verrerie de la vallée de l'Argonne, datés entre la fin du XVIII^{ème} et le début du XX^{ème} siècles, présentent des signatures raman de types 4 et 5. Ces échantillons, ne paraissant pas altérés, il ne nous est pas possible d'expliquer l'origine de ces spectres, à l'image de l'échantillon Bru15-98.

En conclusion, il est donc possible d'identifier la grande période à laquelle un verre, plat de préférence, est produit, par l'étude de sa signature raman et l'identification des différentes formes de polymérisation de la silice (Q^n). Il est donc possible également, de proposer des compositions chimiques «avec les mains » en identifiant le type de verre que l'on a en présence (au sens « type-raman »), pour des échantillons archéologiques ne pouvant subir d'analyses destructives.

De plus, la différence de fragilité (et donc de résistance à l'altération) entre des verres médiévaux et antiques peut être expliquée, par la structure des réseaux vitreux de ces derniers (NBO/T et Q^n), intimement liée à la composition chimique (taux de SiO_2 et nature des fondants, notamment).
La spectrométrie raman, ne se limite pas à ces études. En poussant plus avant l'étude des structures de la collection de verres réunis ici, il pourrait être possible d'étudier l'évolution de la structure des verres par Raman dans des cellules haute température. On pourra alors qualifier cet arrangement de Q^n, en fonction des états de la matière vitreuse, par exemple à l'état figé ou à la température de transition vitreuse, Tg. On peut ainsi proposer l'exemple ci-dessous avec l'échantillon Ar0208 et le déplacement en fonction de la température du pic caractéristique, centré au départ à 1060 cm^{-1} (Fig.3. 38).

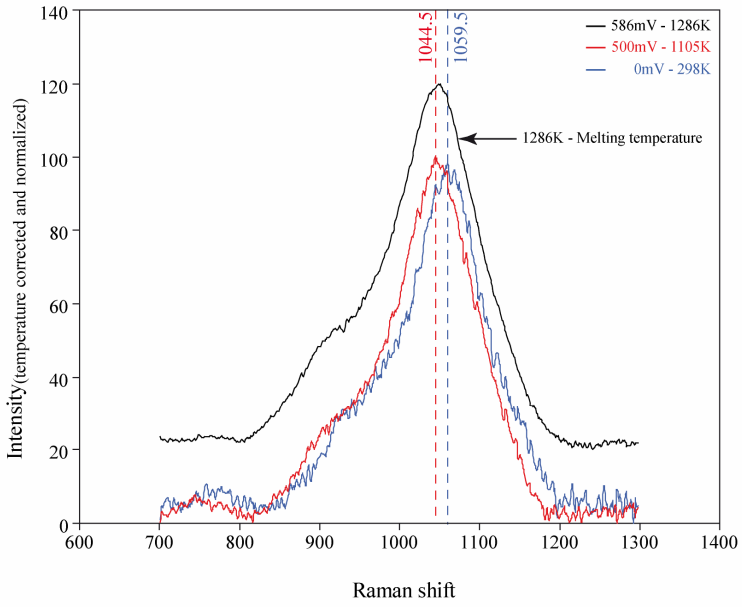


Fig.3. 38 : Exemple d'évolution des positions d'un pic caractéristique d'un Q^2, suivant une augmentation de température, pour un échantillon de verre archéologique, Ar0208.

Il sera ensuite possible de voir, si selon l'âge du verre considéré, ces changements de polymérisations sont plus ou moins importants ou non.

3.7 QUALITE OPTIQUE DES VERRES

Nous cherchons à déterminer ici la qualité optique des verres, en présence dans cette étude. Par « qualité optique », on sous-entend « la capacité du verre à transmettre la lumière sans l'altérer ». On peut supposer, qu'au cours du temps, les verriers ont cherché à améliorer cette qualité du verre, en réduisant la taille des bulles, en diminuant l'épaisseur des panneaux de verre, ou encore en employant des décolorants (comme le MnO, par exemple qui agit par des effets redox), qui viennent éliminer les

teintes bleuâtres ou verdâtres du verre, pour tendre vers des incolores parfaits. Pour pouvoir quantifier cette notion de « qualité optique », il est nécessaire de procéder à des mesures d'absorbance du spectre lumineux par le verre.

3.7.1 Techniques et protocole

Pour réaliser ces mesures d'absorbance du verre, on utilise un spectrophotomètre Varian 50 Scan, utilisable dans l'UV et le visible. La lumière incidente, utilisée ici, est comprise dans une gamme de longueurs d'onde de 350 à 750 nm. On utilise le mode « *dual bam* ». On effectue un blanc avant chaque mesure et on ne fait pas de correction de ligne de base.

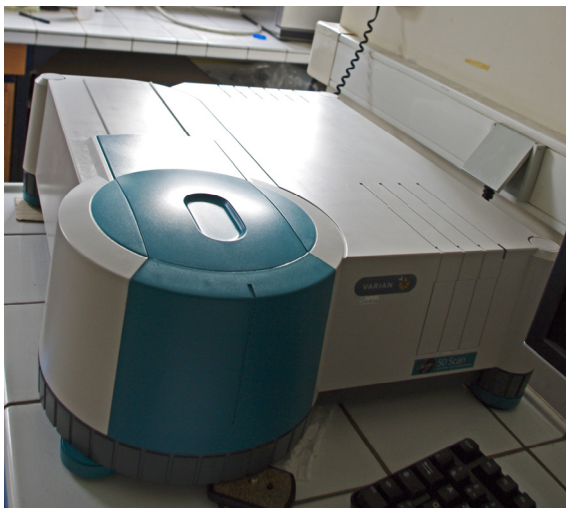


Fig.3. 39 : Spectrophotomètre Varian 50 Scan

On obtient ainsi des spectres d'absorption de la lumière par le verre. On réalise une moyenne des valeurs d'absorbance sur toute la gamme de longueurs d'onde sélectionnées et on normalise ces valeurs en fonction de l'épaisseur de l'échantillon concerné. En effet, l'absorbance de la lumière par un échantillon est fonction de la nature de l'échantillon concerné (chimie, structure, couleur), mais aussi de son épaisseur. Pour que les données soient comparables entre elles, il faut s'affranchir de ce problème lié à l'épaisseur des échantillons.

Nous avons choisi de passer un maximum d'échantillons au spectrophotomètre, car la méthode employée est non destructive et très rapide. Nous analysons tous les types de verres (plat, creux, bruts), colorés ou non et non altérés. Seules les surfaces planes des verres sont placées sur le trajet du faisceau. On évite également au maximum les parties du verre qui contiennent de très grosses bulles, visibles à l'œil nu, afin de ne pas amoindrir le signal reçu par le détecteur, par des effets de déviation optique et non d'absorption par la matière étudiée.

3.7.2 Résultats d'absorbance

Les spectres d'absorption, normalisés à l'épaisseur, propres à chaque échantillon sont présentés dans l'annexe 7.

Echantillon	Epaisseur (mm)	Abs/e	Echantillon	Epaisseur (mm)	Abs/e
Fla01	2,01	0,230	GpD 2489	1,65	0,139
Fos03B	0,81	0,384	NdB MG 1385	1,48	0,215
RezLup 08 US 10116 z10s2	1,36	0,156	NdB MG 76	2,36	0,123
RezLup 07 z6 us6001	0,72	0,184	Lo10-01i	3,25	0,322
RezLup 09 z-4495a	0,75	0,159	Lo10-02m	2,13	0,016
RezLup 09 z-4495b	1,69	0,160	Y12-un	3,04	0,381
RezLup 08 us10116b	4,53	0,093	Yo12-YII	1,73	0,317
RezLup09 z4-14 4631A	1,69	0,397	Mai12 25-258	0,85	0,153
RezLup-us7080	0,95	0,809	Sch14-01vio	1,93	0,379
RezLup08-4400	0,4	0,183	Rot14-01j	3,49	0,034
Em253A	0,84	0,687	Au15-04b	2,63	0,526
Em253B	3,00	0,006	Fran15-02	2,04	0,641
Em289a	2,32	0,547	Fran15-10	2,68	0,495
Em289b	0,43	0,785	Mun15-02	2,82	0,067
Em0932	0,75	0,314	Ly15-01	3,07	0,119
Em0944	0,51	0,601	Au16-01r	2,09	0,875
Em0384	2,8	0,386	Ang0108	0,36	1,774
Em0254	3,55	0,005	Bv17-02b	2,49	0,494
LoPb94	3,33	0,242	Ar0208	3,09	0,414
Bou14	0,86	0,295	And21-01bou	2,95	0,023
Rez CsM 207.4	1,79	0,429	And21-01	4,55	0,083
Rez CsM 173.10a	1,66	0,477			

Tab.3. 22 : Tableau de données d'absorbance moyenne et d'épaisseur, pour tous les échantillons soumis à l'analyse spectrophotométrique.

De plus, il n'y a pas d'évolution significative de l'épaisseur des verres dans le temps (Fig.3. 40).
Que l'on considère les verres plats ou creux, on ne remarque pas de tendance à l'amincissement ou à l'épaississement des verres au cours du temps. Nous ne considérons ici, évidemment que des verres dans leur état originel, donc non surfacés.

La variabilité des valeurs d'épaisseur des verres creux (Fig.3. 40c), provient essentiellement de la technique de fabrication de ces derniers, par moulage ou par soufflage. Les verres soufflés sont ainsi plus fins que les verres moulés.

Les verres plats ne présentent pas d'évolution particulière de leur épaisseur au cours du temps. Cependant nous manquons un peu d'échantillons de vitrages antiques pour avoir une représentation statistique solide sur cette population. Les vitres hémisphériques des Embiez (échantillons Em289a et Em289b) ne sont pas représentées sur le graphique ci-dessous (Fig.3. 40b) car elles ne sont pas à proprement parlé, des verres plats.

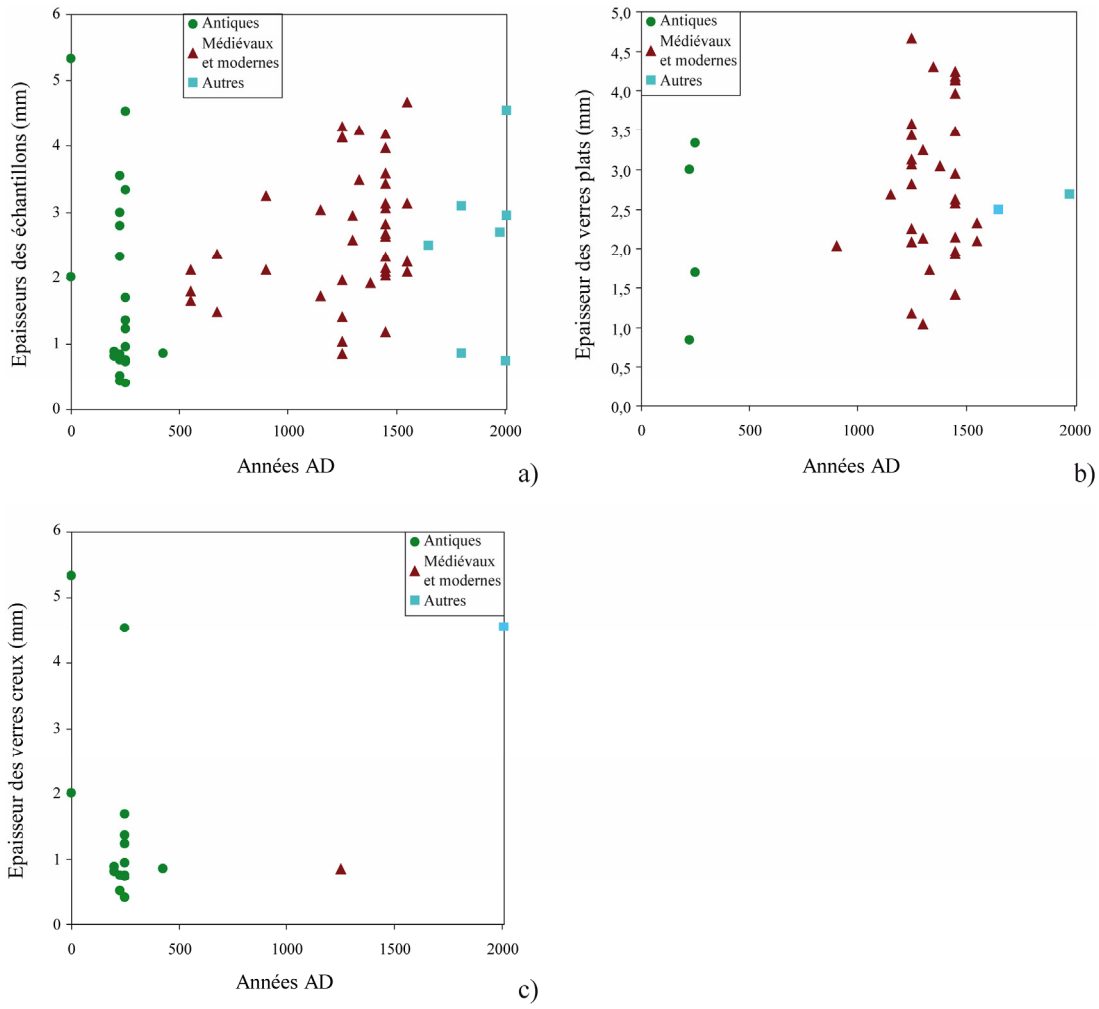


Fig.3. 40 : Variations de l'épaisseur des verres dans le temps. a) tous les échantillons sont représentés, b) ce sont les échantillons de verres plats (vitrages hémisphériques d'Embiez donc exclus) et c) ce sont les verres ceux, soufflés ou moulés.

3.7.2.1 Qualité optique et couleurs des verres

Les valeurs d'absorption de la lumière sont très variables en fonction de la couleur du matériau. En effet, les vitraux colorés absorbent beaucoup plus la lumière que les verres incolores. Ces vitraux ne résultaient pas de la même démarche de recherche de la translucidité du verre. Les verriers ont cherché à les rendre transparents, mais n'ont pas voulu qu'ils laissent passer la lumière blanche. On ne pourra donc pas comparer les valeurs d'absorbance de la lumière, par des vitraux colorés, à celles obtenues pour des verres incolores.

De plus, de nombreux vitraux colorés, de par les composés chimiques qui engendrent leur couleur, absorbent trop le rayon incident, le spectrophotomètre ne reçoit pas assez de signal et les valeurs d'absorbance saturent. Dans le tableau ci-dessus (Tab.3. 22), nous n'avons présenté que les valeurs d'absorbance pour les échantillons qui ne saturaient pas le détecteur. En effet, les échantillons qui absorbent trop la lumière fournissent des spectres inexploitables pour la suite de notre travail (Fig.3. 41).

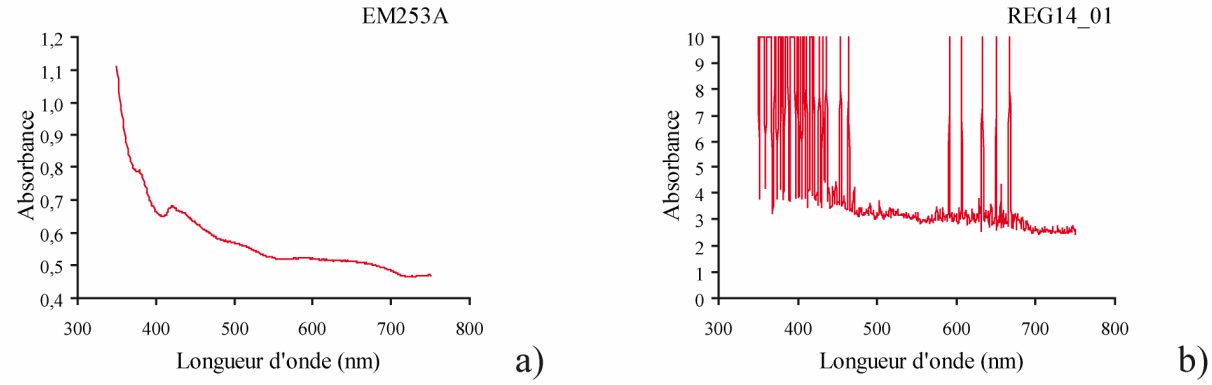


Fig.3. 41 : Présentation des différents spectres obtenus pour deux échantillons. a) il s'agit ici du spectre non saturé d'un échantillon antique incolore des vitrages des Embiez (Em253A), b) le spectre de l'échantillon médiéval Reg14-01, vitrail de Regensburg est quant à lui très saturé. Ce spectre médiéval est donc ici inutilisable.

De par leurs couleurs, de nombreux échantillons médiévaux de notre collection présentent des valeurs d'absorbance saturantes et ne peuvent être pris en compte dans l'étude proposée ici. Ceci explique le faible nombre d'échantillons médiévaux et modernes, inclus dans l'analyse temporelle ci-dessous.

De plus, tous les verres colorés n'absorbent pas complètement la lumière. Ils présentent des spectres d'absorbance différents en fonction de leurs couleurs, mais certaines teintes laissent davantage passer le faisceau lumineux incident. Ainsi les bleus, rouges, marron et verts, absorbent quasi-intégralement le faisceau alors que les violets, jaunes, le transmettent mieux (Fig.3. 42).

Dans cette figure, nous présentons des spectres obtenus sur des échantillons issus de vitraux de cathédrales (Rouen et Bourges) qui ont été rassemblés dans notre *corpus,* mais qui ne se sont pas révélés utilisables pour quelconque analyse ici. Nous avons tout de même tenu à les passer au spectrophotomètre, afin de constater l'absorption de la lumière par leurs couleurs franches, respectives. En effet, ces vitraux marron et rouge saturent complètement le détecteur (Fig.3. 42).

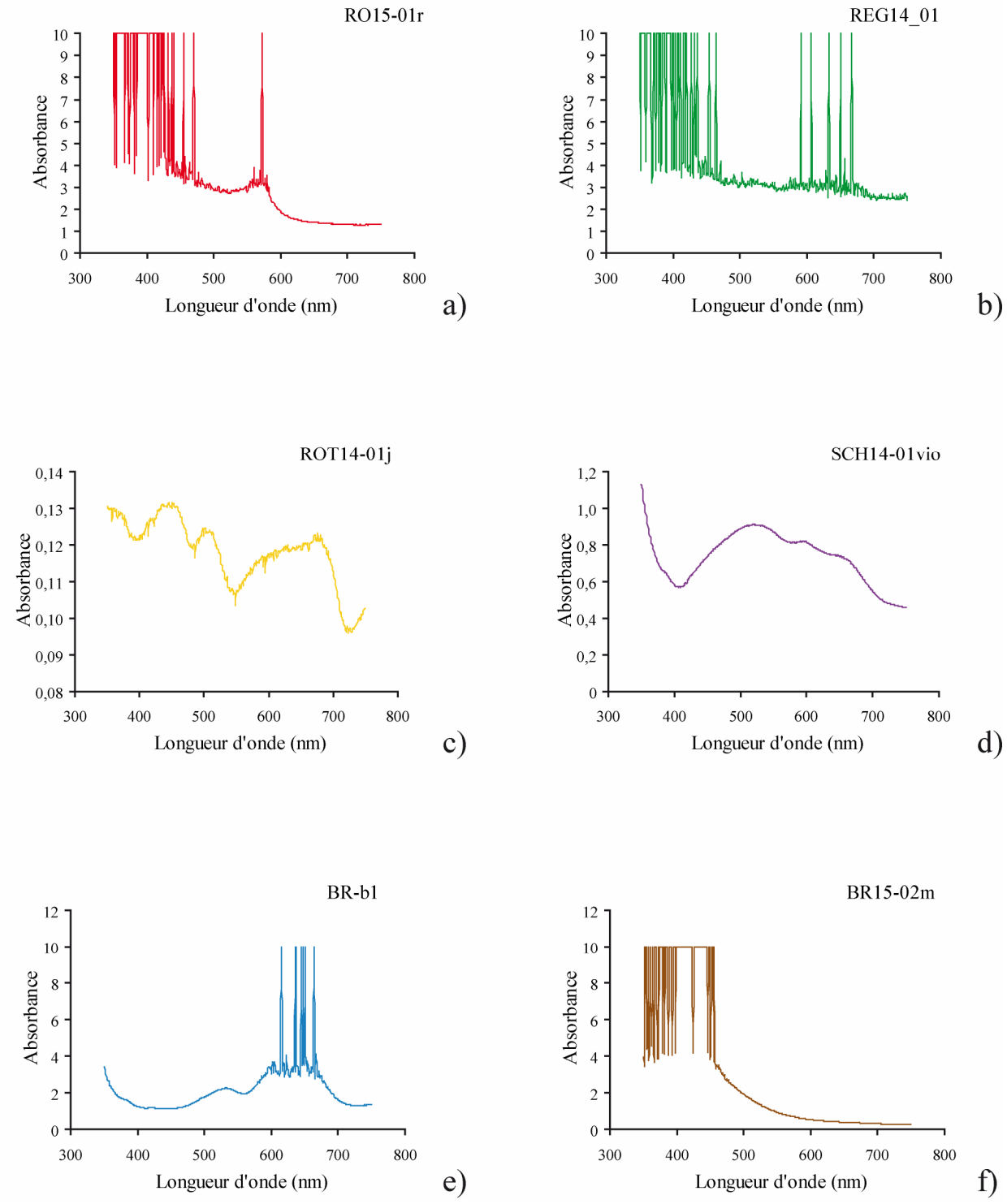


Fig.3. 42 : Comparaison des spectres obtenus pour divers échantillons médiévaux (entre les XIII^{ème} et XV^{ème} siècles) de couleurs différentes. Chaque courbe est de la couleur de l'échantillon qu'elle représente. a) verre rouge de la cathédrale de Rouen, b) vitrail vert de la ville de Regensburg, c) vitrail jaune orangé de la ville de Rothenburg, d) vitrail violet de l'église Saint Sebald de Nuremberg, e) vitrail bleu de la cathédrale de Bourges, f) vitrail marron de la cathédrale de Bourges.

3.7.2.2 Evolution de la qualité optique des verres au cours du temps

Comme pour tous les autres paramètres présentés précédemment (chimie, températures de travail, vésicularité), il est important de s'intéresser à l'évolution de la qualité optique des verres au cours du temps. Si l'on considère tous les échantillons pour lesquels nous avons des données d'absorbance, sans distinction, on obtient le graphique ci-dessous (Fig.3. 43a). On ne remarque pas de tendances particulières lorsque l'on ne trie pas les échantillons. Il apparaît une grande variabilité des valeurs d'absorbance entre les échantillons d'une même époque, notamment pour l'Antiquité. Ceci est dû à la diversité des verres utilisés ici.

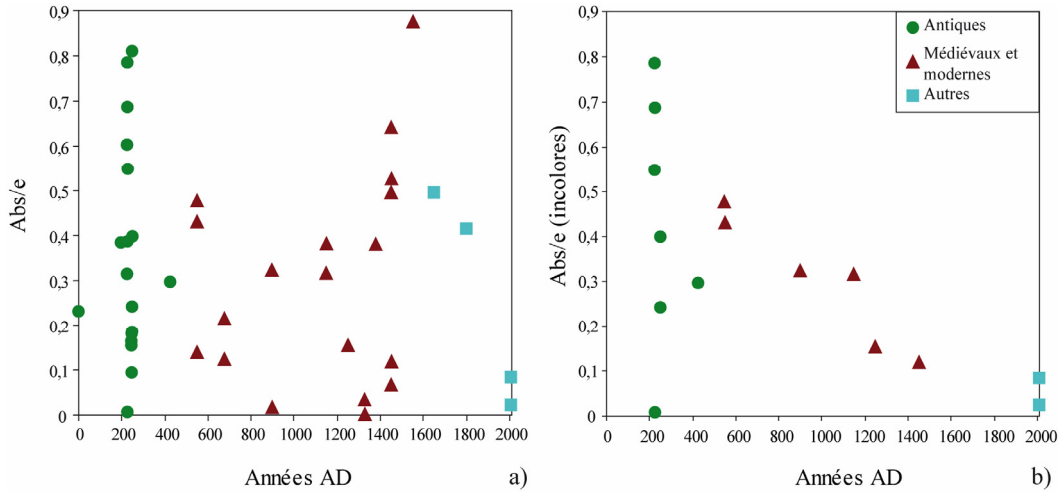


Fig.3. 43 : Variation de l'absorbance des verres, normalisée à l'épaisseur des échantillons, au cours du temps a) sans distinction de type de verre, b) en ne considérant que les verres plats incolores.

Si l'on ne considère que les verres incolores (Fig.3. 43b), on remarque une grande diversité, une grande variabilité, de l'absorption de la lumière par ces derniers. Les échantillons antiques présentent des valeurs d'absorption, en moyenne plus élevées, que les échantillons médiévaux ou modernes. Autrement dit, comme la qualité optique d'un verre est inversement proportionnelle à l'absorbance de la lumière par ce dernier, il est possible de dire qu'un verre du XV^{ème} siècle aura une absorbance moindre de la lumière et aura donc une qualité optique meilleure, qu'un verre du VIII^{ème} siècle, ou que certains verres romains. La transparence, la « qualité optique » des verres augmente au cours du temps. Ceci peut être dû à différents facteurs, tels que l'augmentation des températures de travail, de la chimie des pâtes de verre, du temps de résidence des verres dans les fours.

3.7.2.3 Qualité optique et chimie des verres

Il n'y a pas de réelle relation entre la qualité optique des verres, telle que nous l'avons définie ici et la composition chimique des ces derniers. De même, il n'y a pas de réelle relation entre la densité du verre, ainsi que sa fragilité ou son NBO/T et sa qualité optique (Fig.3. 44).

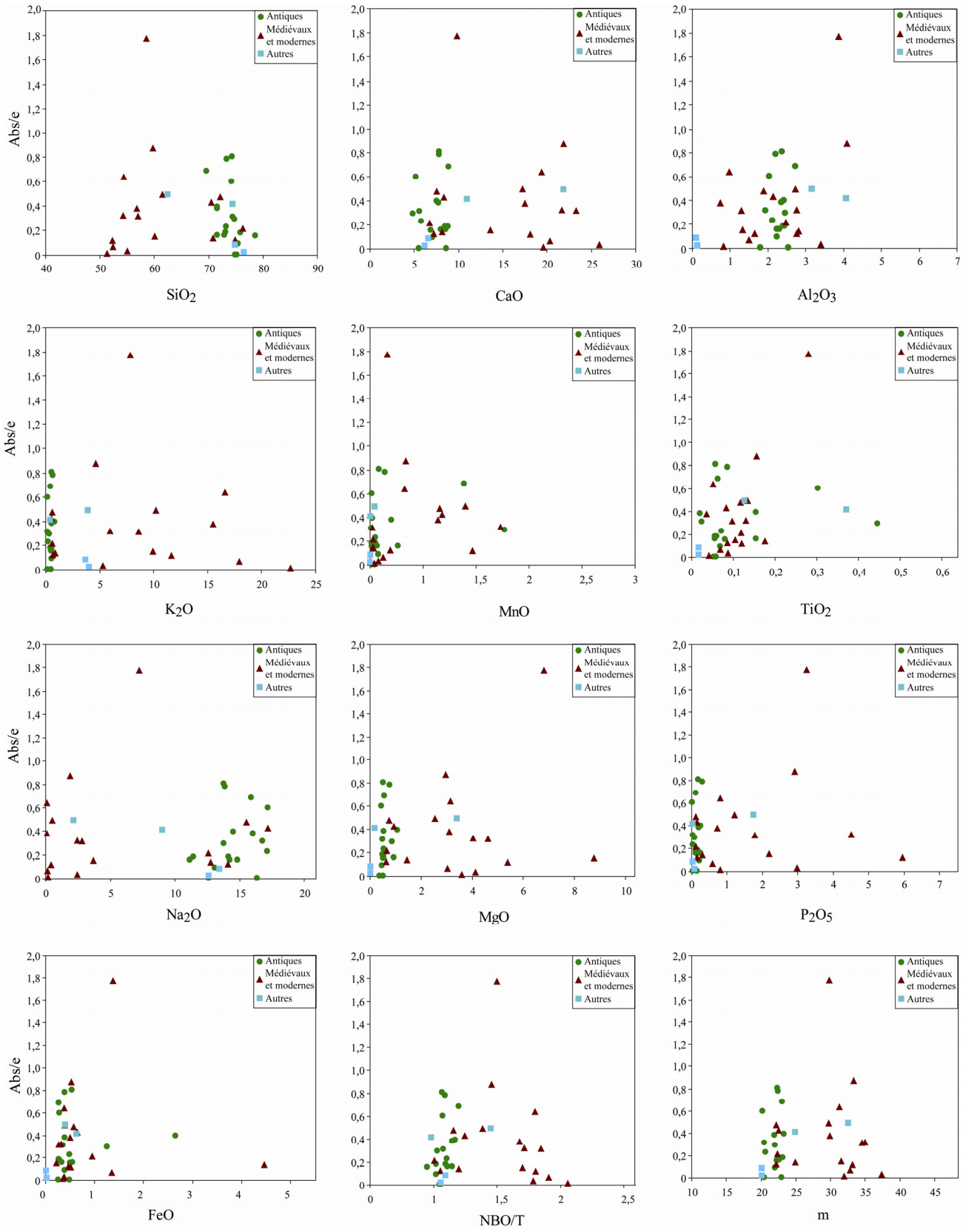


Fig.3. 44 : Evolutions des qualités optiques (Abs/.e) en fonctions des compositions chimiques, de la fragilité m et du NBO/T.

3.7.2.4 Qualité optique et températures de travail

Théoriquement, l'augmentation des températures de travail permet un meilleur dégazage des pâtes de verre, d'où un nombre de bulles moindre et donc une meilleure transparence (voir chapitre suivant) (Fig.3. 45). De même que pour l'évolution de la qualité optique des verres au cours du temps, nous ne regardons ici, que les verres comparables, soit des verres plats et incolores.

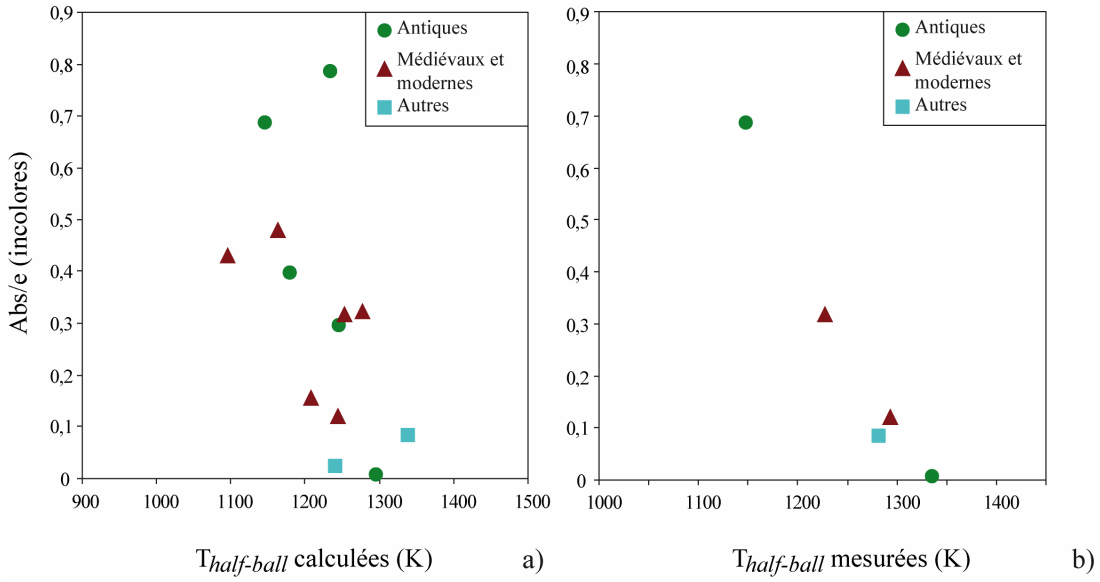


Fig.3. 45 : Relations entre température de travail des verres et leur qualité optique a) évolution de la qualité optique en fonction des températures de « half-ball » calculées à partir des compositions chimiques, b) évolution de la qualité optique en fonction des températures de « half-ball » mesurées expérimentalement.

Cette pseudo-relation (entre transparence du verre et températures de travail) qui semble assez intuitive, même si sur ce graphique nous avons peu de points pour l'étayer avec certitude. Il nous faudrait davantage d'échantillon de verres plats incolores pour pouvoir confirmer cette relation. Malgré le peu de points que nous avons, nous pouvons tout de même constater une légère tendance à la diminution des valeurs d'absorbance (donc une augmentation de la qualité optique des verres) avec l'augmentation des températures de travail. Ceci est, bien sûr, à moduler avec l'évolution de la qualité du verre au cours du temps. En effet, à l'Antiquité, on avait de très beaux verres de tradition romaine, bien transparents et parfaitement incolores avec des températures de travail basses. Au Haut Moyen Age, jusqu'à environ l'an 900, la qualité des verres est bien moindre, le verre en lui-même est rarement incolore, souvent pollué par des impuretés, malgré des températures de travail proches de celles de l'Antiquité. Interviennent donc d'autres facteurs, que la température sur la qualité optique des verres, dont la chimie, même si nous n'avons pas mis en évidence de relations directes entre la chimie des verres et leur qualité optique. L'évolution de la qualité optique des verres en fonction des températures de « *half-ball* » mesurées, prend compte, en quelque sorte, de cette dimension compositionnelle chimique (Fig.3. 45a).

De plus, il est également possible de proposer d'étudier l'évolution de la qualité optique des verres en fonction de nouveaux paramètres, déduits de l'étude des bulles en elles mêmes, tels que le nombre de bulles ou encore la vésicularité (voir chapitre suivant).

CONCLUSIONS ET RESUME DU CHAPITRE

L'approche qui a été réalisée applique aux verres archéologiques des techniques d'analyses, usuelles pour certaines d'entre elles (microsonde électronique, spectrométrie Raman et FTraman) et complètement inédites pour d'autres (mesures de températures ramarquables, détermination de qualité optique), sur ce type de matériel. On obtient ainsi des données quantitatives de densités, viscosités, températures caractéristiques, compositions chimiques, fragilités et qualités optiques des verres. Cette étude multi-paramètres du verre lui-même, fournit des informations riches et parfois inconnues des archéologues qui nous ont procuré les échantillons, certaines de ces informations n'étaient jusqu'alors, que supposées au travers des expérimentations archéologiques et des textes historiques.

La chimie des verres archéologiques de l'Europe de l'Ouest (Italie exclue) sur les deux derniers millénaires, varie au cours du temps. Les analyses systématiques que nous avons réalisées permettent de confirmer le passage (déjà mis en évidence par des études antérieures), entre des compositions de type « romain », très riches en SiO_2 (60-70%) et en Na_2O (~15-20%) à des compositions « médiévales », plus faibles en silice (~50%) et riches en K_2O (~15-20%), ainsi que la cohabitation de ces deux types pendant la période de transition du Haut Moyen Age, en particulier. Les verres de traditions romaines (type « romain » évoqué ci-dessus), tendent à disparaître après la chute de l'Empire Romain d'Occident (V^{ème} siècle après J.C.). De même, les verres de compositions médiévales précoces (jusqu'à l'an 900) et tardives, témoignent de l'émergence et de l'influence des nouveaux royaumes, germaniques, puis français et ensuite anglais. Cette évolution de la nature des verres souligne bien les changements d'influences géopolitiques de ces époques et particulièrement entre l'an 0 et l'an 1500. Le verre apparaît alors comme un marqueur de la société dans laquelle il est produit.

A partir de ces compositions chimiques, il nous est ensuite possible d'étudier l'évolution temporelle des paramètres physiques et structurels du verre, tels que la température de transition vitreuse, la viscosité, la fragilité, le NBO/T ou encore la densité, utilisant les modèles élaborés sur des verres naturels et dont les calculs sont fondés sur les compositions chimiques des verres concernés. Tous ces paramètres montrent des évolutions au cours du temps (Fig.3. 17, Fig.3. 23, Fig.3. 27, Fig.3. 29, Fig.3. 34, Fig.3. 40 et Fig.3. 43), à l'image des compositions chimiques et des

techniques de fabrication qui évoluent elles aussi. Les valeurs de fragilité et de NBO/T notamment, sont cohérentes avec les observations faites sur les verres, à savoir que pour les verres les moins cohésifs (et donc les plus fragiles), on observe une altération plus importante des échantillons, ces échantillons étant ici les verres médiévaux (voir chapitre sur le descriptif des échantillons) : les verres médiévaux présentent presque toujours des traces d'altération plus ou moins développées, contrairement aux verres antiques, qui peuvent seulement en présenter une légère ou en être dépourvus, (Fig.3. 46). Cette faiblesse structurelle du verre, pourrait expliquer les phénomènes de « coulage » que présentent certains vitraux, en place dans les verrières des édifices religieux anciens.

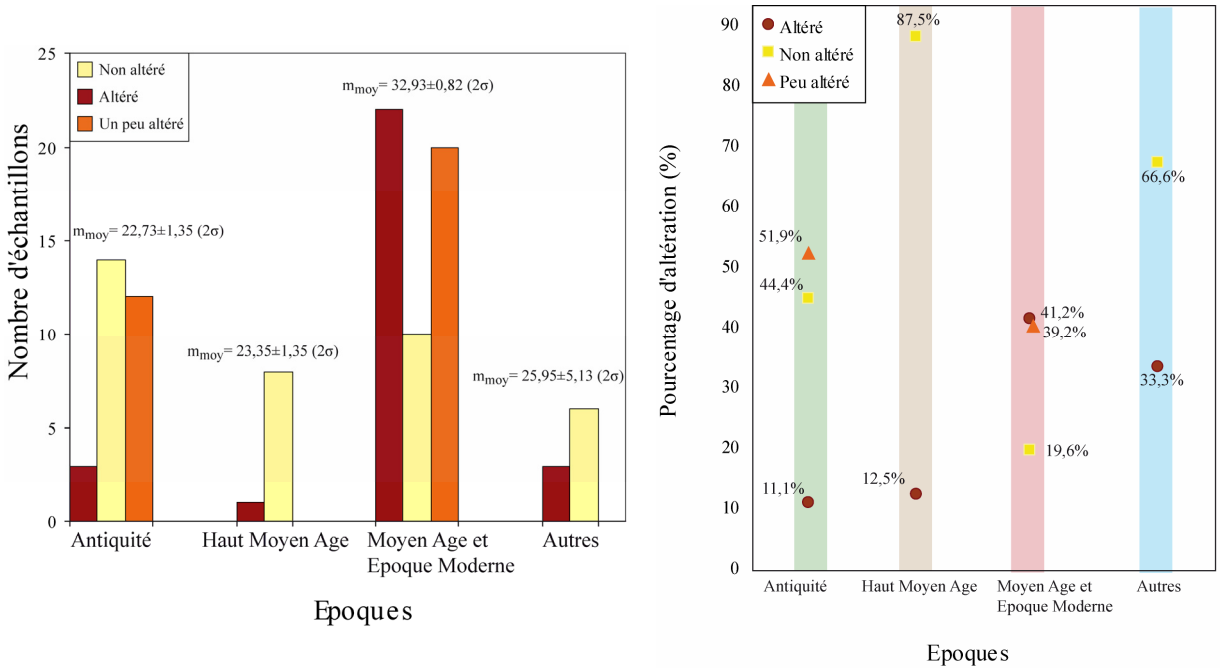


Fig.3. 46 : Répartition de l'altération de nos échantillons en fonction des époques. Les verres médiévaux et modernes apparaissent plus altérés que les verres antiques, par exemple. Les valeurs de fragilité, m, sont également reportées.

L'approche physique des verres (estimation de la densité, de la température de transition vitreuse et de la viscosité), nous permet de préciser l'évolution des technologies verrières : changements de façonnage, élévation de la température des fours etc. Cependant, ces notions sont déduites de calculs fondés sur les compositions chimiques des verres. Nous avons cherché à obtenir des caractéristiques physiques, des verres de notre *corpus*, à travers des expérimentations diverses pour les croiser avec les résultats obtenus à partir des compositions chimiques.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons cherché à mesurer deux températures caractéristiques du verre, à savoir les températures de fusion et les températures de « *half-ball* ». Ces données

sont accessibles par les modèles utilisés précédemment, mais nous avons tenté de valider la pertinence de leur utilisation, en comparant les données théoriques (issues des modèles) et les données expérimentales pour les paramètres de T_{fusion} et $T_{half\text{-}ball}$. Même si les valeurs théoriques et expérimentales de ces températures ne sont pas identiques, elles demeurent proches. Elles permettent donc d'employer sereinement les modèles pour calculer les densités, viscosités, fragilités, NBO/T etc., de nos verres. Les températures T_{fusion} et $T_{half\text{-}ball}$ expérimentales (mais aussi théoriques) montrent des évolutions temporelles et notamment une augmentation au cours du temps ($T_{half\text{-}ball}$ $antique_{moy,mes}$. = 1154±47 (2σ), $T_{half\text{-}ball}$ $médieval_{moy,mes}$ =1274±29(2σ), $T_{half\text{-}ball}$ $autres_{moy,mes}$ =1428±126 (2σ)), témoignant probablement des évolutions des technologies verrières et des performances thermiques des fours. Une autre vérification des modèles repose sur la définition des degrés de polymérisation de la silice de nos verres grâce à la spectrométrie Raman et FTRaman, puis à les comparer aux résultats NBO/T. Ces deux paramètres sont ici cohérents et présentent des tendances allant dans le même sens, c'est-à-dire que les verres médiévaux sont moins polymérisés ($NBO/T_{MA,moy}$ = 1,12±0,27 (1σ)) que les verres antiques ($NBO/T_{antique,moy}$ = 0,61±0,12 (1σ)) et donc moins résistants.

La définition d'un paramètre de « qualité optique » du verre, obtenu grâce aux mesures d'absorbance de la lumière, permet de quantifier l'amélioration de qualité recherchée par les verriers au cours du temps. Sachant qu'un verre «parfait », présente une Abs/e (absorbance de la lumière par le verre, normalisée à l'épaisseur de l'échantillon) tendant vers 0, les verres antiques présentent une $Abs/e_{moyenne\ verres\ plats\ incolores}$ = 0,423±0,205 (2σ)) et les verres médiévaux une $Abs/e_{moyenne\ verres\ plats\ incolores}$ = 0,303±0,117 (2σ). Par l'affinage de leurs recettes, l'augmentation des températures des fours, les changements de techniques de façonnage, les verriers ont cherché à améliorer la qualité de leurs productions verrières, et cela est bien visible dans l'absorbance de la lumière par ces derniers.

Notre *corpus* d'échantillons recouvrant une large période temporelle, une vaste répartition géographique et soumis à nos diverses méthodes d'étude, nous permet de mettre en évidence des phénomènes d'évolution des techniques verrières au cours du temps, venant compléter les notions d'évolution déjà bien connues de typologie et de chimie, des verres, notamment. Les nouvelles approches proposées ici, peuvent également permettre de confirmer des datations d'objets archéologiques d'époques connues et/ou de permettre une estimation de l'âge relatif (ou la période de production) d'échantillons de verres d'origine ou de fabrication inconnues (identification de l'échantillon HS0108 comme étant actuel et non antique, par exemple).

Chapitre 4 : Identification et caractérisation des bulles des verres archéologiques

4.1. VESICULARITE ET VESICLE SIZE DISTRIBUTION (VSD)

A. VESICULARITE

L'objectif de la mesure de la vésicularité et de l'étude de la VSD est de caractériser, quantifier et décrire les bulles présentes dans les verres archéologiques. C'est une méthode d'étude bien connue en sciences de la Terre (Aubaud et al. 2004; Blower et al. 2002; Burnard 1999; Chavrit 2010; Gaonac'h et al. 1996; Klug and Cashman 1996; Mangan and Cashman 1996; Mangan et al. 1993; Marsh 1988; Marty 1995; Marty and Ozima 1986; Sarda and Graham 1990; Sarda and Moreira 2002; Sarda et al. 1988; Sparks and Brazier 1982; Whitham and Sparks 1986) mais encore inédite sur du matériel archéologique.

4.1.1 Méthodologie

Cette étude est divisée en trois étapes majeures. Tout d'abord, il faut réaliser une mosaïque de photographies de l'échantillon, puis effectuer un traitement de l'image obtenue et enfin appliquer un programme de calcul, afin d'obtenir les paramètres de la vésicularité. Les mesures de vésicularité sur nos échantillons ont été réalisées à partir de fragments de verres, incolores ou transparents, de 0,1 à 0,7 cm d'épaisseur ou à partir de lames minces, d'épaisseur de 30 μm.

Les surfaces photographiées des échantillons utilisables pour notre étude, ont été surfacées et polies, pour améliorer la visibilité des bulles au microscope (selon la même procédure que pour les analyses de volatils au spectromètre FTIR). D'autres échantillons, non destructibles, ont été photographiés tels quels.

4.1.1.1 Photographies et mosaïque d'images :

La première étape consiste donc à photographier l'échantillon au microscope optique, au grossissement 2,5 fois (soit un grossissement total de 300 fois), en lumière transmise. La lumière réfléchie ne sera utilisée que pour les échantillons opaques. Nous avons fait ce choix, car il permet de mesurer la vésicularité sur des verres, notamment des vitraux, qui ne pouvaient subir le traitement de polissage, nécessaire au travail en lumière réfléchie. Cependant, l'utilisation de la lumière transmise engendre une difficulté supplémentaire. En effet, on doit prendre en compte, dans les calculs des paramètres de vésicularité, le fait que l'on ne travaille pas sur une surface, mais dans un volume. Il peut y avoir ainsi différentes couches de bulles visibles. Dans ce cas nous faisons la mise au point sur une seule et unique surface de bulles et nous la considérons comme représentative de l'ensemble de l'échantillon. Les bulles floues, c'est-à-dire appartenant à d'autres surfaces, ne sont donc pas prises en compte dans le traitement d'image suivant, ni dans les calculs de la vésicularité. Pour la plupart des verres cela est très facile à faire, car les épaisseurs sont faibles et les bulles bien distinctes les unes des autres. Toutefois, les verres colorés les plus sombres, notamment les vitraux bleus, verts et rouges, augmentent, la difficulté de l'étude. Les verres soufflés, notamment les pieds de coupes antiques, quant à eux, sont courbes. Il a donc été nécessaire de sélectionner pour ces verres, des petites zones assez planes à analyser sous le microscope. Ces échantillons, vitraux ou pieds de coupes, étant pour la plupart non destructibles, nous n'avons pas toujours eu la possibilité de photographier une grande surface, comme nous l'aurions souhaité.

Il est nécessaire de faire entre 15 et 90 photographies pour couvrir la surface totale de l'échantillon. Plus la surface à analyser est grande, plus le nombre d'images est important. La mosaïque est réalisée à l'aide du logiciel Adobe Illustrator®. Toutes les mosaïques ont été redimensionnées en fin de réalisation, afin de pouvoir être suffisamment petites pour être utilisées par d'autres logiciels. La taille choisie est un A4, avec une résolution minimum de 300 dpi.

4.1.1.2 Traitement d'image :

La seconde étape de notre travail, consiste à réaliser un traitement d'image sur la mosaïque de photographies réalisée précédemment. En effet, nous allons chercher à créer une image en trois couleurs, représentant les trois phases intéressantes, pour la mesure de la vésicularité : une phase « bulles », une phase « verre » et une phase « masque ». Cette dernière représente tout ce qui apparaît sur la mosaïque d'images et qui ne sera pas pris en compte, lors du calcul de la vésicularité (par exemple : les bordures d'échantillon, les zones de colle dans le cas de lames minces etc.). Pour distinguer au mieux ces trois phases, il faut que l'on discrimine parfaitement les bulles, du verre et donc que nos photographies de départ soient de très bonne qualité. Plusieurs difficultés se posent, lors de ce travail : fractures dans le verre, zones d'altération importante, mauvaise qualité de l'objectif qui donne un éclairage différent selon les photographies, poids du fichier Illustrator® et donc temps de traitement. Pour obtenir l'image en trois couleurs, représentant les trois phases à analyser nous

utilisons le logiciel Image 2003 (Launeau and Cruden 1998; Launeau and Robin 1996) et/ou d'Adobe Photoshop®. Cela consiste tout d'abord, en une analyse par composantes principales de l'image (ACP) pour en accentuer les contrastes, autrement dit, entre le verre et les bulles. Ensuite, à partir d'une coupe dans l'histogramme de couleur de l'image (allant de 0 à 256), on sépare les bulles en phase sombre, du verre en phase claire. L'image se présente alors en deux couleurs, noire pour les bulles, blanche pour le verre. Lorsqu'il y a une, ou des zones que l'on ne veut pas prendre en compte dans le calcul de vésicularité, c'est-à-dire le masque, il faut détourer cette zone et lui appliquer une couleur différente des bulles et du verre. Nous obtenons ainsi, l'image recherchée, en trois couleurs, représentant le verre, les bulles et le masque (Fig.4. 1).

4.1.1.3 Source alternative d'image : photo macroscopique :

Pour certains échantillons, la prise de photos sous microscope n'est pas possible. Ceci est particulièrement le cas pour les verres de vitraux, fortement colorés, ou pour certains objets en verre, non destructibles, trop grands pour être étudiés sous microscope. Pour ces derniers, une série de photos macroscopiques a été réalisée, afin de servir d'image source, au traitement d'image décrit ci-dessus.

Utiliser cette méthode alternative de photographie d'image, nous permet d'augmenter le nombre d'échantillons étudiés ici. Afin de connaître la pertinence de cette méthode, nous avons comparé les données de vésicularités, obtenues pour certains échantillons, soumis aux deux méthodes de photographie : photos en macroscopie et en microscopie, suivis du même traitement d'image et des même calculs de distribution de taille des bulles. Les résultats des ces comparaisons sont présentés, dans les paragraphes ci-dessous (Fig.4. 44), dans la description de chaque paramètre. Pour résumer, on ne voit pas de différence notable entre les deux méthodes. On peut donc inclure les calculs faits, à partir des photographies macroscopiques, à notre *corpus* de données obtenues à partir d'images prises en microscopie.

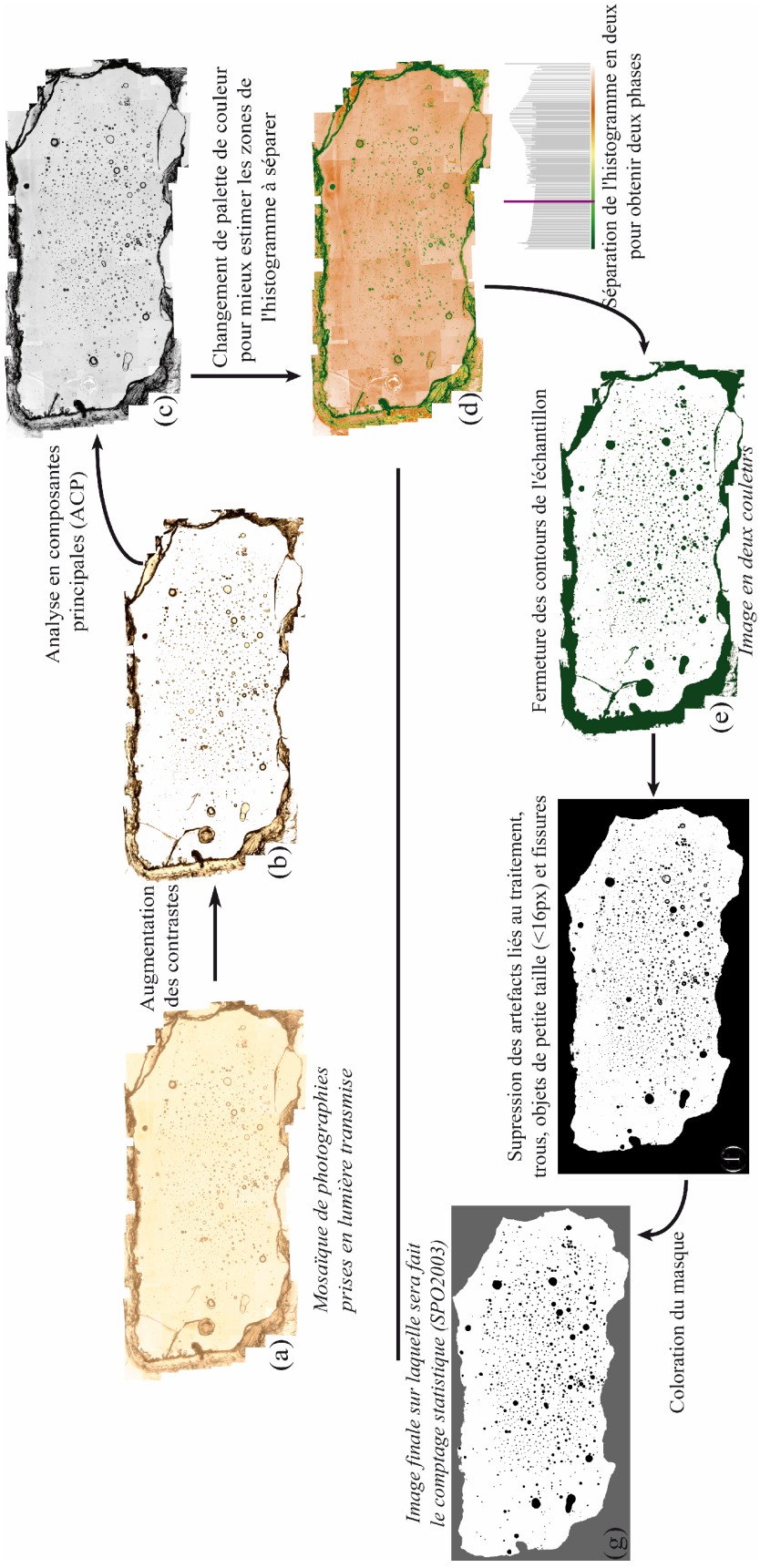


Fig.4. 1 : Schéma représentant les différentes étapes du traitement d'image d'un échantillon. L'échantillon présenté ici est Em253B, un fragment de vitrage antique de l'épave des Embiez

4.1.1.4 Calcul des paramètres des verres et des bulles :

La troisième et dernière étape est réalisée à partir du logiciel SPO2003 (Launeau 2004; Launeau and Cruden 1998; Launeau and Robin 1996), initialement conçu pour l'étude des orientations préférentielles des cristaux dans les roches. Il est nécessaire de faire un dernier traitement sur l'image avant de pouvoir lancer les calculs de vésicularité. En effet, nous choisissons d'éliminer les objets de petites tailles, correspondant à des artefacts de traitement ou de préparation de l'échantillon. Nous supprimons manuellement, également, tous les objets qui ne sont pas des bulles, tels que des fractures ou des nodules d'altération. S'ils sont petits, ils seront considérés comme étant du verre (petites fissures par exemple) ou seront comptés comme appartenant au masque (nodules d'altération, par exemple dans le cas de l'échantillon Ar0108). Les pixels blancs compris dans les bulles, c'est-à-dire les « trous », sont colorés en noir. Les bulles apparaissent donc comme des disques ou des fuseaux noirs, pleins et homogènes.
Une fois l'image nettoyée de ces artefacts, l'analyse statistique de sa surface peut être lancée. Nous obtenons ainsi, une série de données présentées ci-dessous.

La méthode employée, décrite précédemment, nous permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur nos verres archéologiques. Les paramètres qui nous sont fournis lors de cette étude, sont résumés dans le tableau présenté en annexe 8, soit : la taille de chaque bulle, leur diamètre moyen, leur élongation, le nombre et la densité de bulles par surface et par volume (à la suite d'un calcul), le nombre de bulles avant dégazage de la pâte de verre, N_0 et la vésicularité proprement dite.

La vésicularité calculée par le logiciel de traitement peut être exprimée ainsi :

$$Vésicularité\ (\%) = \frac{surface\ (ou\ volume)\ des\ vides}{surface\ (ou\ volume)\ total}$$

4.1.1.5 Comparaison des mesures de vésicularité par comptage de points et par traitement d'image

Dans la plupart des études sur des verres basaltiques, les mesures de vésicularité sont faites par la méthode par « comptage de points ». Nous proposons ici de comparer la méthode par comptage de points, à celle que nous venons d'exposer. Nous choisirons alors celle qui sera la plus performante.
Pour cela nous avons réalisé des comptages de points sur cinq échantillons, dont la vésicularité a été calculée par la méthode de traitement d'image (verres archéologiques : Em253B et Au15-02v, verres volcaniques : SWF DR28-1-1g, SEARISE 1 DR 4 et ED DR08 type2 (Chavrit 2010), Fig.4. 2), et nous pourrons alors comparer les données obtenues par les deux méthodes et apprécier la différence, entre les deux techniques, sur les verres archéologiques.

- *Méthode de comptage de points*

Cette technique consiste en un travail sur une lame mince ou sur l'échantillon directement, placé sous le microscope optique avec des grossissements finaux de 300 fois. La lame est posée sur une platine particulière qui se déplace automatiquement, d'un pas minimum fixé par la machine (de 50 µm selon l'axe des Y et 300 µm selon l'axe des X), à chaque comptage de points. L'observation se fait directement sur les oculaires du microscope et l'opérateur compte les phases qui l'intéressent sur un compteur mécanique. Ici, nous avons choisi de considérer deux phases : bulle et verre. On compte entre 2000 et plus de 32000 points de comptage par échantillon. On conserve la même lumière (réfléchie ou transmise) et le même grossissement que ceux utilisés lors des prises de photographies pour le traitement d'image.

	Traitement d'image % vésicularité	Comptage de points % vésicularité	Nb de points
Verres archéologiques			
Em253B	5,49	5,52±0,74	~4000
Au15-02v	1,96	2,25±0,60	~2500
MORBs			
ED DR08 type2	0,82	0,59±0,12	~15800
SWF DR28-1-1g	2,48	2,43±0,35	~8000
SEARISE 1 DR 4	0,19	0,1±0,03	~33000

Tab.4. 1 : Comparaison des vésicularités mesurées par traitement d'image et par comptage de points sur cinq verres, dont deux archéologiques et trois volcaniques issus de l'étude de (Chavrit 2010). Les barres d'erreur sont calculées à partir de la formule ci-dessous, au seuil de 95,4% : $E = 2 * \sqrt{\frac{P * (100 - P)}{N}}$ *; avec : E, l'erreur calculée sur la mesure, P,le pourcentage de vésicularité et N, le nombre de points. On a donc 1 chances sur 20 que la mesure soit comprise entre P-E et P+E. Le pas choisi pour la mesure de vésicularité par comptage de points est le plus petit possible, soit 50 µm selon l'axe des Y et 300µm selon l'axe des X. Le nombre de points dépend de la surface de l'échantillon et du grossissement du microscope.*

Nous avons choisi les échantillons suivants Em253B et Au15-02v, respectivement des fragments d'un vitrage antique et d'un vitrail médiéval. Nous avons complété les données avec des échantillons à très faible vésicularité, provenant de l'étude de D. Chavrit, (Chavrit 2010), sur les verres basaltiques. Nous avons ainsi sélectionné les échantillons suivants SWF DR28-1-1g, *Searise* 1 DR04 et ED DR08 type 2, provenant respectivement des dorsales de l'océan Pacifique et de l'océan Indien.

Les deux méthodes donnent des résultats à peu près équivalents, pour des vésicularités supérieures à 1%. Cependant, pour des vésicularités inférieures à cette valeur seuil, on remarque que la mesure par comptage de points, fournit des valeurs plus faibles, que celles obtenues par traitement d'image. Ceci s'explique par la méthode de comptage elle-même, qui par sa maille minimum, omet les plus petites bulles. Nous pouvons ainsi dire que le traitement d'image procure de meilleurs résultats, plus précis,

que la méthode par comptage de points, en particulier pour de très faibles vésicularités. Nous n'inclurons donc pas dans notre étude, les données obtenues par comptage de points.

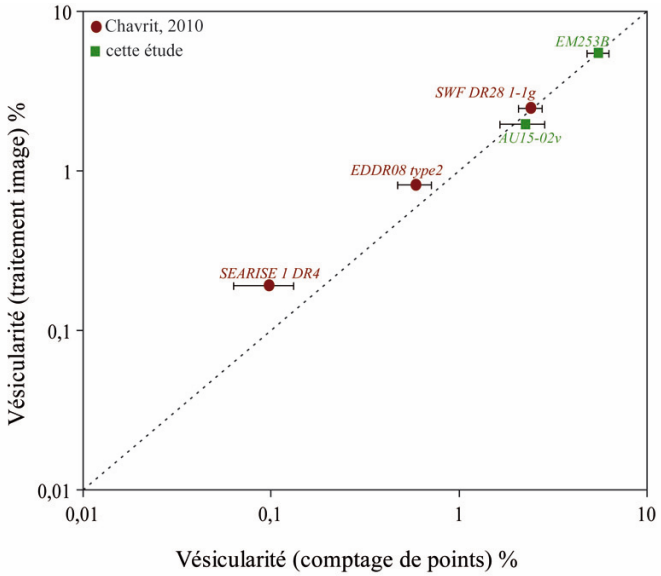


Fig.4. 2 : Comparaison des méthodes de mesures de la vésicularité, par comptage de points et par traitement d'image, sur des verres archéologiques et basaltiques.

4.1.1.6 Résultats

Nous avons étudié ainsi 43 échantillons, issus de toutes les périodes et de tous les types de verres de notre *corpus*. Les paramètres obtenus sont présentés dans l'annexe 8 et sont compilés ci-dessous, sous forme d'histogrammes.

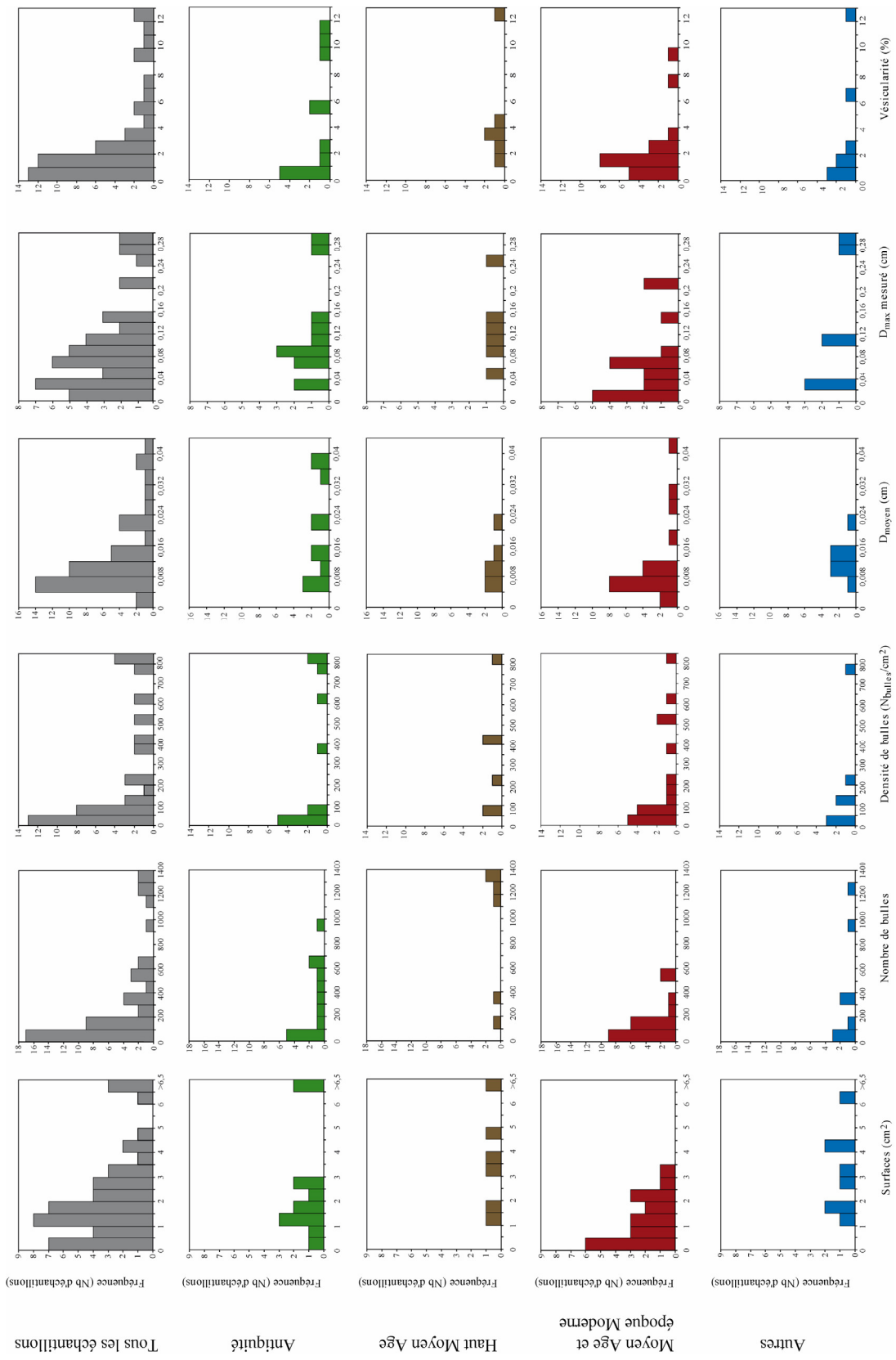


Fig.4. 3 : Histogrammes représentant les paramètres de la vésicularité des 43 verres archéologiques réunis. Les données sont présentées tous échantillons confondus (gris), puis classés par période : Antiquité (vert), Haut Moyen Age (marron), Moyen Age et Epoque Moderne (rouge) et autres, comprenant les expérimentations archéologiques et les verres des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles (bleu).

Les données présentées ci-dessus montrent une grande diversité de distributions :

- *La surface (cm²)*: les surfaces analysées varient beaucoup allant de 0,005 cm² à 16,6 cm². Il a été retenu à chaque fois la surface maximum disponible pour chaque échantillon. Globalement les verres antiques et médiévaux présentent des gammes de surfaces similaires, contenant de très petites surfaces, et de très grandes (Fig.4. 4). Lorsque l'on regarde les valeurs moyennes de la surface ainsi que les écart-types, pour chaque catégorie d'échantillons (antiques, médiévaux, autres), on met en évidence la grande diversité de surface au sein de chaque période d'étude (Tab.4. 2). Les verres antiques et médiévaux présentent des surfaces moyennes relativement proches (2,61±2,97 (2σ) et 2,27±3,37 (2σ) cm²) et de même, les verres du XIX^{ème} et XX^{ème} siècles ont des moyennes proches (3,94±2,25 (2σ) et 3,53±3,46 (2σ) cm²) et plus élevées que celles des verres plus anciens. 25,6% des verres (soit 11 échantillons) ont une surface inférieure à 1cm², 30,2% des verres (soit 13 échantillons) ont une surface comprise entre 1 et 2 cm², 18,6% des verres (soit 8 échantillons) entre 2 et 3 cm², 25,6% des verres (soit 11 échantillons) ont une surface supérieure à 3 cm² et un échantillon (2,3%) présente une surface analysée supérieure à 10 cm² (échantillon Rez-CsM 134).

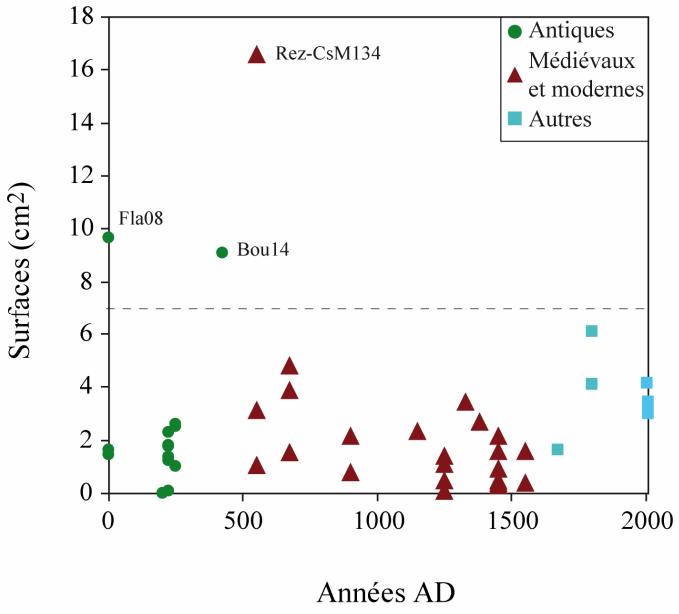


Fig.4. 4 : Surfaces analysées de nos échantillons, en cm². La plupart des échantillons ont des valeurs de surfaces inférieures à 4cm². La moyenne de la surface des échantillons est de 2,47±0,95 (2σ) cm². On note, trois échantillons ayant des surfaces exploitables très grandes Fla08 (9,66 cm²), Bou14 (9,10 cm²) et Rez-CsM134 (16,58 cm²)..

- *Le nombre de bulles (N_{bulles})* : le nombre de bulles des échantillons, présente lui aussi des valeurs très variables, allant de 2 à 2086. 39,5% des échantillons présentent moins de 100 bulles (soit 17 verres) et 11,6% (soit 5 verres) ont plus de 1000 bulles. Un seul échantillon (2,3% des échantillons) a plus de 2000 bulles. Globalement, le nombre de bulles moyen par période augmente au cours du temps (Fig.4. 5), en effet, les échantillons antiques présentent en moyenne moins de bulles que les échantillons médiévaux, qui eux même ont moins de bulles que les verres récents (Tab.4. 2). Les verres du Haut Moyen Age, montrent des quantités de bulles très élevées, ce qui fait grandement augmenter le nombre moyen de bulles de la période médiévale. Si on exclut les verres qui ont un nombre de bulles >1000, à savoir les verres du Haut Moyen Age essentiellement, on observe de faibles valeurs de ce nombre de bulles entre environ l'an 700 et l'an 1600 AS, avec une faible variabilité de valeurs. Entre l'an 0 et 700AD, le nombre de bulles est plus élevé mais également plus variable, (Fig.4. 5).

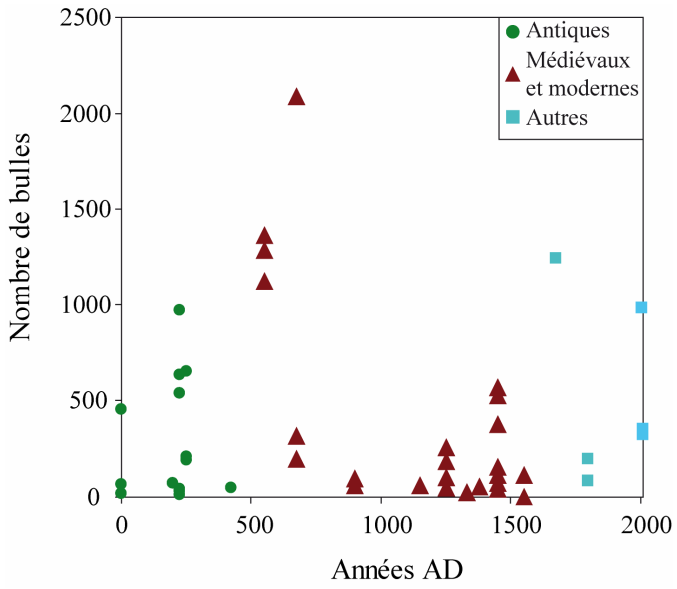


Fig.4. 5 : Nombre de bulles de chaque échantillon étudié.

Le nombre de bulles de chaque échantillon est aussi affecté par la surface mesurable de l'échantillon lui-même. Il est donc nécessaire de normaliser ces mesures par la surface mesurée. Nous obtenons alors le paramètre de densité de bulles (N_{bulles}/cm^2)

- *La densité de bulles (N_{bulles}/cm^2)* : Les valeurs du N_{bulles}/cm^2 sont très variées, allant de 5 à 14 673 bulles/cm^2. La densité de bulles moyenne montre une tendance inverse de celle du N_{bulles}. En effet, les verres de la période antique présentent des densités de bulles moyennes beaucoup plus élevées que les verres des autres périodes (Tab.4. 2 et Fig.4. 6). Les verres de reconstitutions archéologiques présentent quant à eux des valeurs de N_{bulles}/cm^2, faibles et avec

un faible écart-type (Tab.4. 2). 51,16% des échantillons (soit 22 verres) présentent une densité de bulles inférieure à 100 bulles/cm^2, 39,5% des échantillons (17 verres) ont une densité de bulles comprise entre 100 et 1000 bulles/cm^2, 9,3% (4 verres) ont une densité de bulles supérieure à 1000 bulles/cm^2 et un échantillon (2,3%) a une densité supérieure à 10 000 bulles/cm^2 (échantillon Fos03)

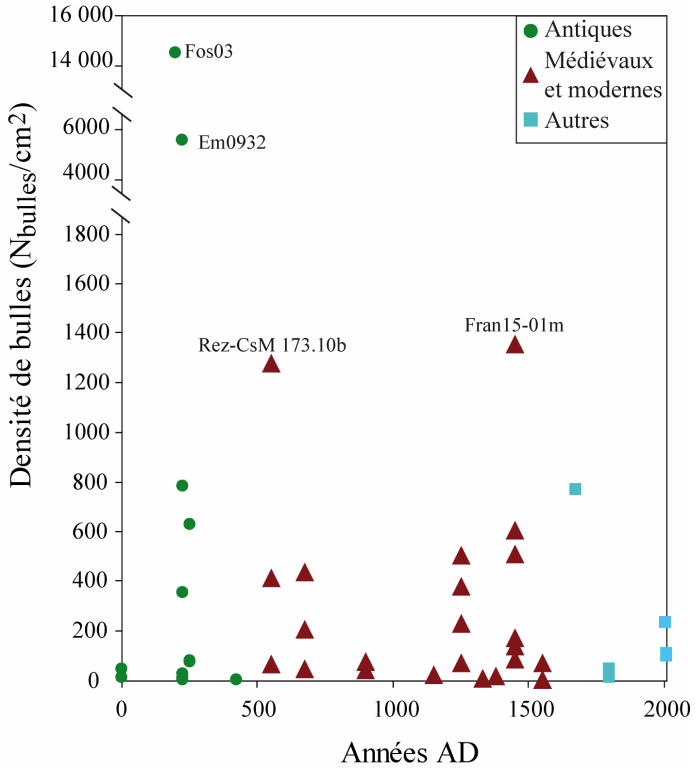


Fig.4. 6 : Densités de bulles (N_{bulles}/cm^2) de nos échantillons.

La plupart des échantillons indiquent des densités aux alentours de 300 bulles/cm2. Or quatre échantillons (Fos03, Em0932, Rez-CsM 173.10b et Fran15-01m) sont clairement différents des autres et ont des valeurs de densité de bulles très grandes. Ces échantillons n'ont pas de points communs particuliers, ils ne sont ni du même type (creux et plat), ni de la même époque (Antiquité, Haut Moyen Age et Moyen Age).

- *Le diamètre moyen (D_{moy} (cm))* : Les valeurs du diamètre moyen des bulles, sont comprises entre 0,003 et 0,11 cm : 51,16% des échantillons (soit 22 verres) présentent un D_{moy} des bulles inférieur à 0,01 cm, 25,6% des verres (soit 11 échantillons) ont des bulles ayant un D_{moy} compris entre 0,01 et 0,02 cm, 11,6% des échantillons (soit 5 verres), ont des bulles ayant un D_{moy} compris entre 0,02 et 0,03 cm et 11,6% des échantillons (soit 5 verres) ont des D_{moy} de bulles supérieurs à 0,03 cm. Un seul échantillon (2,3% des verres) a un D_{moy}, supérieur à 0,1 cm (échantillon Au16-01r).

Le diamètre moyen des bulles des verres antiques est, en moyenne, plus élevé que celui des verres plus récents (Fig.4. 7). Le diamètre moyen, le plus faible, toujours en moyenne, est celui des verres du XIX^{ème} et du XX^{ème} siècle (Tab.4. 2). La plupart des échantillons ont un diamètre moyen compris entre 0 et 0,025 cm. Six verres (trois antiques et trois médiévaux) sortent de cette tendance et présentent des valeurs plus élevées : Em0944, Fos03, Bou14, YO12-Yun2, Au16-01r et Rot14-01j.

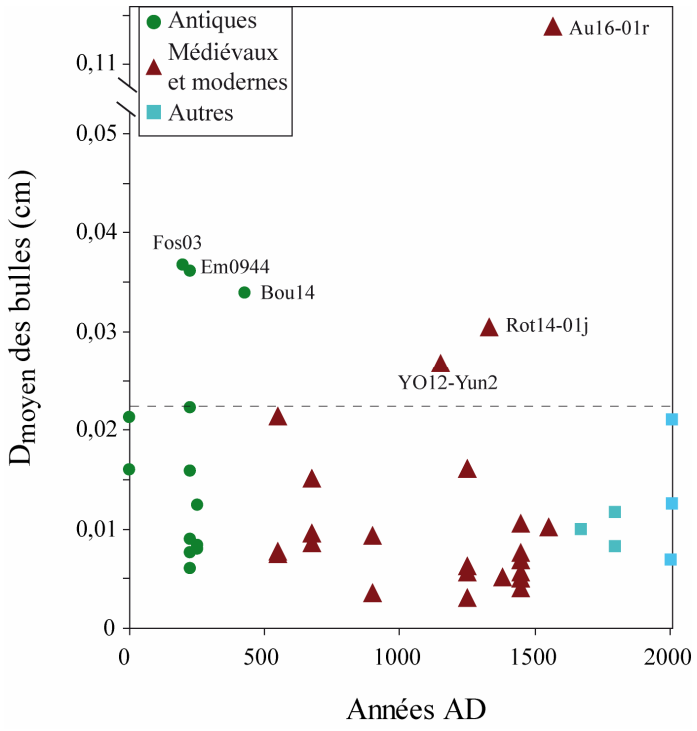


Fig.4. 7 : Diamètres moyens des bulles présentes dans nos échantillons (cm).

- *Le diamètre maximum mesuré (D_{max} mes. (cm))* : Les diamètres maximum mesurés présentent de grandes hétérogénéités de valeurs (Fig.4. 8). En effet, les D_{max} mes. sont compris entre 0,01 et 0,37 cm. On retrouve cette dispersion de valeurs au sein de chaque période : les verres antiques ont des D_{max} mes. compris entre 0,023 et 0,373 cm, les verres médiévaux ont des D_{max} mes. compris entre 0,0129 et 0,258 cm, les verres de reconstitution ont des D_{max} mes. compris entre 0,108 et 0,267 cm. Les verres du XIX^{ème} et du XX^{ème} siècles ont des D_{max} mes. compris entre 0,029 et 0,371, la valeur de 0,371 étant celle de l'échantillon de Versailles (laitier de fonderie). En moyenne, les verres médiévaux ont des valeurs de D_{max} mes. moins élevées que celles des autres périodes (Tab.4. 2). Ainsi, 62,8% des échantillons (soit 27 verres) ont des valeurs de D_{max} mes. inférieures à 0,1 cm, 20,9% des échantillons (soit 9 verres) présentent des D_{max} mes. compris entre 0,1 et 0,3 cm. Enfin, deux échantillons (4,7%) ont des valeurs de diamètres maximums mesurés, supérieures à 0,3 cm (échantillons VerBr08-17 et Em253A).

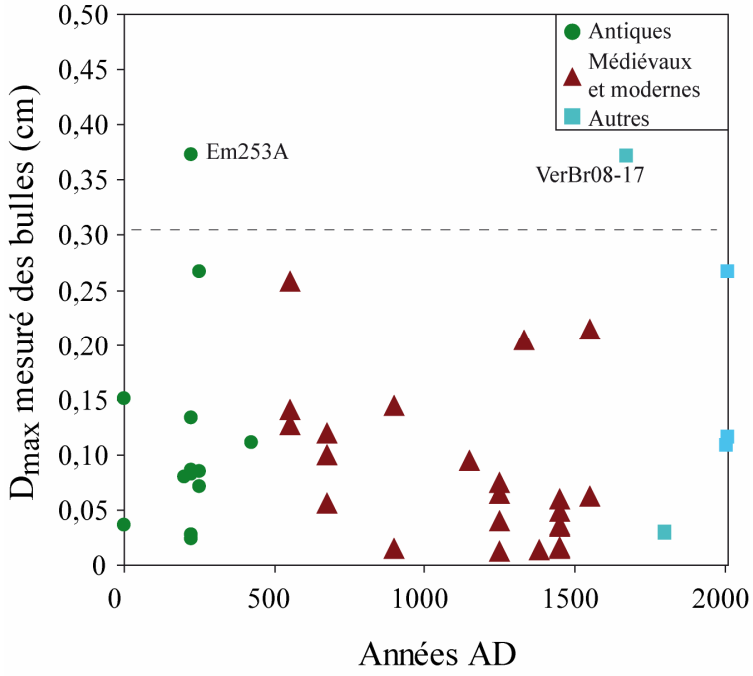


Fig.4. 8 : Diamètres maximum des bulles mesurés dans nos échantillons.

- *La vésicularité (%)* : Les valeurs de vésicularités, exprimées en %, montrent, elles aussi, une grande distribution de valeurs, allant de 0,05 à 18,76%. Comme pour les valeurs de D_{max} mes, les valeurs de vésicularités sont très variées au sein même d'une période historique (Fig.4. 9). Ceci est bien mis en évidence par les valeurs d'écart-type de vésicularités, présentées dans le tableau ci-dessous (Tab.4. 2). Les verres médiévaux présentent, en moyenne, des valeurs de vésicularités plus faibles que les verres des autres périodes. Les verres les plus vésiculés, toujours en moyenne, sont les verres des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles. 90,7% des échantillons (soit 39 verres) présentent une vésicularité inférieure à 10%, ceux comprenant 4,7% des verres (soit 2 échantillons) ont une vésicularité inférieure à 0,1%, 30,23% des verres (13 échantillons) ont une vésicularité inférieure à 1%, et 60,4% (soit 26 échantillons) ayant une vésicularité comprise entre 1 et 10%. La plupart des échantillons présentent des vésicularités inférieures à 8%. Six échantillons ne suivent pas cette tendance : Em253A, Em0932, Rez-CsM1773.10b, Au16-01r, VerBr08-17 et RezLup09z4-14 4631A (Fig.4. 9).

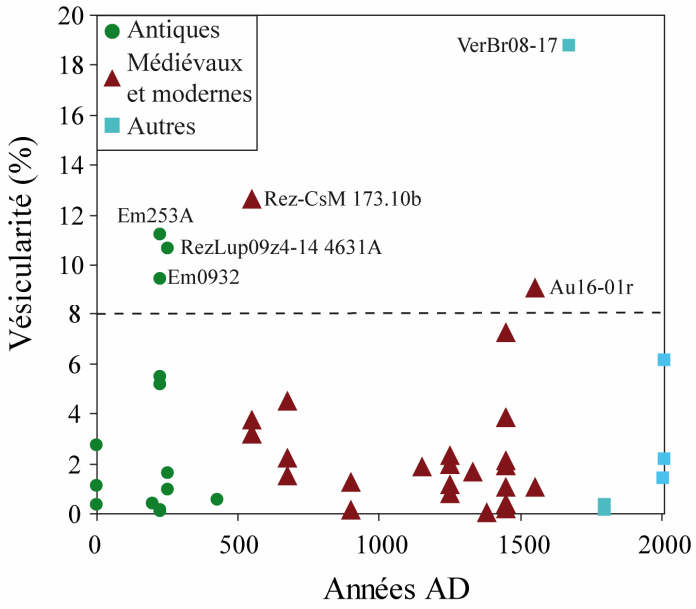


Fig.4. 9 : Evolution de la vésicularité de nos échantillons au cours du temps.La vésicularité est exprimée en %.

Si on récapitule les moyennes énoncées dans un tableau (voir ci-dessous, Tab.4. 2), ainsi que les écarts-types (à 2σ) associés, on remarque que pour certaines valeurs ces écarts-type sont supérieurs à la valeur de la moyenne. Ceci est dû aux distributions statistiques des valeurs de chaque paramètre (qui s'éloignent parfois de la distribution normale), présentées sous forme d'histogramme dans la Fig.4. 3.

	Antiques	Haut Moyen Age	Epoques médiévales et modernes	XIX^{ème} et début XX^{ème} S.	Reconstitutions archéologiques
Valeurs moyennes					
Surfaces (cm^2)	2,61±1,59	5,17±4,71	1,28±0,43	3,94±2,60	3,53±0,68
N_{bulles}	280±166	1062±577	155±75	508±740	554±428
Densité bulles	1618±2246	407±372	253±158	278±494	149±87
D_{moy} (cm)	0,0178±0,0060	0,0117±0,0045	0,0157±0,0119	0,0100±0,0019	0,0135±0,0082
D_{max} mes. (cm)	0,1130±0,0534	0,1335±0,0552	0,0680±0,0291	0,1435±0,2276	0,1635±0,1037
Vésicularité (%)	3,57±2,20	4,65±3,31	2,14±1,08	6,42±12,34	3,25±2,91

Tab.4. 2 : Valeurs moyennes des paramètres des verres soumis à l'étude de vésicularité. Les échantillons sont classés par période et les données sont présentées en moyenne pondérée pour chaque période ± l'écart type (2σ) des valeurs de chaque période respective.

4.1.1.7 Relations entre les différents paramètres de la vésicularité.

Compte tenu des grandes hétérogénéités de valeurs des différents paramètres, nous présenterons les relations entre eux sous forme de graphiques logarithmiques (log_{10}). Nous nous contenterons de présenter des graphiques qui mettent en évidence des relations effectives entre certains paramètres (Fig.4. 10).

Les paramètres définissant la vésicularité, c'est-à-dire le diamètre des bulles (ici D_{moy} et D_{max} mes.), le nombre de bulles et leur densité sont reliés entre eux. Même si la relation n'est pas évidente sur la figure Fig.4. 10a, la vésicularité augmente lorsque le diamètre moyen augmente. De même, elle est bien corrélée à la densité de bulles (Fig.4. 10c) et au diamètre maximum mesuré (Fig.4. 10f). En effet, s'il y a beaucoup de bulles de grand diamètre, la vésicularité en sera d'autant plus grande. La densité de bulles est quant à elle directement connectée à leur nombre (Fig.4. 10d). Quand ce dernier augmente, la densité augmente également. De plus, cette densité de bulles est corrélée négativement au diamètre moyen des bulles. Cela sous-entend que plus les bulles sont grosses, moins il y en a. On peut par cette observation imaginer des processus, tels que des arrêts de production de petites bulles (arrêt de la nucléation) et croissance des bulles existantes, ou encore des phénomènes de nucléation.
Enfin, on remarque également une corrélation positive entre les diamètres maximums mesurés et les diamètres moyens mesurés des bulles (Fig.4. 10e). Il y a dans cette corrélation une certaine dispersion des points en fonction de la densité de bulles. En effet, pour un même diamètre moyen, le diamètre maximum peut varier peu ou prou, selon que la densité de bulles sera, respectivement, grande ou petite.

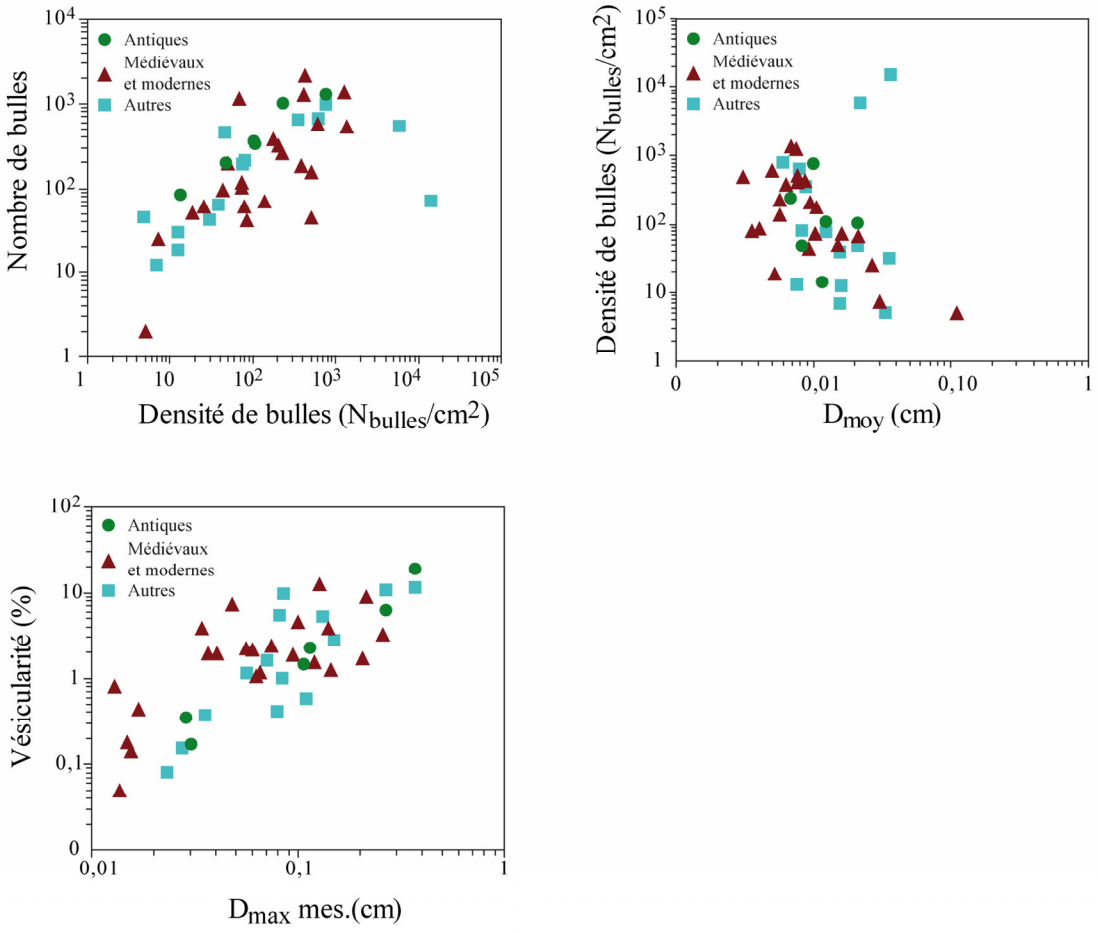


Fig.4. 10 : Relations entre les différents paramètres de la vésicularité.

B. VESICLES SIZE DISTRIBTION (VSD)

4.1.2 Distribution de taille des bulles : VSD

L'étude réalisée ici, a déjà été mise en oeuvre sur des verres basaltiques (Chavrit 2010; Sarda and Graham 1990). Nous avons donc fait une analogie d'exploitation et de présentation des résultats, sur nos échantillons archéologiques.

Tout d'abord, nous définirons ce qu'est la VSD, puis nous verrons comment cette approche peut s'avérer pertinente pour la problématique qui nous intéresse ici, soit d'identifier l'origine des bulles des verres archéologiques.

4.1.2.1 Distribution de tailles de bulles (VSD), définition

Les distributions de taille de bulles, sont définies comme une loi exponentielle (équation (4.1)), et expliquées par le modèle de (Marsh 1988), défini, pour l'étude de la distribution de taille des cristaux dans les magmas (CSD : *Crystal Size Distribution*). Ce modèle a été employé pour de nombreuses études sur des verres volcaniques (Burnard 1999; Klug and Cashman 1996; Mangan and Cashman 1996; Mangan et al. 1993; Marsh 1988; Sarda and Graham 1990) et suppose que le système soit en état stationnaire (autrement dit, que la distribution de taille des bulles ne varie pas dans le temps).

La distribution exponentielle des bulles peut être définie ainsi :

$$n = n_0 . e^{(-D/G\tau)} \tag{4.1}$$

Avec : n : la densité de population (ici de bulles) par unité de volume et intervalle de taille), n_0 : la densité de population initiale, D : diamètre des bulles, G : le taux de croissance des bulles et τ : le temps de résidence des bulles dans le magma.

Cette loi exponentielle peut être traduite par une droite, lorsque que l'on ne considère plus ces paramètres tels quels, mais que l'on s'intéresse à leurs logarithmes népériens (équation (4.2)).

$$Ln(n) = Ln(n_0) - \frac{1}{G\tau} \times D \tag{4.2}$$

Pour établir cette loi, le nombre de bulles par taille et par unité de volume doit être connu, en fonction de la taille des bulles. La densité de population n, doit être normalisée à l'intervalle de taille (de diamètre de bulles, pente de la courbe) afin de ne pas être dépendante de ce paramètre (de taille). La densité n, représente alors le nombre de bulles par intervalle de diamètre et par unité de volume (Fig.4. 11).

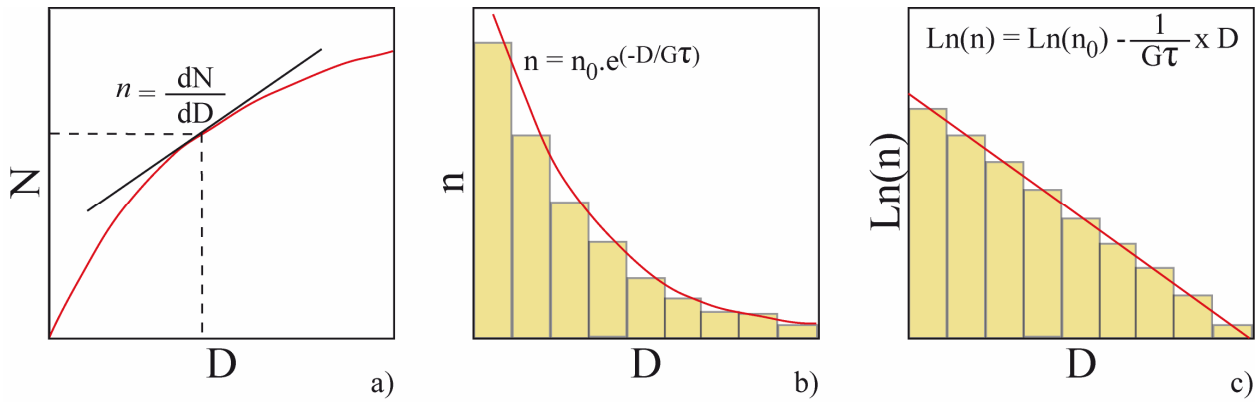


Fig.4. 11 : Représentation du passage d'une distribution cumulée du nombre de bulles (N)s en fonction de leurs diamètres (D) (a)), à une représentation de la densité de population (n) selon le diamètre D des bulles (b)),), puis à une représentation du logarithme népérien de cette même densité de population (n) en fonction de la taille des bulles (D). On met ainsi en évidence le passage d'une loi exponentielle, représentée par la courbe rouge, (b) à une loi en logarithme, représentée par une droite (c (d'après Chavrit, 2010)).

4.1.2.2 Définition des classes de diamètres

Douze intervalles de classes de diamètres sont définis à partir du diamètre le plus grand trouvé sur l'échantillon (Chavrit 2010; Saltykov 1967; Sarda and Graham 1990; Underwood 1970). La bulle au plus grand diamètre fixe la première classe et les onze suivantes sont créées en appliquant la formule ci-dessous :

$$Int_i = D_{\max_i}.(1-10^{-0,1}) \qquad \text{avec : } D_{\max_{i+1}} = D_{\max_i} + Int_i \qquad (4.3)$$

Int_i, étant la valeur de l'intervalle i en unité de longueur et D_{maxi} est le diamètre maximum de l'intervalle i (Chavrit 2010).

Ensuite, pour chaque intervalle ainsi défini, un nombre de bulles, par unité de surface, est calculé. Cette densité de population n est obtenue en divisant le nombre de bulles par unité de surface, par la taille de l'intervalle. On prend ensuite le logarithme népérien de ce n et on peut tracer nos distributions de bulles (graphiques VSD) (Fig.4. 11). Les intervalles sont définis de manière systématique et tous les échantillons sont traités avec le même calcul (équation (4.3)) et présentent le même nombre d'intervalles (soit 12). On s'affranchit ainsi du bruit qu'il y aurait pu avoir, si on avait choisi un nombre variable d'intervalles pour chaque échantillon. Toutes les VSD obtenues ainsi sont comparables entre elles.

4.1.2.3 Calcul de la VSD de nos données

Les données obtenues par le traitement d'image, sont alors compilées sous forme d'histogrammes et de courbes et montrent différentes distributions, comme décrit ci-dessus. Autrement dit, nous avons observé la distribution du nombre de bulles (Ln(N)) en fonction de leurs diamètres, pour chacun de nos échantillons (Fig.4. 14).

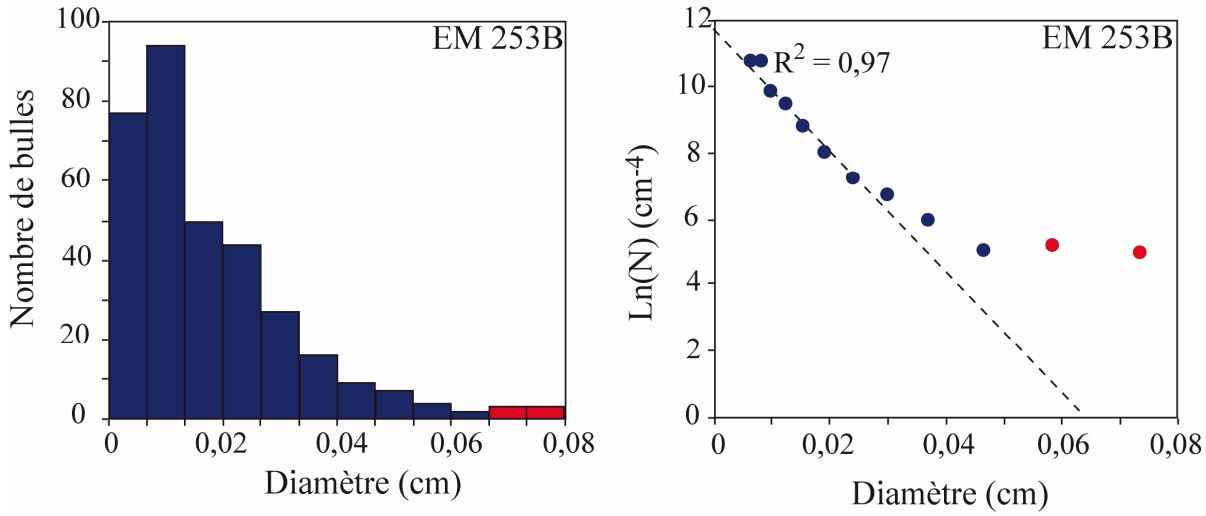


Fig.4. 12 : Deux représentations de la VSD, en histogramme ou en graphique Ln(N) en fonction du diamètre des bulles. L'information fournie par ces deux graphiques est identique, mettant en avant l'abondance des bulles en fonction de leurs diamètres (ou classes de diamètres).

Le choix de représenter le nombre de bulles en fonction de classes de diamètres, nous permet de mettre en évidence les phénomènes de surabondance des petites bulles, par rapport aux grosses, bien décrites par la loi exponentielle exposée ci-dessus (équation (4.2)) (Fig.4. 12).

4.1.2.4 VSD, taille et origine des bulles

Le modèle de Marsh présente cependant, quelques limites, en particulier pour les processus de croissance de bulles et de coalescence. En effet, les graphiques Ln(N) en fonction du diamètre, peuvent présenter des allures qui diffèrent d'une droite (Fig.4. 13) :

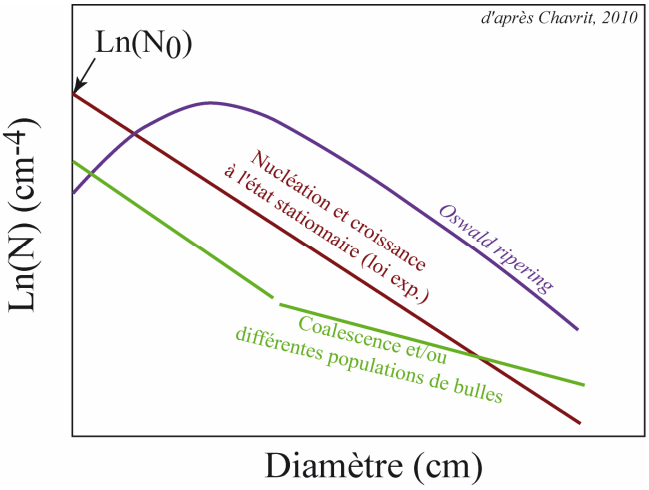
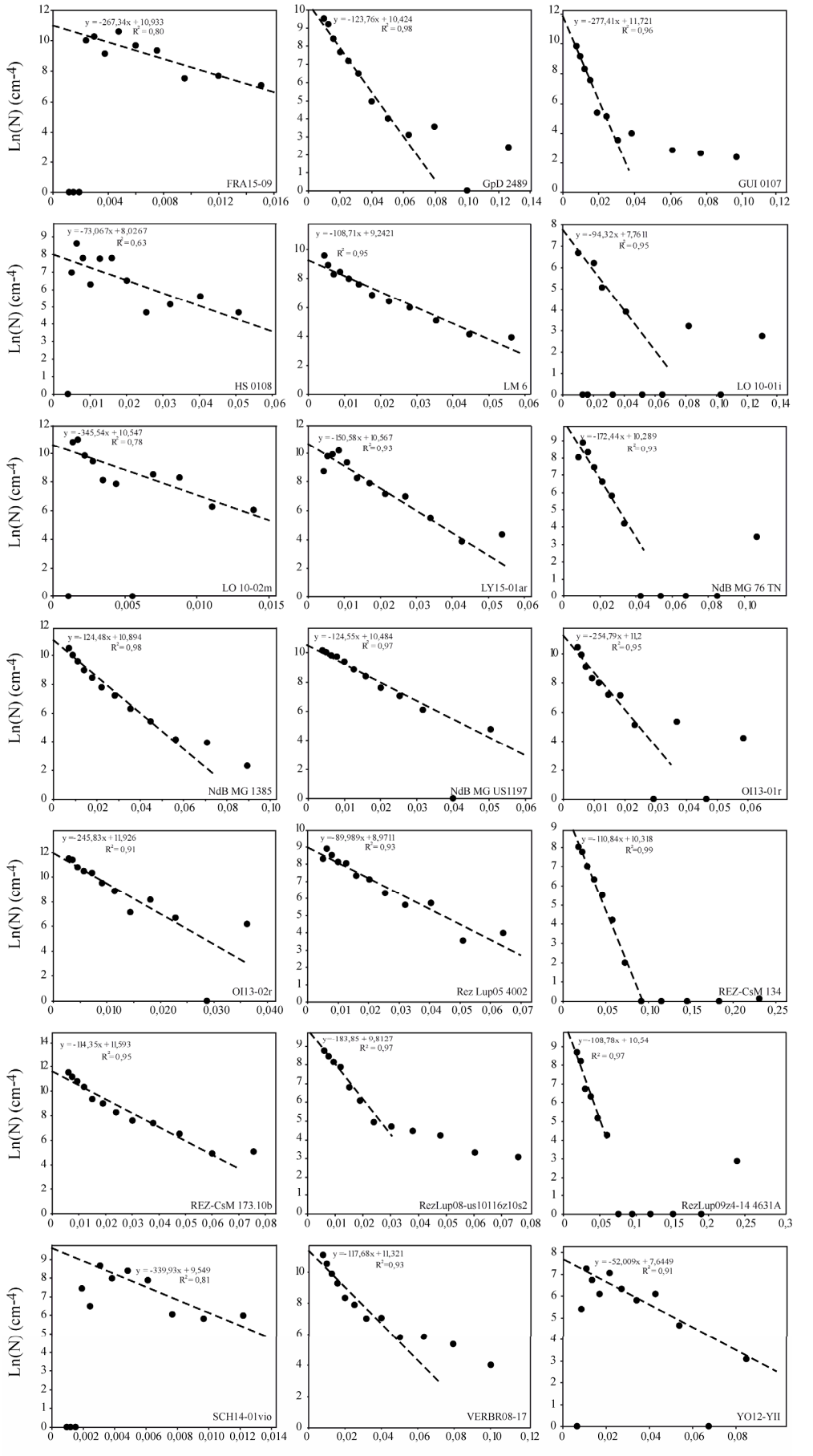


Fig.4. 13 : Allures possibles pour les représentations de la VSD (d'après (Chavrit 2010)). En rouge, la loi exponentielle de distribution des tailles de bulles (modèle de Marsh), en violet, le phénomène d'« Oswald ripering » et en vert la présence de coalescence et/ou de différentes populations de bulles.

Les cassures brutales dans le graphique peuvent refléter différentes populations de bulles ou plusieurs phases de croissance d'une même population de bulles. Si on remarque un déficit du nombre de petites bulles (ayant un diamètre inférieur à une taille critique), celui ci peut s'expliquer par un arrêt de la nucléation, qui engendre un manque de production de nouvelles bulles, alors que celles déjà formées continuent de croître. On appelle ce phénomène, le phénomène d' « *Oswald ripening* » (Chavrit 2010). Celui-ci peut être dû aussi, à des phénomènes de coalescence des bulles (Fig.4. 16).

Dans nos échantillons, pour lesquels nous avons mesuré la VSD, différents cas de figure se présentent (Fig.4. 14).


Ln(N) (cm-4)
y = -267,34x + 10,933
R² = 0,80
FRA15-09
y = -123,76x + 10,424
R² = 0,98
GpD 2489
y = -277,41x + 11,721
R² = 0,96
GUI 0107
y = -73,067x + 8,0267
R² = 0,63
HS 0108
y = -108,71x + 9,2421
R² = 0,95
LM 6
y = -94,32x + 7,7611
R² = 0,95
LO 10-01i
y = -345,54x + 10,547
R² = 0,78
LO 10-02m
y = -150,58x + 10,567
R² = 0,93
LY15-01ar
y = -172,44x + 10,289
R² = 0,93
NdB MG 76 TN
y = -124,48x + 10,894
R² = 0,98
NdB MG 1385
y = -124,55x + 10,484
R² = 0,97
NdB MG US1197
y = -254,79x + 11,2
R² = 0,95
OI13-01r
y = -245,83x + 11,926
R² = 0,91
OI13-02r
y = -89,989x + 8,9711
R² = 0,93
Rez Lup05 4002
y = -110,84x + 10,318
R² = 0,99
REZ-CsM 134
y = -114,35x + 11,593
R² = 0,95
REZ-CsM 173.10b
y = -183,85x + 9,8127
R² = 0,97
RezLup08-us10116z10s2
y = -108,78x + 10,54
R² = 0,97
RezLup09z4-14 4631A
y = -339,93x + 9,549
R² = 0,81
SCH14-01vio
y = -117,68x + 11,321
R² = 0,93
VERBR08-17
y = -52,009x + 7,6449
R² = 0,91
YO12-YII
Diamètre bulles (cm)
Diamètre bulles (cm)
Diamètre bulles (cm)

a)

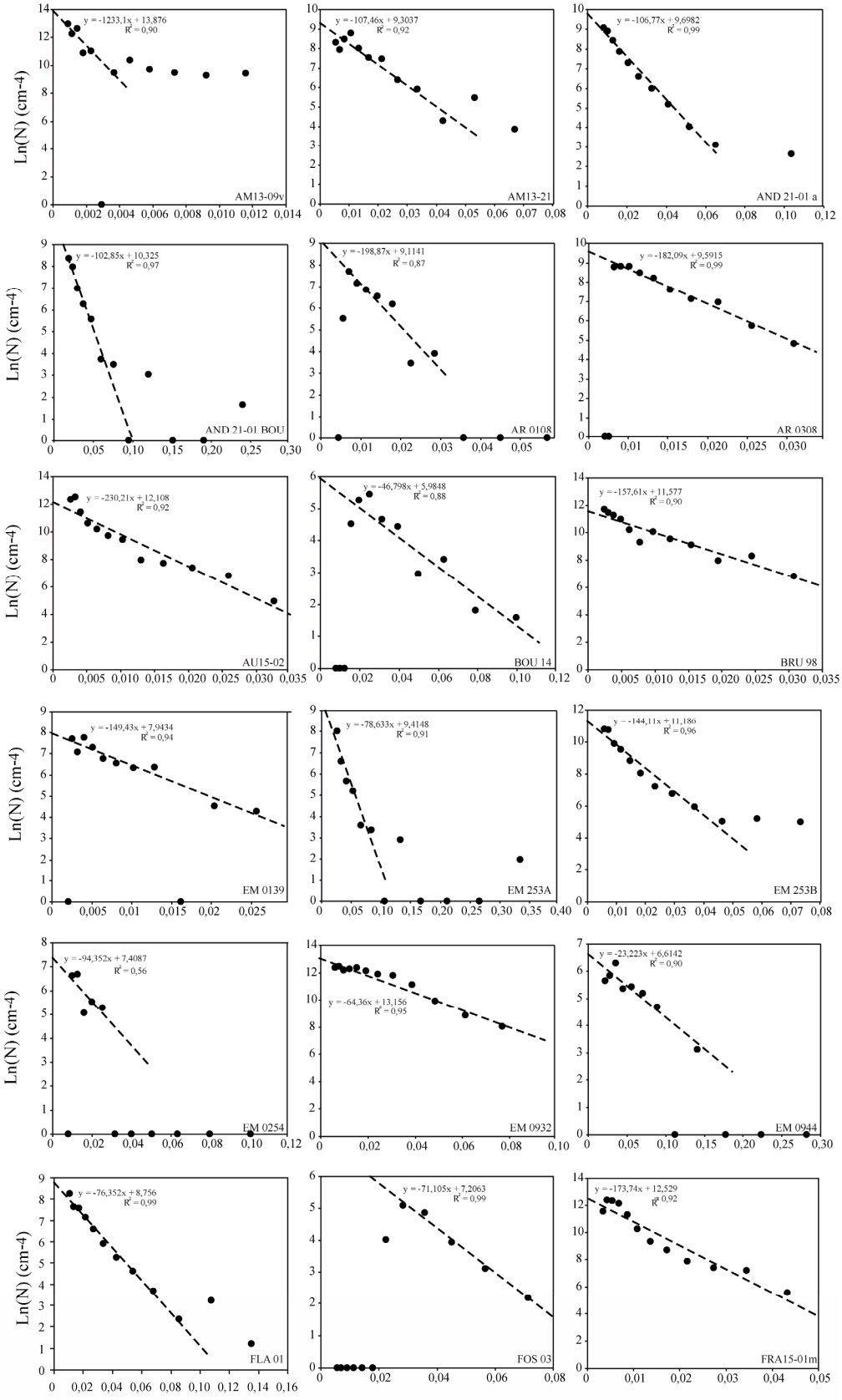


Fig.4. 14 : Visualisation de la VSD sur nos échantillons. Tous nos échantillons sont présentés sur les deux planches, a et b, de cette figure. La distribution des points varie grandement d'un échantillon à l'autre.

On remarque que l'allure des graphiques peut varier grandement d'un échantillon à l'autre. Ces graphiques mettent en évidence deux choses. La première est l'allure des courbes obtenues, la seconde en est l'analogie, qui peut être faite avec les verres basaltiques.
Afin d'expliquer l'allure des graphiques obtenus, on peut dire que l'on se retrouve dans deux cas de figure distincts :

- soit tous les point s'alignent selon une droite (loi exponentielle)
- -soit les points correspondant aux bulles de petits diamètres s'alignent sur une droite, alors que ceux correspondant aux plus grosses s'éloignent complètement de cette tendance. Nous qualifierons ces bulles de « hors tendance » (Fig.4. 12).

- *Cas où les points s'alignent sur une droite :*

Les verres volcaniques s'alignent en général sur une droite. Ceci témoigne d'une phase de croissance unique de bulles au sein d'un magma. Si l'on fait un parallèle entre l'étude de la VSD des verres archéologiques et l'étude de la VSD des verres basaltiques, on remarque que certains verres archéologiques présentent le même type de distributions que les verres naturels : en particulier les verres bruts, mais pas exclusivement (échantillons Em0139, Em0932, Em0944, Fran15-01m, Ar0108, Ar0308, Bru15-98, Bou14, Fran15-02, Lm16-6, HS0108, NdB MG us1197, RezLup05 4002, Rez-CsM 134).
Ainsi, on peut émettre l'hypothèse, que la première population de bulles (en bleu sur la Fig.4. 12) correspond à des bulles de dégazage de la pâte de verre, pendant son état de fusion dans le four, comme les bulles volcaniques sont des bulles de dégazage d'un magma. Cette distribution de la VSD est celle définie ci-dessus, en loi exponentielle (modèle de March, (Marsh 1988)).

- *Cas où apparaissent des points « hors tendance »*

Ces distributions sont caractéristiques, en majorité, des verres plats, c'est-à-dire des verres de vitrage et de vitraux (échantillons GpD 2489, Lo10-01i, Ly15-01, NdB MG 76 TN, Oi13-01r, NdB MG 1385 , OI13-02r, VerBr08-17, Am13-09, And21-01bou, And 21-01, Am13-21, Em253A, Em253B, Fla01, RezLup09z4-14 4631A).
Pour illustrer cette dichotomie entre les verres plats et les autres on peut considérer plus avant les échantillons des Embiez (Fig.4. 15).

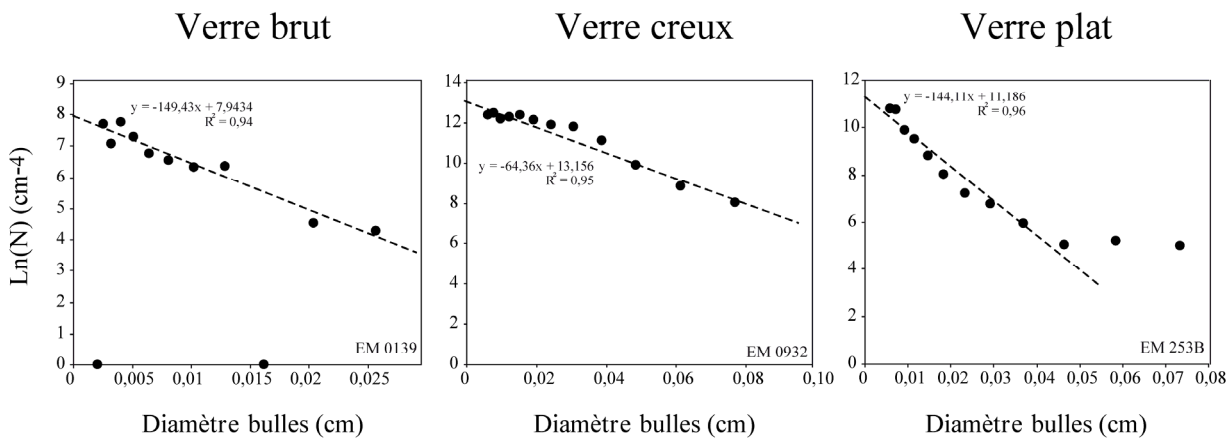


Fig.4. 15 : Comparaison des différentes allures des graphiques de VSD pour trois échantillons des Embiez : un verre brut, un verre plat et un verre de vaisselle creux.

En effet, dans le cas des Embiez, les échantillons proviennent de la même cargaison. Qu'ils soient plats, bruts, ou creux, ils sont datés de la même époque et ont probablement la même origine. Cependant, ils présentent des distributions de bulles différentes.

Dans le cas des verres bruts et creux, la distribution est linéaire et sans particularités. Dans le cas des verres de vitrages, il semble y avoir deux populations de bulles : l'une ayant une distribution linéaire à l'instar des verres bruts ou creux et une seconde, s'éloignant de cette tendance.

Ainsi, lorsque l'on recherche des bulles d'origine potentiellement atmosphérique, il est intéressant d'étudier préférentiellement les verres plats.

Pour expliquer la présence de la seconde population de bulles, on peut émettre trois hypothèses :

- Il n'y a pas une, mais deux phases de croissance des bulles dans la pâte de verre, à l'instar de certains verres volcaniques.
- Il y a coalescence entre des petites bulles et des plus grosses.
- Ces bulles ne proviennent pas du dégazage de la pâte de verre.

  - *Cas où il y a deux phases de croissance*

Tout d'abord, si on considère la première hypothèse, il est possible d'imaginer que les bulles hors tendance, proviendraient d'une seconde phase de croissance de certaines bulles de dégazage de la pâte de verre, comme certainement pour les échantillons RezLup08-us10116z10s2 et Gui0107 (Fig.4. 14). On peut envisager que cette seconde phase de croissance intervienne lors de la recuisson d'un objet. Or pour qu'il y ait croissance de bulle, il faut que la viscosité de la pâte soit suffisamment faible, et arriver à un tel état de la matière, engendrerait une déformation des objets façonnés et leur destruction. Les chambres de recuisson des fours ne devaient donc pas monter suffisamment haut en température, pour permettre une seconde phase de croissance de bulles, engendrée par un ramollissement suffisant

de la matière. L'hypothèse que les bulles « hors tendance » proviennent d'une seconde phase de croissance ne semble donc pas correcte.

Cas où il y a présence de coalescence :

Ensuite on peut émettre l'hypothèse que ces grosses bulles, anormalement nombreuses par rapport à une loi de distribution classique d'un dégazage d'un magma, proviennent de la coalescence de bulles plus petites. On augmente ainsi le nombre de grosses bulles artificiellement, tout en faisant chuter le nombre de vésicules, dans les classes de plus petits diamètres (Fig.4. 13).

Pour illustrer ceci on peut considérer en particulier l'échantillon Fran15-01m, vitrail marron de la ville de Franken (Fig.4. 16).

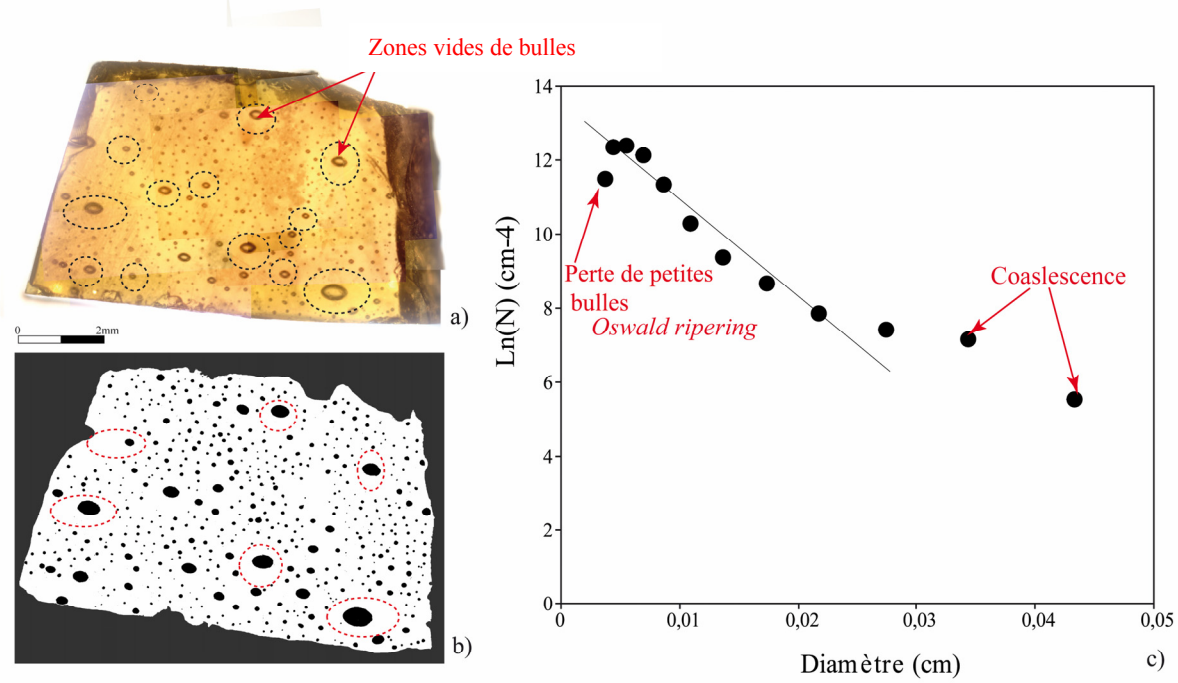


Fig.4. 16 : Bulles de coalescence dans le verre du vitrail de Franken. On voit très bien sur la mosaïque de photographies prises au microscope, a), et sur l'image traitée, b), que les grosses bulles sont entourées de zones vierges de petites bulles. On peut donc raisonnablement penser que ces grosses bulles proviennent de la coalescence des plus petites qui occupaient les zones cerclées de pointillés rouges sur les deux images. De plus la représentation graphique de la VSD présentée ici, c), pour cet échantillon, montre bien les phénomènes d' « Oswald ripering » et de coalescence décrits précédemment.

Il apparaît clairement sur la figure, (Fig.4. 16), que les grosses bulles que l'on voit sur la mosaïque de photographies, sont entourées d'une zone vide, sans petites bulles. Elles semblent avoir aggloméré, englobé, toutes les petites bulles qui étaient autour d'elles. On met bien en évidence ici, non seulement la coalescence qui provoque des bulles « hors tendance », mais aussi probablement le phénomène d' « *Oswald ripering* » qui expliquerait le déficit de petites bulles (diamètre <0,005cm). On peut

mettre en évidence ce phénomène, car le fragment de vitrail considéré est très petit (quelques millimètres). Afin de valider, l'hypothèse de la coalescence les compositions chimiques de bulles entre les petites et les grande coalescées devrait être la même. Ces compositions sont proches mais pas rigouresement identiques (voir chapitre 5 et annexe 12). Cette piste de coalescence reste donc ouverte pourles verres anciens, même si elle ne se produit pas aujourd'hui dans les verres industriels (Di Pierro, *pers. com.*).

- *Cas où les bulles « hors tendance » n'ont pas la même origine que les autres*

Enfin, on peut émettre l'hypothèse, que ces grosses bulles ne proviennent pas du dégazage de la pâte, mais d'une capture de l'air ambiant de l'atelier, au moment de la mise en forme des objets, notamment des vitrages, par les verriers.

Ainsi, lorsque l'on regarde ces échantillons à l'œil nu ou sous microscope optique, on peut remarquer que ces grosses bulles, sont très différentes des petites et semblent comme rajoutées aux autres.

De plus, on peut imaginer différents *scenarii* quant au mode de capture de ces bulles. Nous illustrons, ici différents moyens de captures de ces bulles « d'air » par des exemples, issus de nos échantillons.

- Cas d'un vitrage coulé/étiré

Si l'on considère, par exemple, les vitrages des Embiez : ces verres se sont formés par la méthode du coulage/étirement. Lors de l'étirement du verre, la pâte visqueuse travaille et a la possibilité de capter des bulles d'air, de l'atmosphère de l'atelier du verrier (Fig.4. 17).

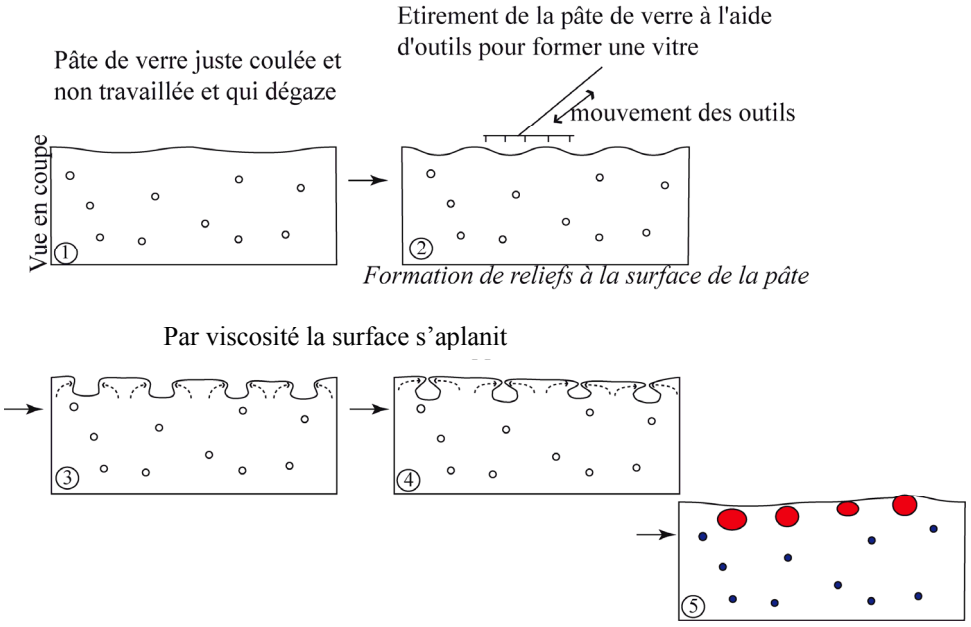


Fig.4. 17 : Hypothèse de capture de parcelles d'atmosphère lors de la formation de vitrages coulés/étirés à la mode antique. On a repris le même schéma de couleurs, pour distinguer les populations de bulles, que sur la Fig.4. 12.

Ces grosses bulles ne se situent, que sur la partie du vitrage en contact avec l'atmosphère et les outils de travail. Il n'en y a aucune sur la face rugueuse du verre, surface au contact du support sur lequel est coulée la pâte de verre en fusion (voir description de la méthode du verre coulé/étiré, chapitre 1).
Dans le cas des Embiez, ces bulles ont une forme de fuseau, avec un rapport de forme r>1,3 (en jaune sur la Fig.4. 18 b), contrairement aux petites bulles rondes de dégazage (r<1,3).

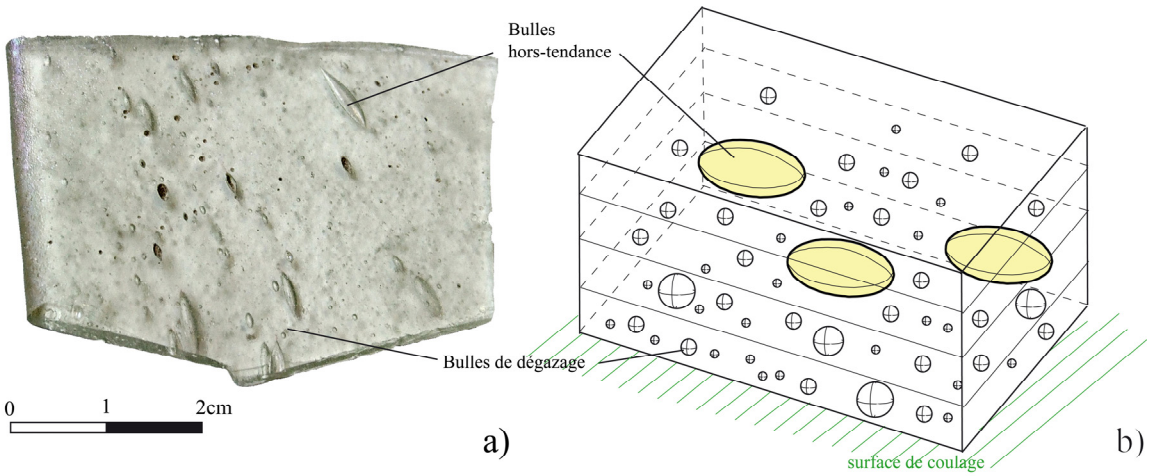


Fig.4. 18 : Illustration des différentes populations de bulles présentes dans un vitrage antique des Embiez, échantillon Em253. a) Photographie montrant les grosses bulles en fuseau présentes sur une seule surface. b) Schéma illustrant la répartition de ces bulles au sein de l'échantillon et leur rapport de forme, très différents des petites bulles rondes de dégazage.

On peut ainsi, entrevoir le sens du travail et de l'étirement de la pâte de verre par l'artisan (Fig.4. 18 a), en observant la direction d'allongement des bulles en fuseaux. Ainsi, il est possible de penser raisonnablement que ces grandes bulles sont des témoins de l'atmosphère de l'époque où le vitrage à été coulé puis étiré.

- Cas d'un vitrail coloré et plaqué

Il y a un second cas, où l'observation de ces bulles « hors tendance » est possible. Dans le cas de vitraux colorés, on distingue deux types d'échantillons : soit l'intégralité du fragment est teinté dans la masse, soit le tesson est composé de deux couches de verre, l'une incolore, l'autre teintée, superposées l'une sur l'autre. C'est dans ce second cas, que l'on peut le mieux voir des bulles « hors tendance ». En effet, pour avoir une telle structure de couches stratifiées, le verrier a dû disposer la pâte de verre colorée par dessus la couche de verre incolore en refroidissement.
Pendant cette opération, des bulles d'atmosphère ont pu être piégées entre les deux couches de verre (Fig.4. 19).

La viscosité et la malléabilité des pâtes de verre, permettent de proposer cette hypothèse.

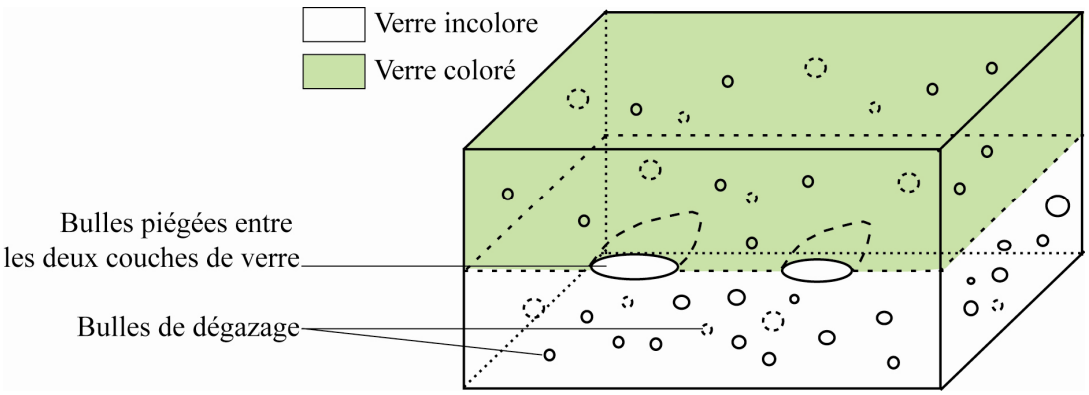


Fig.4. 19 : Schéma de capture des bulles d'air par un plaquage d'une pâte de verre colorée et malléable, sur une plaque de verre incolore.

- Cas d'un vitrail issu d'un mélange de pâtes de verre colorées

Enfin, un troisième cas de vitraux colorés est présent dans nos échantillons : le cas où nos carreaux de vitrail présentent des rayures incolores et colorées, alternées, plus ou moins régulièrement, comme le montre, par exemple, l'échantillon de la cathédrale de Bourges (échantillon BR-r2). Ces carreaux ont probablement été formés, à partir d'un mélange de deux pâtes de verre, l'une incolore et l'autre colorée. On peut supposer que lors de ce mélange, le verrier en remuant les pâtes visqueuses a pu incorporer des bulles atmosphériques dans sa pâte. Pendant la mise en forme de la vitre, ces bulles subissent les mêmes déformations que les bulles de dégazage de la pâte de verre, si déformations il y a. Ces dernières peuvent avoir une gamme de diamètres proche ou alors très différente de celle des bulles de dégazage ou « captées » (Fig.4. 20).

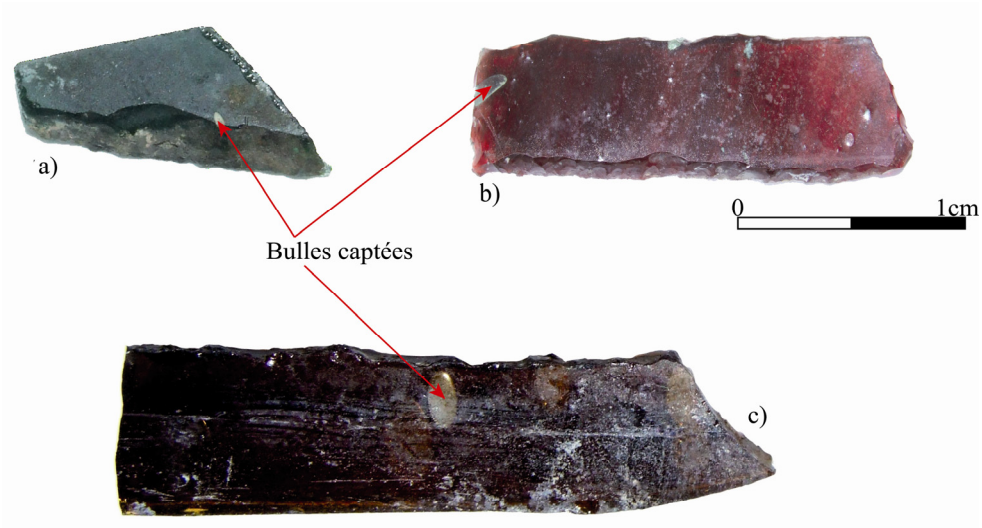


Fig.4. 20 : Exemples de bulles captées dans des vitraux colorés. a) échantillon Am13-21, vitrail d'Amiens b) vitrail de Bourges, échantillon Br-R2, c) vitrail de Franken, échantillon Fra15-01m

4.1.2.5 Représentativité des échantillons

Tout au long de ce travail sur des petits fragments de verres archéologiques, nous nous sommes interrogés sur la représentativité des paramètres obtenus pour chaque échantillon étudié. Les surfaces analysées sont-elles suffisantes? Le nombre de bulles est-il statistiquement fiable? L'idéal serait en effet une surface la plus grande possible avec un nombre important de bulles. Cependant, la rareté des tessons de verre mis à notre disposition, rend difficile la réunion de ces deux paramètres (surface suffisante et nombre important de bulles). Nous avons donc cherché à étudier la variabilité des paramètres de vésicularité au sein d'un même échantillon et ce, pour des surfaces considérées, différentes.

Pour certains échantillons, de petite taille, nous nous sommes posé la question, de savoir si les graphiques de VSD obtenus étaient représentatifs ou non, des différentes populations de bulles présentes.

Un exemple de ces problèmes de représentativité peut être mis en évidence lorsque l'on étudie les graphiques Ln(N), en fonction du diamètre des bulles, pour les verres plats. En effet, lorsque les échantillons sont très petits, on ne distingue pas deux populations de bulles, mais une seule, de même que pour l'exemple de Franken (Fig.4. 16), ci-dessus, les fragments de verre analysés sont trop petits pour comporter une ou des bulle(s) captée(s). On remarque, donc, que pour un fragment de verre trop petit, il y a une seule population de bulles. Il faut donc prendre garde aux surfaces analysées et privilégier les grandes surfaces, avec un grand nombre de bulles, pour être le plus représentatif possible.

Afin d'estimer la représentativité de nos échantillons, nous avons réalisé une série de mesures de la VSD sur chaque échantillon. Pour cela on augmente graduellement la surface analysée à l'aide du programme SPO 2003 et on note les paramètres de vésicularité correspondant à chaque surface, afin de constater (ou non) leur variabilité. Pour générer les images successives, nous avons développé un programme, nommé « Masqueur », permettant de placer un masque, de taille variable, sur une image, afin d'en faire varier la surface à analyser (S. Delahayes, pers. comm.). On génère ainsi une série d'images, ayant pour fond une même image source, sur laquelle on impose un masque gris de taille croissante. L'image source est celle obtenue après le traitement d'image complet décrit ci-dessus (Fig.4. 21).

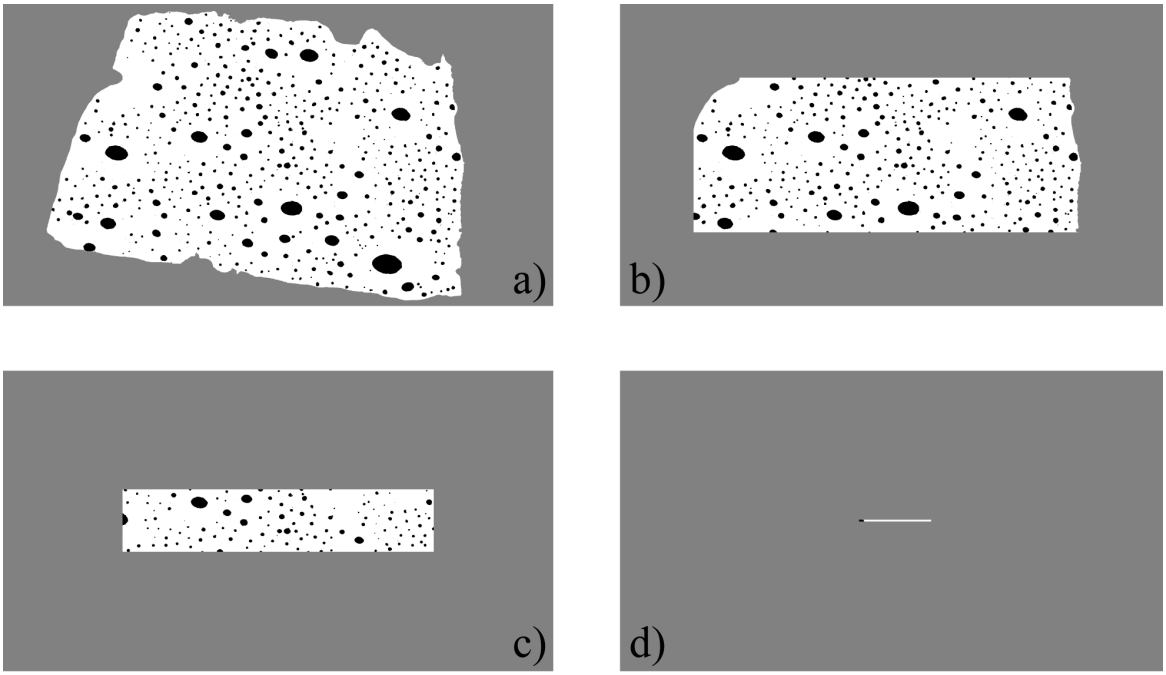


Fig.4. 21 : Exemple d'images générées par le programme « Masqueur » pour l'échantillon Fran15-01m. a) Image initiale sans masque superposé, b) Image avec un masque qui réduit légèrement la surface analysable, c) Image avec un masque de taille importante qui réduit beaucoup la taille de la surface analysable, d) Image avec un masque qui réduit presque totalement la surface.

Chaque image générée est ensuite analysée avec le logiciel SPO2003 et les variations des paramètres de surface, du nombre de bulles par unité de surface (N_{bulles}/cm^2), des diamètres moyens des bulles (D_{moy}), de vésicularité moyenne (Ves_{moy}) sont notées. De manière générale, apparaissent des variations des paramètres de la vésicularité, en fonction de la taille de la surface analysée.

On observe pour certains échantillons, l'existence de paliers à partir d'une surface seuil (Fig.4. 22), pour lesquels, la variabilité de valeur du paramètre étudié devient faible, très faible, voir nulle. Nous nommons ainsi la surface minimum à partir de laquelle on atteint le palier, « surface critique », (Chavrit 2010). Pour mettre en évidence ces variations, on réalise une représentation graphique du paramètre étudié (vésicularité, nombre de bulles, etc.) en fonction des surfaces analysées (Fig.4. 22). Nous appliquons cette démarche à tous nos échantillons, dont nous avons préalablement étudié la VSD, à savoir 39 échantillons.

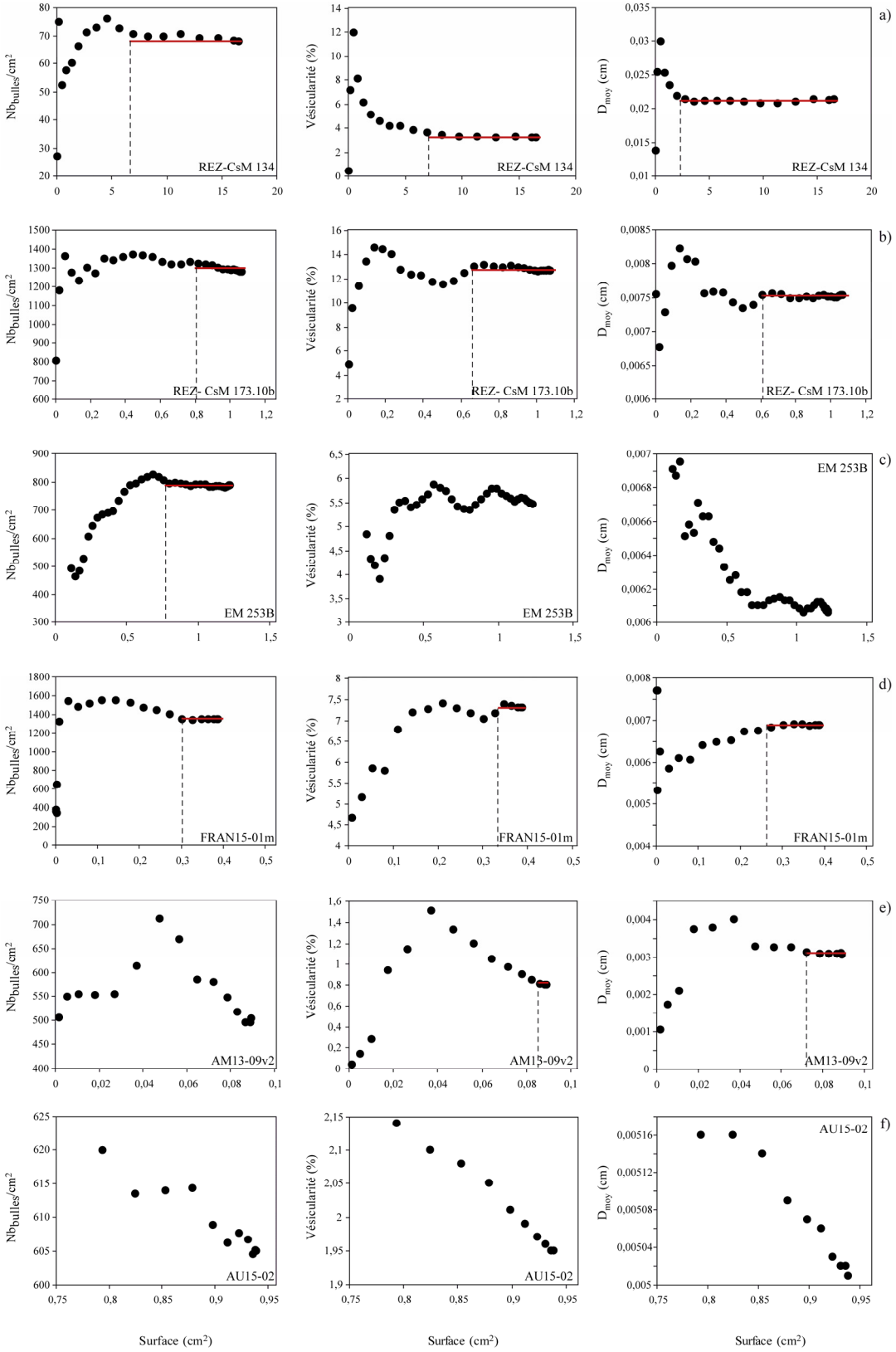


Fig.4. 22 : Exemples de représentativités de quelques échantillons, pour les paramètres de vésicularité, diamètre moyen et nombre de bulles par unité de surface. La ligne rouge figure le plateau de valeur d'un paramètre qui nous permet de lire une surface critique, pointée, ici en traits tiretés. a) échantillon Rez-CsM 134, b) échantillon Rez-CsM 173.10b, c) échantillon Em253B, fragment B de l'échantillon Em253, d) échantillon Fran15-01m, e) échantillon Am13-092, fragment n°2 du tesson de vitrail vert de la cathédrale d'Amiens, n° Am13-09, f) échantillon Au15-02v.

Les surfaces critiques sont clairement atteintes pour les trois paramètres étudiés dans le cas des échantillons de Rezé, Rez-CsM 134 et Rez-CsM 173.10b et de Franken, Fran15-01m. Pour l'échantillon Am13-092, on n'atteint pas la surface critique pour le paramètre de nombre de bulles par unité de surface. C'est le cas inverse pour l'échantillon Em253B qui n'atteint pas la surface critique pour les mesures de vésicularité et de diamètre moyen. L'échantillon Au15-02v, quant à lui, n'atteint la surface critique pour aucun de ces paramètres.

Les échantillons pour lesquels nous n'atteignons pas cette surface critique, peuvent être considérés comme non représentatifs. La surface minimum diffère selon le paramètre que l'on considère (Fig.4. 22). Par exemple, si l'on observe l'échantillon Em253B de l'épave des Embiez (Fig.4. 22 c)), le paramètre du nombre de bulles par unité de surface atteint sa surface critique aux alentours de 0,7 cm², alors que pour les paramètres de vésicularité et de diamètre moyen, on ne voit pas de palier se dessiner clairement sur les graphiques, donc on n'atteint pas la surface critique. Dans le cas particulier de cet échantillon, la variabilité entre les mesures de vésicularité et de diamètre moyen, pour les plus grandes surfaces est faible, on peut donc supposer que l'on est proche de la surface critique et que ces paramètres ne sont pas totalement non-significatifs. En comparaison, si l'on étudie l'échantillon Au15-02v (Fig.4. 22 f)), nous n'avons jamais de palier, nous n'atteignons donc jamais la surface critique pour aucun des paramètres étudiés. Cet échantillon n'est donc pas suffisamment grand pour que les paramètres étudiés soient considérés comme significatifs.
Le cas de l'échantillon Au15-02v, est cependant unique dans notre *corpus* de verres. La plupart des verres analysés atteignent les surfaces critiques pour au moins l'un de leurs paramètres. On a donc 64,1% des nos échantillons qui sont représentatifs sur les trois paramètres (D_{moy}, vésicularité et densité de bulles), 28,2% qui ne sont représentatifs que sur 2 paramètres, 5,1% sur 1 paramètre et 2,6%, soit un échantillon (Au15-02v) qui n'est représentatif sur aucun.
Les graphiques de représentativité de chaque échantillon pour les trois paramètres, ainsi que le tableau récapitulatif de ces représentativités sont présentés dans l'annexe 9.

A priori, on ne peut pas utiliser tous nos échantillons dans les reflexions à venir, cependant, du fait du faible nombre d'échantillons que l'on a à notre disposition, nous considérerons tous les échantillons dans notre étude, mais tiendrons compte de ce fait dans les discussions qui vont suivre.

4.1.3 Caractéristiques des bulles de nos échantillons

Les données brutes obtenues par le traitement d'image sont exposées dans l'annexe 11. Les valeurs sont présentées ci-dessous (Tab.4. 3), à l'instar des caractéristiques de la vésicularité (Fig.4. 3), sous forme d'histogrammes (Fig.4. 24). Les mesures de vésicularités ont été réalisées sur 43 échantillons, cependant les calculs de VSD, n'ont pu être faits que sur 42 échantillons car le vitrail d'Aumale,

échantillon Au16-01r ne présente que deux bulles, ce qui est insuffisant pour étudier des distributions de bulles.

	Verres antiques	Verres médiévaux	Verres XIX^{ème} et début XX^{ème} siècles	Reconstitutions archéologiques
D_{max} th. (cm)	0,118±0,035	0,069±0,011	0,067±0,0029	0,078±0,036
Ln(N_0) (cm^{-4})	9±1	10±0,7	10±2	11±2
Pente (-*a*) (cm^{-1})	91±25	222±90	166±50	162±115

Tab.4. 3 : Valeurs moyennes des paramètres de la VSD calculées pour chaque période : Antiquité, Moyen Age et Epoque Moderne, XIX^{ème} et XX^{ème} siècles et enfin les reconstitutions archéologiques. Les valeurs sont présentées en moyennes pondérées ± leur écart-type (2σ).

- *Diamètre maximum théorique, D_{max}th. (cm)* : le diamètre maximum théorique est défini comme l'intercept entre l'axe des abscisses et la droite de corrélation de la VSD (Fig.4. 42). Il représente le diamètre maximum que pourrait atteindre les bulles dans un verre qui dégaze avec une seule phase de croissance de ces bulles. Les diamètres maximums théoriques ont des valeurs comprises entre 0,01 et 0,28 cm. Les verres antiques ont des D_{max}th. en moyenne supérieurs à ceux des verres des autres périodes (Fig.4. 23a). Les verres des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles, présentent quant à eux les valeurs les plus faibles de D_{max}th. 73,8% des échantillons (31 verres) ont des D_{max}th. inférieurs à 0,1 cm, 21,4% des échantillons (9 verres) ont des D_{max}th. compris entre 0,1 et 0,2 cm et 4,8% des échantillons (2 verres) présentent un D_{max}th. supérieur à 0,2 cm.

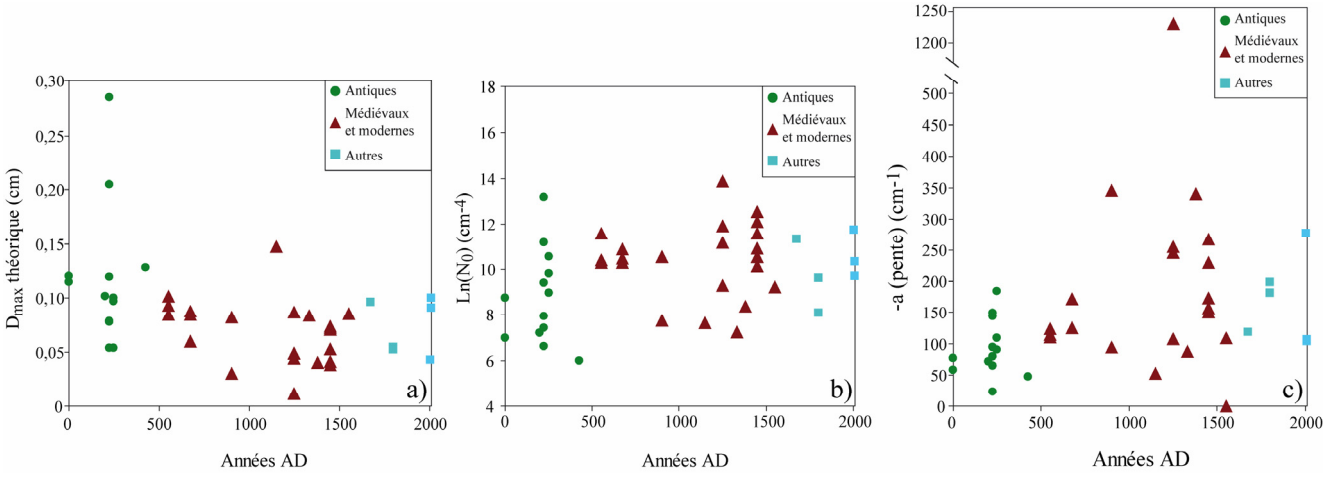


Fig.4. 23 : Evolution des diamètres maximums théoriques (D_{max} th.) des bulles des verres archéologiques, du paramètre Ln(N_0) le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4} et de la pente a (ici l'opposé de la pente, -a) de la droite de corrélation de la VSD, exprimée en cm^{-1}, de nos échantillons, au cours du temps.

- *Ln(N_0) (cm^{-4})* : Le paramètre de Ln(N_0) est l'intercept de la droite de corrélation de la VSD et de l'axe des ordonnées (Fig.4. 11). Il représente le nombre de *nuclei* présents dans le verre,

autrement dit, N_0 est la densité initiale de bulles dans la pâte de verre. Les valeurs de $Ln(N_0)$ varient beaucoup, entre 6 et 14 cm^{-4}, sur toute la gamme d'échantillons que nous avons ici (Fig.4. 23b). 47,6% des verres (20 échantillons) ont des valeurs de $Ln(N_0)$ inférieures à 10 cm^4, les autres montrent des valeurs comprises entre 10 et 13,9 cm^{-4}. Si on étudie les moyennes des valeurs de $Ln(N_0)$ calculées sur chaque période historique, on remarque qu'il y a peu de variation pour les valeurs moyennes, les verres antiques présentant la valeur de $Ln(N_0)$ la plus faible. Cependant, la variabilité des valeurs de $Ln(N_0)$, c'est-à-dire l'écart- type, pour chaque période est constant sur les verres archéologiques et faible, mais très important, pour les verres de reconstitutions.

- *Pente (-a) (cm^{-1})* : Le paramètre *a* représente la pente de la droite de corrélation de la VSD. Cette pente est toujours négative, ainsi afin de faciliter la lecture, nous avons choisi de représenter sur la figure (Fig.4. 23c) et dans le tableau en annexe 8, les valeurs de *–a*. Les valeurs de la pente des droites varient de façon notable, entre 23 et 1233 cm^{-1}. 30 ,9% des échantillons (soit 13 verres) ont des valeurs de pente inférieures à 100 cm^{-1}, 47,6% des échantillons ont des valeurs de pente comprises entre 100 et 200 cm^{-1}, 14,3% des échantillons (soit 6 verres) présentent des valeurs de pente comprises entre 200 et 300 cm^{-1}. Enfin, deux échantillons (4,7%) ont des valeurs de pente supérieures à 300 cm^{-1}. Un seul échantillon (2,4%), Am13-09, présente une valeur de pente très élevée (1233 cm^{-1}) et très différente des autres.

Si l'on s'intéresse aux distributions temporelles de ces différents paramètres, non plus sous forme d'évolution linéaire (Fig.4. 23), mais sous forme d'histogramme (Fig.4. 24), il est possible d'interpréter l'évolution de ces trois paramètres ainsi :

- *D_{max}th. (cm)* : on voit un décalage du pic d'abondance entre les périodes antiques (intervalle [0,1-0,12] cm) et médiévales (intervalles [0,04-0,06] et [0,08-0,1] cm), puis entre les périodes médiévales et plus récentes (intervalle [0,04-0,06] cm) (Fig.4. 24). Ceci tend à démontrer que l'on a une diminution du diamètre maximum théorique des bulles au cours du temps.

- *$Ln(N_0)$ (cm^{-4})* : De même que pour le diamètre maximum, on remarque un décalage du pic d'abondance de nucléi (valeur maximum du $ln(N_0)$) entre les périodes antiques et médiévales, mais dans l'autre sens. En effet, le pic d'abondance de nucléi à l'Antiquité est centré sur l'intervalle [7 ; 9] cm^{-4}, alors que celui des périodes médiévales et modernes est centré sur l'intervalle [10 ;11] cm^{-4} (Fig.4. 24). Ceci laisse à penser que l'on formerait plus de nucléi au Moyen Age qu'à l'Antiquité.

- *Pente (-a) (cm^{-1})* : Comme pour le paramètre le $Ln(N_0)$, la fréquence maximum de la valeur de la pente entre les périodes antiques et médiévales évolue. Cette évolution suit la même tendance que $Ln(N_0)$. Les verres antiques ont une distribution avec un pic centré sur l'intervalle [50 ; 100], alors que les verres médiévaux et modernes, présentent un pic centré sur l'intervalle [100 ; 150] (Fig.4. 24).

On esquisse ainsi l'idée de relation entre le diamètre maximum théorique des bulles et le nombre de nucléi, relation qui évoluerait au cours du temps, les verres médiévaux montrant des diamètres de bulles maximum plus petits, tout en ayant un nombre de nucléi plus important et des pentes de VSD (paramètre lié au refroidissement de la pâte de verre) plus grandes, que les verres antiques.

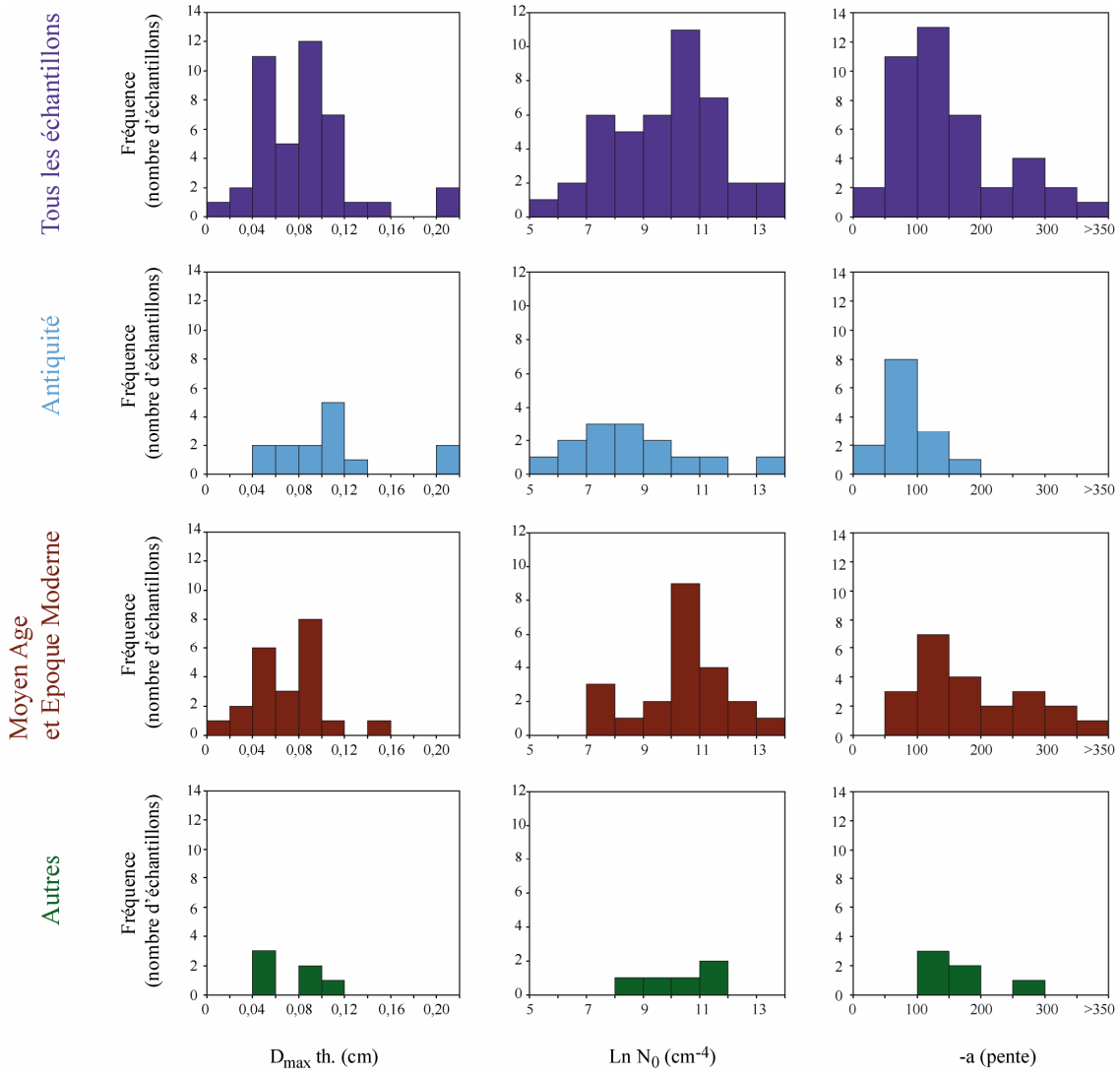


Fig.4. 24 : Histogrammes présentant les distributions des paramètres de la VSD. En violet sont présentées les valeurs de $Ln(N_0)$, de la pente (valeurs multipliées par -1 pour simplifier la lecture de l'histogramme) et du diamètre maximum théorique. En bleu sont représentés les verres antiques, en rouge les verres médiévaux et modernes et enfin en vert, les verres de reconstitutions et les verres des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles.

Ces évolutions temporelles des différents paramètres sous-entendent qu'il peut exister des relations entre les paramètres de la vésicularité et de la VSD.

4.1.4 Relations des paramètres de la VSD et de la vésicularité

En compilant nos droites de VSD dans un même diagramme, il est possible de mettre en évidence que d'une manière générale, on a moins de variabilité dans les données obtenues pour les verres antiques que pour les verres médiévaux et postérieurs (Fig.4. 25).

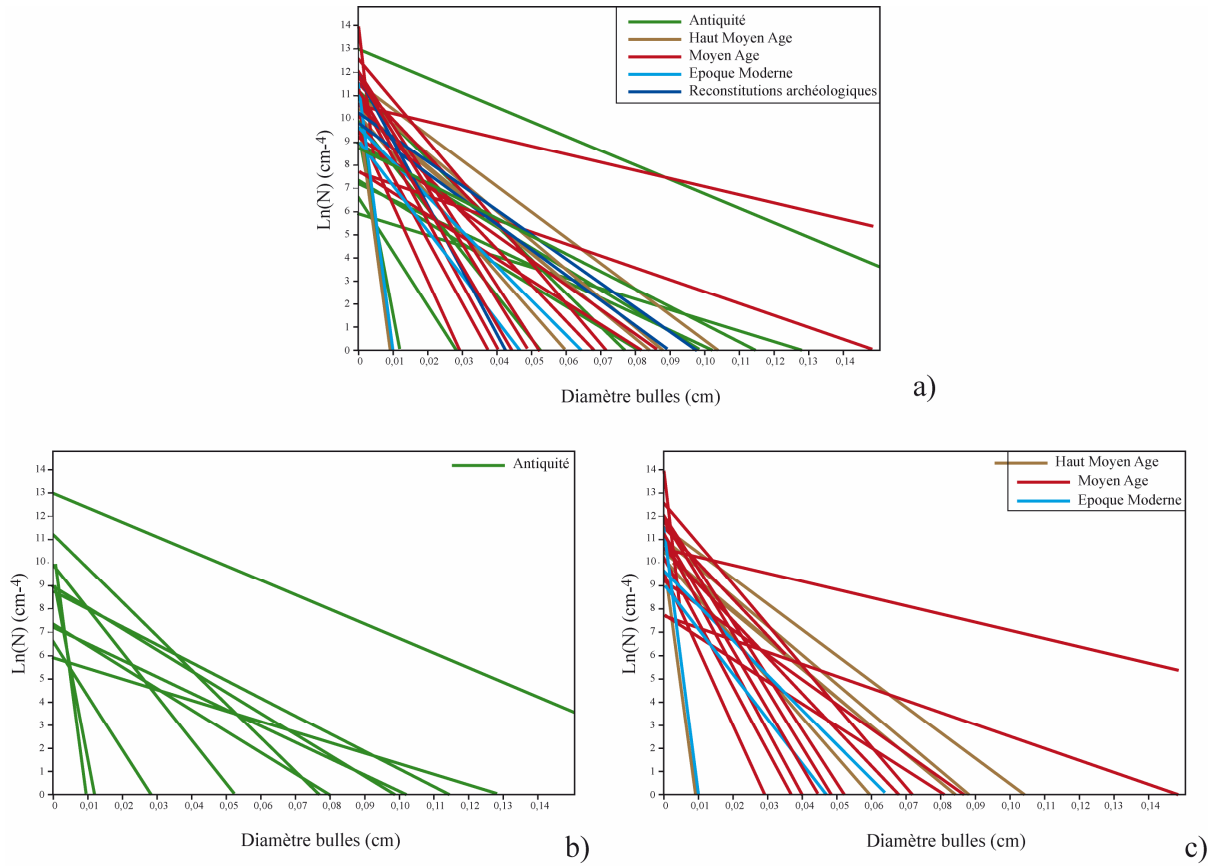


Fig.4. 25 : Compilation des droites de corrélations de la VSD, extrapolées au D_{max} th. a) compilation de tous nos échantillons, b) compilation des verres antiques et c) compilation des verres du Haut Moyen Age, du Moyen Age et de l'Epoque Moderne.

On voit bien sur cette représentation (Fig.4. 25), que les verres antiques ont globalement des valeurs de $Ln(N_0)$ plus faibles et des diamètres de bulles plus grands (et plus variables) que les verres postérieurs.

4.1.4.1 Relations entre les paramètres de la VSD entre eux

D'après l'étude de la distribution de la taille des cristaux dans une chambre magmatique (CSD), la relation entre les $Ln(N_0)$ et les pentes (a), peut s'expliquer en terme de refroidissement (Marsh 1988).

Si on poursuit encore l'analogie entre une pâte de verre et un magma naturel, on peut ajouter que : plus une pâte de verre va refroidir vite, plus la VSD aura des pentes fortes, et un fort nombre de bulles initiales, avec des diamètres relativement faibles, car elles n'ont pas eu le temps de croître à haute température. Par opposition, si le refroidissement est lent, la valeur de $Ln(N_0)$ sera plus faible, la pente de la droite moins raide, et les diamètres des bulles, plus grands (Fig.4. 26).

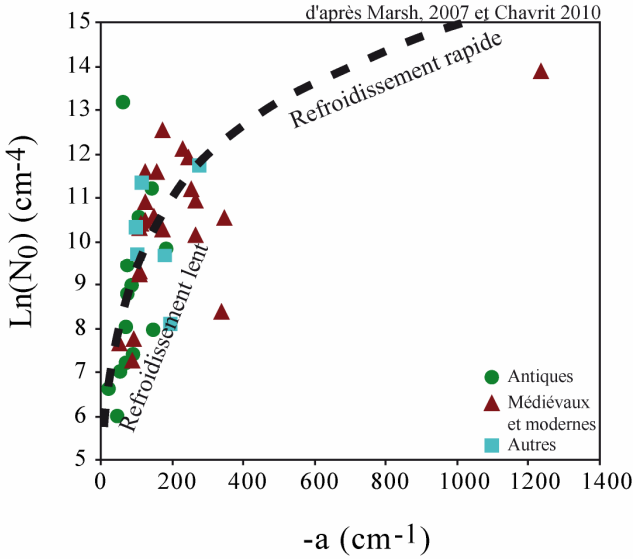


Fig.4. 26 : Relation entre les paramètres de droites de VSD. La ligne en pointillés noirs est la courbe théorique de Marsh (Marsh 1988), établie pour les CSD, représentant les vitesses de croissance des cristaux et caractérisant les vitesses de refroidissement. La majorité des verres archéologiques se place naturellement sur la tendance des refroidissements lents.

D'après la figure ci-dessus (Fig.4. 26), tous nos verres, à l'exception d'un échantillon, se situent dans la catégorie des verres à refroidissements lents. Ceci est en accord avec le fait que ce sont des verres qui ont été façonnés et donc que leur refroidissement ne s'est pas fait par trempe, mais à l'air libre, lentement, durant le temps de confection des objets.

Il en faut cependant pas exclure des phénomènes de décroissance de la taille des bulles avant que la pâte de verre de ne fige, dus à des processus de diffusion des gaz des bulles vers la pâte. Nous ne tenons pas compte de cet effet, dans notre interprétation ci-dessus (voir également chapitre 5, paragraphe 5.3).

4.1.4.2 Relations entre les paramètres de la VSD et ceux de la vésicularité

Il existe une relation entre les diamètres maximums théoriques (D_{max}th.) et mesurés (D_{max}mes), exprimés en cm. (Fig.4. 27).

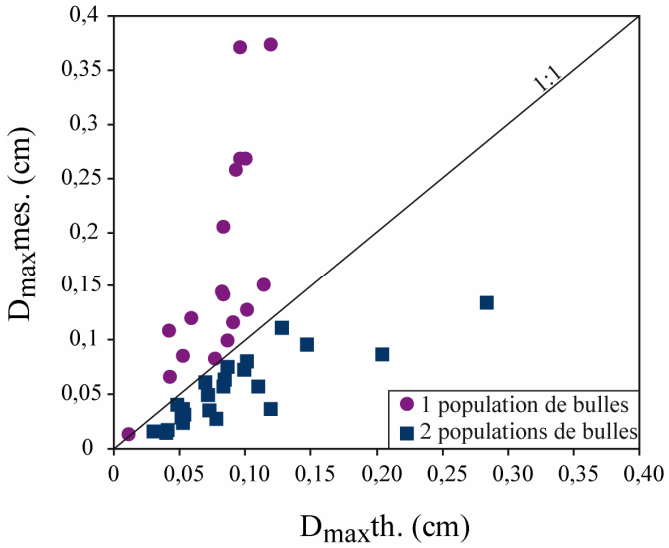


Fig.4. 27 : Comparaison entre les valeurs de D_{max}th.et de D_{max}mes. pour toute notre collection d'échantillons. Tous les échantillons qui présentent des valeurs de D_{max}mes. supérieures aux valeurs de D_{max}th. (points violets) sont les échantillons qui ont plusieurs populations de bulles. Cette corrélation ne tient cependant pas compte des effets de coupe des bulles, et donc du fait que l'on accède par forcément au diamètre réel des vésicules sur les photographies.

Le graphique montre un fait intéressant : des diamètres maximums mesurés sont supérieurs pour certains échantillons, aux diamètres maximums théoriques. Il y a donc des bulles présentes dans ces verres qui sont plus grosses qu'elles ne devraient. Ceci met ainsi en évidence des cas de figure, où apparaissent plusieurs populations de bulles, mais d'une manière un peu différente, de la représentation en distribution de bulles (VSD). Les échantillons, ayant des D_{max}th. supérieurs aux D_{max}mes., sont des verres à étudier préférentiellement pour l'indentification de bulles « atmosphériques », en particulier ceux qui ont l'écart le plus élevé entre les valeurs théoriques et mesurées.

4.1.5 Relations entre les données de VSD et de vésicularités, avec les autres paramètres physico-chimiques des verres (chimie, température de travail, qualité optique, etc..)

Après avoir développé les relations qui existent entre les différents paramètres de la vésicularité et de VSD entre eux, nous pouvons proposer d'étudier les relations entre ces paramètres et ceux que nous avons déjà évoqués dans le chapitre 3, à savoir, la chimie des verres archéologiques, les températures remarquables (transition vitreuse, de *half-ball*, de travail), les viscosités, fragilité, NBO/T. Nous ne présenterons ici que les graphiques « typiques », ceux présentant les tendances les plus visibles. La totalité des graphiques comparant tous ces paramètres les uns aux autres, sont présentés en annexe 10.

4.1.5.1 Bulles et chimie des verres

- *Diamètres des bulles (D_{max} th. et D_{max} mes. et D_{moy} mes.) et chimie des verres*

On ne note pas de relation évidente entre la chimie du verre et les diamètres des bulles. Cependant, les verres riches en SiO_2, K_2O, Na_2O, CaO et MgO ont tendance à présenter des bulles ayant des tailles supérieures aux verres pauvres en CaO et Na_2O. Globalement, les verres de la période antique et ceux des périodes médiévales-modernes, semblent définir deux pôles différents dans ces diagrammes. On n'observe pas de relation entre le diamètre maximum des bulles et les teneurs en Al_2O_3, MnO et TiO_2 de nos verres (Fig.4. 28 et Fig.4. 29).

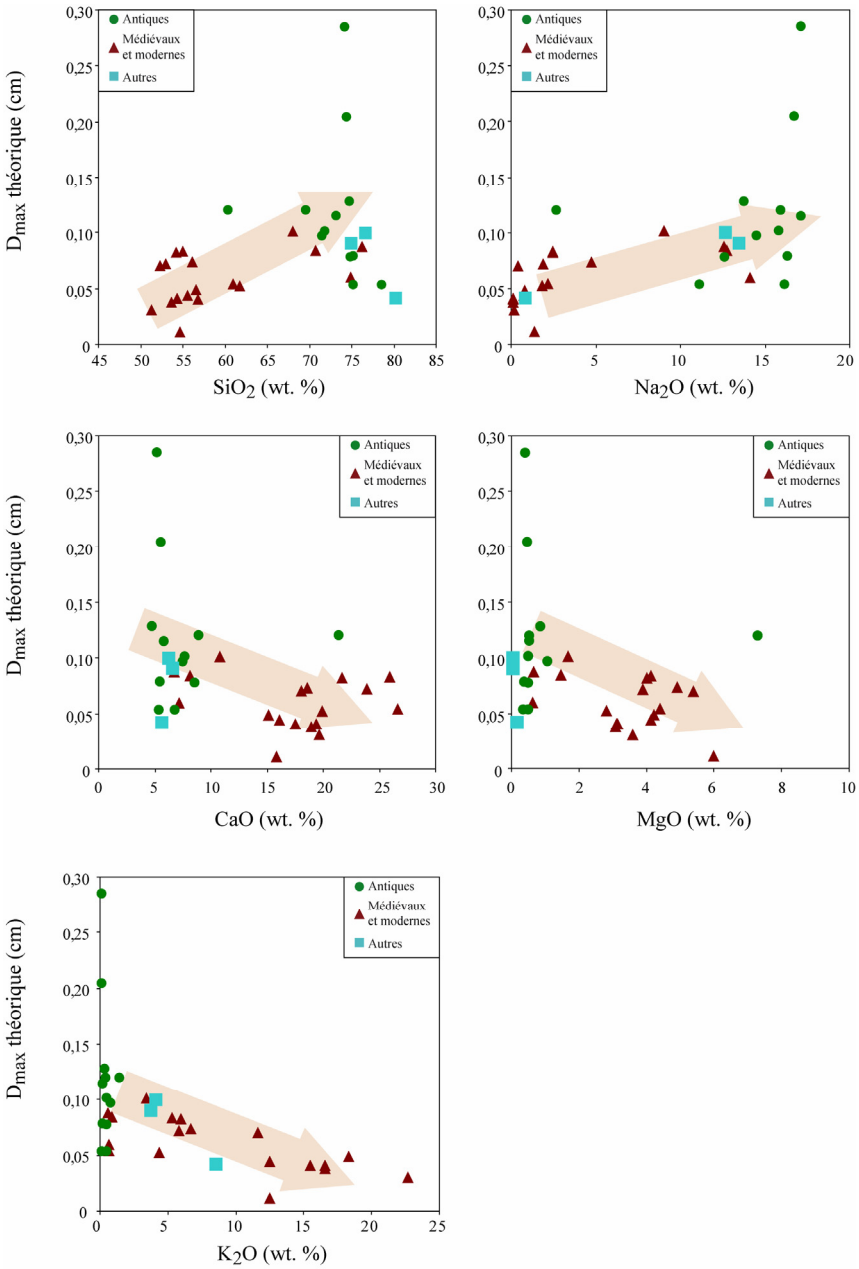


Fig.4. 28 : Evolution des tailles de bulles, ici diamètres maximums théoriques (D_{max} th.) en fonction de la chimie des verres.Les deux échantillons antiques qui sortent systématiquement de la tendance générale sont les deux verres soufflés des Embiez, Em0932 et Em0944.

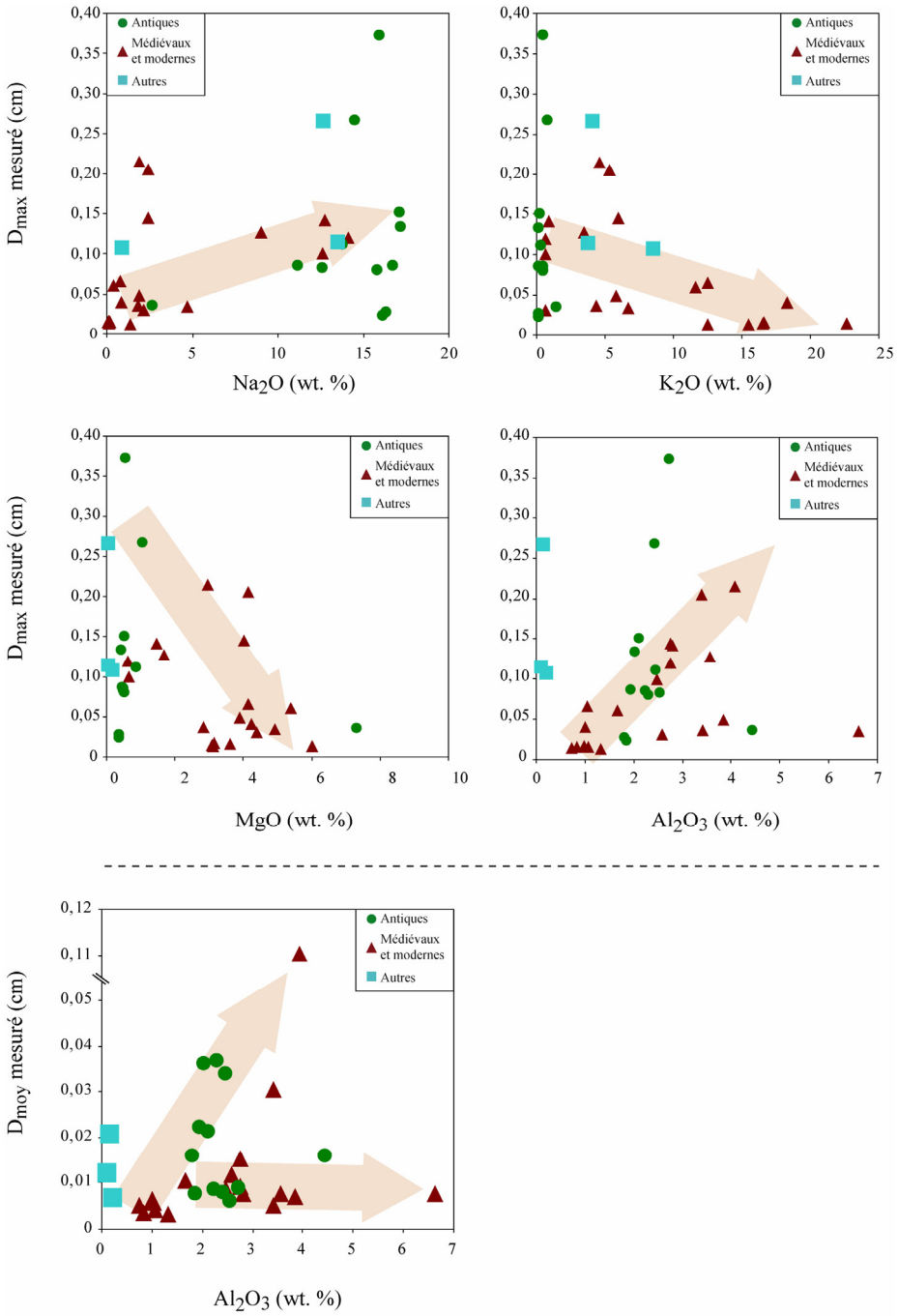


Fig.4. 29 : Evolution des tailles de bulles, ici diamètres maximums et diamètres moyens, mesurés (D_{max} mes. et D_{moy}) en fonction de la chimie des verres. Les deux verrres antiques présentant des valeurs très élevées du Dmax mesuré sont des échantillons de verre plat, Em253A et RezLup09z4-14 4631A.

Les relations mises en évidence avec les diamètres maximums, sont beaucoup plus difficiles à identifier lorsqu'il s'agit de prendre en compte les paramètres de D_{moy} mesurés (observé), (Fig.4. 29).

- *Nombre (N_{bulles}) densité de bulles (N_{bulles}/cm^2), vésicularité et chimie des verres :*

On n'observe pas de lien réel entre la densité de bulles et la chimie des verres. Plus que de réelles tendances évolutives entre le nombre de bulles et la chimie du verre, nous observons davange une

distinction de comportement entre deux groupes d'échantillons : les verres antiques et les verres médiévaux (Fig.4. 30).

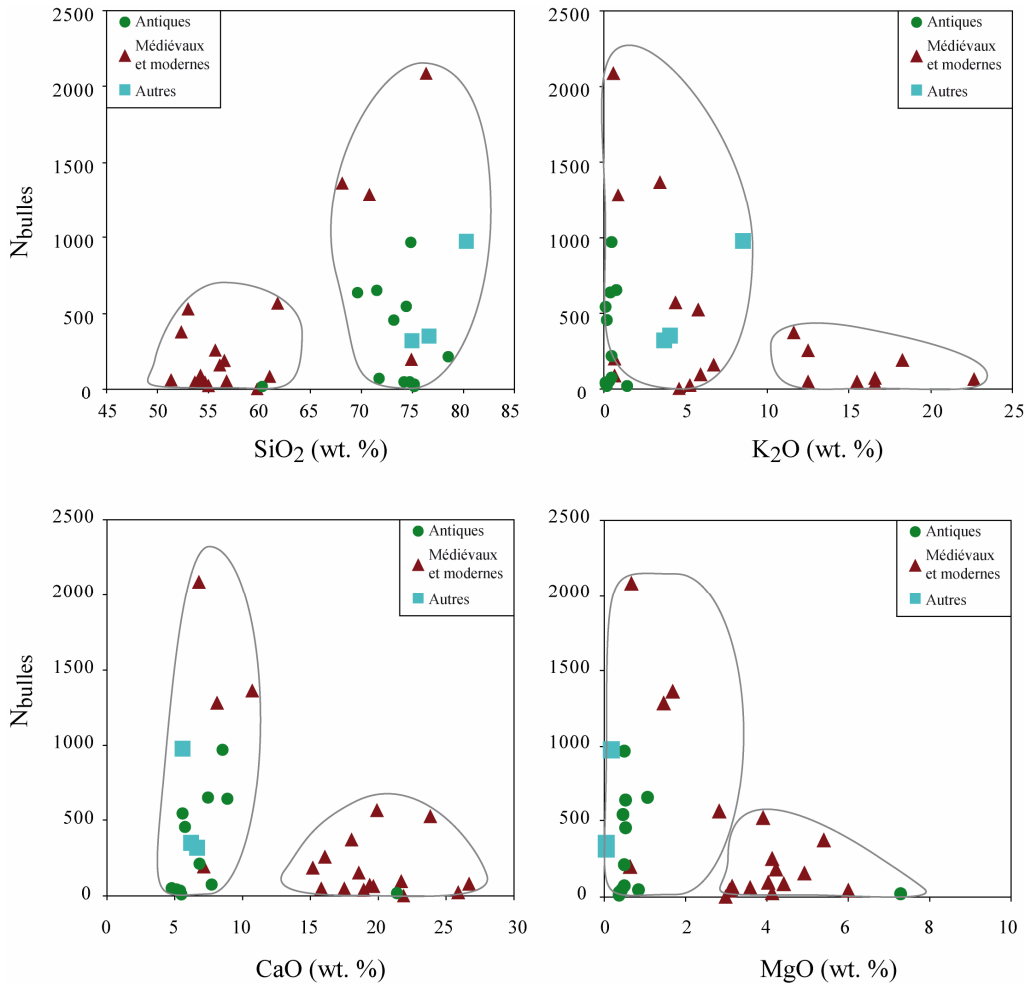


Fig.4. 30 : Evolution du nombre de bulles (N_{bulles}) présentes dans les verres en fonction de la chimie de ces derniers.

On remarque ainsi une grande variabilité des valeurs au sein du groupe antique. Le couple médiéval-moderne, présente quant à lui, des variabilités beaucoup plus restreintes, en particulier pour les diagrammes présentant le SiO_2, CaO et MgO.

Afin de nous affranchir de la dépendance entre le nombre de bulles présent dans nos échantillons et la surface analysée, nous pouvons nous intéresser aux variations de la densité de bulles (N_{bulles}/cm^2) en fonction de la chimie des verres (Fig.4. 31).

Comme pour le nombre de bulles par échantillon, nous ne voyons pas de corrélation particulière entre les densités de bulles et la chimie des verres. Ici aussi, deux groupes se dintiguent, les verres antiques d'une part et les verres médiévaux et modernes d'autre part. Le groupe le plus ancien montre une variabilité plus grande des données, que dans le cas des verres plus récents. Ces différences sont davantage visibles sur les diagrammes présentant le SiO_2, le CaO et le Na_2O. Dans le groupe antique,

on remarque quelques points médiévaux correspondant aux verres du Haut Moyen Age, période de transition entre l'Antiquité et le Moyen Age. Dans ce même groupe, nous avons également la présence des verres des XIX et XX^{ème} siècles et ceux de reconstitution archéologique.

Dans le groupe des verres médiévaux et modernes, nous avons la présence de l'échantillon HS0108, représenté sous forme d'un cercle vert. Ce dernier étant un échantillon trouvé hors stratigraphie et étant supposé antique. Or nous voyons qu'ici, ce verre à une signature très récente. Ceci peut appuyer le fait que ce verre n'est probablement pas antique, mais récent.

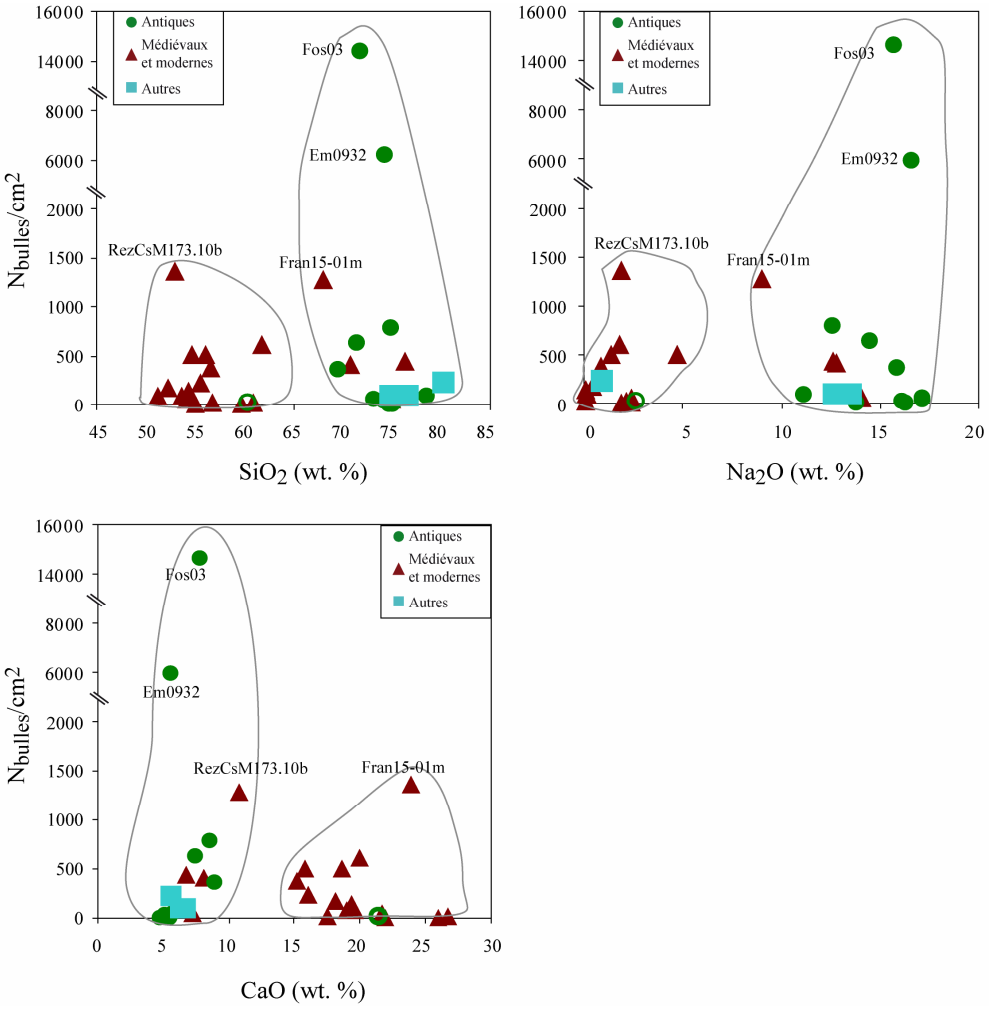


Fig.4. 31 : Evolution de la densité de bulles (N_{bulles}/cm^2) présentes dans les verres en fonction de la chimie de ces derniers. Le cercle vert repérsente l'échantillon HS0108.

Regarder l'évolution de la densité de bulles en fonction de la chimie des verres, nous permet de distinguer vraiment, les verres de tradition antique et ceux de tradition médiévale.
Ceci peut être proposé comme étant un outil, servant à confirmer ou non, la datation d'un verre.

Si l'on s'intéresse maintenant à la vésicularité, on peut remarquer qu'il n'y a pas de relation entre la vésicularité et la chimie des verres, hormis pour le K_2O. En effet, il semble qu'il y ait un contrôle de la vésicularité, lié à la teneur en K_2O du verre. (Fig.4. 32). Lorsque la quantité de K_2O est supérieure à 10%, les vésicularités sont faibles (inférieures à 2%). En revanche, pour des teneurs en K_2O inférieures à 10%, les vésicularités couvrent une gamme étendue de valeurs, entre 0 et 14%.

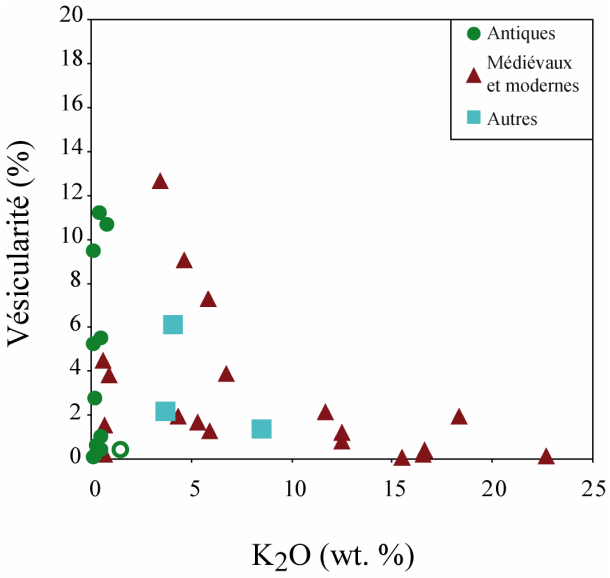


Fig.4. 32 : Evolution de la vésicularité des échantillons en fonction de la teneur en K_2O des verres. Le cercle vert représente l'échantillon HS0108.

De plus, le contrôle de la vésicularité est bien lié à la quantité de K_2O et non à la période historique, puisque les verres médiévaux et modernes présentent à la fois des vésicularités faibles et des (<2%) et fortes (>2%). Ceci est cohérent avec ce que nous avions observé précédement dans la figure Fig.4. 9, présentant l'évolution de la vésicularité dans le temps.

- *Ln(N_0) et pente de la droite de VSD (-a) et chimie des verres :*

On n'observe pas de réelle tendance évolutive du nombre de nucléi, à savoir le Ln(N_0) en fonction de la chimie des verres (voir annexe 10, Fig.A. 15).

Si le Ln(N_0) ne semble pas dépendre de la chimie, ce n'est pas le cas de l'inverse de la pente de la droite de corrélation de la VSD, à savoir *–a* (Fig.4. 33). Nous observons des tendances évolutives de la pente pour les oxydes suivants : SiO_2, Na_2O, et CaO, mais aussi et surtout K_2O. Globalement lorsque l'on s'intéresse aux diagrammes de la pente en fonction de SiO_2, Na_2O, ou CaO, on met en évidence, comme pour les densités de bulles, deux groupes de verres, distincts, avec d'une part les verres antiques et du Haut Moyen Age et d'autre part les verres médiévaux et modernes. De la même manière

que pour les densités de bulles, l'échantillon HS0108 (cercle vert sur la figure), présente un comportement de verre plutôt du type médiéval, et non antique, comme l'on aurait pu s'y attendre.

Le groupe des verres médiévaux, contrairement aux relations « chimie-densité de bulles » et « chimie-nombre de bulles », montre ici une grande variabilité et réciproquement, le groupe des verres antiques, très variable auparavant, se révèle plus condensé.

Globalement les verres riches en K_2O et CaO présenteront des valeurs de pente plus grandes (Fig.4. 32), que les verres qui en possèdent moins (Fig.4. 33).

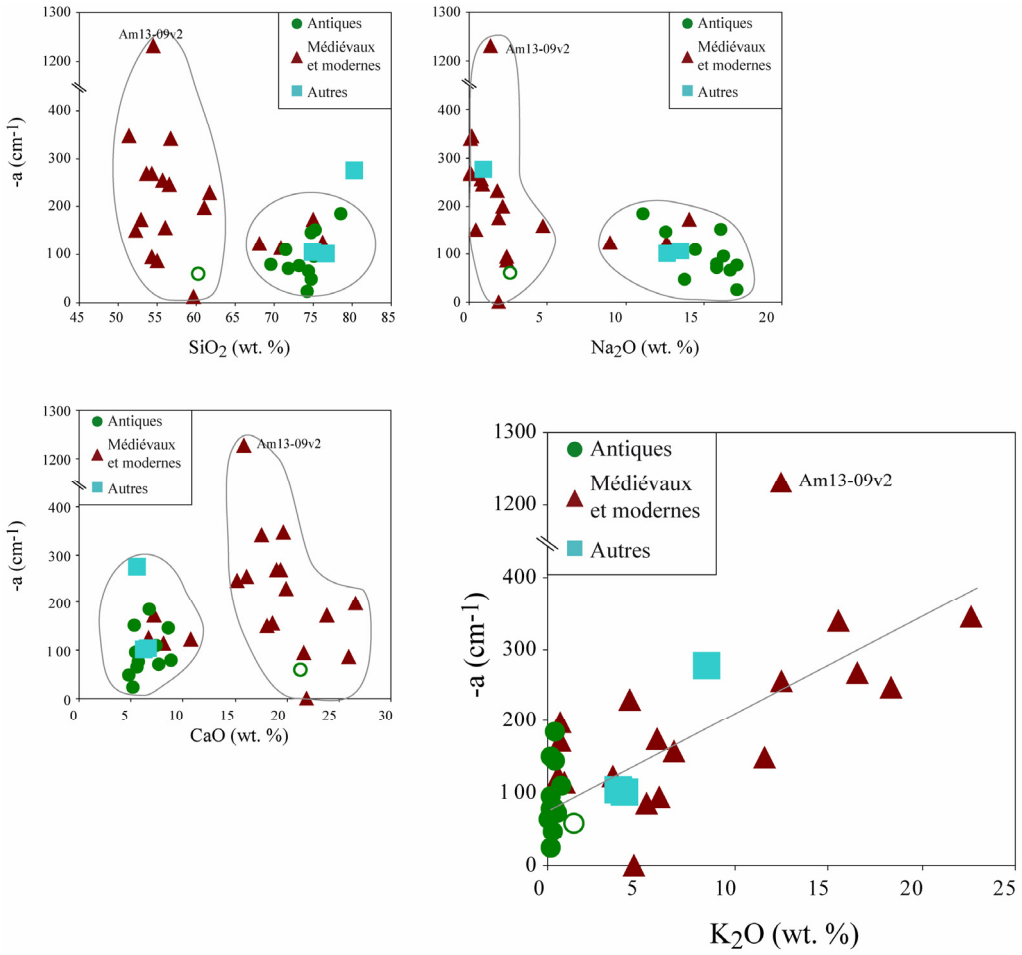


Fig.4. 33 : Evolution de la pente de la droite de corrélation de la VSD (-a) en fonction de la chimie des verres. Le cercle vert repérsente l'échantillon HS0108.

- *Synthèse des évolutions des paramètres de la vésicularité et de la VSD en fonction de la chimie des verres :*

Généralement, on ne voit pas de relation évidente (linéaire) entre la chimie des verres et les paramètres de la VSD, sauf dans le cas du diamètre maximum de bulles théoriques, D_{max} th, présenté dans la figure Fig.4. 28.

En revanche, pour les paramètres de densité de bulles (N_{bulles}/cm^2), (Fig.4. 31) et de nombre de bulles (N_{bulles}), (Fig.4. 30), il est possible de mettre en évidence, deux groupes de verres distincts, l'un

antique, l'autre médiéval-moderne. Au sein de ces deux groupes, on observe une grande variabilité de valeurs. De plus, pour un même diagramme, lorsqu'un groupe est très dispersé, l'autre ne l'est pas du tout. On voit donc une grande dispersion du groupe antique pour les relations « densité de bulles-chimie », « nombre de bulles-chimie » et du groupe médiéval-moderne pour les relations « pente-chimie ».
La vésicularité, quant à elle, ne présente pas ces deux groupes et ne semble pas particulièrement affectée par la chimie des verres, hormis pour le K_2O. En effet, quand la teneur en K_2O est importante, la vésicularité est faible et réciproquement. Ceci est cependant à moduler, en prenant en compte la grande variabilité des verres antiques (Fig.4. 32). Le K_2O, semble exercer, également, un contrôle sur la pente de la droite de corrélation de la VSD. En effet, plus le verre est riche en K_2O, plus sa pente sera raide et plus les bulles se développeront (croîtront) vite (Fig.4. 33).
De plus, de par son action sur la pente de la VSD, la composition chimique des verres, semble influer sur la nature du refroidissement de ces derniers (Fig.4. 26).

Enfin, par l'étude de ces relations, nous avons pu mettre en évidence que l'échantillon HS0108, dont la datation de l'époque romaine est incertaine (car trouvé hors stratigraphie), ne présentait pas les caractéristiques d'un verre antique, mais davantage d'un verre plus récent. Il est donc possible de proposer une remise en cause de cette datation incertaine.

4.1.5.2 Bulles et températures remarquables des verres

Les différents paramètres issus de l'étude des bulles sont mis en relation avec les températures remarquables des verres, à savoir la température de transition vitreuse (Tg), les températures de *half-ball* théoriques (T_{HB} th.) et mesurées (T_{HB} mes.) et les températures de travail théoriques ($T_{travail}$ th.) (ou de « fusion vitreuse ») (Fig.4. 34). Les températures de travail que nous avons mesurées sont trop peu nombreuses pour montrer des tendances évolutives pertinentes. Nous ne les représenterons donc pas ici.
Toutes ces températures sont exprimées en degrés kelvin (K). Les températures théoriques sont celles qui ont été calculées dans le chapitre précédent à partir du modèle de Giordano et al, basé sur la chimie des verres (Giordano et al. 2008). Les évolutions entre la chimie des verres et les bulles peuvent donc ainsi impacter sur l'évolution des paramètres de la vésicularité et de la VSD, en fonction des températures théoriques remarquables. Il sera d'autant plus intéréssant de comparer cela aux évolutions des paramètres de la VSD avec les températures mesurées, pour voir si elles suivent les mêmes tendances.

Il est possible d'émettre l'hypothèse que les températures remarquables des verres ont une influence directe sur les bulles. Il est ainsi concevable d'imaginer une relation entre le dégazage exprimé par les bulles et les températures auxquelles le magma vitreux peut être soumis. En effet, si deux magmas

vitreux (de compositions identiques) sont soumis à des températures de fonte différentes, celui qui est soumis à la plus haute température, connaîtra un dégazage plus important, que celui qui est soumis à une température moindre. On peut donc imaginer qu'une pâte de verre fondant à haute température (1100-1200K), présentera moins de bulles qu'une pâte de verre fondant à (1000K). Les figures (Fig.4. 34 et Fig.4. 35) présentent les principaux paramètres de vésicularité et des VSD, mis en relation avec ces températures remarquables des verres archéologiques.

- *Bulles et températures de transition vitreuse Tg (K)*

Les valeurs de températures de transition vitreuse ne montrent pas de corrélation avec les paramètres de la vésicularité. Cependant, une légère tendance liant le $Ln(N_0)$, l'opposé de la pente de la droite de corrélation de VSD (-a) et Tg, semble exister (Fig.4. 34).
Autrement dit, lorsque le verre présente une température de transition vitreuse élevée, influencée par sa chimie, il semble former plus facilement des nucléi de bulles, que dans des verres présentant des Tg plus faibles. Une pente élevée (en valeur absolue) associée à un $Ln(N_0)$ fort, sous-entendent un refroidissement assez rapide de la pâte de verre.
Ainsi des verres qui présentent des Tg élevées, comme les verres médiévaux, auront tendance à refroidir plus vite, que des verres à Tg faibles, comme les verres antiques.

De plus, il est intéressant de noter que même si l'on ne voit pas de corrélation entre Tg et diamètres de bulles (D_{moy} et D_{max} théorique), les tailles de ces dernières paraissent être un peu influencées par la valeur de la température de transition vitreuse d'un verre. On a représenté dans le tableau ci-dessous les valeurs moyennes (écart-type à 2σ), des diamètres moyens mesurés (D_{moy} mes.) et des diamètres maximums théoriques (D_{max} th.) des bulles de nos échantillons, (Tab.4. 4).

Tg (K)	D_{moy} mes. (cm)	D_{max} th. (cm)
<700	0,0265 ± 0,0096	0,2013 ±0,0983
700-800	0,0155 ± 0,0066	0,0857 ±0,0175
800-900	0,0138 ± 0,0106	0,0628 ±0,0116

Tab.4. 4 : Evolution des valeurs moyennes des diamètres moyens mesurés (cm) et des diamètres maximums théoriques (cm) des bulles, en fonction des gammes de températures de transition vitreuse des échantillons. Les écart-types sont donnés à 2σ.

En effet, en règle générale, les verres qui ont une Tg haute, présentent des bulles plus petites que ceux qui ont des Tg plus faibles (voir valeurs dans le tableau ci-dessus). Ceci peut être dû à deux phénomènes, d'une part à la capacité du verre à retenir les vésicules dans son réseau à haute température (dégazage), d'autre part à des phénomènes de viscosité qui peuvent entraver le développement des vésicules (voir paragraphes ci-dessous). On propose ici d'expliquer ces petites tailles de bulles, par un phénomène de dégazage de la pâte. En effet, plus on chauffe une pâte de verre

en fusion, autrement dit un magma, plus il dégaze et perd ses grosses bulles. Donc on peut supposer que les magmas vitreux les plus chauds, ont ici perdu leurs grosses bulles de dégazage.

Ainsi, lorsque la température de transition vitreuse d'un échantillon est élevée, le verre aura tendance à avoir un nombre de nucléi qui se formeront et se développeront en bulles, avec d'autant plus de facilité que Tg est grand. Ces dernières pourront croître rapidement et même s'échapper du verre, ce qui explique les faibles diamètres de bulles, observés dans les verres ayant des Tg importants.

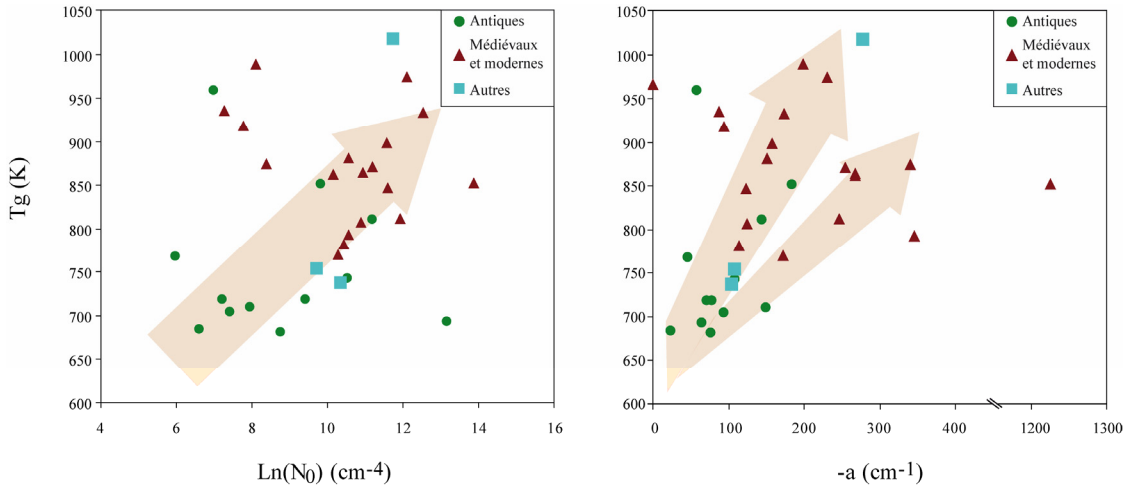


Fig.4. 34 : Evolution des températures de transition vitreuse en fonction du Ln(N_0), exprimé en cm^{-4} et de l'opposé de la pente de corrélation de la VSD (-a).

- *Bulles et températures de « half-ball » théoriques (T_{HB} th.) et mesurées (T_{HB} mes.) (K) :*

On ne remarque pas de tendance particulière reliant les températures de *half-ball* théoriques et les paramètres de la VSD de nos verres. Cependant, lorsque l'on considère les températures de *half-ball* mesurées (Fig.4. 35), on peut remarquer des relations entre ces températures expérimentales et en particulier, le diamètre moyen mesuré (D_{moy} mes.) des bulles et le Ln(N_0), (Fig.4. 35).

Les températures de *half-ball* mesurées et le D_{moy} mes. évoluent de façon contraire, lorsque l'un a des valeurs fortes, le second présente des valeurs faibles. Par opposition à cela, le Ln(N_0), et T_{HB} mes. se comportent de la même façon, lorsque l'un est fort, l'autre l'est également.
Les interprétations que nous avions proposées pour les évolutions des températures de transition vitreuse sont donc également valables pour les températures de *half-ball* mesurées, à savoir, lorsque la température de *half-ball* d'un verre est élevée, ce dernier présentera un grand nombre de nucléi de bulles, bulles qui croîtront plus aisément que si elles se trouvaient dans un verre à la T_{HB} plus faible.

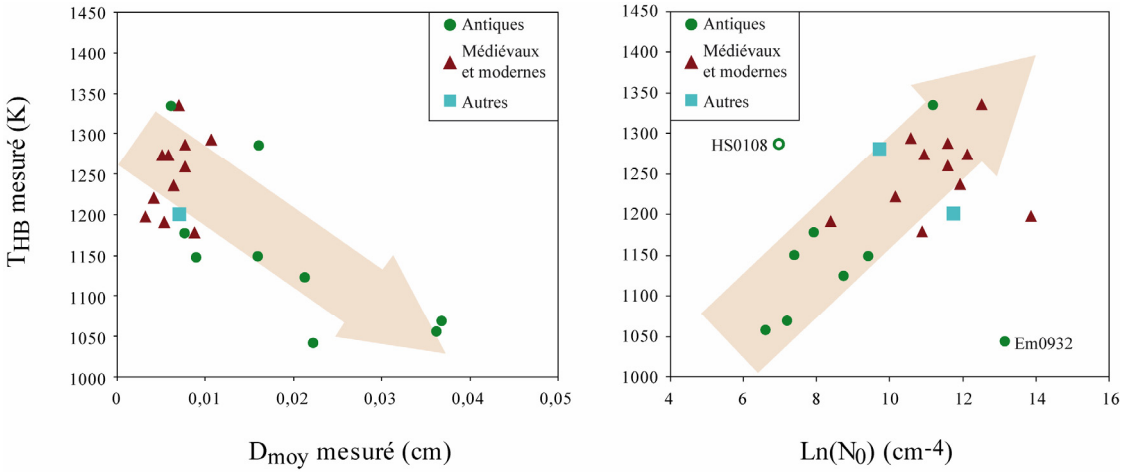


Fig.4. 35 : Evolution des températures de « half-ball » mesurées expérimentalement (K) de nos verres archéologiques en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. Le Ln(N_0), représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}.

- *Bulles et températures de travail théoriques ($T_{travail}$ th.) (K)*

Les tendances évolutives des températures de travail théorique sont beaucoup moins marquées que pour les autres températures remarquables des verres. On observe ainsi que les $T_{travail}$ th. ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille des bulles.

- *Synthèse des évolutions des températures remarquables des verres en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD.*

Toutes les températures caractéristiques des verres archéologiques que nous avons réunis ici, évoluent de la même manière et témoignent des mêmes phénomènes. Ainsi, plus les verres ont des températures remarquables élevées, plus ils forment facilement des nucléi de vésicules (Ln(N_0) grand) et plus ils refroidissent rapidement (-a et Ln(N_0) grands). De plus, nos verres à températures élevées, vont également présenter des bulles de tailles moyennes et maximales plus petites que les autres verres. Ceci est certainement lié à des phénomènes de dégazage de pâte vitreuse et à l'échappement des plus grosses bulles.

On peut ainsi penser que les verriers ont cherché à augmenter la température de leurs fours, précisément dans le but d'éliminer les bulles du verre, bulles considérées comme des défauts (en plus du fait de réaliser des verres avec de nouveaux composés). Cette volonté d'éliminer les grosses bulles de dégazage pourrait être à l'origine de l'augmentation des températures de travail, de transition vitreuse et de *half-ball* des verres, entre les époques romaine et médiévale.

4.1.5.3 Bulles et structures du verre (NBO/T et fragilité, *m*)

- *Bulles et NBO/T :*

Ici, on compare les paramètres de NBO/T et les caractéristiques de la vésicularité. Nous rappelons que le NBO/T (*Non-Bridging Oxygens/Tetraedron*, c'est-à-dire le rapport du nombre d'oxygènes non pontants sur le nombre de tétraèdres d'oxygène) est un paramètre qui définit l'état du réseau vitreux. Plus sa valeur est élevée, moins le réseau vitreux est cohésif et plus le verre est « fragile ». Cette fragilité est appelée *m*.

Il n'y a pas de réelle corrélation entre les paramètres de la vésicularité, de la VSD et le NBO/T (Fig.4. 37). On remarque cependant que la pente de la droite de corrélation de la VSD, (-*a*), augmente lorsque la valeur du NBO/T augmente. La pente et le $Ln(N_0)$ traduisent la vitesse de refroidissement de la pâte de verre, on peut donc dire que, plus le réseau vitreux est faible, plus le verre est fragile et plus le refroidissement du verre est rapide.

De plus, le nombre de bulles observées, ainsi que les D_{max} et D_{moy} théoriques de ces dernières corrèlent négativement avec le NBO/T. Cela signifie que lorsque le réseau vitreux est solide (NBO/T faible), les verres ont tendance à posséder beaucoup de petites bulles, alors que lorsque le réseau est plus faible, ces bulles apparaissent moins nombreuses, mais plus grosses. Ceci est cohérent, car si le réseau vitreux est facilement déformable, les vésicules nécessitent moins d'énergie pour s'étendre.

Toutes ces relations sont résumées dans le diagramme ci-dessous (Fig.4. 25).

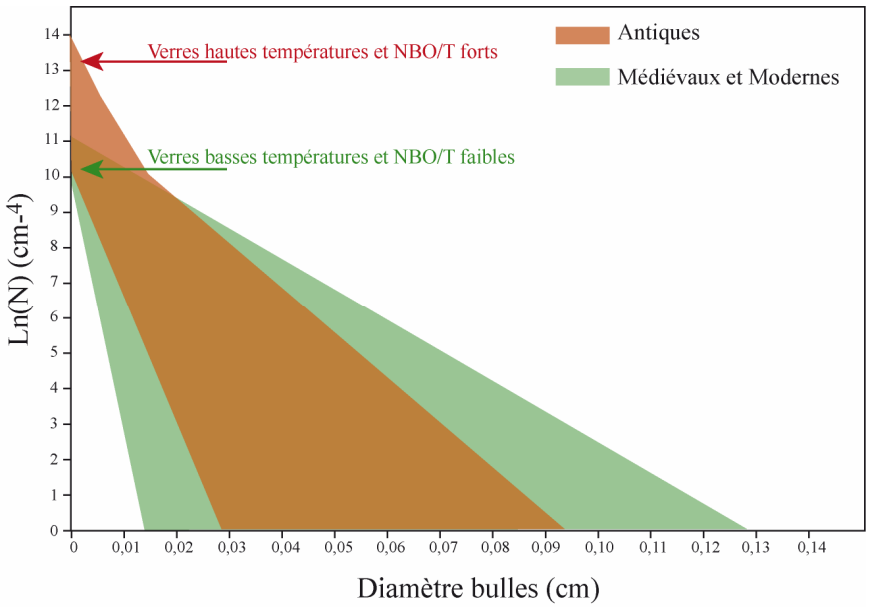


Fig.4. 36 : Résumé des relations entre la température de travail des verres, les diamètres de bulles et le NBO/T. Les plages de couleur corespondent aux répartitions globales des droites de VSD des verres médiévaux (rouge-orangé) et des verres antiques (vert), voir Fig.4. 25 pour le tracé des droites elles-mêmes.

On peut donc en conclure que, si l'on dispose d'un réseau vitreux faible, aisément déformable, la croissance des bulles (D_{max} théorique, -a) mais aussi leur évacuation du verre, peuvent être facilitées. Il y aurait donc une croissance et une fuite plus importantes des bulles dans les verres au NBO/T fort, c'est à dire les verres médiévaux, que dans les verres au NBO/T faible, à savoir les verres antiques.

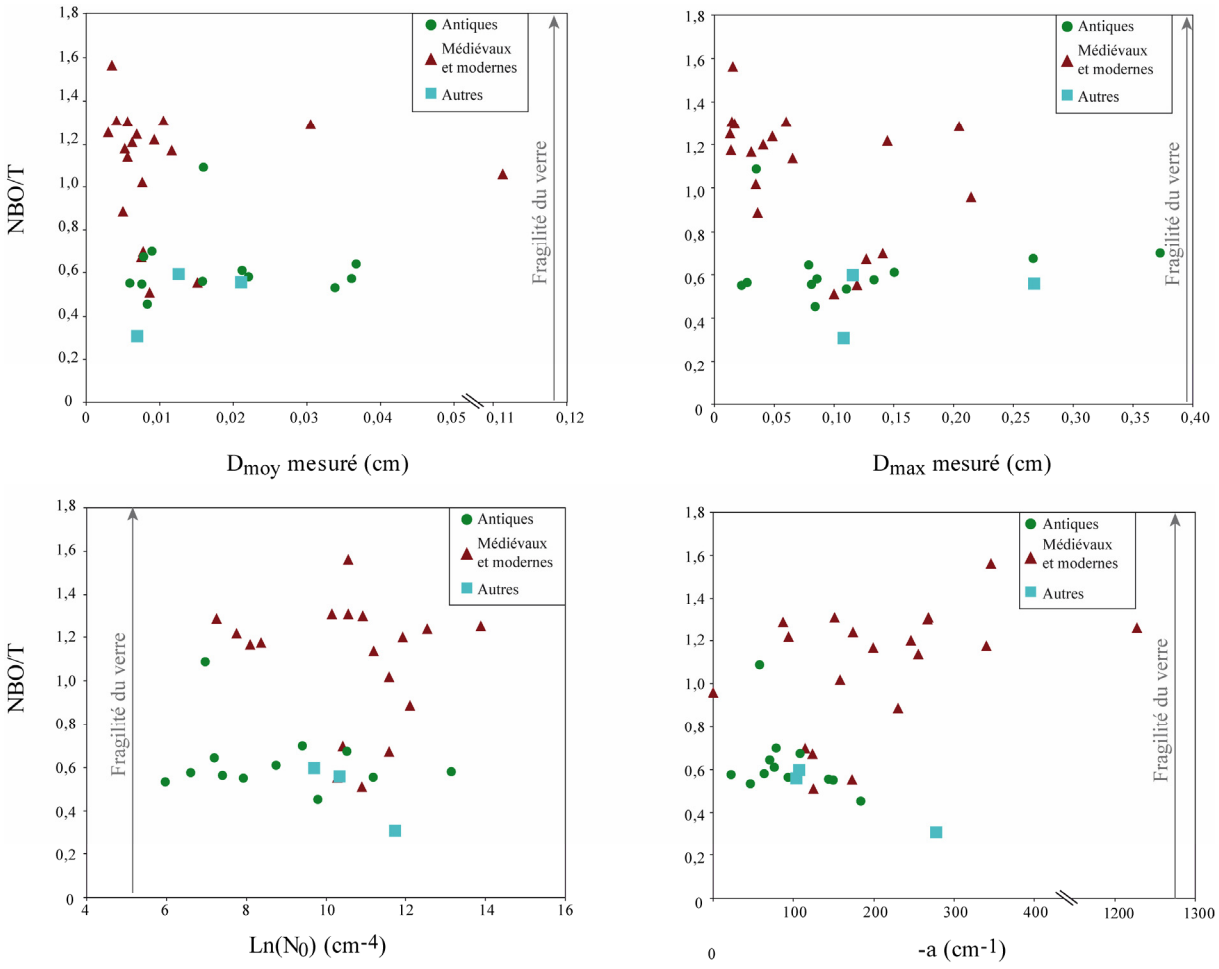


Fig.4. 37 : Evolution du NBO/T en fonction des différents paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles, mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a) et est exprimé en cm^{-1}

- *Bulles et fragilité, m du verre*

Au premier abord, on peut supposer qu'un verre qui contient beaucoup de bulles et/ou qui a des diamètres de bulles importants, sera plus fragile, qu'un verre qui en contient moins. C'est pour cela que nous proposons d'étudier l'évolution du paramètre de fragilité, *m*, des échantillons en fonction des données de vésicularité et de VSD.

Il n'y a pas de relation claire entre la fragilité du verre, *m*, et les différents paramètres de la vésicularité et de la VSD (Fig.4. 38).

On remarque cependant une dichotomie entre deux groupes d'échantillons, à savoir les verres médiévaux et modernes et les verres antiques. Pour certains paramètres, ils semblent avoir des comportements opposés. Par exemple, si l'on observe les variations de la fragilité en fonction du nombre de bulles (N_{bulles}), de la pente (-*a*), ou de la densité de bulles ($N_{bulles}.cm^{-2}$), on remarque que ces paramètres croissent avec une fragilité importante pour les verres antiques, alors qu'ils semblent décroître pour les verres médiévaux et modernes. Cela sous entend que les verres antiques seraient plus fragiles lorsqu'ils ont un grand nombre de bulles et une pente de la droite de VSD importante ; alors que dans les mêmes conditions les verres médiévaux seraient quant à eux plus solides. Le cas des verres antiques paraît assez logique au premier abord, cependant le comportement des verres médiévaux est plus difficile à interpréter.

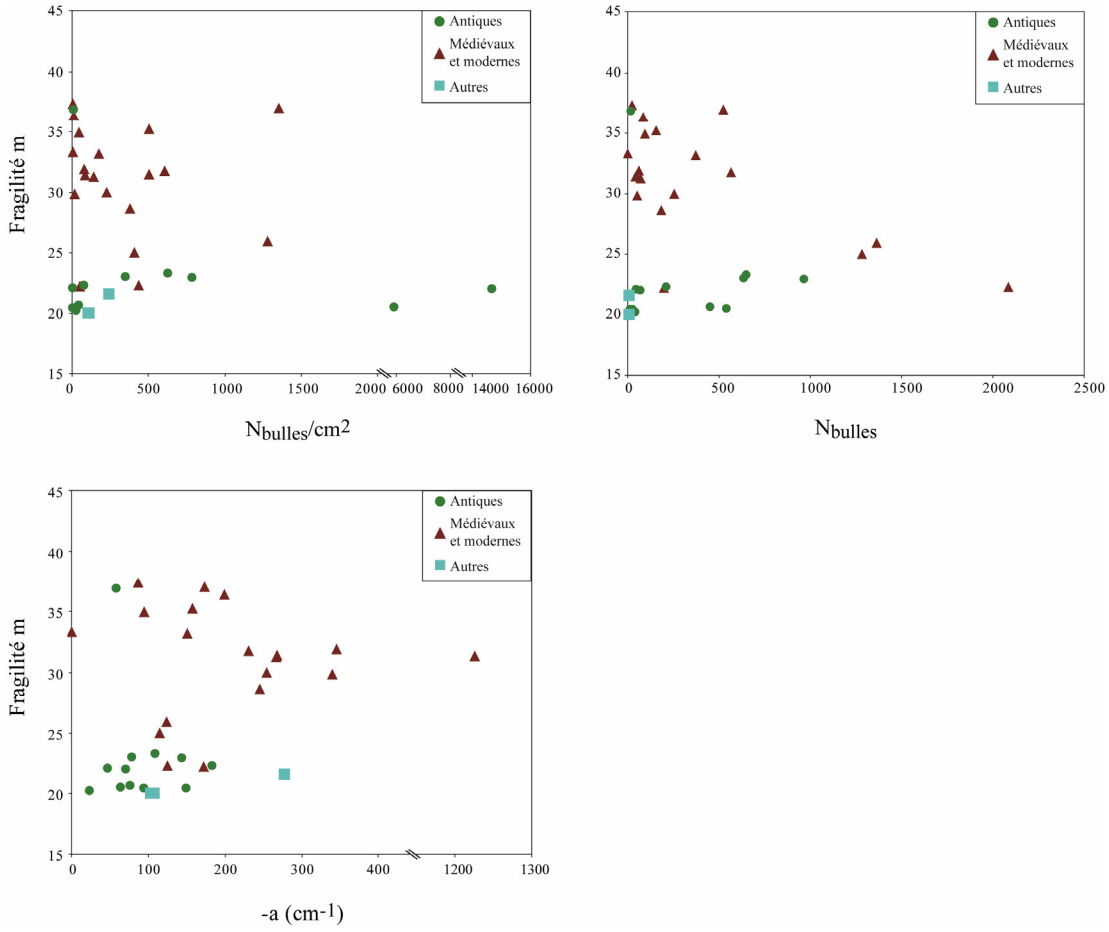


Fig.4. 38 : Evolution de la fragilité des verres archéologiques en fonction de différents paramètres de la vésicularité et de la VSD. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a) et est exprimé en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

Ainsi, l'on peut dire que la structure du verre (NBO/T) semble avoir une influence sur les bulles, à travers leurs possibilités de croissance et d'échappement des vésicules du réseau vitreux. Cependant,

la présence de ces vésicules ne semble pas, étonnement, impacter directement le verre, ou du moins ne semblent pas fragiliser les verres.

4.1.5.4 Bulles et densité du verre (g.cm^{-3})

On peut supposer que la densité des verres diminue quand l'espace occupé par les vésicules ceintes dans son réseau vitreux augmente. En effet, la densité du verre de nos échantillons est influencée par les diamètres des bulles (D_{moy} et D_{max} mesurés), mais aussi leur abondance (N_{bulles}) et leur densité ($N_{bulles}.cm^{-2}$ et vésicularité) (Fig.4. 39). On constate ainsi, que lorsque ces différents paramètres augmentent, la densité des verres tend à diminuer.

L'hypothèse formulée ci-dessus semble donc valide : lorsque un verre possède un grand nombre de bulles, de vésicules, il est moins dense. Ici, le paramètre de densité est un paramètre qui à été calculé à partir de la composition chimique des verres. Ce calcul ne prend donc pas en compte la présence de bulles ou non. Les corrélations observées sur la figure ci-dessous en sont d'autant plus intéressantes.

Nos mesures et calculs sur les « bulles » et l'application d'un modèle de calcul sur le verre, indépendants l'un de l'autre, abondent donc dans le même sens.

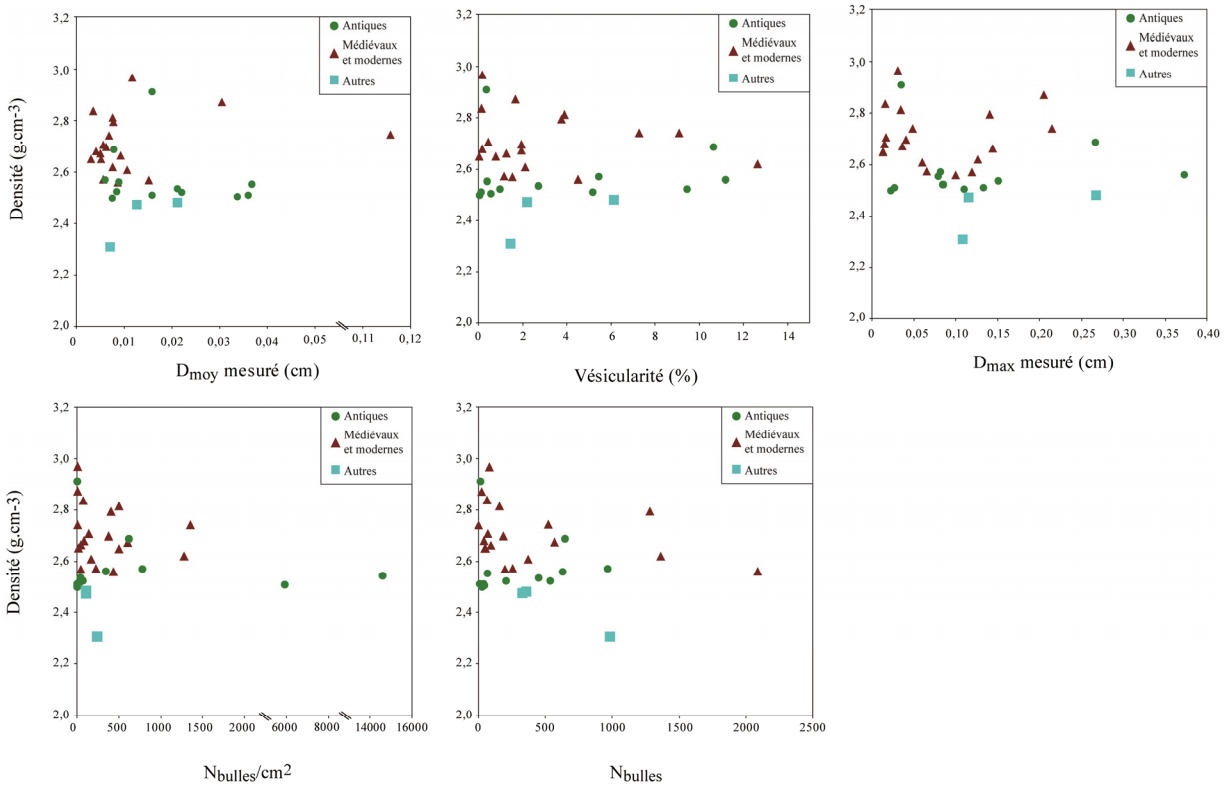


Fig.4. 39 : Evolution de la densité des verres en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles, elle est indiquée en %. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

4.1.5.5 Bulles et viscosité du verre

Nous choisissons ici de regarder les variations de la viscosité des verres à une température donnée (1273 K soit 1000°C), par rapport aux paramètres de la vésicularité et de la VSD. La densité étant variable en fonction de la température, nous avons fait le choix de cette convention à 1273 K, afin de comparer des données comparables entre échantillons, de la même manière que nous l'avons fait dans le chapitre 3.

Nous ne voyons pas de tendance particulière d'évolution de la viscosité, hormis avec les valeurs de la pente *a* et du Ln(N_0) (Fig.4. 40). En effet, plus les valeurs de *–a* et de Ln(N_0) sont élevées plus la viscosité est importante. Des valeurs importantes de pente *a* et de Ln(N_0), traduisent, comme nous l'avons vu précédemment, des refroidissements de la pâte de verre plutôt rapides. Les verres ayant des viscosités importantes, à 1273 K, ont alors tendance à refroidir plus vite que les verres les plus fluides.

De plus, contrairement à ce que l'on avait pu supposer précédemment, nous n'observons pas de réelle relation entre la viscosité des verres et les tailles des bulles. Il ne nous est donc pas possible de déterminer si la viscosité a une influence sur la croissance des vésicules, même si, sur les graphiques de la figure ci-dessous (Fig.4. 40), les diamètres moyens (D_{moy}) semblent plus petits quand la viscosité est grande.

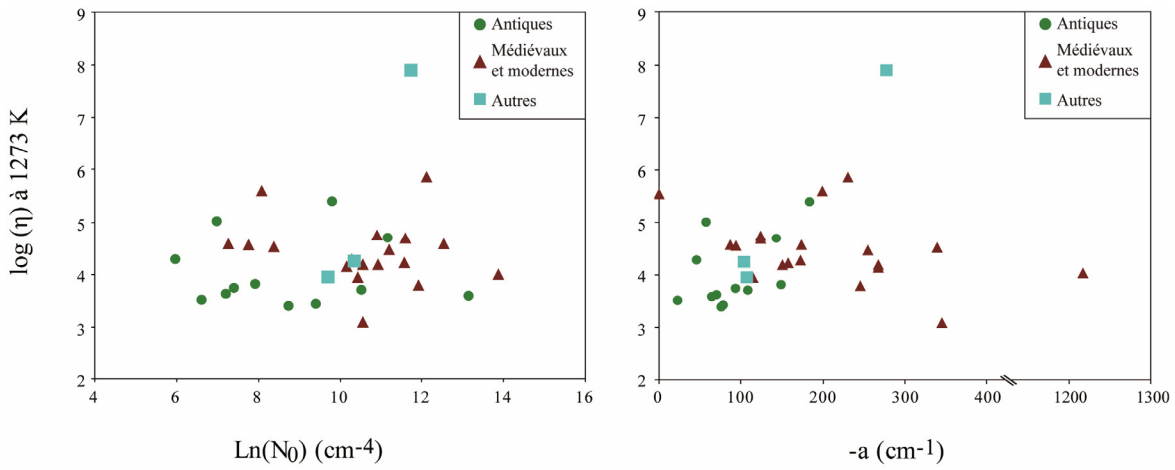


Fig.4. 40 : Evolution de la viscosité η des verres à 1273 K, exprimée en Pa.s. Le Ln(N_0), représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}.–a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a).

4.1.5.6 Bulles et qualité optique

Ici la qualité optique est optimale quand la valeur de Abs/e est faible. Cela veut dire que le verre absorbe peu la lumière, il la transmet donc bien, il a une bonne qualité optique.

Les verres qui contiennent des bulles ayant un diamètre important (D_{moy}, D_{max} théorique et D_{max} mesuré) montrent une absorbance plus forte de la lumière. De même, les verres qui présentent des valeurs de vésicularité et un nombre de bulles importants, ont eux aussi tendance à absorber davantage la lumière.

Contrairement à ce que l'on a pu observer pour les paramètres structurels des verres, on ne voit pas ici de différences de comportement entre les verres anciens et les verres plus récents.

La qualité optique des verres archéologiques est donc clairement influencée par la présence et la taille des vésicules qui sont présentes en son sein. Plus ces dernières sont nombreuses et grandes, moins le verre a une opticité de qualité.

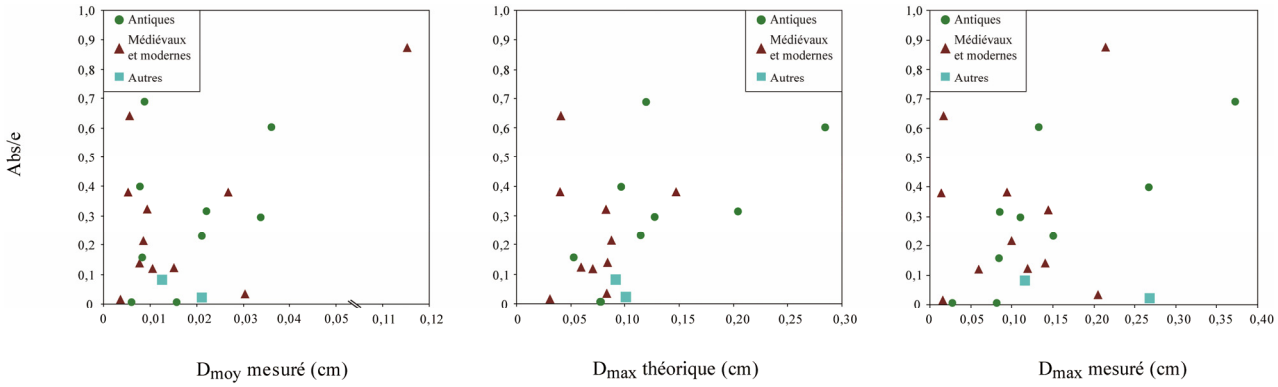


Fig.4. 41 : Evolution de la qualité optique (Abs/e), en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. Abs/e est le rapport de l'absorbance (Abs) de la lumière par le verre et e est l'épaisseur de l'échantillon. Ce paramètre traduit la capacité d'un verre à laisser passer la lumière. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image.

4.1.5.7 Synthèse : bulles, températures, structures, vicosité, densité, qualité optique

L'étude de la VSD nous a permis de définir des vitesses de refroidissement des verres ($Ln(N_0)$ et $-a$). Nous avons pu mettre en relation ces données avec celles que nous avons obtenues sur le verre lui même et non ses vésicules.

Il en ressort que des verres refroidissant vite, ont des températures remarquables élévées (Tg, T), un réseau vitreux faible (NBO/T grand) et une viscosité importante. Ces verres sont les verres médiévaux et modernes. Les verres antiques, quant à eux, ont des valeurs de températures, de NBO/T, de viscosité plus faibles et sont donc des verres refroidissant plus lentement. Cette différence de cinétique peut être due à la composition même de ces matériaux vitreux.

L'étude de la vésicularité et de la VSD, nous a permis par un moyen détourné, de toucher du doigt des évolutions temporelles de certains paramètres physiques, que nous n'avions pas pu mettre en évidence précédemment.

De plus, il existe une interconnexion indéniable entre bulles et structure/chimie du verre. La structure du verre, dépendante de sa composition chimique, influe sur la genèse, la croissance et l'échappement des bulles. Ainsi certains oxydes présentent des comportements similaires facilitant ou freinant l'existence des vésicules dans les échantillons. La présence de ces bulles, influe, quant à elle, sur la densité et la qualité optique des verres.

En poussant plus avant l'étude de la VSD et l'analogie que l'on peut faire avec les verres basaltiques, il nous est possible de déterminer un nouveau paramètre d'étude : le temps de résidence des bulles dans la pâte de verre et de l'extrapoler au temps de résidence des verres dans les fours.

4.2 TEMPS DE RESIDENCE DES VERRES DANS LES FOURS

Ce que l'on appelle ici « temps de résidence » est une estimation du temps que les verres ont passé dans les fours archéologiques, le temps pendant lequel la matière vitreuse est restée en fusion ou avec une viscosité suffisamment faible, pour que les bulles puissent encore croître. Ce paramètre d'étude est présenté dans ce chapitre, car il est calculé directement à partir de l'étude de la VSD.

4.2.1 Calcul du temps de résidence

Si l'on assimile le verre en fusion à un magma et ses bulles, à des bulles de dégazage, on peut tenter, comme pour les verres basaltiques, d'estimer le temps de fusion de la pâte de verre, autrement dit le temps de résidence des verres dans les fours. Pour cela, on se base sur le travail réalisé par Sarda et Graham sur la *Popping Rock* 1 (2πD43), en 1990 (Sarda and Graham 1990) et Chavrit en 2010 (Chavrit 2010) (Fig.4. 42). Selon eux, la VSD (*Vesicule Size Distribution*) est équivalente à la CDS (*Crystal Size Distribution*) (Marsh 1988). À partir des graphes Ln(N)–Diamètres des bulles, il est possible de déterminer différents paramètres, permettant de calculer le temps de résidence des verres, selon la loi exponentielle suivante :

$$n = n_0 e^{(-DG*\tau)} \quad \Leftrightarrow \quad Ln(n) = Ln(n_0) - \frac{1}{G\tau} * D \tag{4.4}$$

D'où :

$$\tau = \frac{1}{Ga} \tag{4.5}$$

Avec : n la densité de population (cm^3/cm), n_0 la densité initiale de population (*nuclei*) (cm^3/cm), G, taux d'accroissement (cm/s), τ, le temps de résidence (s), D, le diamètre des bulles (cm) et N, le nombre de bulles.

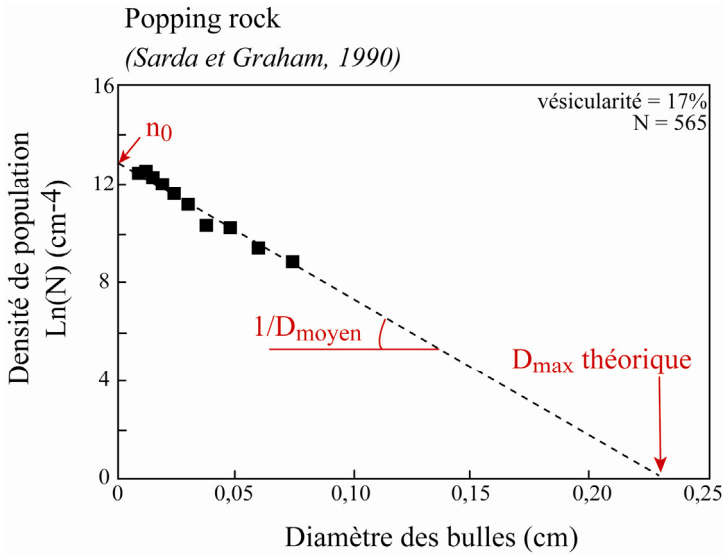


Fig.4. 42 : Paramètres nécessaires au calcul du temps de résidence du magma avant éruption aux dorsales océaniques, d'après (Sarda and Graham 1990) et (Chavrit 2010).

Ainsi, en appliquant cette formule à nos données obtenues par mesure de la vésicularité, on peut calculer les temps de résidence des verres dans les fours archéologiques, en considérant la pente de la droite de régression des points du graphique Ln(N), en fonction du diamètre des bulles et du taux d'accroissement de ces dernières (Fig.4. 43).

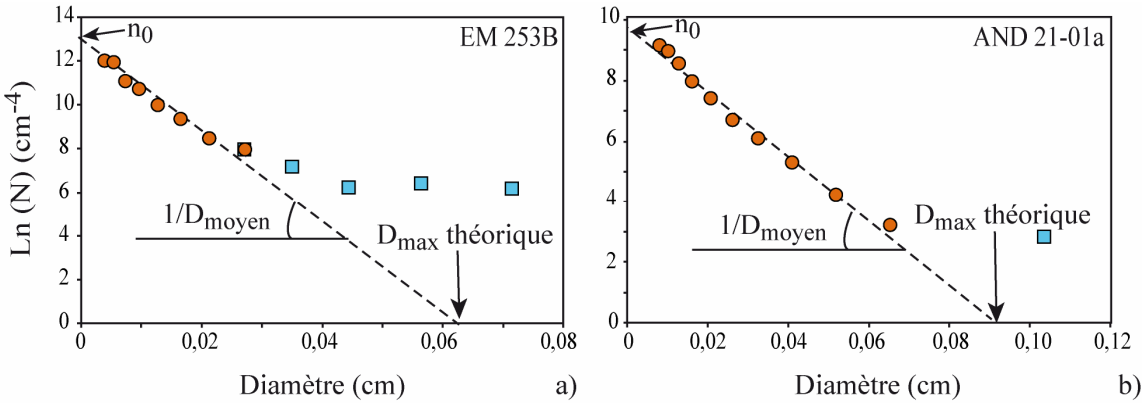


Fig.4. 43 : Distribution des bulles indiquant les paramètres nécessaires au calcul du temps de résidence, en heures. a) échantillon Em253B et b) échantillon And21-01, on exclut volontairement les bulles qualifiées de « hors tendance », carrés bleus, dans le calcul du temps de résidence.

Les points choisis pour faire passer cette droite correspondent aux bulles de dégazage de la pâte de verre et non aux bulles de capture de l'atmosphère. Pour tous les échantillons présentant deux populations de bulles, on exclura du calcul de temps de résidence, les bulles de la seconde population. On utilise également, le taux de croissance calculé par Sarda et Graham (Sarda and Graham 1990), soit G = 5,72.10-7 cm.s^{-1}, pour la *Popping Rock* (Tab.4. 5).

Années (AD)	Echantillon	Temps de résidence (h)
	Hors Contexte	
-	HS0108	8,04
-	HS0108_2	6,42
	Antiquité	
200	Fla01	6,15
50	Fos03	6,60
250	RezLup 08 US 10116 z10s2	2,55
250	RezLup05 4002	5,21
250	RezLup09 z4-14 4631A	4,31
225	Em253B	3,26
225	Em0932	5,23
225	Em0254	4,97
225	Em0139	3,14
425	Bou14	10,03
	Haut Moyen Age	
550	Rez CsM 134	4,23
550	GpD 2489	3,79
675	NdB MG 1385	3,77
675	NdB MG 76 TN	2,72
675	NdB MG us1197	3,77
	Moyen Age	
900	Lo10-01i	4,97
900	Lo10-02m	1,36
1250	Am13-09 vert	0,38
1250	Am13-21	4,36
1250	OI13-01r	1,84
1250	OI13-02r	1,91
1350	Sch14-01vio	2,27
1550	Lm16-6	3,74
1450	Au15-02v	2,04
1450	Fran15-02	1,76
1450	Fran15-02(b)	1,75
1450	Fran15-01m	2,70
1450	Ly15-01	3,12
1450	Bru15-98	2,98
	Epoque Moderne	
1674	VerBR08-17	3,99
	Révolutions Industrielles	
1870	Ar0108	2,36
1870	Ar0308	2,48
	Expérimentations archéologiques	
2007	Gui01-07	1,69
2009	And21-01bou	4,56
2009	And21-01	4,39

Tab.4. 5 : Valeurs des temps de résidences calculés avec un taux d'accroissement des bulles de $G = 5{,}72.10^{-7}$ $cm.s^{-1}$.

Les durées obtenues avec ce calcul ne sont pas aberrantes (Tab.4. 5). Cependant, si on regarde, particulièrement la valeur obtenue pour l'échantillon And21-01, verre fabriqué à notre demande par un verrier, soit 4,39 heures (4h24min environ), on remarque que celle-ci semble un peu élevée, au regard

de son temps réel de résidence, soit 3h. Nous connaissons ce temps réel car lors de l'élaboration de l'échantillon, l'étape de fonte a été chronométrée. Ceci peut-être dû à diverses causes : soit le taux d'accroissement de la *Popping Rock* n'est pas adapté à l'étude de ce verre, soit il y a une mauvaise estimation de la pente ($1/D_{moyen}$) de la droite considérée pour le calcul, sur le graphe Ln(N) en fonction du diamètre des bulles. On peut cependant exclure que la recuisson du galet de verre a été faite à une température suffisamment élevée pour permettre un accroissement des bulles existantes car cette température de recuisson est très inférieure à la température de figeage des bulles. Le volume des bulles ne change donc plus pour des températures inférieures à la teméprature de figeage (Di Pierro, *pers. com.*).

- Influence du type d'image source (photo macro/micro) sur le temps de résidence :

Pour certains échantillons, nous n'avons pas pu les photographier sous microscope, en raison de leur taille trop importante ou de leur couleur trop sombre. Nous avons donc réalisé des photographies sous loupe binoculaire ou à l'aide d'un appareil photo, équipé d'un objectif macroscopique.
Afin de savoir si nos images, réalisées ainsi étaient utilisables pour déterminer les paramètres de VSD et notamment le temps de résidence, la donnée qui nous intéresse ici, nous avons photographié macroscopiquement des échantillons que nous avions déjà étudiés microscopiquement. Dans les deux cas, nous avons calculé le temps de résidence de l'échantillon, puis nous avons comparé ces valeurs (Fig.4. 44). La figure, ci-dessous montre que les temps de résidence photographiés macroscopiquement sont légèrement supérieurs à ceux que nous avons obtenus microscopiquement. Les différences entre les valeurs macroscopiques et microscopiques sont assez faibles, c'est pourquoi nous inclurons ces données macroscopiques du temps de résidence dans notre étude.

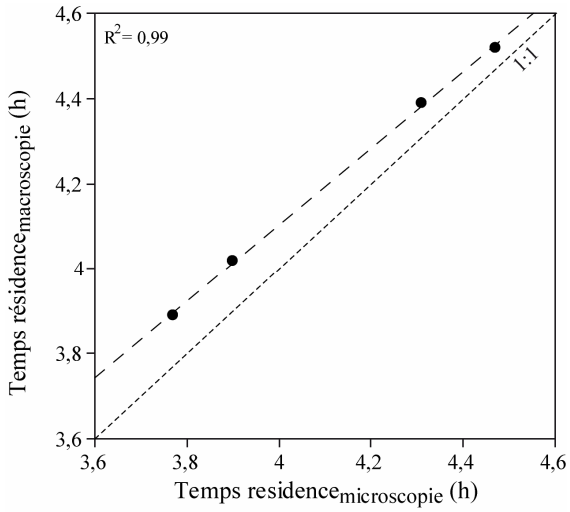


Fig.4. 44 : Comparaison des données de temps de résidence pour les différents types de méthodes de photographies mises en œuvre.

4.2.2 Evolution du temps de résidence au cours du temps

En excluant les verres actuels et en comparant ces valeurs de temps de résidence obtenus, avec l'âge des échantillons, on remarque que les durées sont de plus en plus courtes à mesure que les échantillons sont plus récents (Tab.4. 6).

Période	Moyenne ± 2σ	Nombre de verres
Antiquité	5,14 ± 1,37	10
Haut Moyen Age	3,66 ± 0,50	5
Moyen Age	2,51 ± 0,66	14
Epoque Moderne	3,99	1
Révolutions industrielles	2,42 ± 0,12	2
Expérimentations Archéologiques	3,55 ± 1,86	3

Tab.4. 6 : Moyenne des temps de résidence calculée, par période historique. On met en évidence ici, la diminution des temps de résidence des verres au cours du temps.Pour l'époque Moderne, nous n'avons qu'un seul échantillon dont nous avons pu calculer le temps de résidence. Nous ne sommes donc pas représentatifs pour cette période.

Il y a une évolution du temps de résidence entre l'Antiquité et le Moyen Age. On constate une diminution progressive entre l'an 0 et l'an 1000. Cette évolution est liée à deux facteurs : l'évolution des composants chimiques des pâtes de verres et l'évolution des techniques verrières. On peut donc distinguer deux groupes distincts, les verres âgés de 1000 et 2000 ans et les plus récents (confirmés par test ANOVA).

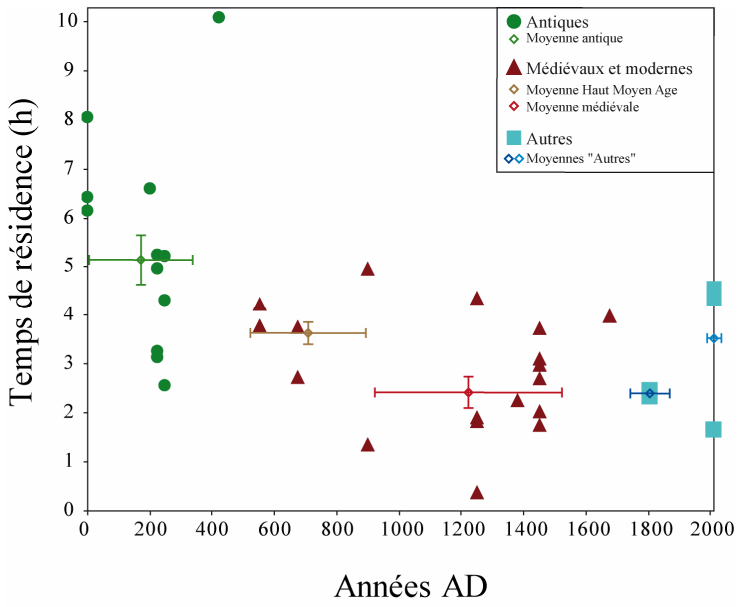


Fig.4. 45 : Evolution du temps de résidence des verres archéologiques, dans les fours, au cours du temps, de l'an 0 à l'an 2000. Les moyennes du temps de résidence de chaque période sont pointées ainsi que les écarts-types à 2σ, pour les périodes comptant plus de 5 échantillons.

4.2.3 Temps de résidence et paramètres des bulles

Si on observe plus précisément les relations entre les différents paramètres des bulles (vésicularité (%), Ln(N_0), nombre de bulles, D_{moy}), on peut constater certaines tendances (Fig.4. 46) :

- Absence de relation caractérisable entre le temps de résidence des verres que nous avons ici, les paramètres de vésicularité et le nombre de bulles.
- Présence de corrélations particulières entre le temps de résidence et les diamètres moyens (D_{moy}) et maximums théoriques (D_{max}th) des bulles, ainsi qu'avec le paramètre de Ln(N_0), autrement dit le nombre de *nuclei*. Comme le D_{max}th entre dans le calcul du temps de résidence, le lien, entre ces deux paramètres et le temps de résidence, devient évident.

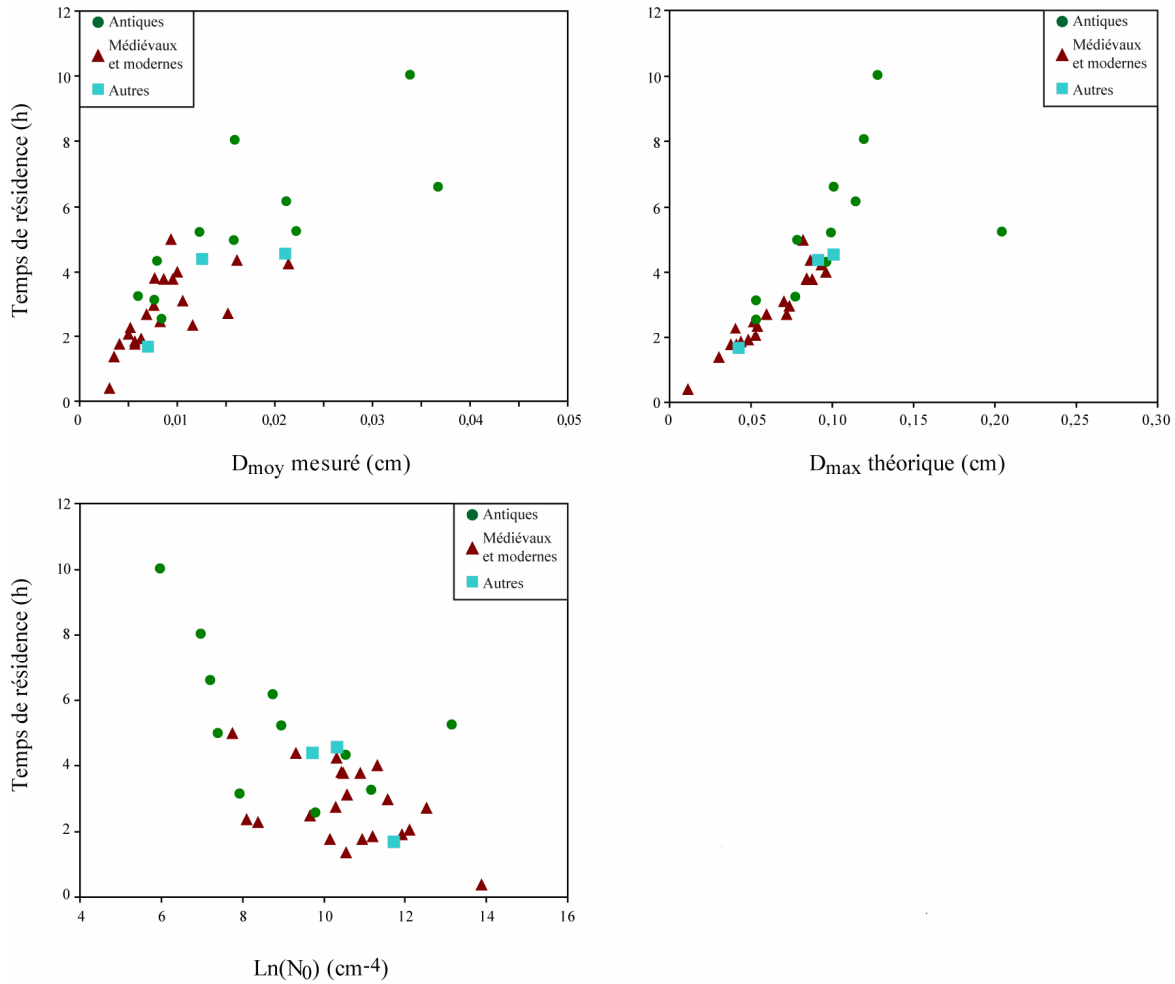


Fig.4. 46 : Variations du temps de résidence des bulles dans le verre en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le Ln(N_0), représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles, elle est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

4.2.4 Temps de résidence et chimie du verre

On observe davantage des tendances, que de véritables relations, entre le temps de résidence et les compositions chimiques des verres, notamment avec les oxydes essentiels, que sont le SiO_2 et les fondants (Na_2O et K_2O) (Fig.4. 47).

Il se distingue deux groupes d'échantillons, l'un regroupant les verres antiques et du Haut Moyen Age et l'autre concernant les verres médiévaux et modernes. Deux points sortent de cette tendance, il s'agit des échantillons HS0108 et Bou14. Nous ne nous expliquons pas la raison de leur temps de résidence élevé, d'un point de vue physico-chimie du verre.

Le temps de résidence des bulles dans la pâte de verre ne dépend pas, tant de la teneur en silice du mélange vitreux, que de sa composition en fondants. En effet, sur les verres antiques, qui ont une forte proportion en Na_2O, le temps de résidence apparaît plus long que pour les verres médiévaux, plus riches en K_2O qu'en Na_2O. De plus, il faut noter que l'on a une grande dispersion compositionnelle des verres médiévaux et une faible dispersion quant aux valeurs du temps de résidence. On observe exactement l'inverse pour les verres antiques, plus particulièrement lorsque l'on étudie la relation « temps de résidence-teneur en K_2O ».

On peut donc supposer que le changement de fondants, de sodiques à potassiques entraîne une diminution du temps de résidence des verres. L'utilisation de fondants potassiques, en plus de marquer un changement géographique de la production des verres, marque aussi la volonté des verriers, d'améliorer leurs techniques en diminuant le temps de résidence des verres dans les fours, par des modifications de recettes et donc de chimie des pâtes de verre.

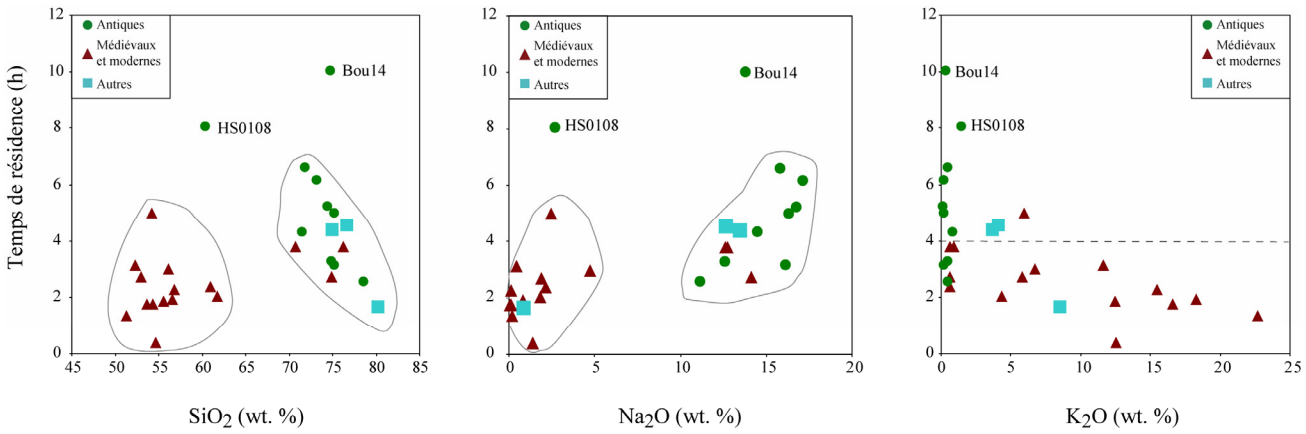


Fig.4. 47 : Variation du temps de résidence des bulles dans le verre en fonction de la chimie des verres archéologiques.

4.2.5 Temps de résidence et propriétés physiques des verres

Les propriétés physiques des verres influent sur le temps de résidence des bulles dans la pâte de verre. Si l'on n'observe pas de réelle relation entre le temps de résidence et les viscosités et qualités optiques des verres (Fig.4. 48), on remarque cependant qu'il diminue lorsque les valeurs de NBO/T et de fragilité augmentent. Ceci sous-entend que si le réseau vitreux est fragile, faiblement cohésif (NBO/T et fragilités grands), les bulles ont plus de facilité à s'échapper et ont donc un temps de résidence dans la pâte, court. De même, plus un verre sera dense, plus sa densité de bulles et sa vésicularité seront faibles et plus l'hypothèse que les bulles soient restées peu de temps et que la pâte de verre ait dégazé est vraisemblable.

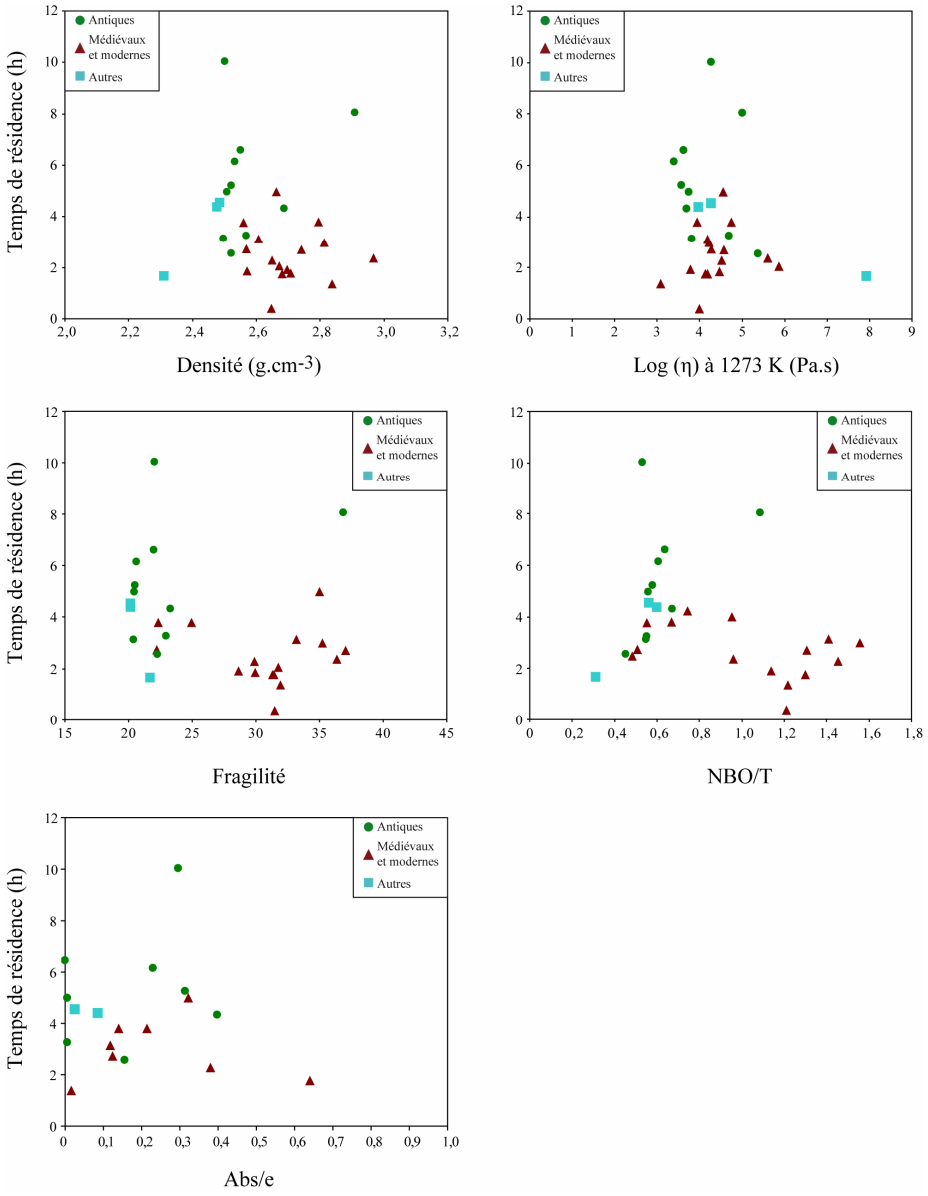


Fig.4. 48 : Variations du temps de résidence des bulles en fonction des propriétés physiques des verres. La densité est exprimée en g.cm^{-3} et la viscosité (log(η) à 1273 K) en Pa.s. La fragilité, le NBO/T et la qualité optique (Abs/e) sont sans dimensions.

4.2.6 Temps de résidence et températures remarquables des verres

Il est possible d'émettre l'hypothèse d'une relation, entre temps de résidence des verres dans le four et les températures de travail des verres. En effet, on peut imaginer que les verriers ont volontairement, laissé les mélanges destinés à devenir du verre, plus longtemps dans les fours montant moins haut en température, que dans les fours plus chauds. Ainsi il devrait y avoir une relation entre température de travail des verres et temps de résidence.

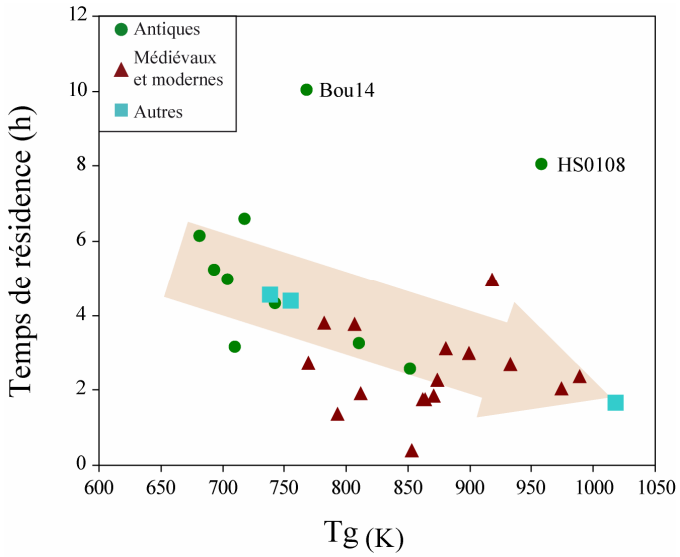


Fig.4. 49 : Variations du temps de résidence des bulles, en fonction des températures remarquables des verres : T_{HB} théorique étant la température de « half-ball » théorique, calculée, T_{HB} mesurée étant la température de « half-ball » mesurée expérimentalement, $T_{travail}$, la température de « fusion vitreuse », issue du modèle de Giordano et al, et Tg la température de transition vitreuse. Tg, T_{HB} théorique et $T_{travail}$ théorique sont issues des calculs du modèle de Giordano et al, (Giordano et al. 2008).

Or, on remarque bien, sur la figure ci-dessus (Fig.4. 49), qu'il existe une relation entre le temps de résidence et les températures de transition vitreuse Tg. (calculée selon le modèle de Giordano, (Giordano et al. 2008)), On remarque ainsi, que lorsque Tg est grande, le temps de résidence de ces derniers est plus faible.

En effet, ici la relation en Tg, et le temps de résidence (Fig.4. 49) est assez visible, étant donné que les données présentées sont issues de calculs obtenus à partir des compositions chimiques des verres. Le temps de résidence dépend donc de la température de transition vitreuse du verre et donc aussi, comme nous l'avons vu auparavant, de sa composition chimique.

4.2.7 Temps de résidence et qualité optique des verres

De même que précédemment, on peut étudier l'évolution de la qualité optique en fonction du temps de résidence des échantillons. En effet, comme présenté dans l'hypothèse exposée au paragraphe 3.8.1.5

du chapitre 3, la qualité optique des verres pourrait dépendre du fait que : si on laisse un verre plus longtemps dans le four, à haute température, il dégaze davantage en se débarrassant de ses bulles et de ses impuretés. Il est donc intéressant de voir s'il existe une quelconque relation entre ces deux paramètres (Fig.4. 48).

Or, comme nous l'avons vu antérieurement, il n'y a pas de relation entre le nombre de bulles ou la vésicularité et la qualité optique, il est donc logique, qu'il n'y ait pas de relation entre le temps de résidence et l'absorbance de la lumière par les verres.

Conclusion

L'estimation du temps de résidence des verres archéologiques est une donnée nouvelle et très riche en informations, permettant de mieux contraindre les évolutions des fours archéologiques, mais aussi des pratiques verrières. Longtemps supposée par les écrits anciens et par les reconstitutions archéologiques, cette donnée peut maintenant être quantifiée. Le temps de résidence des bulles décroît au cours du temps. On peut rapprocher ceci du fait, que les températures de travail des verres augmentent, au fait que l'on obtienne une amélioration de la performance des fours de verriers, entre les époques antiques et médiévales. Ajouté à cela l'évolution des recettes de pâtes de verre et on dispose ainsi, de trois paramètres pertinents, pour contraindre l'évolution des technologies verrières sur 1500 ans.

CONCLUSIONS ET RESUME DU CHAPITRE

L'étude de la vésicularité et de la VSD (*Vesicle Size Distribution*) de nos verres archéologiques (N=40), nous ont permis d'aborder le sujet d'étude principal ici : les bulles dans les verres anciens. Nous avons ainsi, mesuré, quantifié et défini des catégories et populations de bulles.

Les tailles et l'abondance des bulles (densité de bulles et vésicularité) sont très variables d'un échantillon à l'autre (entre 5 et 14 673 bulles/cm² et vésicularité entre 0,05 et 18,76%) et ne montrent pas d'évolution temporelle claire. La composition chimique des verres semble expliquer en partie la présence et la quantité de bulles observées, certains oxydes semblent favoriser la présence des bulles et d'autres ayant l'effet inverse. En effet, comme nous avons pu le montrer dans les figures Fig.4. 28, Fig.4. 29, et Fig.4. 32, la présence d'un taux important de K_2O, engendre une diminution de la vésicularité, ainsi que des diamètres maximum théoriques et mesurés des bulles. Par opposition, les verres ayant une forte proportion de SiO_2 et de Na_2O, présentent des bulles aux diamètres plus grands.

De plus, les paramètres physiques, interviennent concrètement dans le développement des

vésicules dans les verres archéologiques. En particulier, lorsque l'on s'intéresse aux valeurs élevées des températures de transition vitreuse et de *half-ball* des verres, on remarque que ces dernières facilitent la création d'un grand nombre de nucléi de bulles (LnN_0 important, Fig.4. 34 et Fig.4. 35 Le diamètre moyen mesuré de ces même vésicules est alors plus petit, que dans le cas de verres aux températures plus faibles (Fig.4. 35).

L'analogie que nous avons faite avec les verres naturels, nous a incités à définir un nouveau paramètre d'étude des verres archéologiques, à savoir le temps de résidence des bulles dans la pâte de verre à haute température. On aborde ainsi, la notion de temps de résidence des matériaux vitreux dans le four. En effet, par l'étude des paramètres de la VSD, nous pouvons, non seulement avoir accès aux vitesses de refroidissement des pâtes de verres ($Ln(N_0)$ et –a), mais aussi au temps de résidence des bulles dans ces pâtes (entre 0,38 et 10,03 h, avec le taux de croissance des bulles de $G=5{,}72.10^{-7}$ $cm.s^{-1}$) dans les fours.

Les bulles étant considérées comme étant des défauts des verres, on peut imaginer que les artisans ont tenté d'améliorer leurs techniques (façonnage, augmentation de la température des fours) et l'affinage de leurs recettes (changements de compositions chimiques) afin d'éliminer les bulles visibles de leurs verres. Le scénario que nous pouvons proposer à l'issue de cette étude est le suivant : par l'amélioration de leurs fours au cours du temps, les verriers peuvent travailler le verre à plus haute température, ces derniers nécessitant donc d'y résider moins longtemps (comme montré dans la relation entre la température de transition vitreuse et le temps de résidence, Fig.4. 49). Ceci est associé à l'amélioration des recettes des pâtes de verres, qui diminue la quantité de SiO_2 et augmente les teneurs en K_2O et de CaO, engendrant des réseaux vitreux relativement faibles (NBO/T fort). Cette fragilité du réseau vitreux facilite alors le dégazage et donc la perte de bulles par les verres qui vont ainsi devenir plus denses et avec une opticité améliorée (absorbance de la lumière faible).

Enfin, nous avons mis en évidence que, dans certains verres archéologiques, les verres plats (vitrage et vitraux), nous avions la présence de plusieurs populations de bulles, les autres types de verres archéologiques, n'en montrant, pour la plupart, qu'une seule. Cette population unique de bulles est assimilable, comme pour un verre naturel, à un dégazage de la pâte de verre, exsolvant les gaz, comme le CO_2, qui auraient pu être dissous, lors de la fusion du verre dans le four.
L'origine des ces différentes populations de bulles des verres plats, peut s'expliquer de différentes façons : soit, l'on est en présence de vésicules d'origines différentes, avec des mécanismes de genèse distincts, soit, il y a dans le verre des phases multiples de croissance des

vésicules, soit il y a des phénomènes de coalescence de ces dernières. On observe en effet, de la coalescence dans certains échantillons (notamment Fran15-01m2), mais on ne peut expliquer toutes les populations doubles de nos échantillons ainsi, car nous ne l'observons, ni macroscopiquement, ni microscopiquement.
L'étude de la VSD, nous a donc permis ici, de valider notre hypothèse de départ, à savoir qu'il ne serait pas impossible, ni absurde, de pouvoir capturer des gaz extérieurs au verre, lors du façonnage des objets et particulièrement les vitrages et vitraux.

Afin de distinguer si nos secondes populations de bulles sont issues d'une seconde phase de croissance ou d'une origine différente, comme un captage extérieur (atmosphérique ?), il est nécessaire d'analyser l'intérieur de ces bulles. Ainsi, connaître la chimie interne des bulles nous permettra de comparer les deux populations supposées, non plus sur des critères de distribution ou de morphologie, mais selon des critères de composition chimique. La pâte de verre étant assimilable, au premier ordre, à un magma, on peut supposer que les bulles de dégazage seront composées essentiellement de CO_2 (Dixon and Stolper 1995; Dixon et al. 1995), à la différence des bulles de capture, qui devraient avoir des compositions chimiques riches en azote, oxygène et argon, comme l'atmosphère.

Chapitre 5 : Archéo-atmosphères : des témoins dans les bulles ?

Une fois les différentes populations de bulles identifiées par l'étude de la vésicularité, il est nécessaire de réaliser des analyses chimiques des compositions des gaz ceints dans les vésicules, afin de confirmer leurs différentes origines, supposées par l'étude de la VSD. Ceci nous permettra de savoir, si oui ou non, les verres archéologiques peuvent contenir des témoins des atmosphères anciennes.
Pour cela, nous proposons différents protocoles expérimentaux, qui ont fourni avec plus ou moins de succès, des informations quant à la composition chimique des bulles. Nous développerons chaque technique ci-dessous.

5.1 ANALYSES DE LA CHIMIE DES GAZ MAJEURS DES BULLES

Si l'on souhaite obtenir des informations sur la chimie des bulles et éventuellement retrouver des témoins des paléo-atmosphères, il est nécessaire d'analyser la nature des gaz ceints dans les bulles du verre, en privilégiant les bulles « hors tendance », identifiées par les traitements d'images et calculs de VSD présentés dans le chapitre 4.

5.1.1 Par spectrométrie Raman

La méthode de mesure par spectrométrie Raman a tout d'abord été choisie, pour tenter d'analyser les composants gazeux des bulles, piégées dans les verres archéologiques. Cette méthode a été retenue car elle est non destructive et s'applique ainsi parfaitement à l'étude de matériel archéologique. Le protocole expérimental utilisé ici a été élaboré et mis en oeuvre par Erwan Le Menn, au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes. Les principes de l'effet Raman et la spectrométrie Raman, ont déjà été developpés dans le chapitre 3.

5.1.1.1 Technique et protocole

Il est nécessaire de réaliser une étude de calibration afin de pouvoir utiliser au mieux les propriétés de la spectrométrie Raman. En effet, ce type de mesures ne permet pas d'obtenir directement des

informations quantitatives sur les gaz présents dans un échantillon. Pour cela, il a été imaginé un dispositif expérimental de calibration.

En voici le principe : on utilise ici des enceintes à opercules de saphir. On fait le vide, puis on injecte dans le tube, hermétiquement scellé, un mélange gazeux dont les concentrations en chacun des composants sont connues. Ces mélanges ont été réalisés par Air Liquide (Fig.5. 1). La pression dans les éprouvettes est de 1 bar. Une fois les spectres de ces étalons obtenus, il sera possible de tracer des droites de calibration, en prenant en compte la hauteur des pics d'abondance des gaz sur les spectres et de la concentration connue de ces derniers (CO_2, N_2, Ar, O_2) dans l'éprouvette.

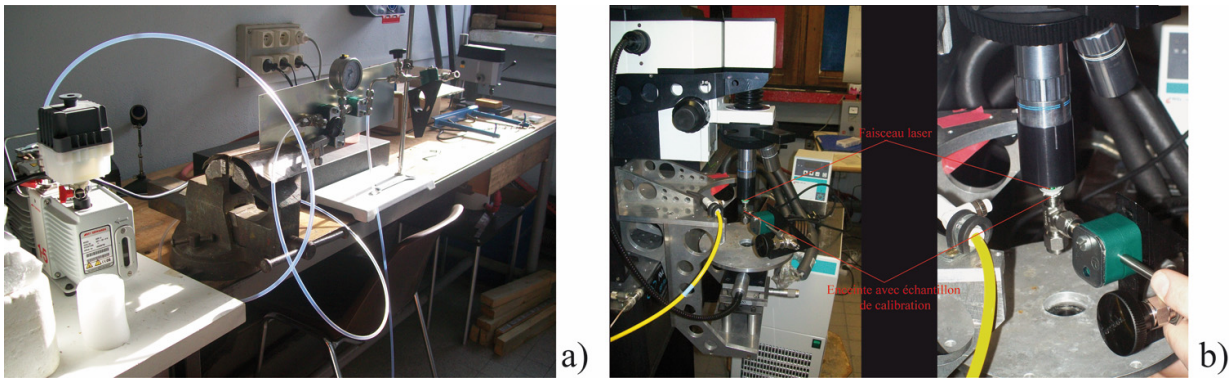


Fig.5. 1 : Dispositif expérimental de calibration : a) remplissage des enceintes à saphir par un mélange gazeux, b) enceinte d'étalon sous le faisceau laser.

Nous pouvons alors avoir une donnée quantitative des gaz présents dans une bulle d'un échantillon de verre, par simple report de la valeur de la hauteur d'un pic d'abondance, sur une droite de calibration, dans un graphique Intensité Raman (hauteur de pic), en fonction du pourcentage de CO_2 (Fig.5. 3). Pour cela, l'étalon rempli de gaz, est placé sous le faisceau laser (Fig.5. 1). La longueur d'onde du laser utilisé de 514,53 nm et sa puissance de 150 mW, ont été choisies, afin de limiter les effets de la fluorescence. La focale se fait loin de l'opercule de saphir.

Afin de s'affranchir du bruit de fond du dispositif expérimental, on réalise dans un premier temps, deux types de mesures. La première consiste à évaluer le bruit propre de l'appareillage : on appellera cette donnée le *background* ou bruit de fond (Fig.5. 2); la seconde revient à mesurer le signal émis par les éprouvettes à enclumes de saphir. Pour déterminer ce signal, on utilise une éprouvette sous vide et on réalise la mesure, avec les mêmes paramètres que ceux qui seront appliqués avec les échantillons et les étalons. Ceci est appelé la correction de ligne de base. La ligne de base est donc propre à chaque type d'échantillon ou d'étalon.
La correction de *background* est liée à l'appareil en lui même, c'est-à-dire aux conditions expérimentales (à la pièce, à la lumière etc.). Pour pouvoir l'évaluer, il faut faire une mesure sans

échantillon, avec ici aussi, les mêmes paramètres, que lors des expérimentations avec un échantillon ou un étalon. Pour les mesures où un échantillon ou une éprouvette de calibration seront utilisés, il suffira de soustraire ces données de fond (d'abord la ligne de base, puis la valeur à vide) aux signaux mesurés, afin d'obtenir les signaux propres des échantillons. Les temps d'acquisition varient de 1s à 120s, répétés de 2 à 5 fois.

On obtient ainsi des spectres représentant les composés chimiques présents dans les étalons et/ou échantillons de verre (Fig.5. 2).

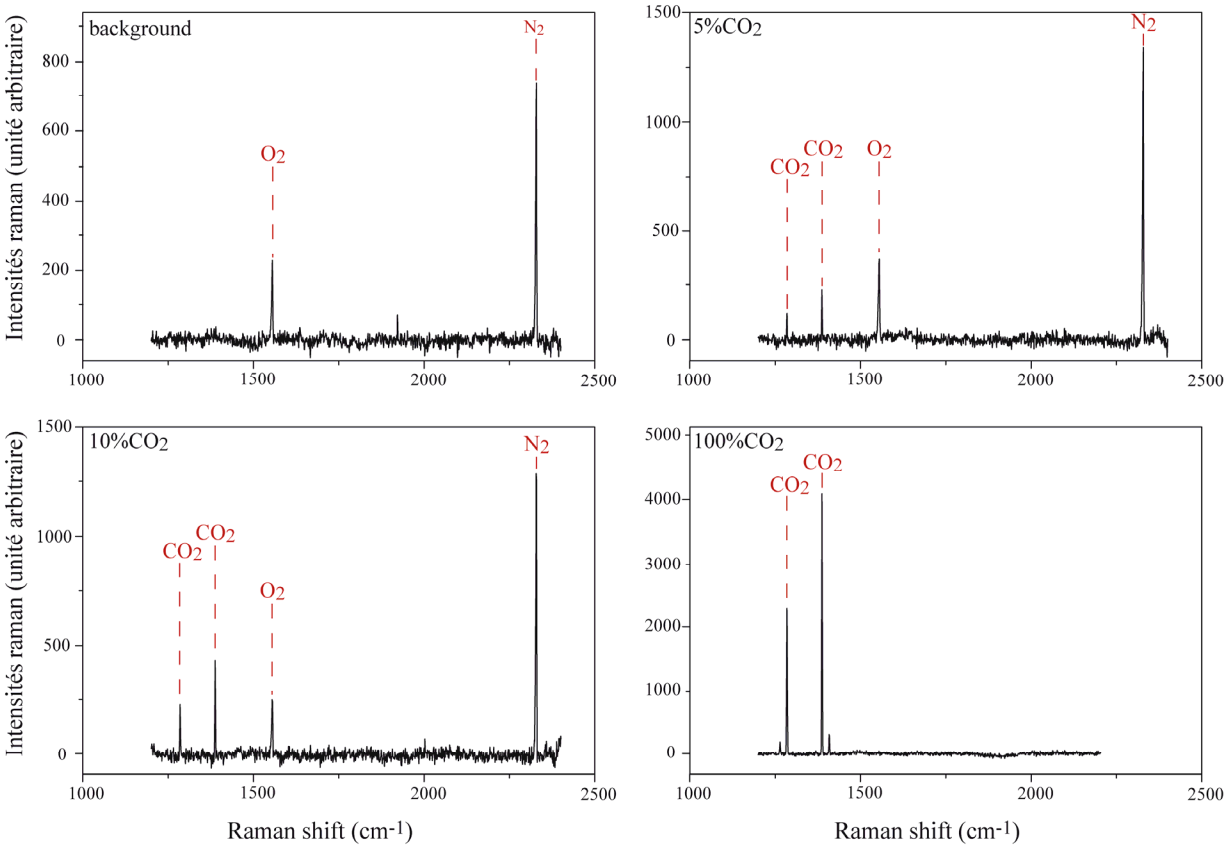


Fig.5. 2 : Spectres raman des étalons de composition chimique connue, soit un mélange de Trois gaz, O_2, CO_2, N_2. La hauteur des pics est proportionnelle à la concentration des gaz présents dans le tube. Contrairement à l'O_2 et à N_2, le CO_2 présente deux pics raman.

La hauteur des pics raman, de chaque espèce chimique, est proportionnelle à la concentration de cette espèce dans l'étalon. Il est possible de réaliser des droites de calibration, en prenant en compte la concentration de chaque espèce et son intensité raman (Fig.5. 3).

Avec ces droites de calibration, il est possible de déterminer la concentration en CO_2, par exemple, d'une bulle de gaz, à partir de la hauteur du/des pic(s) de CO_2 obtenus sur le spectre raman.

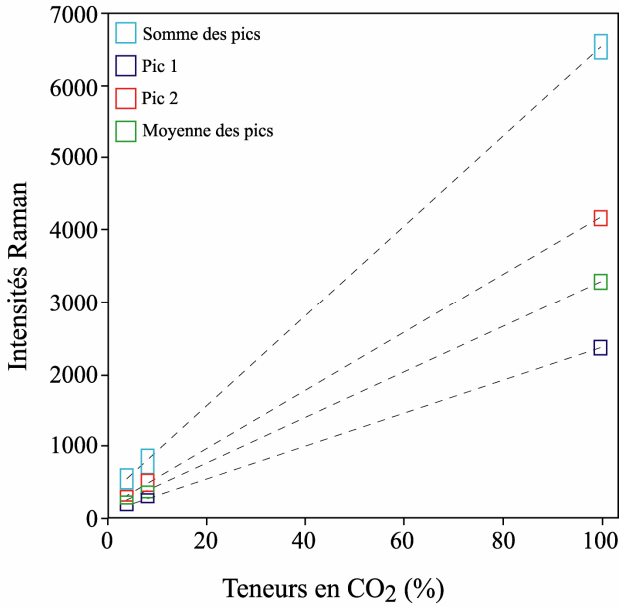


Fig.5. 3 : Courbes de calibration réalisées avec les étalons aux pourcentages connus en CO_2. On a représenté ici les courbes en ne prenant en compte que l'intensité d'un des deux pics de CO_2 (bleu sombre et rouge), la moyenne des deux pics (vert), ou la somme des deux (bleu ciel).

5.1.1.2 Spectrométrie raman des verres archéologiques : résultats et limites

Les résultats obtenus par les mesures au spectromètre Raman sont quasi nuls avec des échantillons réels. En effet, lorsque l'on dispose un verre archéologique sous le faisceau laser, les phénomènes de fluorescence qui interviennent sont si importants, que l'on ne distingue plus le signal spectrométrique des gaz de la bulle, du bruit engendré par la pâte de verre.

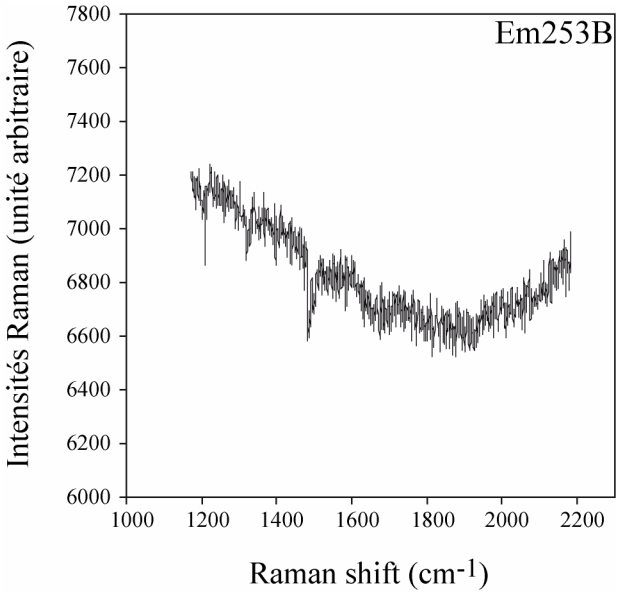


Fig.5. 4 : Exemple de spectre obtenu par spectrométrie raman sur nos échantilllons, ici Em253B. La fluorescence y apparaît nettement et influe toute l'allure du spectre. Ainsi, aucun pic d'abondance de gaz n'est visible..

Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on teste des échantillons « bruts », c'est-à-dire sans surfaçage et polissage de la surface étudiée. Sur certains échantillons, comme ceux des vitrages des Embiez, les bulles analysées sont très grosses et très affleurantes à la surface du verre. Ceci entraîne une courbure, qui perturbe le faisceau laser incident et disperse le signal. Les phénomènes de fluorescence (en partie du à la matrice chimique du verre et aux colorants tels que Cr, Mn, Fe, etc.) sont d'autant plus importants dans ce cas. De plus, si l'on considère des échantillons, comme la plupart des vitraux médiévaux, les bulles sont très profondes dans le verre. Il y a donc une couche de matière importante à traverser par le laser et ceci augmente le bruit enregistré par le spectromètre. Il n'est pas possible, dans ce cas de surfacer les échantillons pour diminuer cette quantité de matière, car leur intégrité ne peut être atteinte. Ce sont des échantillons précieux qui ne doivent pas être altérés par les méthodes de mesure et/ou de préparation.

Il a également été tenté de faire des lames minces sur des échantillons destructibles et sacrifiables. Dans ce cas l'épaisseur de l'échantillon devient inférieure à celle des bulles. On perce alors les bulles et la mesure n'est plus possible. Si les bulles ne sont pas percées, elles ont un diamètre et donc un volume de gaz, trop petits, pour émettre un signal significatif, vis à vis du bruit enregistré. De plus, sur certains échantillons, on a également tenté de diminuer l'épaisseur de verre situé au dessus d'une bulle sélectionnée par avance, dans le but de réduire les effets de fluorescence de la pâte de verre. Même dans ce cas de figure, les résultats ne sont pas probants. Ainsi, en prenant en compte toutes ces limites, imposées par le matériel et les conditions de mesure, il a été décidé de ne pas pousser plus avant, l'étude des bulles dans les verres archéologiques, par spectrométrie Raman. Afin d'obtenir les données recherchées, d'autres techniques de mesure (spectrométrie de masse par exemple) ont été mises en oeuvre.

5.1.2 Analyses par spectrométrie de masse Glass Service

5.1.2.1 Objectifs

L'objectif de l'emploi de cette méthode est de pouvoir connaître les teneurs en gaz, contenus dans les bulles des verres archéologiques. Comme la spectrométrie Raman, la spectrométrie de masse, associée au dispositif expérimental de la société *Glass Service* (Fig.5. 5), permet de faire une analyse bulle à bulle des gaz du verre. Il y a très peu d'études qui ont été menées sur la chimie des bulles dans les verres archéologiques et aucune par spectrométrie de masse. Une seule a fait l'objet d'une publication, en 1983, par Bimson et Rose (Bimson and Rose 1983), s'appuyant sur des données de chromatographie en phase gazeuse. Nous présenterons leurs données avec celles obtenues dans notre étude.

5.1.2.2 Technique et protocole

Contrairement à la spectrométrie Raman, la technique d'analyse de *Glass Service* est une méthode destructive. En effet, l'échantillon est tout d'abord scié pour en faire un objet d'environ 1cm² de surface, puis nettoyé à l'eau, à l'eau distillée et rincé à l'éthanol. Puis il est placé dans une enceinte sous vide, dans laquelle l'analyse bulle à bulle sera effectuée. Pour cela, la bulle est percée par une enclume diamantée et les gaz extraits ionisés sont envoyés dans un spectromètre de masse. La composition chimique des gaz de la bulle est alors mesurée, via leur masse.

Fig.5. 5 : Dispositif expérimental de Glass Service - Enceinte sous vide, reliée à la ligne de spectrométrie de masse. © photo : Société Glass Service.

5.1.3 Compositions chimiques des bulles

5.1.3.1 Données

Les résultats d'analyses sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tab.5. 1).

			Abondance gaz dans les bulles (%. Vol)								
	Années (AD)	Bulles	Ar	N_2	CO_2	O_2	COS	H_2	H_2S	SO_2	CO
TYPE 1 :Pseudo-atmosphériques	225	Em253 – 01	1	82,6	15,7	0,7	--	--	--	--	--
	225	Em253 – 02	0,9	80,8	18,2	0,1	--	--	--	--	--
	225	Em253 c -01	1	80,6	18	0,4	--	--	--	--	--
	225	Em253 c -02	1	77,5	21,5	--	--	--	--	--	--
	225	Em253 c -04	0,6	49,1	50,3	--	--	--	--	--	--
	225	Em253 c -05	1	80,7	18,3	--	--	--	--	--	--
	225	Em253 c -05b	0,1	13,8	86,1	--	--	--	--	--	--
	225	Em253 c –cluster	0,8	84,3	14,9	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-03v – 31	1,1	87,6	11,3	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-03v – 32	0,1	27,1	72,8	--	--	--	--	--	--
	1450	Ly15-01 – 21	0,3	25,2	74,5	--	--	--	--	--	--
	1450	Ly15-01 – 23	0,1	14,8	85,1	--	--	--	--	--	--
	1800	Ar0108 – 07	0,3	36,3	63,4	--	--	--	--	--	--
	1800	Ar0108 – 08	0,6	55,8	43,6	--	--	--	--	--	--
	1800	Ar0108 – 10	0,5	49,2	50,3	--	--	--	--	--	--
	200	Fos03B	0,3	30,8	68,9	--	--	--	--	--	--
TYPE 2 :Mélanges	1450	Au 15-02v -29	0	28,6	71,4	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-02v -27	0	20,6	79,4	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-02v -28	0	20,3	79,7	--	--	--	--	--	--
	1250	Am 13-09v – 15	0	18,3	81,7	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-02v -26	0	15,3	84,7	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-03v – 33	0	11,3	88,7	--	--	--	--	--	--
	1450	Ly15-01 – 24	0	10,4	89,6	--	--	--	--	--	--
	1450	Fran 15-01m – 18	0	6,6	93,4	--	--	--	--	--	--
	1450	Fran 15-01m – 17	0	6,4	93,6	--	--	--	--	--	--
	1450	Fran 15-01m – 19	--	6,4	93,6	--	--	--	--	--	--
	1450	Ly15-01 – 22	0	4,2	95,8	--	--	--	--	--	--
	1450	Au 15-02v -25	0	2,7	97,3	--	--	--	--	--	--
	1450	Fran 15-01m - 19a	0	0,4	99,6	--	--	--	--	--	--
TYPE 3 : Présence de gaz de combustion	1800	Ar0208 – 02	0	0	36,2	--	0,3	8,6	0,4	--	54,5
	1800	Ar0208 - A1	0	--	98,7	--	0,8	--	0,5	--	--
	225	Em253C -03	0	3,7	95,3	--	10	--	--	--	--
	225	Em253C -05a	0	4,1	94,6	--	1,3	--	--	--	--
	225	Em253C -05c	0	0,3	97,8	--	1,9	--	--	--	--
	900	Lo10-02m- 12	0,4	40	56,7	--	2,8	--	0,1	--	--
	900	Lo10-02m- 13	0	16,4	81,9	--	1,7	--	--	--	--
	1800	Ar0208 – 01	0	0	98,7	--	1,3	--	--	--	--
	1800	Ar0208 – 04	0	0,8	2	--		--	--	97,2	--
TYPE 4 : Divers gaz captés	0	FLA 08A	0	9,7	62,2	--	--	19,5	--	--	8,6
	1800	Ar0208 - A2	0	1,8	10,6	87,6	--	--	--	--	--
TYPE 5 : Dégazage pâte de verre	225	Em253 – 03	0	0	100	--	--	--	--	--	--
	900	Lo10-02m- 14	0	0	100	--	--	--	--	--	--
	1450	Fran 15-01m – 20	0	0	100	--	--	--	--	--	--
	1250	Am 13-09v – 16	0		100	--	--	--	--	--	--

Tab.5. 1 : Compositions chimiques de nos bulles.

- *Evolution des compositions chimiques des bulles dans le temps*

On ne remarque pas d'évolution particulière de la chimie des bulles dans le temps. Il y a trop de dispersion entre les données pour une même époque, pour qu'une quelconque tendance évolutive ne se dégage. La figure ci-dessous (Fig.5. 6) représente les évolutions des concentrations en pourcentage volumique (% vol.) des gaz dans nos bulles, en fonction du temps. Nous ne représentons pas, volontairement, les diagrammes correspondant à l'H_2, l'H_2S et SO_2 et le CO car il y a trop peu de données pour dégager une tendance d'évolution avec le temps, quelle qu'elle puisse être (seulement deux ou trois données par gaz).

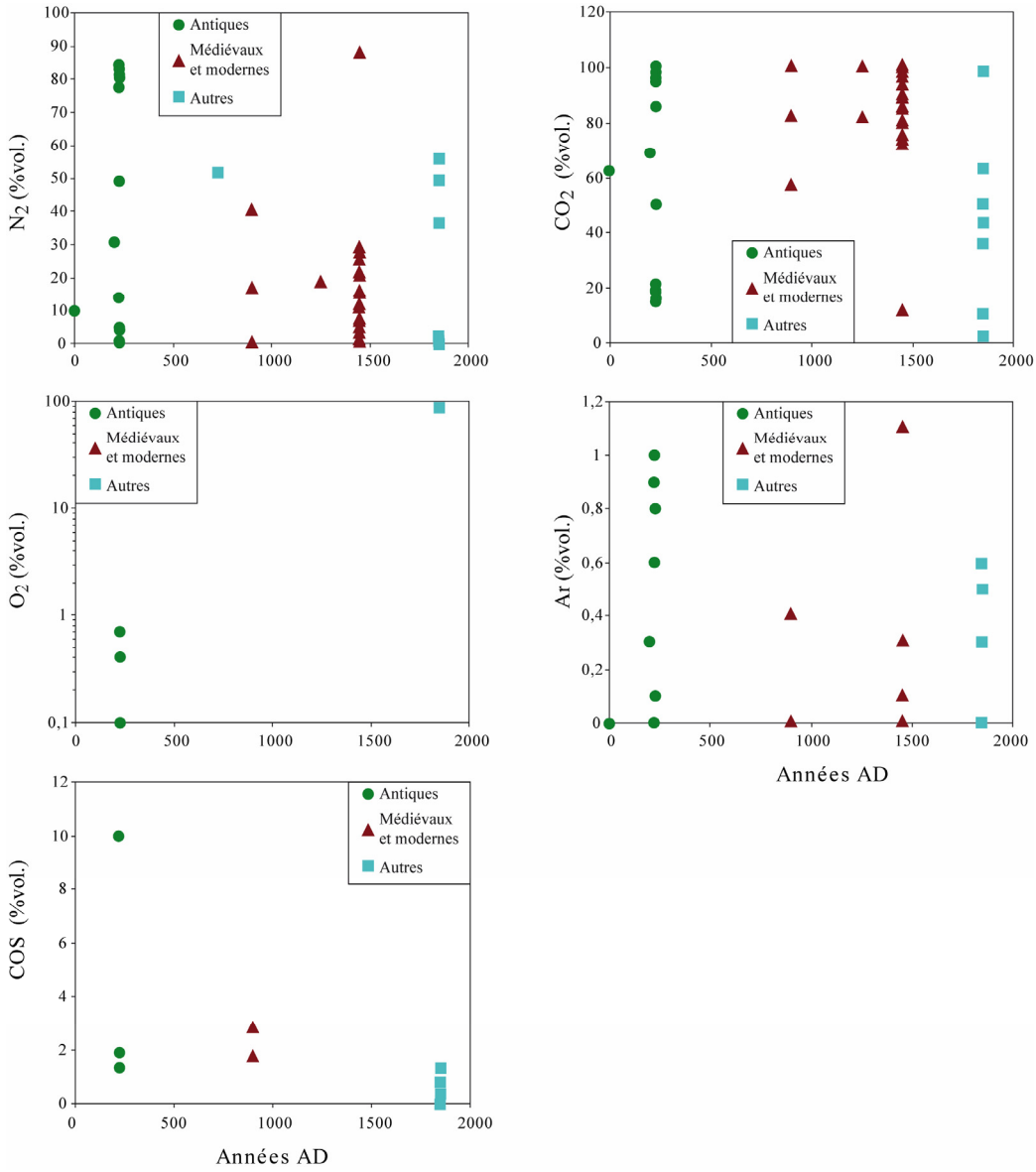


Fig.5. 6 : Evolutions des concentrations en gaz dans les bulles des verres archéologiques, au cours du temps.

Il en va de même lorsque l'on s'intéresse au rapport des gaz entre eux. Nous avons ici aussi une très grande dispersion des données pour des échantillons d'une même période (Fig.5. 7). Nous n'avons pas

représenté ici les rapports impliquant l'O_2, le COS, l'H_2, l'H_2S et SO_2 et le CO car ces gaz sont présents dans trop peu d'échantillons.

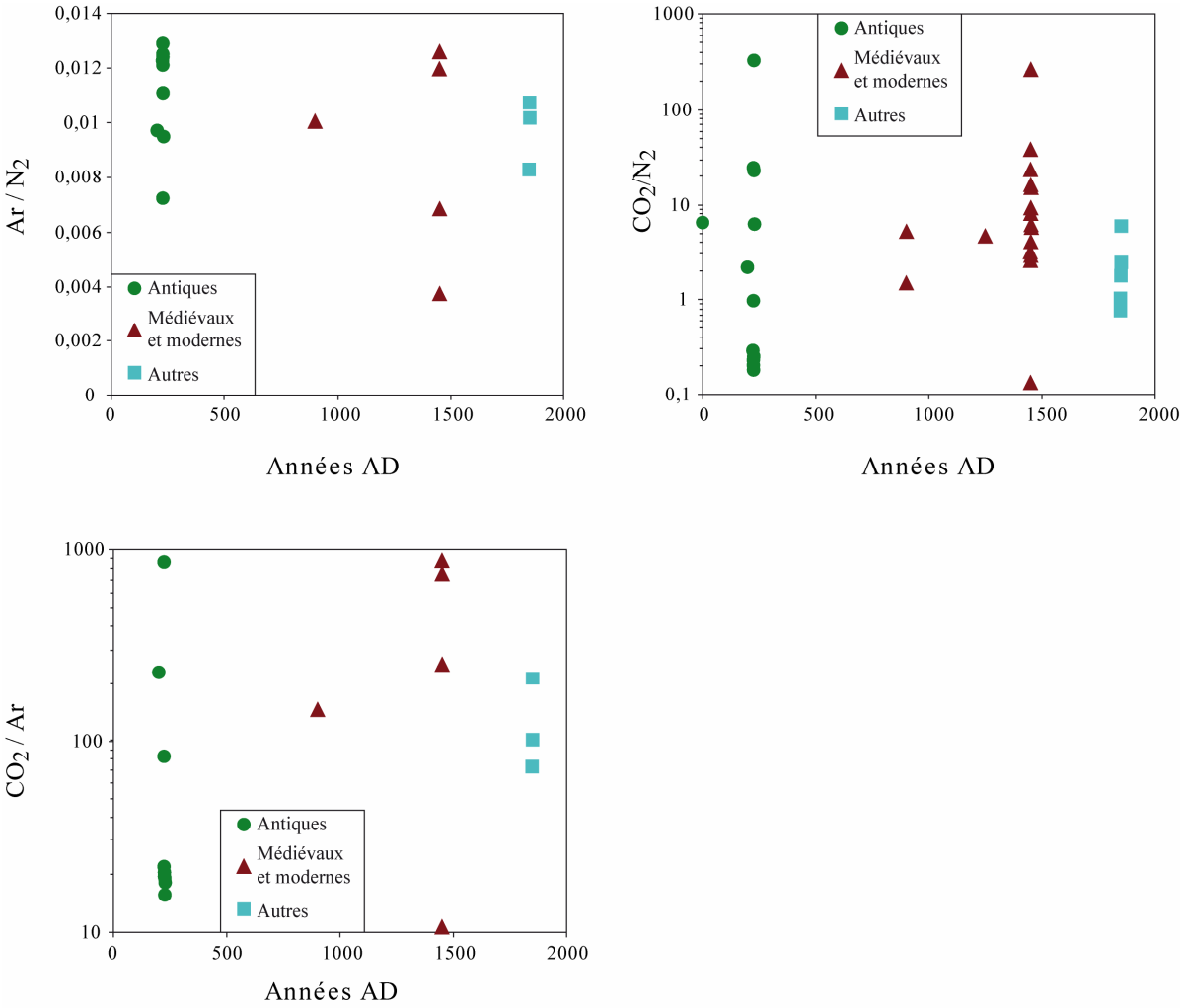


Fig.5. 7 : Evolutions des rapports des gaz présents dans les bulles de nos échantillons, en fonction du temps.

- *Différence de chimie des bulles au sein d'un même échantillon*

Ces premières données nous fournissent des compositions chimiques extrêmement variables selon les bulles étudiées. Nous avons fait le choix d'analyser des bulles de toutes tailles, appartenant aux deux catégories de bulles définies par l'étude de la VSD, à savoir les bulles de dégazage, et les bulles « hors tendance », supposées d'origine atmosphérique.

Comme nous pouvons le voir sur le tableau ci-dessus (Tab.5. 1), la composition chimique des bulles, en pourcentage, est très diverse. Ces compositions varient d'un échantillon à l'autre, mais également au sein d'un même échantillon.

Les figures ci-dessous (Fig.5. 8 et Fig.5. 9) représentent la différence de composition chimique des bulles au sein d'un même échantillon.

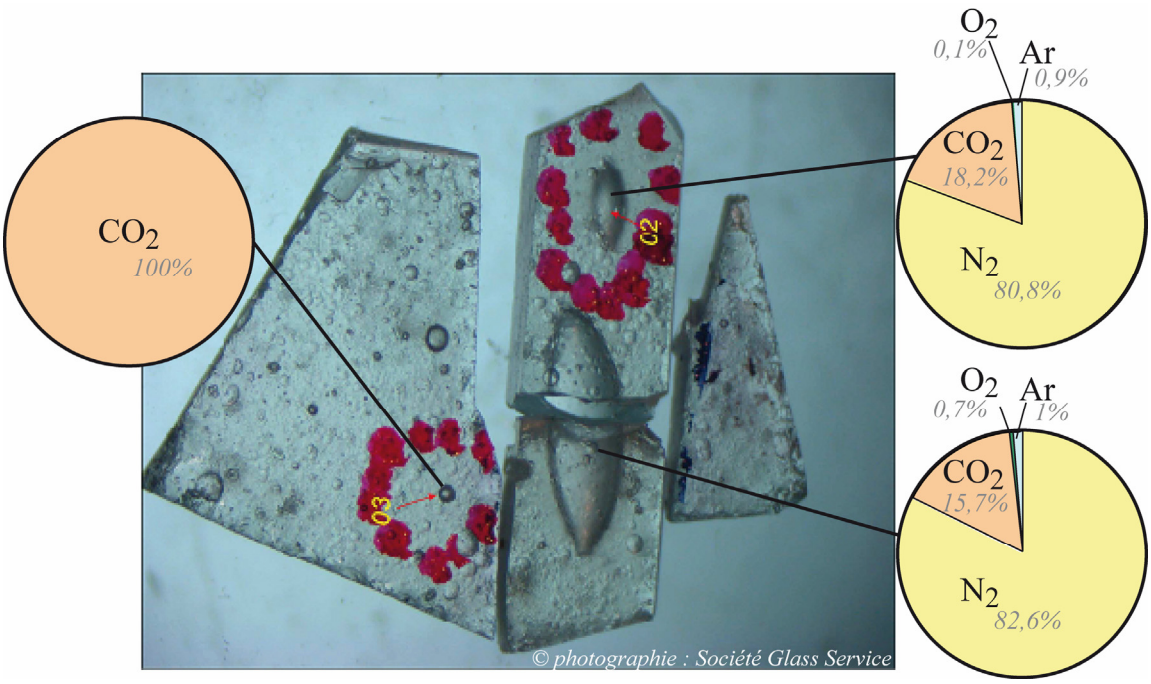


Fig.5. 8 : Echantillon d' Embiez, vitrage Em253. On a reporté ici la composition des bulles numérotées 01, 02 et 03. Sur cette représentation on remarque très bien la dichotomie entre les compositions chimiques des deux catégories de bulles.

Lorsque l'on étudie des échantillons comme les vitrages des Embiez, (Em253, Fig.5. 8), on remarque que la composition des bulles est différente selon la population considérée, dégazage ou « hors tendance ». Les petites bulles de dégazage sont composées de 100% de CO_2, alors que les bulles « hors tendance » ont une composition chimique rappelant une composition atmosphérique, soit en moyenne 80% de N_2, 1% d'Ar, 0,1% d'O_2 et 15% de CO_2. (Tab.5. 1). Certes, cette composition n'est pas une composition atmosphérique, mais elle s'en rapproche.

De même si on s'intéresse à un verre médiéval, par exemple ici un vitrail de la cathédrale d'Amiens, on remarque également que les bulles d'un même échantillon peuvent varier en composition (Fig.5. 9).

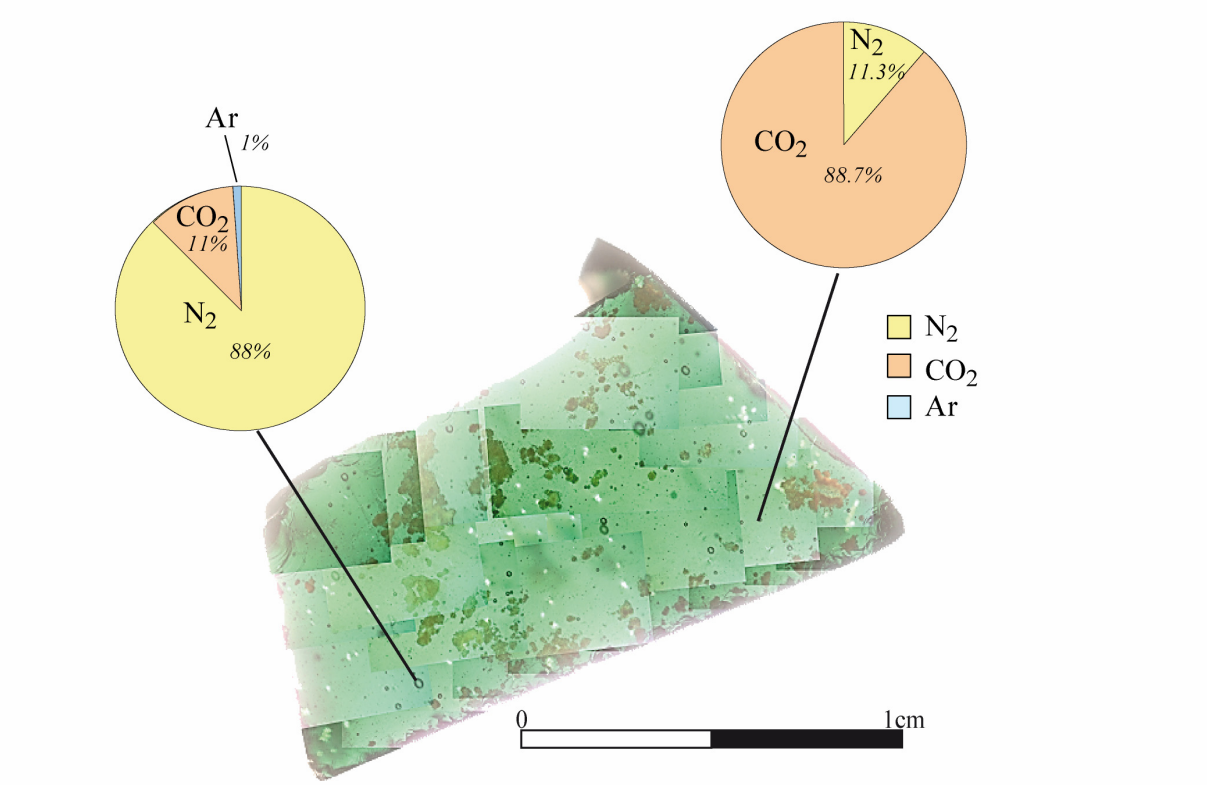


Fig.5. 9 : Représentation de la différence de composition chimique des bulles présentes dans l'échantillon Au15-02v.

5.1.3.2 Compositions chimiques et caractéristiques des bulles

Il n'y a pas de relation entre les compositions chimiques des bulles et leurs diamètres, les rapports de forme, volumes ou encore pression (Fig.5. 24c).

5.1.3.3 Compositions chimiques des bulles et paramètres des verres

Il n'y a pas de relation entre les compositions chimiques des bulles et les caractéristiques des verres, telles que les temps de résidence, les températures de travail, ou encore la qualité optique. Ceci peut s'expliquer par le fait, que chacun de ces paramètres est unique pour chaque verre, alors que la composition chimique des bulles, elle, varie fortement d'une bulle à l'autre, au sein d'un même échantillon.

De plus, si l'on confronte les analyses de la pâte de verre et celles des bulles de gaz, il ne semble pas y avoir de corrélation entre la composition chimique de la pâte et celle des bulles (Fig.5. 10). La composition chimique de la pâte de verre n'intervient donc pas sur celle des bulles. Elle influe sur le nombre de bulles (voir chapitre 4), mais en rien sur leur chimie.

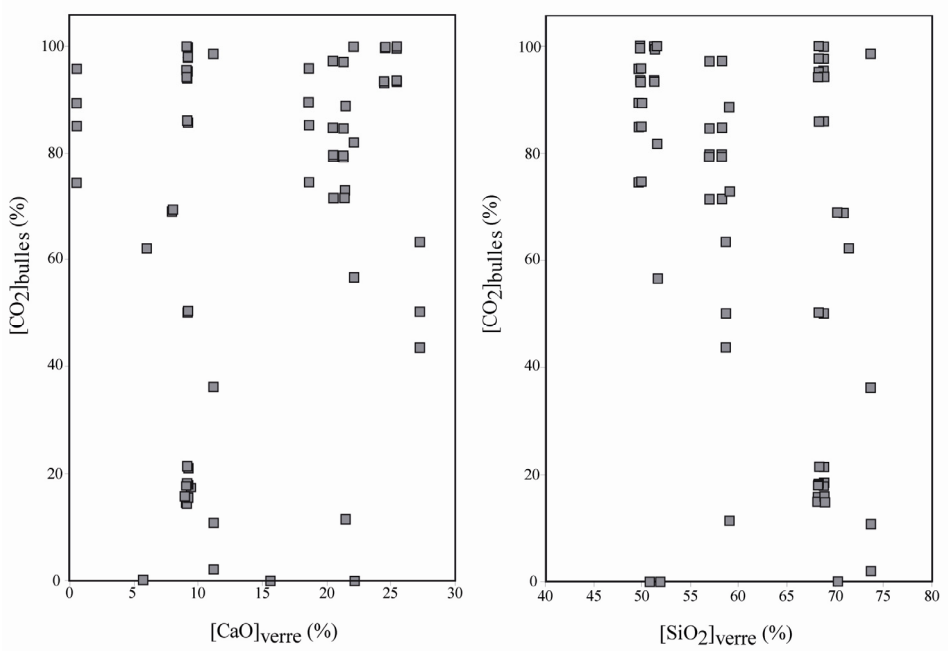


Fig.5. 10 : Comparaison de la chimie de la pâte de verre et de la composition des bulles de gaz. Il n'y a pas de corrélation quel que soit l'élément chimique considéré.

5.1.3.4 Bulles « hors tendance » : témoins de l'atmosphère ou non ?

Cet « air » piégé dans les bulles « hors tendance », n'est pas un témoin direct de l'atmosphère régnant à l'époque où le verre a été formé. Cependant, la ressemblance, que la composition de certaines bulles présente avec la composition chimique de l'atmosphère, laisse supposer, que lors de la formation du verre, de l'atmosphère ancienne a été piégée. On peut émettre deux hypothèses pour expliquer les concentrations excessives en CO_2, notamment, par rapport à une atmosphère normale :

- l'atmosphère est contaminée par des gaz extérieurs (gaz de combustion du four, etc.)
- présence de réactions chimiques à l'intérieur des bulles.

A partir d'ici, nous nous intéresserons principalement aux bulles « hors tendance », en considérant que ce sont des bulles d'origines externes aux verres et donc des bulles captées.

5.2 HYPOTHESES D'ORIGINES DES GAZ DES BULLES « HORS TENDANCE »

5.2.1 A l'origine de nos polluants, la combustion : principe et émission

5.2.1.1 La combustion : principe

La combustion est une réaction exothermique qui peut être schématisée ainsi :

Carburant + Comburant (oxygène) → Produits de combustions (particules et/ou gaz) + Chaleur

La combustion s'effectue en plusieurs phases qui n'émettent pas toutes les même produits et qui se succèdent les unes aux autres (Michel 2006). On a ainsi les phases de :

- Allumage : dégradation de la biomasse au contact d'une source de chaleur
- Pyrolyse : phénomène concomitant avec les phases de flammes et de combustion lente. Il consiste en la transformation du bois en charbon, goudron et composés organiques volatils (COV).
- Phase de « flammes », ou « *flaming* » : formation de flammes suite au mélange des COV et de l'oxygène de l'air.
- Incandescence : oxydation du charbon par l'oxygène, lorsque le flux gazeux, produit par la pyrolyse, diminue.
- Phase de combustion lente, ou « *smoldering* » : une fois le charbon consommé, la pyrolyse se produit jusqu'à épuisement du combustible en phase d'extinction.

Les durées des différentes phases, les unes par rapport aux autres, sont très dépendantes de la nature du carburant utilisé et des facteurs externes, tels que teneur en O_2 de l'air, quantité de H_2O_{vapeur} de l'air ambiant, pression atmosphérique, température etc. (facteurs environnementaux).

De plus, il existe deux types de combustions, complète et incomplète, qui émettent chacune des gaz différents. Les produits émis ne sont pas les mêmes selon que la combustion est complète ou non et selon le combustible employé.
La combustion complète est une combustion qui produira des produits finaux qui ne pourront plus être oxydés (CO_2 et H_2O), autrement dit, ils ont atteint un degré de stabilité qu'une combustion ne peut plus modifier. Lors d'une combustion incomplète, la quantité de comburant est insuffisante pour permettre la réaction complète du carburant, ou le temps de combustion est trop faible. La combustion incomplète produit des résidus de combustions sous forme de cendres et de fumées.
La plupart du temps, les réactions de combustion sont des réactions incomplètes. Seule la présence d'un excès d'oxygène permettrait d'obtenir des combustions complètes.
Lorsque l'on regarde l'iconographie médiévale représentant des verriers (Fig.1. 10) au travail devant leurs fours, on observe que ces derniers dégagent d'épaisses fumées témoignant de la combustion incomplète du combustible utilisé.
On considérera donc dans notre étude ici, que l'on est en présence de combustions incomplètes, dont les principales phases sont les phases de pyrolyse, de « *flaming* » et de « *smoldering* ».

D'une manière générale, lors de la phase de *flaming*, d'une combustion de biomasse, différents gaz oxydés sont libérés : N_2, CO_2, NO_x , N_2O, SO_2 (Crustzen and Andreae 1990; Lobert et al. 1991), ainsi que du carbone suie (BC). La phase de *smoldering* produit des émissions de composés réduits, formés par l'oxydation du charbon. Ces produits faiblement oxydés sont, sous forme gaz : CO, CH_4,

l'ammoniac gazeux (NH_3), des hydrocarbures non méthaniques (NMHC), le chlorure de méthyle CH_3Cl, ainsi que la plupart des composés soufrés (COV) tels que COS, H_2S, $(CH_3)_2S$, etc. (Michel 2006). Il y a également émission de particules de suies carbonées (BC), de carbone organique (OC), la contribution de ce dernier étant la plus importante (contrairement à la phase de *flaming* où les proportions de ces contributions s'inversent) (Cachier 1998), ainsi que de particules faiblement carbonées (Lobert and Warnatz 1933). Durant une combustion, on a également dégagement de H_2, H_2O_{vapeur}.

5.2.1.2 Gaz polluants issus de combustions :

Rappels: gaz atmosphériques anciens

On considère ici une atmosphère ancienne, non polluée par les gaz anthropiques depuis les révolutions industrielles, avec une composition moyenne telle que : 0,93% d'Ar, 78,09% de N_2, 0,025% de CO_2 et 20,95% d'O_2. Les pourcentages sont donnés en pourcentages volumiques.

D'après certaines sources, les verreries antiques et médiévales utilisaient aussi bien du bois sec, que du charbon de bois (préalablement crée dans des charbonnières) pour alimenter leurs foyers. C'est avec les Révolutions Industrielles au XIX^{ème} siècle que l'usage étendu des charbons naturels, tels que la houille, devient courant dans la verrerie. On peut ainsi supposer que les verres antérieurs à l'an 1000 proviennent de fours à bois, que les verres fabriqués entre les années 1000 et 1900 le furent dans des fours à bois ou à charbon de bois. Les verres du XIX^{ème} siècle, quant à eux, peuvent provenir d'industries ou d'ateliers artisanaux et donc issus de fours à charbon de bois ou à houille.

- Gaz de combustion incomplète du bois sec

On appelle bois sec, un bois qui ne contient qu'environ 20% d'humidité (50% pour un bois vert).
La combustion du bois émet très peu de SO_2 et de NO_x (~0,07%). Il peut toutefois arriver, à très haute température, qu'il y ait fixation thermique, c'est-à-dire réaction de l'oxygène avec l'air et formation d'oxydes d'azote, NO_x, notamment NO_4. Elle produit cependant des composés organiques volatils non méthaniques (COVNM), tels que COS ou H_2S, du monoxyde de carbone CO, du CO_2 et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (source : ADEME).
Nous présentons ci-dessous des valeurs moyennes de dégagements gazeux issus d'une combustion de bois sec (Taylor 1985) et de charbon de bois (Andreae and Merlet 2001) (Tab.5. 2) :

	Ar	N_2	CO_2	O_2	H_2	CH_4	CO
Bois sec	0 (%vol)	50,9 (%vol)	4,5 (%vol)	0,6 (%vol	14 (%vol)	3 (%vol)	27 (%vol)
Charbon de bois	-	3,1g/kg_{mt}	2611±241g/kg_{mt}	-	4,6g/kg_{mt}	6,2±3,3g/kg_{mt}	200±38g/kg_{mt}

Tab.5. 2 : Abondances moyennes des gaz émis lors de la combustion incomplète de bois sec et de charbon de bois. Les abondances sont données en pourcentage volumique (%vol.) et/ou en masse émise de l'espèce par kilogramme de matière sèche brûlée.

Il est possible de résumer schématiquement le processus de combustion d'un fragment de bois (et donc de charbon de bois) ainsi que les émissions produites (Fig.5. 11).

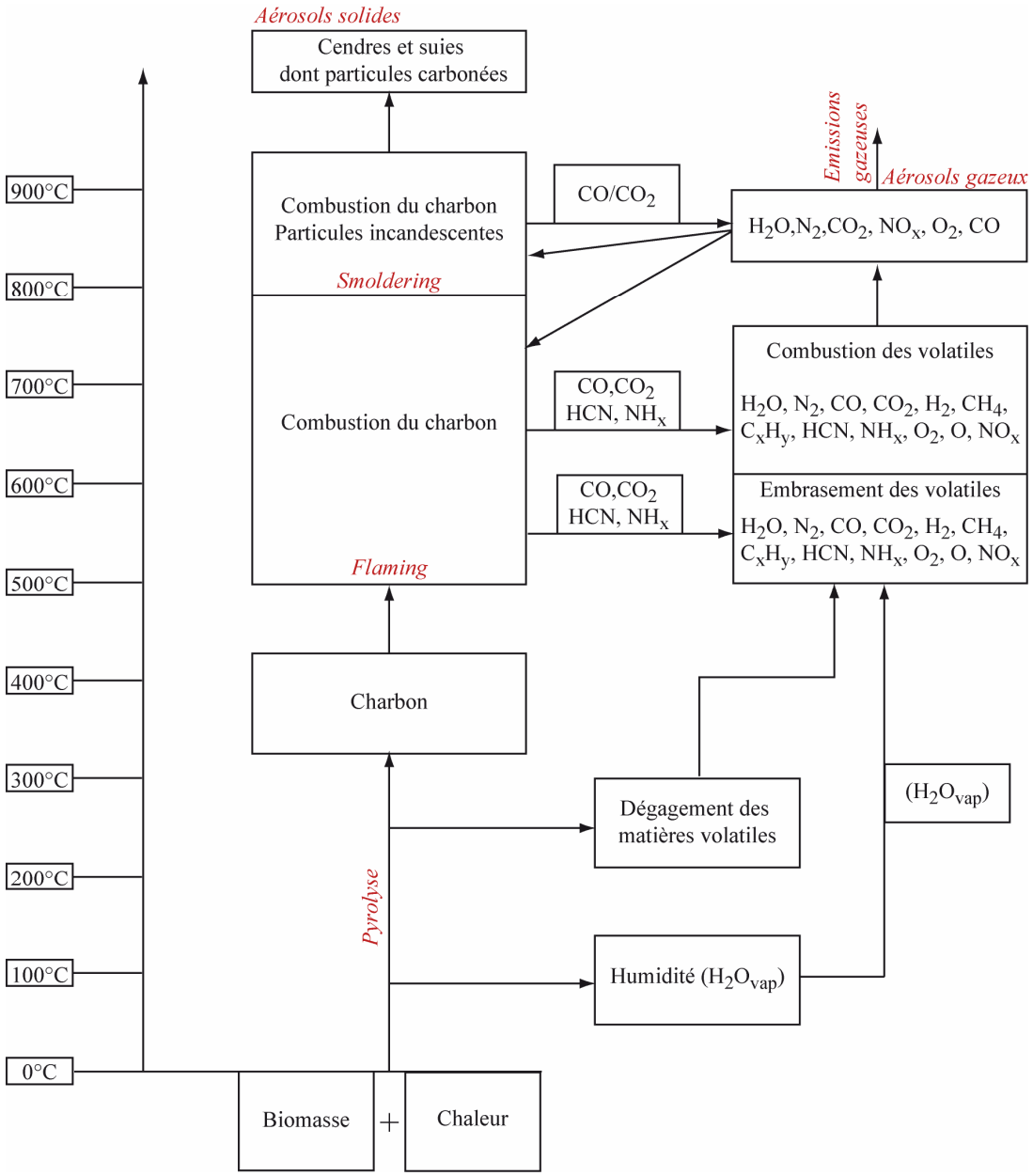


Fig.5. 11 : Schéma des processus de combustion incomplète d'un morceau de bois et émissions associées, (Khan et al. 2009).

- Gaz de combustion incomplète de la houille

La houille est un charbon naturel (non produit dans des charbonnières) et parmi les charbons les plus anciens qui existent (360Ma). La valeur énergétique de ces charbons naturels est croissante avec l'âge de ces derniers.

Lors de la combustion de houille, il y a émission d'oxydes de soufre (SO_x), d'oxydes d'azote (NO_x), de CO_2, de méthane (CH_4), d'oxyde nitreux (N_2O), d'hydro-fluorocarbures (HFCs), de perfluorocarbures (PFCs) et d'hexafluorures de soufre (SF_6).

95% des oxydes de soufre (SO_x) émis lors de la combustion de houille le sont sous forme SO_2, puis entre 1 et 5% sous forme de SO_3. Les émissions de composés organiques volatils (COV), le monoxyde de carbone (CO) et l'ammoniac gazeux (NH_3) sont émis en beaucoup plus faible quantité, que les composés cités précédemment (source : *Cooperative Research Center for Coal in Sustainable Development*). La composition des produits de combustion des houilles n'est pas constante. Elle dépend de leur origine géologique, particulièrement pour les teneurs en éléments soufrés.

H_2 (%vol)	CH_4 (%vol)	CO (%vol)	C_2H_4 (%vol)
50-58	25-28	8-12	0-2%

Tab.5. 3 : Compositions moyennes des principaux gaz émis lors de la combustion de houille (source : http://www.societechimiquedefrance.fr).

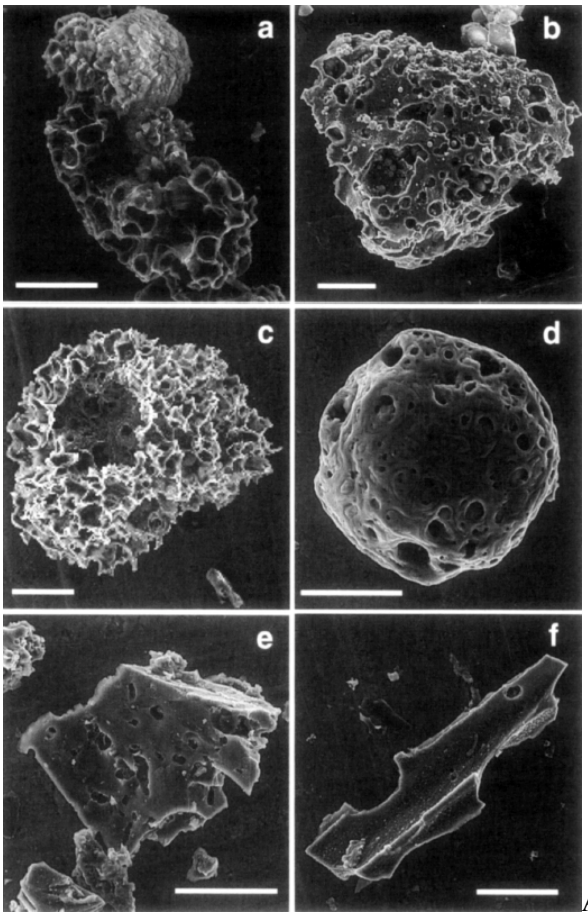
Un de nos verres, provenant de l'Argonne, échantillon Ar0208, contient du soufre (H_2S et SO_2) dans ses bulles. Ces gaz soufrés, particulièrement le SO_2, sont issus de la combustion de charbons naturels, de mauvaise qualité et leur présence dans nos véicules étaye l'hypothèse que l'on a capté dans ce verre des gaz extérieurs, certainement un mélange d'air et de gaz de combustion.

5.2.1.3 Particules émises lors de la combustion

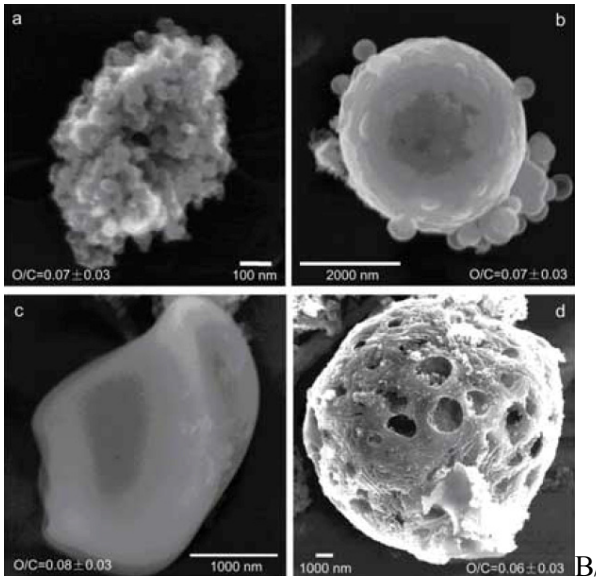
C'est pendant ces deux phases de *flaming* et de *smoldering* que se forment les particules aérosols, préférentiellement, lors des phases pauvres en oxygène. Les particules émises lors des feux de biomasses sont essentiellement des particules carbonées, de tailles souvent inférieures au micron et de nature organique. Le vieillissement des particules d'aérosols de feu est très rapide (de l'ordre de quelques minutes), modifiant ainsi leurs tailles et compositions chimiques. Ces particules sont composées de carbone graphite ($C_{graphite}$) plus ou moins sphériques, agglomérées entre elles, reliées par des fonctions CO et hydrocarbures.

On distingue deux types de particules carbonées, comme présenté ci-dessus, les particules de carbone inorganique, de suie (BCP, ou *Black Carbon Particles*) et les particules de carbone organique (OC ou *Organic Carbon*). (Michel 2006) Les carbones suies sont principalement émis lors des combustions de feu de bois (2,5 gC_{BC}/kg_{fuel})et de charbons (entre 3 et 4 gC_{BC}/kg_{fuel}) (Cachier 1998) et sont d'origine primaire, c'est-à-dire directement émis par la source. Le carbone organique, peut être quant à lui,

primaire, à l'instar du carbone BCP, ou secondaire, issu de condensation de gaz à longues chaînes carbonées (Michel 2006).



A/



B/

Fig.5. 12 : Exemples de particules de suies carbonées de type BC, images tirées des études de :

- *A/ (Stoffyn-Egli et al. 1997). Toutes les barres d'échelle représentent une longueur de 20µm. a) particule de BC issue de la combustion d'huiles, b) particule issue de la combustion de charbon naturel, c) et d) particules sphériques issues de la combustion d'huiles et/ou de charbon, e) particule issue de la combustion de charbon de bois et f) particule issue de la combustion de bois de conifère.*
- *B (Fu et al. 2006), particules de BCP, sans distinction d'origine.*

5.2.2 Hypothèse n°1 : une atmosphère contaminée par des gaz de combustion

Si l'air extrait des bulles « hors tendance », est un échantillon d'une atmosphère contaminée, il y a un intérêt à présent, à mettre en évidence la nature du polluant détecté. Pour cela nous réalisons un modèle de mélange, basé sur les équations de Langmuir *et al*, 1978, (Langmuir et al. 1978). On obtient ainsi des graphiques présentant des données qui s'alignent sur une droite de mélange, entre un pôle atmosphérique et un pôle contaminant, à 100% de CO_2 (Fig.5. 13). On peut alors réprésenter nos échantillons et les données de la bibliographie sur un graphique, entre ces deux pôles.

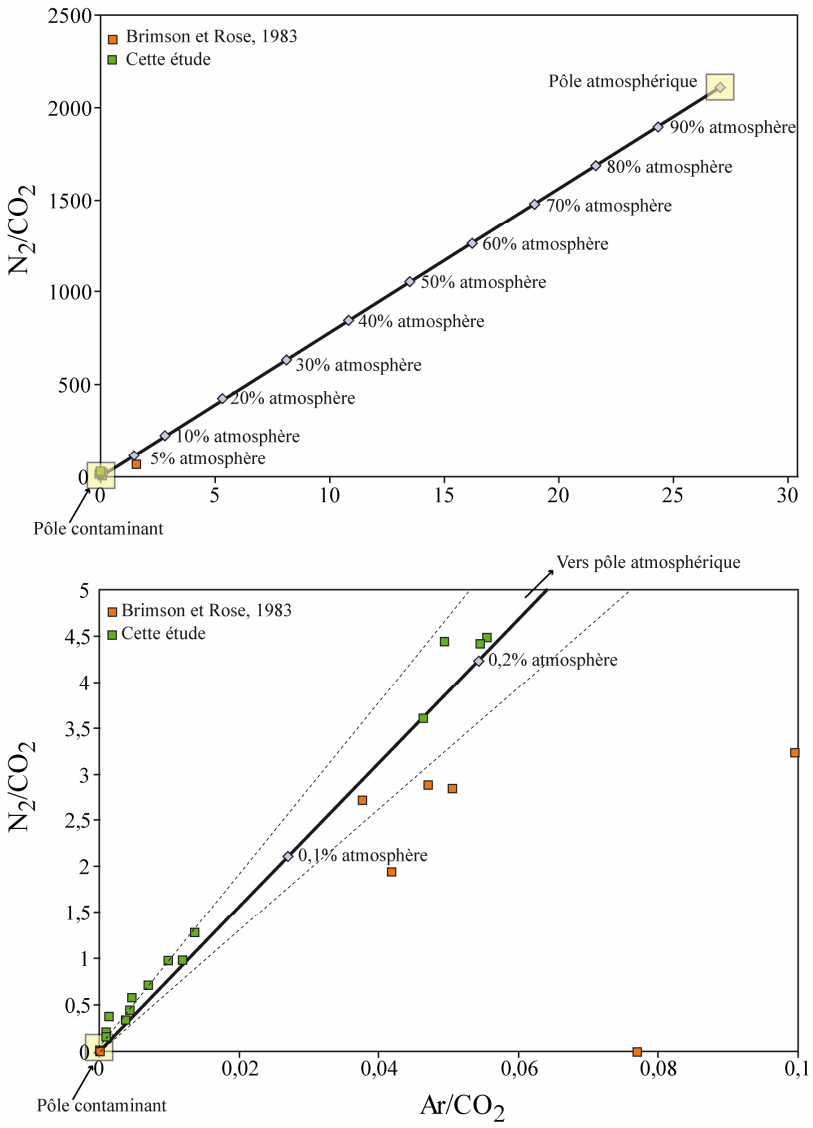


Fig.5. 13 : Mise en évidence d'un mélange dans les bulles, entre un pôle atmosphérique et un pôle contaminant à 100% de CO_2, (100% CO_2 tend vers un rapport N_2/CO_2 de 0).

Si l'on considère les données bibliographiques de Bimson et Rose (Bimson and Rose, 1983), on remarque que ces dernières ne s'alignent pas selon une droite quelconque. Ceci peut être dû à une mauvaise estimation des concentrations des gaz, lors de la mise en oeuvre de leurs mesures. En effet, ces données ont été récoltées par chromatographie en phase gazeuse, méthode ancienne et peu précise. Nos données, quant à elles, ont tendance à s'aligner sur une droite, de mélange, reliant les deux pôles considérés. La méthode analytique, par spectrométrie de masse, que nous employons ici, est beaucoup plus précise et plus fiable que la chromatographie en phase gazeuse. Ceci explique l'alignement peut-être de nos données et non de celles de Bimson et Rose (Bimson and Rose, 1983). Pour illustrer ce fait, nous avons comparé nos données et les leurs (Fig.5. 14). Le pourcentage de contamination moyenne est donc de l'ordre de 99,95% de contaminant pour 0,05% d'atmosphère.

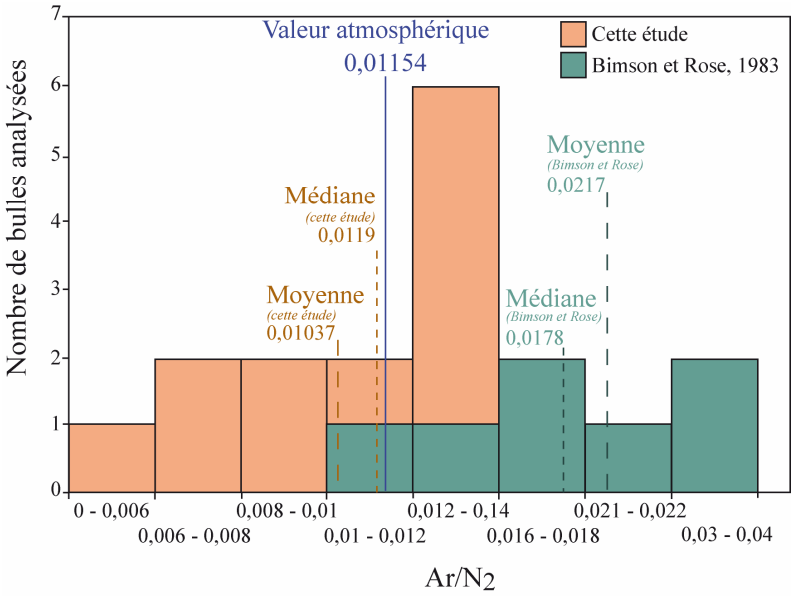


Fig.5. 14: Comparaison des données de Bimson et Rose et de cette étude. On met clairement en évidence les meilleures performances de la technique par spectrométrie de masse, par opposition à la chromatographie.

Nous pouvons effectivement noter que nos valeurs, moyennes et médianes, du rapport Ar/N_2 sont plus proches des valeurs atmosphériques, que celles de Bimson et Rose (Bimson and Rose 1983). Nous considérerons donc, leurs analyses comme étant trop imprécises et ne les inclurons pas dans la suite de l'étude. De plus, la différence entre ces rapports Ar/N_2 (le nôtre et celui de Bimson et Rose), ne peut pas être due à un fractionnement quelconque, car nous considérons ici deux gaz inertes. De plus, en chromatographie en pahse gazeuse, les signaux de l'Ar et de l'O_2 se chevauchent (Di Pierro, *pers. com.*), rendant les rapports ci-dessus d'autant plus difficiles à exploiter.

Les analyses de *Glass Service*, sont des analyses en concentrations. Nous sommes rapidement limités avec de telles données, car elles ne permettent pas une identification claire du ou des polluant(s), présent(s) dans nos bulles. Nous pouvons aussi proposer d'étudier les concentrations et isotopes des gaz rares atmophériques (He, Ar par exemple) pour identifier la part atmosphérique de nos bulles. Nous développerons cette dernière approche dans la suite de cette étude.

L'éventualité de réactions chimiques intra-bulles, est également envisagée.

5.2.3 Hypothèse n°2 : des réactions chimiques intra-bulles

Afin d'expliquer les teneurs en gaz de chacune des bulles en présence, il est possible d'envisager, outre les diverses origines des bulles, des réactions chimiques intrabulles gaz-gaz ou gaz-particules. Ces réactions pourraient avoir lieu entre des gaz atmosphériques et des gaz issus de la combustion de bois, de charbon, ou de houille (carburants du foyer du four) ou entre des gaz atmosphériques et des particules de suies carbonées. Ces même gaz que l'on considère, comme dans la première hypothèse

développée ci-dessus, deviennent ici, non seulement des gaz polluants mais également des réactifs pouvant être à l'origine de réactions chimiques.

5.2.3.1 Réactions chimiques possibles

- *Réactions envisagées à haute température*

Les gaz en présence ici sont à relativement haute température. On sait que les atmosphères dans les ateliers de verriers étaient très chaudes (env. 50°C). Ainsi, les gaz susceptibles d'être piégés, déjà chauds, entrent en contact avec la pâte de verre en travail ; cette pâte est donc à une température comprise entre sa température de *half-ball* et sa température de fusion, températures définies précédemment (voir chapitre 3). Ainsi, toutes les réactions envisagées s'amorcent à haute température et se poursuivent à des températures plus communes, lorsque le verre est figé. Afin de connaître les probabilités d'occurrence des réactions chimiques, il est nécessaire de calculer les constantes thermodynamiques (enthalpie libre de réaction) de ces dernières, dans les conditions standard, puis à haute température. On choisira, pour les hautes températures de considérer les températures de travail définies dans le chapitre 3.

Nous envisageons ici un certain nombre de réactions qui pourraient expliquer les concentrations de gaz présents actuellement dans les bulles. Cette liste ne se veut pas exhaustive, car il existe d'autres réactions envisageables, mais dont les produits sont absents de nos analyses. Nous ne considérerons donc pas ces dernières.

- *Rappels de thermodynamique :*

Calculer l'enthalpie libre d'une réaction, ou plus exactement la variation d'enthalpie libre entre produits et réactifs ($\Delta_r G$) permet de savoir dans quel sens une réaction chimique va préférentiellement se produire.

On définit ainsi de manière générale :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T) \quad (5.1)$$

Avec : $\Delta_r G$, la variation d'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r H$ la variation d'enthalpie, $\Delta_r S$ la variation d'entropie de réaction et T, la température en K.

Dans les conditions standard (298K) on aura ainsi :

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} \quad (5.2)$$

Avec : $\Delta_r H^0_{298} = \sum_j \nu_j (\Delta_r H^0_{f,298})_j - \sum_i \nu_i (\Delta_r H^0_{f,298})_i$ et $\Delta_r S^0_{298} = \sum_i \nu_i (\Delta_r S^0_{298})_i$, ν_i et ν_j étant les coefficients stoechiométriques de chaque réactif (ou produit) de l'équation bilan de la réaction et $\Delta_r H^0_{f,298}$ et $\Delta_r S^0_{298}$ étant respectivement les enthalpies standard de formation et d'entropies molaires standard de chaque réactif (ou produit) dans les conditions standard. Ces données sont définies comme étant des constantes, disponibles dans les tables thermodynamiques classiques (tables publiées par la JANAF par exemple).

Dans des conditions non standard, dans notre cas ici, notamment de haute température, les équations des enthalpies, entropies et enthalpies libres se généralisent ainsi :

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta_r Cp^0 dT \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S(T) = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r Cp^0}{T.dT} \qquad (5.3 \text{ et } 5.4)$$

$$\text{D'où :} \qquad \Delta_r G(T) = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta_r Cp^0 dT - T\left(\Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r Cp^0}{T.dT} \right) \qquad (5.5)$$

A partir de ces équations, il nous est alors possible de déterminer les $\Delta_r G^0_{298}$ et les $\Delta_r G(T)$ de chacune des réactions en phase gaz, que nous considérons comme possible dans nos bulles.
On utilise ainsi les paramètres suivants :

	$\Delta_r H^0_{f\ 298}$ (kJ/mol)	$\Delta_r S^0_{298}$ (kJ/mol.K)	$\Delta_r G^0_{f\ 298}$ (kJ/mol)	Cp^0 (298K)
$C_{(graphite)}$	0	5,74	0	8,517
$O_{2(gaz)}$	0	205,147	0	29,376
$CO_{2(gaz)}$	-393,522	213,795	-394,389	37,129
$CH_{4(gaz)}$	-74,873	186,251	-50,768	35,639
$CO_{(gaz)}$	-110,527	197,653	-137,163	29,142
$H_2O_{(gaz)}$	-241,826	188,834	-228,582	33,59
$H_{2(gaz)}$	0	130,68	0	28,836

Tab.5. 4 : Constantes thermodynamiques issues des tables Janaf pour les différents corps que l'on a en présence ici. Les corps purs tels que C, O_2 et H_2 ont des valeurs d'enthalpie et d'enthalpie libre de formation, nulles.

De plus pour les réactions à hautes températures, il est nécessaire de choisir des températures propres à chaque échantillon étudié. On choisira ainsi les températures de travail, mesurées ou calculées (quand les mesures n'ont pas été faites), comme présentées dans le chapitre précédent.
On a ainsi les valeurs suivantes de températures :

Echantillons	$T_{travail}$ (K)	Echantillons	$T_{travail}$ (K)
Em253c	1330	Fran15-01m	1430
Em253b	1394	Au15-02v	1579
Fos 03	1363	Au15-03v	1557
Fla01	1332	Ly15-01	1405
Lo10-02	1416	Ar0108	1509
Am13-09	1396	Ar0208	1644

Tab.5. 5 : Températures de travail choisies pour évaluer les réactions chimiques en jeu dans les bulles

On obtient ainsi les enthalpies de réaction pour chacune des réactions chimiques envisagées, dans les conditions standard et à haute température (Tab.5. 6).

Réactions	$\Delta_r G^0_{298}$	$\Delta_r G(1300)$	$\Delta_r G(1400)$	$\Delta_r G(1500)$	$\Delta_r G(1600)$
$CO + (1/2)\ O_2 \rightarrow CO_2$	-257,23	-169,668	-161,091	-152,548	-144.039
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-800,785	-800,351	-800,179	-799,958	-799,689
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	91,419	-50,735	-65,06	-79,364	-93,645
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394,389	-396,177	-396,24	-396,288	-396,323
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	120,063	-56,841	-74,058	-91,192	-108,245

Tab.5. 6 : Réactions chimiques envisagées dans nos bulles et leurs caractéristiques thermodynamiques. Les $\Delta_r G$ sont exprimés en $kJ.mol^{-1}$.

On remarque ainsi que lorsque l'on piège des gaz à haute température, certaines réactions qui n'étaient pas possibles à 298K ($\Delta_r G^0_{298} > 0$), deviennent réalisables ($\Delta_r G(T_{travail}) < 0$).

5.2.3.2 Chimie dans nos bulles

A partir de ces réactions chimiques il est possible d'imaginer différents *scenarii* pour expliquer l'origine des gaz contenus dans les bulles.

Et qu'en est-il de nos bulles pseudo-atmosphériques ?

- Echantillon Em253B

Il s'agit de deux vitrages issus de la cargaison des Embiez, échantillons Em253A et Em253B, formés par la méthode du coulage-étirement (Fontaine and Foy 2007) dans l'atelier du verrier et fondus dans des fours fonctionnant vraisemblablement au feu de bois sec.

On dispose ici de trois types de bulles présentes dans un même verre : des bulles pseudo-atmosphériques type 1, des bulles sphériques de dégazage de la pâte (Em253-03), type 2, et des bulles (Em253c-03, Em253c-05a et Em253c-05b) montrant la présence de COV (ici COS), marqueur de la présence de gaz de combustion de bois, de type 3. Cette dernière catégorie de bulles soutient l'hypothèse d'un mélange entre des gaz atmosphériques et des gaz de combustion du four, puisque l'on retrouve les deux catégories de gaz dans les bulles d'un même verre.

- *Bulles de type1 : pseudo-atmosphériques :*

La première catégorie de bulles pseudo atmosphériques (type 1) correspond à la capture d'un mélange atmosphère antique – gaz de combustion du bois. Ce mélange aura une composition du type, 99,74% d'atmosphère ancienne et 0,74% de polluants, soit une composition totale de N_2 : 78,25%vol., CO_2 : 0,058%vol., O_2 : 20,08%vol., Ar : 0,93%vol., H_2 : 0,1%vol., CO : 0,2%, CH_4 : 0,02%.

Prenant ce fait en compte, on peut alors envisager les réactions chimiques suivantes pour expliquer la présence excessive ici, de CO_2 :

$$CO + (1/2)\ O_2 \rightarrow CO_2 \quad (5.6)$$
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (5.7)$$

Si l'on considère la toxicité du monoxyde de carbone, CO, on ne peut dépasser une concentration de 0,2% de CO dans l'atmosphère de l'atelier. Au delà de ce seuil, le taux de CO est trop important et il y a un risque certain de syncope pour les verriers. Les verres plats formés à l'air libre (méthode du coulage-étirement), comme les vitrages des Embiez, n'ont donc pas pu capter un mélange gazeux atmosphère-rejets de combustion contenant plus de 0,2% de CO.
Etant donné la faible teneur de départ en CO et en CH_4 et afin d'expliquer la quantité de CO_2 finale de nos bulles, il faut ajouter à ces réactions, des réactions de type particules-gaz, telles que :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (5.8)$$

On peut alors obtenir les quantités de CO_2 produites par chaque réaction, ainsi que les quantités de matière qu'elles nécessitent, notamment ici, la quantité de carbone graphite particulaire (Tab.5. 7).

	Quantité de CO_2 produit (mol)			
Bulles	$CO + (1/2)\ O_2 \rightarrow CO_2$	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	Masse de $C_{graphite}$ nécessaire (µg)
Em253 - 01	$5{,}56.10^{-10}$	$5{,}58.10^{-11}$	$4{,}31.10^{-8}$	0,52
Em253 - 02	$6{,}94.10^{-11}$	$6{,}96.10^{-12}$	$6{,}25.10^{-9}$	0,08
Em253C -01	$3{,}89.10^{-10}$	$3{,}89.10^{-11}$	$3{,}46.10^{-8}$	0,42
Em253C -02	$3{,}86.10^{-11}$	$3{,}87.10^{-12}$	$4{,}11.10^{-9}$	0,05
Em253C -04	$3{,}00.10^{-12}$	$3{,}01.10^{-13}$	$7{,}55.10^{-10}$	0,009
Em253C -05	$1{,}59.10^{-12}$	$1{,}59.10^{-13}$	$1{,}44.10^{-10}$	0,002
Em253C -05b	$1{,}50.10^{-12}$	$1{,}50.10^{-13}$	$6{,}54.10^{-10}$	0,008
Em253C -cluster	--	--	--	--

Tab.5. 7 : Valeurs de CO_2 produites par les réactions intra-bulles de type gaz-gaz et particules-gaz dans les vitrages des Embiez. La « bulle » Em253c-cluster n'a pas pu faire l'objet des calculs de réaction chimique car son volume nous est inconnu.

Il aurait donc fallu, que les verriers qui ont façonné les vitrages des Embiez, aient capté de l'atmosphère terrestre de leur époque, mélangée à très peu (0,74%) de gaz polluants (l'atmosphère de leur atelier) et entre 0,002 et 0,52 µg de carbone sous forme graphite, en coulant leur verre, pour obtenir les compositions de nos bulles aujourd'hui.

En suivant le même raisonnement que pour les verres des Embiez, on peut ainsi estimer les quantités de CO_2 produites, par ces trois réactions, pour les verres qui possèdent à la fois de l'Ar, du CO_2 et du N_2. Ceci est le cas pour un verre antique de Fos-sur-mer (Fos03), deux vitraux médiévaux (XV^{ème} siècle), d'Aumale (Au15-03v) et de Lyon (Ly15-01), ainsi qu'un déchet de verrerie de l'Argonne (Tab.5. 8).

Bulles	Quantité de CO_2 produit (mol)			Masse de $C_{graphite}$ nécessaire (µg)
	$CO + (1/2)\ O_2 \rightarrow CO_2$	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	
Au 15-03v - 31	$5{,}54.10^{-13}$	$5{,}55.10^{-14}$	$3{,}07.10^{-11}$	0,0004
Au 15-03v - 32	$1{,}22.10^{-12}$	$1{,}22.10^{-13}$	$4{,}44.10^{-10}$	0,005
LY15-01ar - 21	$1{,}19.10^{-12}$	$1{,}20.10^{-13}$	$4{,}45.10^{-10}$	0,005
LY15-01ar - 23	$5{,}44.10^{-13}$	$5{,}56.10^{-14}$	$2{,}32.10^{-10}$	0,003
Ar0108 - 07	$3{,}54.10^{-13}$	$3{,}55.10^{-14}$	$1{,}12.10^{-10}$	0,001
Ar0108 - 08	$8{,}71.10^{-13}$	$8{,}73.10^{-14}$	$1{,}90.10^{-10}$	0,002
Ar0108 - 10	$4{,}72.10^{-13}$	$4{,}73.10^{-14}$	$1{,}19.10^{-10}$	0,001
Fos03 B	$2{,}28.10^{-13}$	$2{,}29.10^{-14}$	$7{,}87.10^{-11}$	0,001

Tab.5. 8 : Quantité de CO_2 produit par les réactions chimiques intra-bulles et quantités de carbone $C_{graphite}$ nécessaire à ces productions, dans les bulles supposées contenir une part d'atmosphère ancienne.

Les faibles teneurs en carbone (par rapport aux Embiez) nécessaires pour expliquer les teneurs en CO_2, sont liées aux tailles des bulles, beaucoup plus modestes que celles des Embiez (Fig.5. 15). En effet, plus une bulle sera grosse et donc sa surface grande, plus elle pourra contenir de gaz en volume et de matière solide sur sa surface.

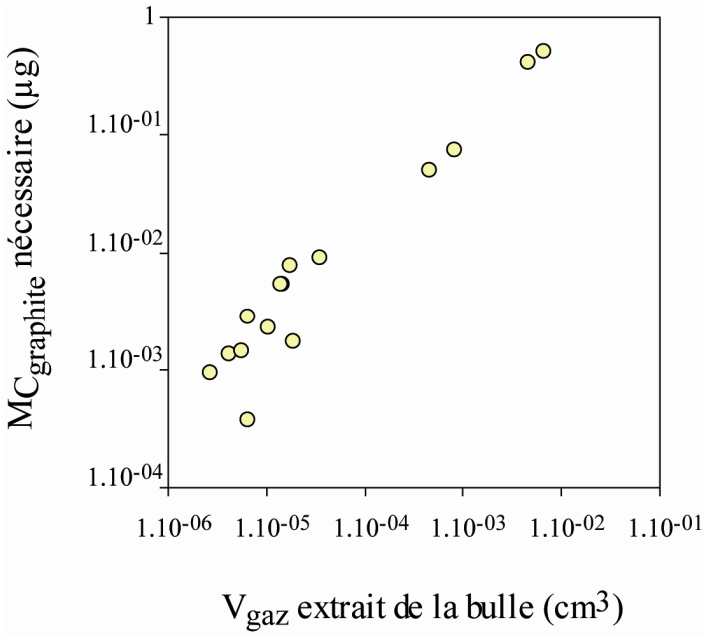


Fig.5. 15 : Corrélation positive entre le volume de gaz extrait des bulles et la masse de $C_{graphite}$ nécessaire à la production de CO_2.

Comment expliquer la chimie étrange de certaines bulles ?

- Echantillon Fla08

Il s'agit d'un verre soufflé romain, produit dans des fours au feu de bois sec. La composition de cette bulle contient une forte proportion de CO, de H_2, CO_2 ainsi qu'un peu de N_2.

Pour expliquer ces teneurs on peut envisager les réactions chimiques suivantes :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad ; \quad CO + (1/2)\, O_2 \rightarrow CO_2 \tag{5.9}$$

On pourrait également supposer qu'il y ait des réactions de type $C+O_2 \rightarrow CO_2$ et $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, qui peuvent intervenir, mais la présence de toutes ces réactions nécessiterait une grande quantité de carbone graphite, assez peu probable, étant donné la taille de la bulle. Nous privilégierons donc la réaction $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ car c'est la seule qui fournisse à la fois du CO et de H_2.

- Echantillon Lo10-02i

Il s'agit ici d'un vitrail du X^{ème} siècle, fabriqué certainement dans un four alimenté au bois. On retrouve dans une de ses bulles des témoins d'atmosphère, par la présence d'argon (bulle Lo10-02-12) mélangé à des COV issus de la combustion de bois (H_2S et COS). La seconde bulle ne contenant pas d'argon, il n'est pas possible de dire, si, elle possède une part atmosphérique (et la quantité d'argon est trop faible pour en attester, taux d'argon inférieur aux limites de détection expérimentales) ou si elle contient seulement des gaz de combustion.

- Echantillon Ar0208

L'échantillon Ar0208 est un déchet de verrerie, daté probablement du XIX^{ème} siècle, provenant d'une région où il y avait une forte production industrielle à cette époque et notamment verrière. La forte teneur en gaz soufrés de certaines bulles de cet échantillon (jusqu'à 97,4% de SO_2) nous laisse penser qu'il provient de fours alimentés en houille et que les bulles sont des bulles de capture de gaz de combustion de ce charbon naturel.

Et les autres bulles ?

Nous avons toute une autre série de bulles qui ne contiennent ni Ar (ou en trop faible quantité pour être détecté) ni gaz caractéristiques de combustions (Tab.5. 9). Il ne nous est pas possible de dire ici, si ce sont des gaz atmosphériques ou d'une autre origine. Les bulles contenant 100% de CO_2, ont cependant une bonne probabilité d'être liées au dégazage de la pâte vitreuse.

L'argon est un gaz assez difficile à analyser par cette méthode, car sa concentration est faible (~1%). On peut donc raisonablement dire, que l'on est en présence ici, de mélanges entre une part atmosphérique et des contaminants riches en CO_2.

De plus, à partir du rapport atmosphérique connu de $Ar/N_2 = 0,01154$ et puisque nous disposons des concentrations en N_2, nou pouvons proposer des valeurs d'Ar, probablement présent dans les bulles, mais en quantité trop faible, pour être détecté. Ces valeurs théoriques d'argon, sont présentées dans le tableau ci-dessous, en italique (Tab.5. 9).

Bulles	Ar	N_2	CO_2	O_2	Bulles	Ar	N_2	CO_2	O_2
Au15-02v -29	*0,33*	28,6	71,4	--	Fran15-01m - 19	*0,07*	6,4	93,6	--
Au15-02v -27	*0,24*	20,6	79,4	--	Ly15-01 - 22	*0,05*	4,2	95,8	--
Au15-02v -28	*0,23*	20,3	79,7	--	Au 15-02v -25	*0,03*	2,7	97,3	--
Am13-09 - 15	*0,21*	18,3	81,7	--	Fran15-01m - 19a	*0,005*	0,4	99,6	--
Au15-02v -26	*0,18*	15,3	84,7	--					--
Au15-03v - 33	*0,13*	11,3	88,7	--	Lo10-02 - 14	--	--	100	--
Ly15-01- 24	*0,12*	10,4	89,6	--	Fran15-01m - 20	--	--	100	--
Fran15-01m - 18	*0,08*	6,6	93,4	--	Am13-09 - 16	--	--	100	--
Fran15-01m - 17	*0,07*	6,4	93,6	--					

Tab.5. 9 : Composition chimique de bulles très contaminées, ayant tout de même une part atmosphérique..

Les valeurs d'argon que nous avons calculées ici, sont comprises entre 0,005% et 0,33% et sont donc inférieures à 0,5% qui est approximativement la limite de détection expérimentale. En prennant en compte ces données théoriques d'Ar, nous pouvons à nouveau calculer les rapports Ar/N2 de nos échantillons et les comparer aux données de Bimson et Rose (Bimson and Rose 1983), ainsi qu'à la valeur atmosphérique moyenne (Fig.5. 16).

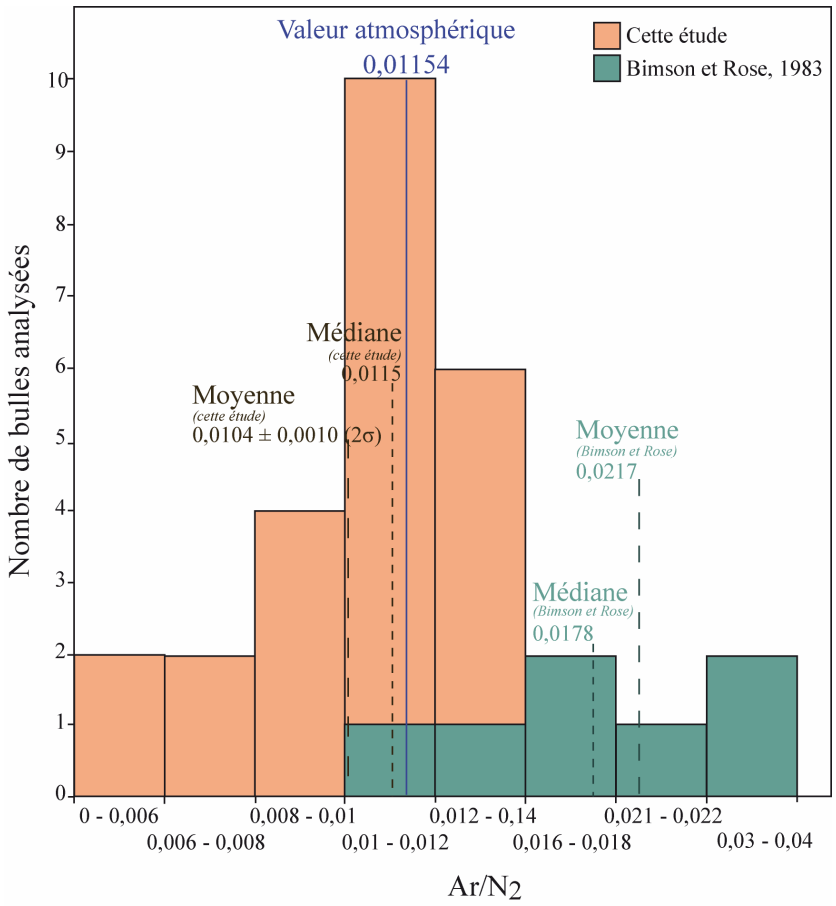


Fig.5. 16 : Comparaison des données de Bimson et Rose (Bimson and Rose 1983) et celles issues de notre étude. Les valeurs d'argon présentées ici sont à la fois les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Nous observons la même tendance que celle mise en évidence lors de la comparaison que nous avions faite précédement (Fig.5. 14), avec seulement nos données expérimentales et les données de la bilbliographie. En effet, l'ajout des valeurs théoriques d'argon, fait évoluer l'allure de l'histogramme de nos rapports Ar/N_2 (distribution normale), en faisant ressortir une classe particulière, [0,01-0,012]. C'est dans cette même classe que se situent les valeurs moyennes (0,0104 ± 0,0010 (2σ)) et médianes (0,0115) de notre série de données, ainsi que la valeur atmosphérique actuelle du rapport Ar/N_2 (0,01154).

Ainsi, ajouter à notre série, les valeurs d'argon théorique, confirme la proximité de la plupart de nos rapports Ar/N_2 avec la valeur atmosphérique et les meilleures performances de notre technique analytique, par rapport à celle de l'étude antérieure, décrite précédement (§5.2.2).

Afin de déterminer avec certitude l'origine de nos gaz, il faudrait en complément de cette étude sur les réactions intra-bulles et les mélanges polluants-atmosphère, effectuer des analyses isotopiques sur l'azote et le carbone notamment. On peut également envisager de mesurer les rapports isotopiques d'autres gaz, comme l'He, non analysé ici, ou encore l'argon, afin de confirmer ou d'infirmer notre

postulat de départ d'un mélange d'une part d'atmosphère et d'autre part de gaz de combustion (voir chapitre 5).

5.2.3.3. A-t-on des particules de suie présentes dans nos bulles qui permettraient les réactions chimiques envisagées ?

Afin de savoir si l'on avait des particules de suies carbonées piégées dans nos bulles, nous avons réalisé des observations et analyses qualitatives au Microscope Electronique à balayage (MEB) sur les parois internes de quelques bulles percées par *Glass Service ;* bulles, dont on connaît donc la teneur en gaz.

- *Techniques et protocole*

Ces mesures ont été effectuées à l'Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes, sur un microscope électronique à balayage, Jeol 5800. Nous avons choisi de travailler, dans un premier temps, avec les échantillons pour lesquels nous disposions des analyses chimiques des gaz des bulles. Nous avons ainsi observé l'intérieur des bulles, analysées par Glass Service, sur les échantillons Em253 (Fig.5. 8), Ar0208, Em0944, VerBR08-17. La métallisation de ces échantillons a été réalisée avec un alliage Au-Pt, afin de ne pas empêcher l'analyse des particules carbonées présentes. Mesurer des compositions chimiques de particules à l'intérieur de cavités, comme les bulles de verres archéologiques, représente un véritable défi technique. En effet, le faisceau électronique a du mal à s'échapper de telles cavités et il est par conséquent, difficile de réaliser une analyse quantitative des éléments chimiques présents. Une analyse qualitative peut cependant être envisagée, dans la mesure où le nombre de coups comptés par seconde est suffisant (de l'ordre de 600 à 1200 cts/s). De même, les particules présentes sur le rebord de la bulle, à l'aplomb du capteur, ne pourront pas être analysées, tandis que celles, sur la face exposée au capteur, le seront plus aisément.

- *Résultats : nature des particules présentes*

Les analyses ont permis d'identifier différentes particules à l'intérieur des bulles des échantillons des verres archéologiques.

Echantillon Em253B

Nous nous sommes concentrés sur l'étude d'une grosse bulle de type « pseudo-atmosphérique », dont on connaissait la composition chimique en gaz, par les analyses réalisées au préalable (Tab.5. 1 et Fig.5. 17).

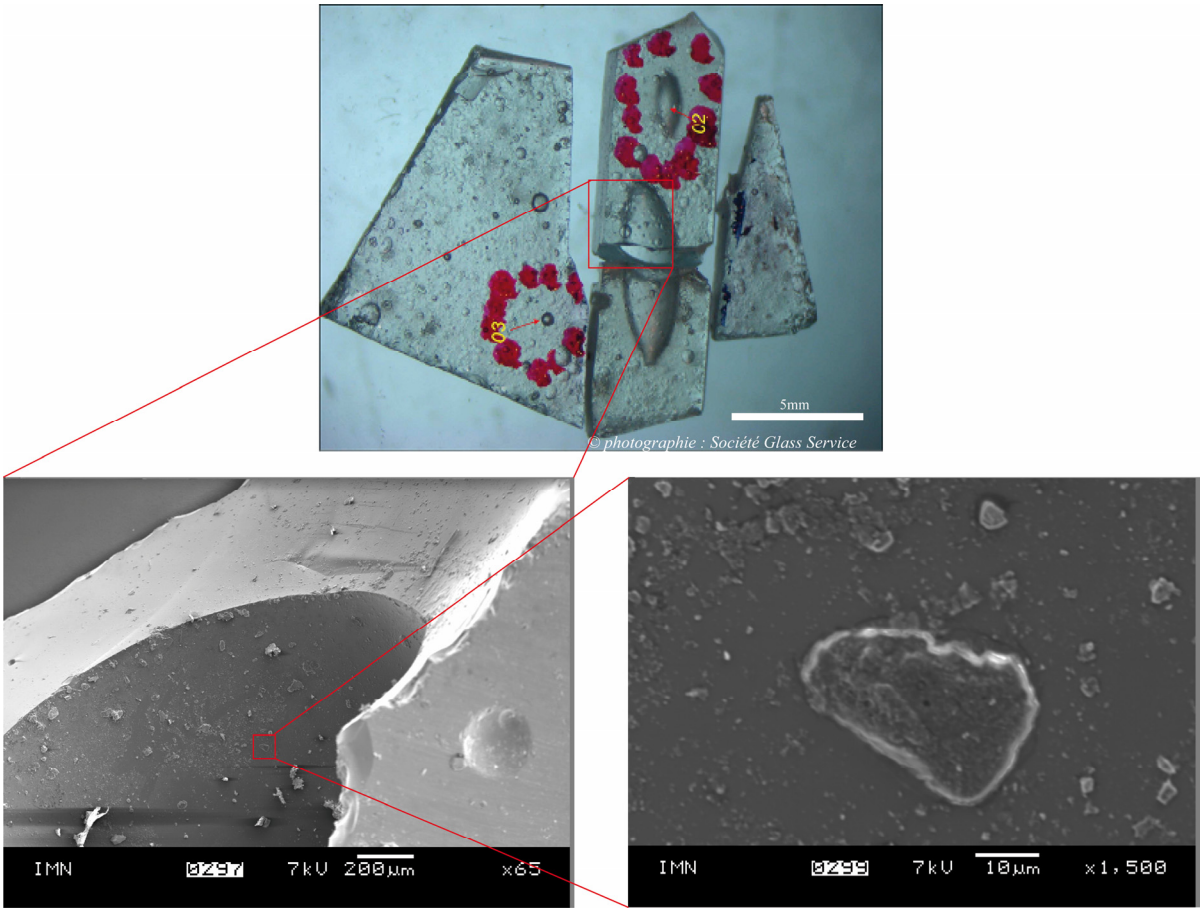


Fig.5. 17 : Photographies de l'intérieur d'une bulle de l'échantillon Em253, vitrage des Embiez. a) image macroscopique de la bulle après cassure par Glass Service, b) image MEB de la paroi intérieure de la bulle, c) photographie d'une particule carbonée présente sur la paroi interne de la bulle.

Voici des exemples de spectres que nous avons pu obtenir pour l'échantillon Em253 (Fig.5. 18 et Fig.5. 19). Il a été possible d'identifier à l'intérieur de cette bulle, des particules d'aluminium métallique (Al), de sel (NaCl), de composés de carbone, oxygène, azote et de métaux, comme le cuivre par exemple, mais essentiellement des particules de débris de verre. Les particules de composés carbonés sont particulièrement intéressantes, car elles contiennent une proportion de carbone qui pourrait être à l'origine de réactions chimiques.

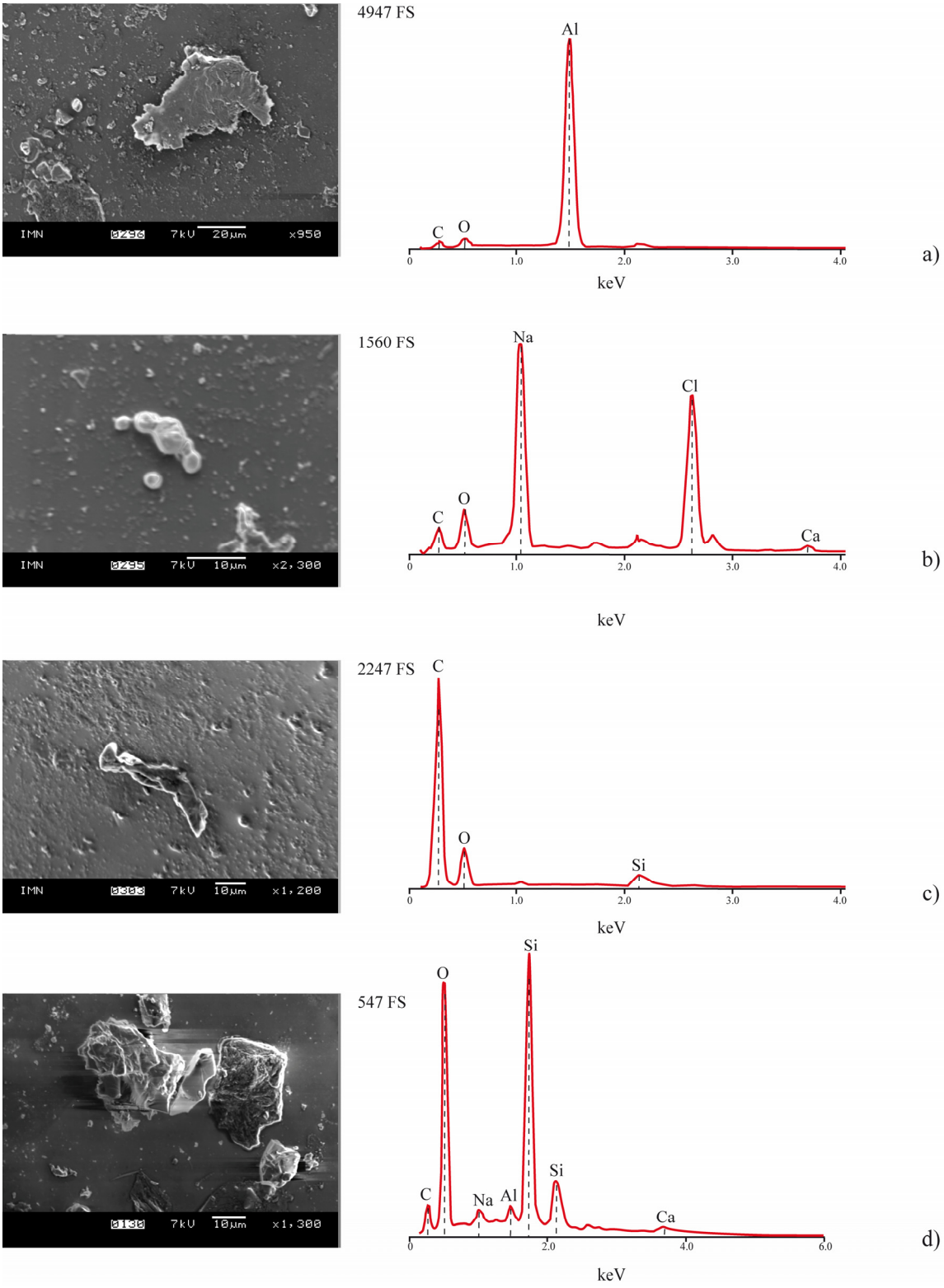


Fig.5. 18 : Exemples de deux particules observées à l'intérieur de bulles de l'échantillon En253 : a) particule d'aluminium (pic Al), b) particule de sel (pics Na et Cl,), c) particule carbonée (pic C), d) fragments de verre Les particules sont de l'ordre de 10 à 30 µm . Les spectres représentent le nombre de coups en fonction de la bande de chaque élément.

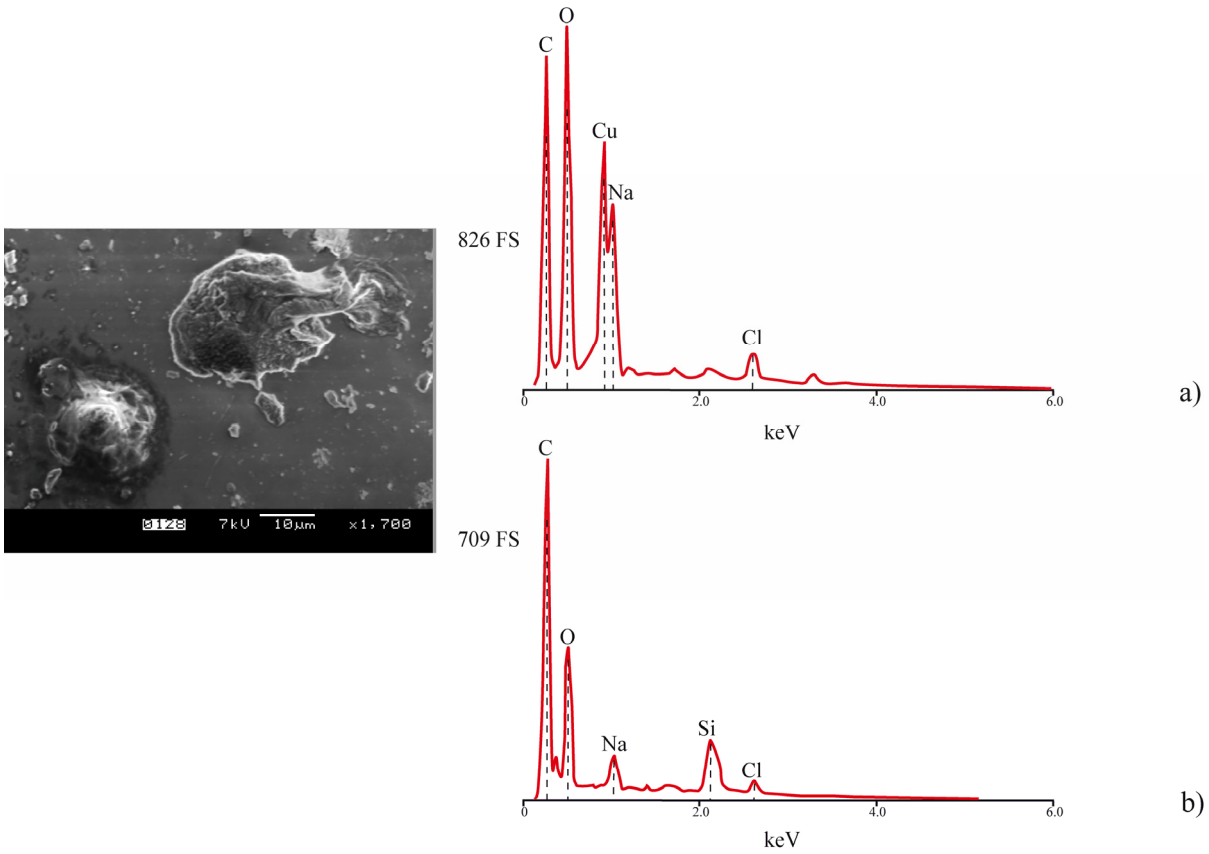


Fig.5. 19 : Exemple de particules de suies contenant du carbone et des métaux, à l'intérieur d'une bulle de l'échantillon Em253, a) particules de suies métalliques et carbonées, b) particules de carbone.

Echantillon Em0944

Il s'agit toujours ici d'un échantillon provenant de la cargaison des Embiez, mais il ne s'agit plus d'un verre plat comme précédemment, mais d'un verre soufflé (Fontaine and Foy 2007). Nous avons analysé les particules présentes à l'intérieur d'une bulle, sans que l'analyse chimique des gaz de cette dernière, en particulier, n'ait été réalisée. Comme dans le cas de l'échantillon Em253, nou avons pu identifier des particules de suies carbonées (Fig.5. 20)

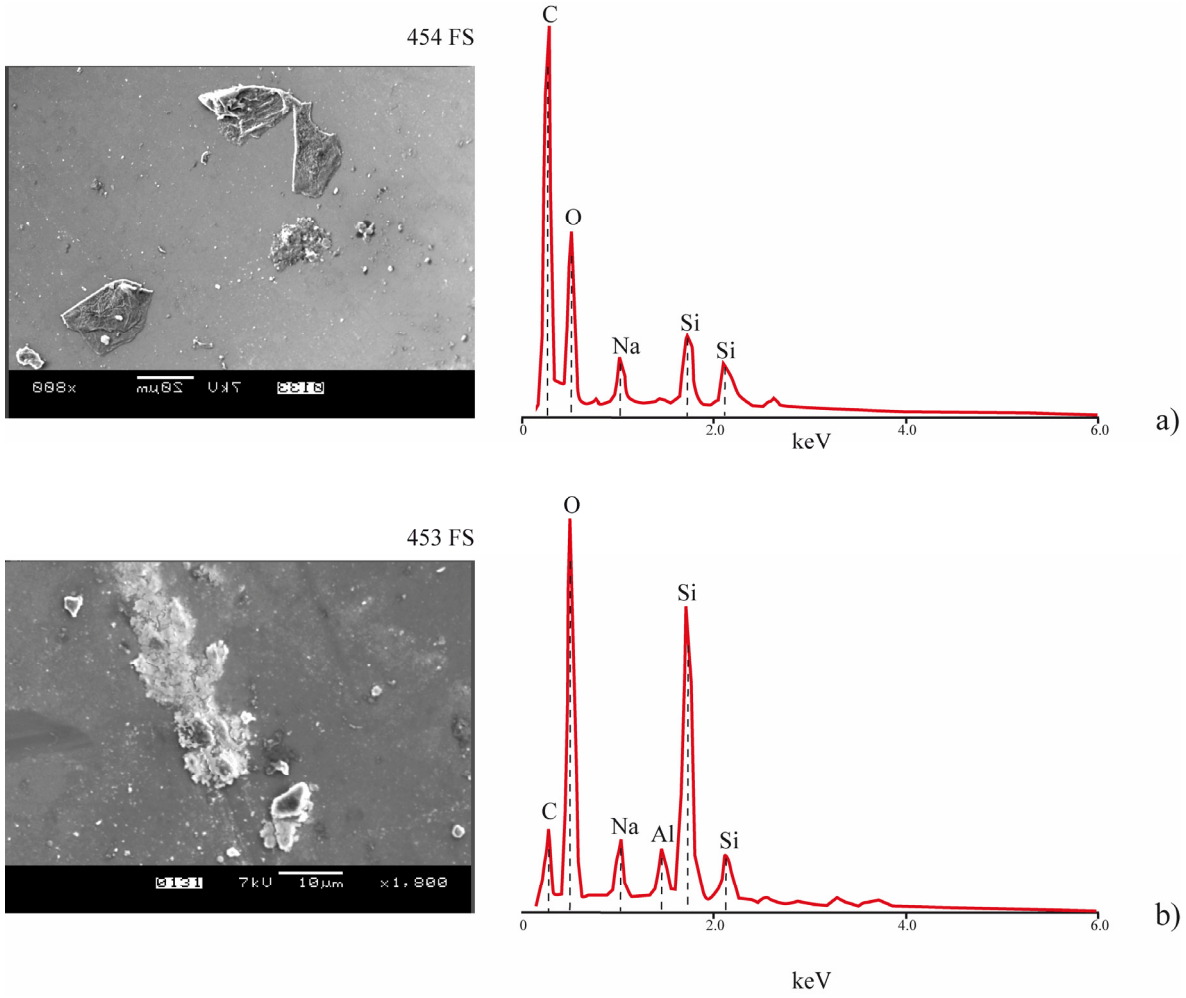


Fig.5. 20 : Exemples de particules internes aux bulles de l'échantillon Em0944 : a) particules carbonées, b) particules de poussière de verre.

Echantillon Ar0208

Nous avons choisi d'analyser les particules à l'intérieur de plusieurs bulles, pour des raisons de tailles des bulles, de quantité de particules présentes, de facilité d'accès à ces dernières (Fig.5. 21).

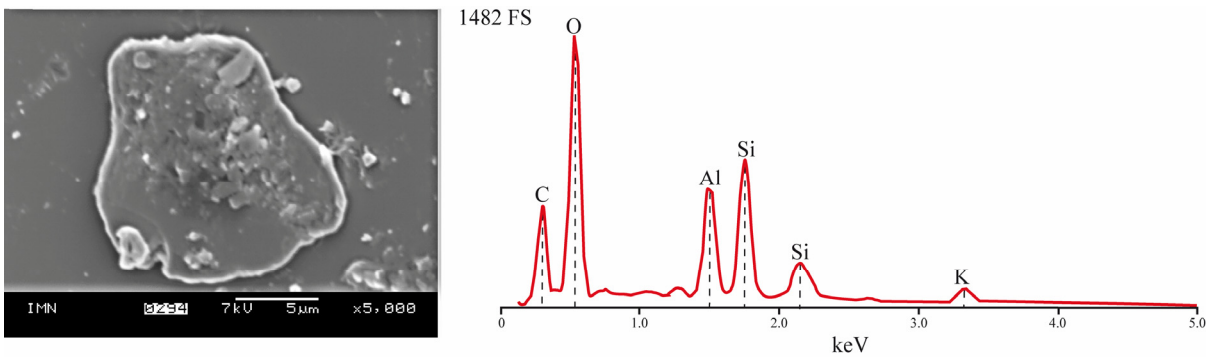


Fig.5. 21 : Exemple de particule présente à l'intérieur des bulles de l'échantillon Ar0208. Il s'agit d'une particule de suie, contenant des composés métalliques (Al) et un peu de carbone

Echantillon VerBR08-17

De même que pour l'échantillon Ar0208, nous avons choisi d'analyser les particules à l'intérieur de plusieurs bulles. On trouve dans ces bulles des particules de suies carbonées. Les pics de carbone des spectres sont souvent associés à des pics d'oxygène, de silice mais aussi de métaux (par exemple pour l'aluminium (Fig.5. 22).

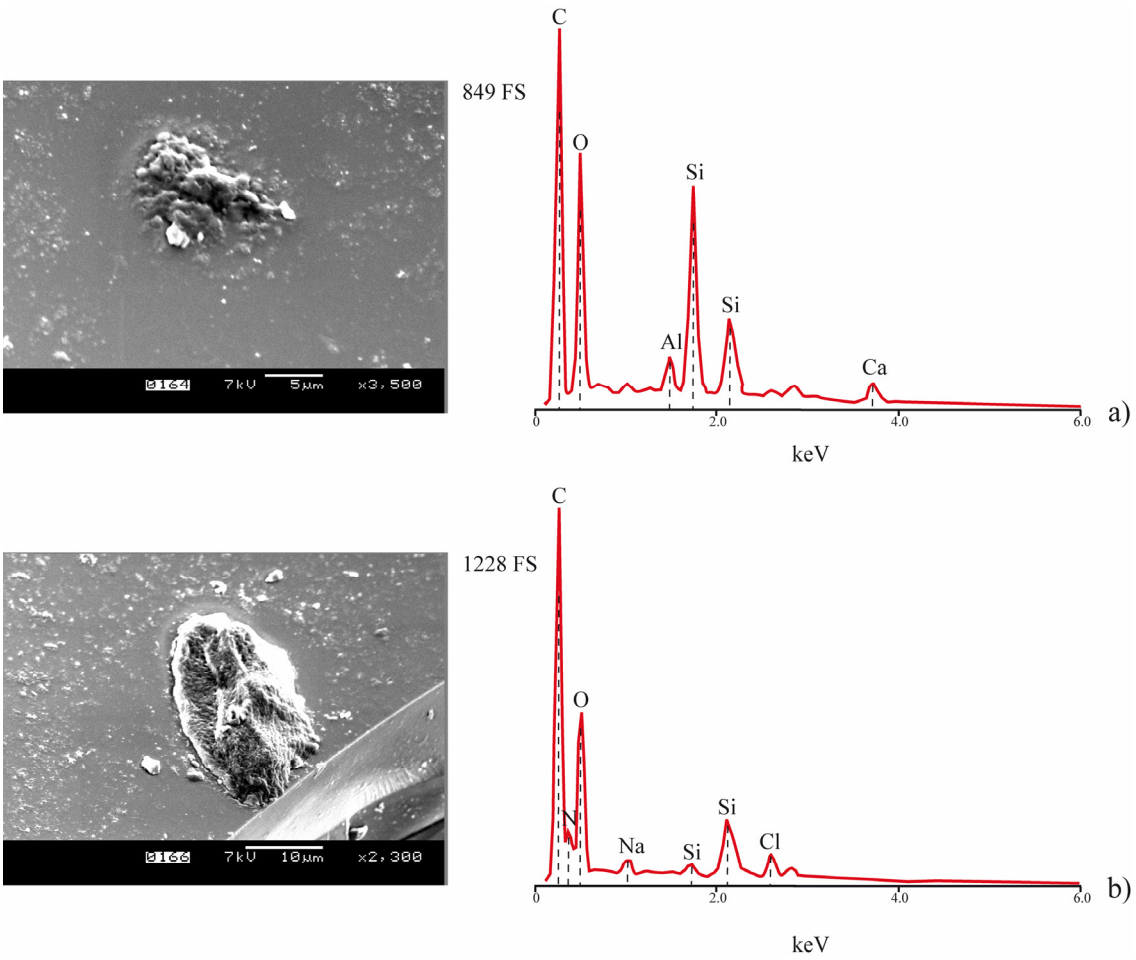


Fig.5. 22 : Exemples de particules dans les bulles de l'échantillon VerBR08-17 : a) composé de carbone, oxygène et silice, très commun dans cet échantillon, b) particule carbonée.

La proportion de particules carbonées diffère grandement, que l'on considère un échantillon ou un autre. En effet, on peut estimer d'après nos observations, une répartition suivante (Tab.5. 10).

Echantillons	Suies carbonées	Poussière de verre	autres types de particules
Em253	43%	50%	7%
Em0944	50%	47%	3%
VerBR08-17	33%	67%	-
Ar02-08	33%	67%	-

Tab.5. 10 : Pourcentages des différents types de particules analysées dans les bulles de chaque échantillon.

Ces pourcentages représentent la quantité de chaque type de particules analysées. Lors des mesures nous avons essayé d'être le plus exhaustif possible, quant à l'identification de la nature des particules. Cependant, nous avons privilégié (pour la réalisation des spectres et des photographies) les particules qui n'étaient pas du verre. Si nous voulions faire un tableau représentant le pourcentage de chaque type de particules dans le verre, il convenait d'augmenter la quantité de particules de verre pour obtenir un tableau du type (Tab.5. 11).

Echantillons	Suies carbonées	Poussière de verre	autres types de particules
Em253	38-48%	55-65%	2-12%
Em0944	45-55%	52-62%	0-8%
VerBR08-17	28-38%	72-82%	-
Ar02-08	28-38%	72-82%	-

Tab.5. 11 : Estimations des quantités de particules présentes dans les bulles des échantillons analysés.

En résumé, il est donc vérifié par l'observation au MEB, que l'on a bien capté des particules issues de combustions dans nos bulles.

- *Impact de ces particules sur la chimie de nos gaz.*

En se basant sur ce pourcentage de particules carbonées dans une bulle et sur la quantité de carbone présente dans les particules, il est possible d'estimer une surface potentiellement réactive de carbone dans chaque bulle. On peut ainsi tenter d'en déduire la proportion d'oxygène et de carbone ayant réagi pour produire du CO_2. Enfin, on peut comparer cette quantité de carbone réactif, aux masses de carbone $C_{graphite}$ théoriques, calculées précédemment à partir des réactions chimiques (Tab.5. 8).

Nous présenterons ici le détail de la démarche pour l'échantillon des Embiez, Em253. La même méthode sera appliquée pour les autres échantillons. L'échantillon VerBR08-17 ne pourra être utilisé pour ce calcul, (pas d'analyse par spectrométrie de masse). Nous présenterons uniquement les résultats pour les autres échantillons.

Pour cela, on sélectionne une bulle dont on connaît le volume et la surface et on calcule la quantité de carbone présente.

Dans un premier temps on calcule la surface de chaque particule à l'aide du traitement d'image déjà présenté dans le paragraphe sur la vésicularité des verres, utilisant le logiciel SPO2003 (Launeau 2004; Launeau and Cruden 1998; Launeau and Robin 1996) et Adobe Photoshop®. A partir de ces surfaces, on estime ensuite les volumes de ces particules, puis la quantité de carbone qu'elles peuvent contenir.

- *Echantillon Em253*

Nous avons choisi de travailler ici avec une grande bulle de l'échantillon Em253, bien visible sur la figure Fig.5. 17, encadrée en rouge. De plus nous disposons de l'analyse chimique des gaz qu'elle contenait.

Les caractéristiques de la bulle dans laquelle nous avons pu analyser des particules sont :

- Dimensions : a=5,35 mm, b=1,21 mm et c=1,94 mm
- Surface interne de la bulle[21] : S = 86,83 mm^2
- Volume de la bulle : 51,61 mm^3 soit 0,052 mL
- Composition des gaz : 82,6% N_2, 15,7% CO_2, 0,7% O_2 et 1% Ar.

De plus, il est important de noter ici, que nous n'avons accès qu'à 10% de la surface intérieure de la bulle, au microscope électronique à balayage.

Etape 1 Calcul de la surface des particules : voir figure ci dessous (Fig.5. 23)

Etape 2 : Estimation de la proportion de carbone dans les particules

On ne peut pas estimer la proportion de carbone dans les particules à partir de l'allure des spectres réalisés au microscope. En effet, ces derniers ont une valeur indicative, qualitative et non quantitative. Pour simplifier le calcul on considèrera que les particules de suie présentées ci-dessous, contiennent 80% de carbone en moyenne, ce qui est en accord avec les compositions classiques des particules émises, lors d'une combustion de biomasse.

Etape 3 : Estimation de la quantité de carbone potentiellement réactif dans les particules encore présentes.

A partir des spectres semi-quantitatifs obtenus au MEB et des compositions chimiques classiques des suies carbonées, on peut ainsi écrire que 80% de la surface des particules est faite de carbone, qui peut réagir potentiellement avec l'O_2 de la bulle, pour produire du CO_2.

De plus, on ne voit que 10% de la surface interne de la bulle. Partant du postulat que les suies sont globalement réparties de façon homogène dans la bulle, on peut donc dire que l'on a une surface de carbone réactif dans les suies de :

$$S\left(C_{réactif}\right) = \left(S_{visible}\left(suies\right)\right) * 10 * 80\% \qquad (5.9)$$

[21] Rappels : Nos bulles étant la plupart du temps des ellipsoïdes nous utilisons donc les formules suivantes pour calculer, d'une part, leurs surfaces : $S \approx 4\pi\left[\left(a^p b^p + a^p c^p + b^p c^p\right)/3\right]^{\frac{1}{p}}$ avec $p = 1{,}6075$ selon l'approximation de Knud Thomsen et a, b et c étant les trois « demi –grands » axes de l'ellipsoïde ; et d'autre part leur volume : $V = \frac{4}{3}\pi * a * b * c$

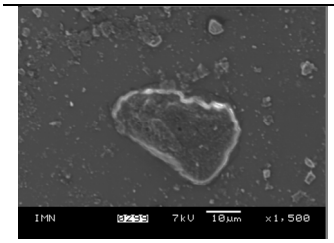
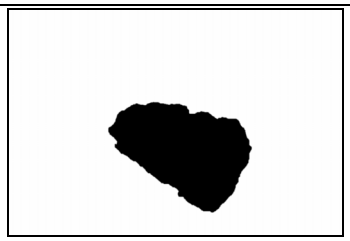
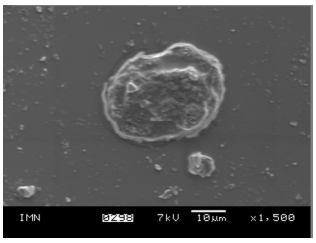
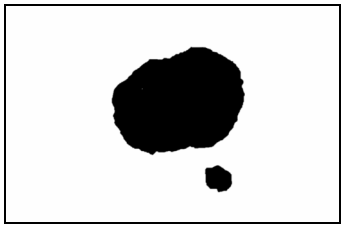
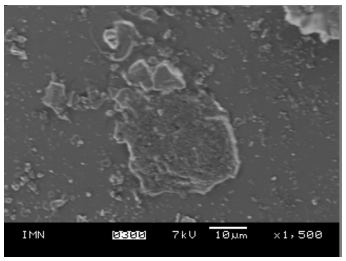
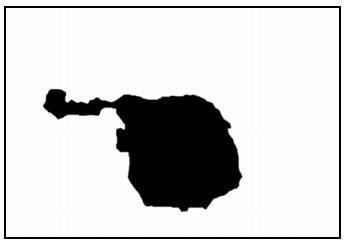
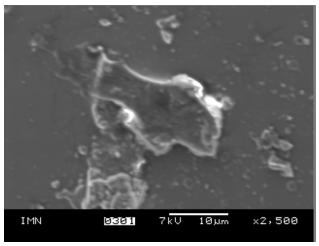
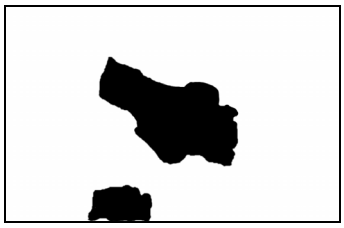
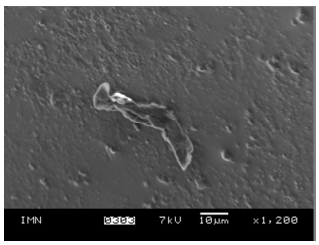
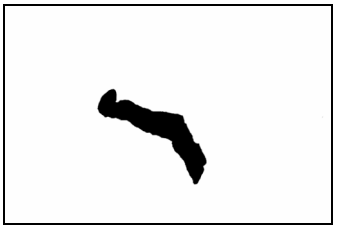
Photos MEB	Image traitée	Surface photo (cm²)	Surface particule (cm²)
		$5{,}00.10^{-5}$	$6{,}40.10^{-6}$
		$5{,}00.10^{-5}$	$7.5.10^{-6}$
		$5{,}00.10^{-5}$	$7{,}80.10^{-6}$
		$1{,}80.10^{-5}$	$2{,}50.10^{-6}$
		$5{,}90.10^{-5}$	$2{,}30.10^{-6}$
		Surface moyenne des particules	$5{,}30.10^{-6}$
		Surface totale	$2{,}65.10^{-5}$

Fig.5. 23 : Surfaces des particules de suies carbonées dans la grande bulle de l'échantillon Em253.

Lorsque l'on regarde les surfaces des particules, on remarque qu'elles sont très petites. La surface totale réactive représentée par ces particules est de $2{,}12.10^{-5}$ cm^2 (en considérant que 80% de la surface totale de la particule est du carbone potentiellement réactif). Autrement dit, sur 10% de la surface de la bulle (soit $8{,}683.10^{-2}$ cm^2), on n'a que $2{,}12.10^{-5}$ cm^2 de carbone réactif. En considérant que les particules font 1µm d'épaisseur, cela représente un volume de carbone de $2{,}12.10^{-6}$ mm^3. Sachant que

la masse volumique du $C_{graphite}$ étant de 2250 kg.m^{-3}, soit 2250 µg.mm^{-3}, on a donc une masse, $m_{Cgraphite}$ de 7,77.10^{-3} µg.

La masse de carbone présent sous forme particulaire est donc très faible.

- *Avec les autres échantillons*

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus par la méthode ci-dessus pour les autres échantillons étudiés au MEB (Tab.5. 12).

Echantillons	S_{totale} part. (mm^2)	M_C part. (µg)	S_{bulle} (mm^2)	$M_{C\ bulles}$ max (µg)	Masse $_{Cgraphite}$ th. (µg)
Em253	2,65.10^{-3}	7,77.10^{-3}	86,83	153,3	0,52
Em0944	1,52.10^{-2}	3,42.10^{-2}	1,63	2,9	-
VerBR08-17	3,37.10^{-3}	7,58.10^{-3}	0,50	0,9	-
Ar0108	6,16.10^{-6}	1,39.10^{-3}	0,58	1,0	0,0012±0,0007

Tab.5. 12 : Valeurs des quantités de carbones nécessaires à la production de CO_2 exédentaire et quantités de cabone présentes dans les particules visibles dans nos échantillons. S_{totale} part. est la surface totale des particules observées. Pour tous les échantillons hormis Em253 et VerBR08-17, nous n'avons qu'une seule particule. M_C part est la masse de $C_{graphite}$ présent dans les particules visibles, exprimée en µg. S_{bulles} est la surface interne de la bulle. $M_{C\ bulles}$ max est la quantité maximum de carbone contenu dans un film couvrant toute la surface de la bullee et fait 1µm d'épaisseur. $M_{Cgraphite}$ th. est la masse de $C_{graphite}$ nécessaire à la production de CO_2 par les réactions chimiques.

Nous observons dans le tableau ci-dessus (Tab.5. 12) que la masse de carbone particulaire encore présent dans nos bulles et très faible (<10^{-1} µg). Ces quantités ne sont pas suffisantes pour expliquer les teneurs en CO_2 de nos bulles. A partir de cette constatation, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses :

- On peut donc supposer que nos particules présentes, sont des résidus qui n'ont pas réagi avec les gaz ceints dans la vésicule et que le CO_2 produit provient de réactions particules-gaz qui ont fait « disparaître » les particules réactives. On ne verrait donc plus aujourd'hui que celles qui n'ont pas réagi. A partir de la surface de la bulle (S_{bulle}) et de la masse de $C_{graphite}$ nécessaire théorique (calculé à partir des équations chimiques), il est possible d'estimer un pourcentage de surface de la bulle qui aurait été recouverte par les suies lors du captage. Cette surface aurait donc ainsi quasi-intégralement réagi en ne laissant que les particules actuelles.

- On peut également supposer que l'on ait un peu de CO_2 produit par des réactions intrabulles particules-gaz, mais pas suffisament pour expliquer les teneurs actuelles des vésicules. On aurait donc un mélange de plusieurs CO_2 différents, indifférenciables les uns des autres : CO_2 atmosphérique (très peu abondant), CO_2 des fumées de combustion, CO_2 de réactions intrabulles gaz-gaz et CO_2 des réactions intrabulles particules-gaz.

Pour résumer, afin d'expliquer les teneurs en gaz de nos bulles « pseudo-atmosphériques », nous avons émis l'hypothèse que nous avions des réactions chimiques, suceptibles de se produire à l'intérieur des vésicules. Ces réactions peuvent être de nature gaz-gaz ou particules-gaz. Nous avons montré que thermodynamiquement, ces réactions étaient possibles à haute température, ainsi qu'à température ambiante. Les réactions gaz-gaz seules, ne peuvent pas expliquer les compositions de nos bulles, car pour avoir lieu, elles nécéssitent une grande quantité, peu probable, de gaz réactifs (CO par exemple). On peut alors ajouter à ces réactions gaz-gaz, des réactions gaz-particules.

Afin de valider la présence de réactions solides-gaz, nous avons cherché et trouvé, à l'intérieur des bulles « hors tendance », des particules solides, assimilables à des suies et étant succeptibles d'être des réactifs possibles. Ces particules pourraient être des résidus de suies qui n'auraient pas totalement réagi (pas assez d'O_2 ou température insuffisante, par exemple).

A partir, de la quantité et de la composition chimique de ces suies, nous avons calculé les masses de carbone disponibles pour réagir et les avons confrontées aux masses de carbone théoriques nécessaires, pour expliquer une partie des gaz présents, aujourd'hui dans les bulles, notamment le CO_2 en grande quantité (~20%vol.). Ces réactions gaz-gaz et particules-gaz sont possibles et ont probablement eu lieu, mais il semble peu problable qu'elles puissent suffire à expliquer le taux de CO_2 excédentaire que nous avons ici. De deux choses l'une, soit tout le CO_2 peut provenir des réactions chimiques intra-bulles, particules-gaz et gaz-gaz, soit il y aurait en plus, un captage direct de CO_2 et/ou d'autres réactions chimiques, qui restent à identifier.

Ces réactions chimiques intra-bulles sont un véritable obstacle à la démonstration de la présence de témoins de l'atmosphère ancienne dans nos vésicules. Pour pallier ces incertitudes, liées à la contamination par les gaz de combustion, aux réactions intra-bulles (gaz-gaz ou gaz-particules) et aux éventuelles fuites de gaz, nous pouvons envisager différentes voies de réflexion. D'une part, analyser les rapports isotopiques du carbone du CO_2, afin d'en déterminer les sources et d'autre part, se concentrer sur l'identification et le dosage de gaz traceurs de l'atmosphère.

De plus, les faibles taux d'oxygène, peuvent être évenuellement expliqués par des « pertes », « des fuites » de gaz depuis les bulles vers le verre et pas seulement par des réactions chimiques.

En plus des données chimiques, nous avons obtenu, d'autres informations sur les vésicules de nos verres, notamment les pressions exercées par les gaz dans les différentes bulles. Ceci peut être porteur d'information, quant aux eventuelles fuites de certaines espèces gazeuses depuis les vésicules vers le réseau vitreux, fuites à traves des fractures du verre ou par des phénomènes de diffusion/solubilisation des gaz.

5.3 PRESSION DES GAZ DANS LES BULLES : IL Y A-T-IL UNE DIFFUSION DES GAZ A TRAVERS LE VERRE ?

5.3.1 Pressions

Les pressions de chacune des bulles dont nous avons mesuré la composition chimique, ont été obtenues lors de l'analyse des gaz par *Glass Service*. Il n'existe pas de relation particulière entre la forme (rapport de forme), la taille (diamètre équivalent et volume) des vésicules et la pression de ces dernières.

Lorsque que l'on étudie les différentes pressions des bulles qui proviendraient d'une capture de l'atmosphère, on remarque qu'elles sont bien inférieures à la pression atmosphérique (normale moyenne 101,3 kPa, minimales moyennes ~90 kPa (conditions cycloniques), maximales moyennes 1050 kPa).

Lorsque l'on s'intéresse à la pression des bulles, nous devons nécessairement nous pencher sur les volumes des bulles.

Ici nous définirons donc différents volumes pour nos bulles, tels que (Tab.5. 13) :

- V_{bulle} calculé (mL) : étant le volume des vésicules elles-mêmes. Ces volumes sont calculés à partir des dimensions données par *Glass Service*, correspondant aux longueurs des trois axes, a,b et c de l'éllipsoïde que forme la bulle (ou à la longueur du diamètre dans le cas d'une bulle sphérique) (Tab.5. 13)[22].
- V_{gaz} émis (mL) : étant le volume de gaz émis/extrait lors de l'ouverture de la bulle lors de l'analyse par *Glass Service* (Tab.5. 13).

De plus, on définit aussi la « quantité d'un gaz X émis », comme étant le pourcentage volumique de ce gaz X émis lors de l'ouverture de la bulle *par Glass Service*. Cette valeur est donc exprimée en % vol (Tab.5. 1). Le fait que les pressions mesurées soient inférieures à la pression atmosphérique (valeur que l'on s'attendrait à avoir), est lié au fait que les volumes de gaz émis lors de l'analyse sont bien inférieurs aux volumes des bulles (calculés ici à l'aide des dimensions de ces dernières). Il est cependant intéressant de noter, que même si les volumes de gaz émis lors des analyses et les volumes des bulles elles-mêmes, diffèrent pour une même vésicule considérée, ils sont corrélés de façon positive entre eux (Fig.5. 24). Autrement dit, plus la bulle est grande, plus elle dégagera de gaz et ce quelque soit la pression en sont sein.

[22] Rappel : Volume d'un éllipsoïde $V = \frac{4}{3}\pi * a * b * c$ et volume d'une sphère $V = \frac{4}{3}\pi * r^3$, avec a, b et c les trois axes de l'éllipsoïde, et r le rayon de la sphère.

	Années (AD)	Bulles	Pression (kPa)	V_{bulle} calculé (mL)	V_{gaz} émis (mL)
TYPE 1 :Pseudo-atmosphériques	225	Em253 - 01	32,5	$5,26.10^{-02}$	$6,58.10^{-03}$
	225	Em253 - 02	24	$6,56.10^{-03}$	$8,21.10^{-04}$
	225	Em253C -01	15,5	$3,68.10^{-02}$	$4,59.10^{-03}$
	225	Em253C -02	17	$3,65.10^{-03}$	$4,56.10^{-04}$
	225	Em253C -04	24,5	$2,84.10^{-04}$	$3,55.10^{-05}$
	225	Em253C -05	16,5	$1,51.10^{-04}$	$1,88.10^{-05}$
	225	Em253C -05b	32	$1,42.10^{-04}$	$1,77.10^{-05}$
	225	Em253C -cluster	--	--	--
	1450	Au 15-03v - 31	23	$5,24.10^{-05}$	$6,55.10^{-06}$
	1450	Au 15-03v - 32	18	$1,16.10^{-04}$	$1,44.10^{-05}$
	1450	Ly15-01 - 21	29	$1,13.10^{-04}$	$1,41.10^{-05}$
	1450	Ly15-01 - 23	15,5	$5,15.10^{-05}$	$6,44.10^{-06}$
	1800	Ar0108 - 07	13	$3,35.10^{-05}$	$4,19.10^{-06}$
	1800	Ar0108 - 08	18	$8,24.10^{-05}$	$1,03.10^{-05}$
	1800	Ar0108 - 10	18	$4,46.10^{-05}$	$5,58.10^{-06}$
	200	Fos03B	29,5	$2,13.10^{-05}$	$2,70.10^{-06}$
TYPE 2 :Mélanges	1450	Au 15-02v -29	6	$1,69.10^{-04}$	$2,11.10^{-05}$
	1450	Au 15-02v -27	28,5	$4,43.10^{-05}$	$5,54.10^{-06}$
	1450	Au 15-02v -28	20	$2,34.10^{-04}$	$2,92.10^{-05}$
	1250	Am 13-09v - 15	--	$2,68.10^{-05}$	$3,35.10^{-06}$
	1450	Au 15-02v -26	26,5	$1,08.10^{-05}$	$1,35.10^{-06}$
	1450	Au 15-03v - 33	13,5	$8,90.10^{-05}$	$1,11.10^{-05}$
	1450	Ly15-01 - 24	15	$5,63.10^{-05}$	$7,04.10^{-06}$
	1450	Fran 15-01m - 18	12	$4,39.10^{-05}$	$5,49.10^{-06}$
	1450	Fran 15-01m - 17	16,5	$9,06.10^{-05}$	$1,13.10^{-05}$
	1450	Fran 15-01m - 19	20	$6,86.10^{-05}$	$8,58.10^{-06}$
	1450	Ly15-01 - 22	27,5	$9,05.10^{-06}$	$1,13.10^{-06}$
	1450	Au 15-02v -25	31,5	$1,05.10^{-04}$	$1,13.10^{-05}$
	1450	Fran 15-01m - 19a			
TYPE 3 : Présence de gaz de combustion	1800	Ar0208 - 02	30,5	$1,49.10^{-02}$	$1,86.10^{-03}$
	1800	Ar0208 - A1	29	$1,15.10^{-02}$	$1,44.10^{-03}$
	225	Em253C -03	30,5	$3,41.10^{-04}$	$4,26.10^{-05}$
	225	Em253C -05a	36,5	$1,31.10^{-03}$	$1,64.10^{-04}$
	225	Em253C -05c	25,5	$5,10.10^{-05}$	$6,37.10^{-06}$
	900	Lo10-02m- 12	3,5	$1,04.10^{-04}$	$1,30.10^{-05}$
	900	Lo10-02m- 13	4	$2,90.10^{-05}$	$3,62.10^{-06}$
	1800	Ar0208 - 01	27,5	$1,72.10^{-03}$	$2,15.10^{-04}$
	1800	Ar0208 - 04	3	$1,69.10^{-03}$	$2,12.10^{-04}$
TYPE 4 : Divers gaz captés	0	Fla 08A	35	$8,68.10^{-06}$	$1,08.10^{-06}$
	1800	Ar0208 - A2	21	$8,30.10^{-03}$	$1,04.10^{-03}$
TYPE 5 : Dégazage pâte de verre	225	Em253 - 03	30,5	$3,41.10^{-04}$	$4,26.10^{-05}$
	900	Lo10-02m- 14	--	$8,04.10^{-06}$	$1,01.10^{-06}$
	1450	Fran 15-01m - 20	--	--	--
	1250	Am 13-09v - 16	--	$1,39.10^{-05}$	$1,74.10^{-06}$

Tab.5. 13 : Comparaison des valeurs de volumes calculés des bulles (à partir des dimensions de bulles en annexe 8) et des volumes de gaz émis lors de l'analyse. Les valeurs de pression sont également indiquées en kPa (rappel : pression atmosphérique = 101,3 kPa). Nous avons ici 41 mesures.

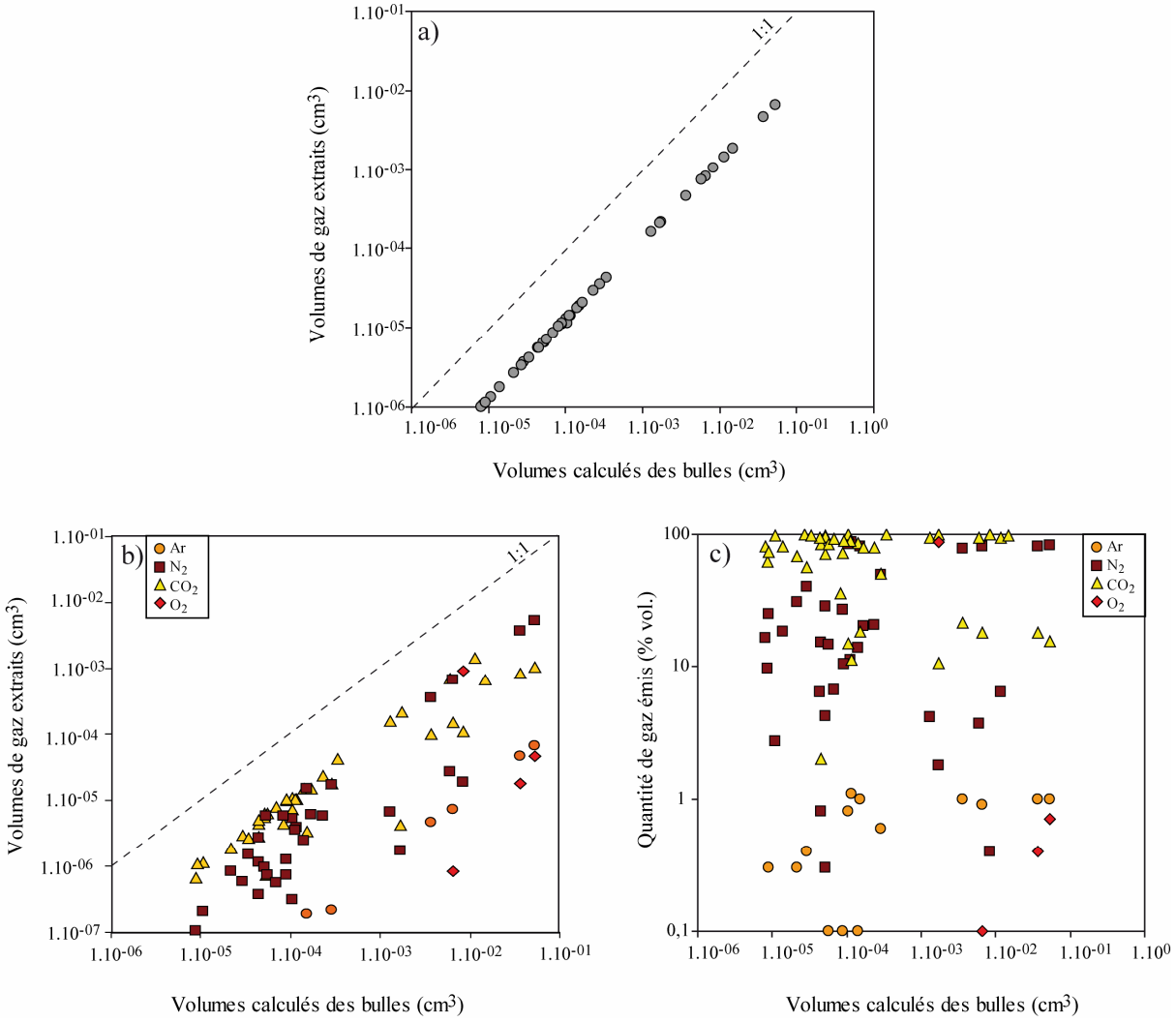


Fig.5. 24 : Influence de la taille des bulles sur les volumes et proportions de gaz contenus. Les volumes calculés des bulles, ont été obtenus à partir des dimentions des vésicules (les valeurs de la taille des 3 axes de l'ellipsoïde de chaque bulle sont données par Glass Service).

Comme indiqué sur la figure ci-dessus, (Fig.5. 24), ce sont les volumes de gaz émis et non les proportions de gaz qui sont contrôlés par les tailles de bulles. Le volume des bulles n'influe donc que sur la quantité de gaz émis et non sur le pourcentage d'abondance de ces gaz, les uns par rapport aux autres.

Les valeurs de pression varient entre 3 et 36,5 kPa, dont 10,5% entre [0 ;10 kPa], 36,8% entre]10 ;20 kPa], 34,2% entre]20 ;30 kPa] et 18,4% entre]30 ;40 kPa].

Les pressions intra-bulles sont très hétérogènes au sein d'un même échantillon, par exemple pour Au15-02v elles varient de 6 à 31,5 kPa. De plus, elles varient également en fonction des périodes historiques. En effet, les valeurs moyennes des pressions intra-bulles antiques sont supérieures à celles de la période médiévale ($M_{P\ antiques}$ = 26±4 (2σ) kPa (4 échantillons); $M_{P\ médiévaux}$ = 18±4 (2σ) kPa (6

échantillons)). Pour les périodes les plus récentes, on observe une valeur moyenne de $M_{P\ autres}$ = 20±7 (2σ) kPa. (2 échantillons).

De plus, afin d'expliquer le fait que les pressions des bulles captées soient plus faibles que la pression atmosphérique, nous pouvons, émettre l'hypothèse que lors de leur capture, les gaz étaient à haute température, car en contact avec la pâte de verre chaude ($T_{half\text{-}ball}$~1300K en moyenne, voir chapitre 3), puis se sont refroidis en même temps que le verre. A haute température les gaz étaient très expandés et occupuaient tout le volume disponible dans la vésicule à pression atmosphérique avec peu de quantité de matière. Puis lors du refroidissement, ces gaz se sont retractés, en ayant toujours la même quantité de matière et occupant toujours tout le volume disponible dans la vésicule, mais en en faisant donc logiquement diminuer la pression en son sein. Plus la température de capture est élevée, plus la différence de pression entre état chaud et état froid sera élevée. Ceci peut expliquer les pressions moyennes plus faibles pour la période médiévale que pour la période antique.

En effet, si l'on considère l'équation des gaz parfaits, voir l'équation ci-dessous, le volume d'un gaz est directement lié à sa température et à sa pression.

$$V = \frac{nRT}{P} \tag{5.10}$$

Avec : P, la pression en Pa, n, le nombre de moles ou la quantité de gaz en présence, en mol, R, la constante universelle des gaz parfaits, 8,314472 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, T, la température en kelvin, V, le volume du gaz, en m^3

Dans la figure Fig.5. 24a, nous pouvons voir que le volume émis de gaz est proportionnel à la taille de la vésicule, proportionnel, mais moindre. Ceci appuie l'idée que les gaz se sont retractés lors de leur refroidissement, comme le résume le schéma ci-dessous (Fig.5. 25).

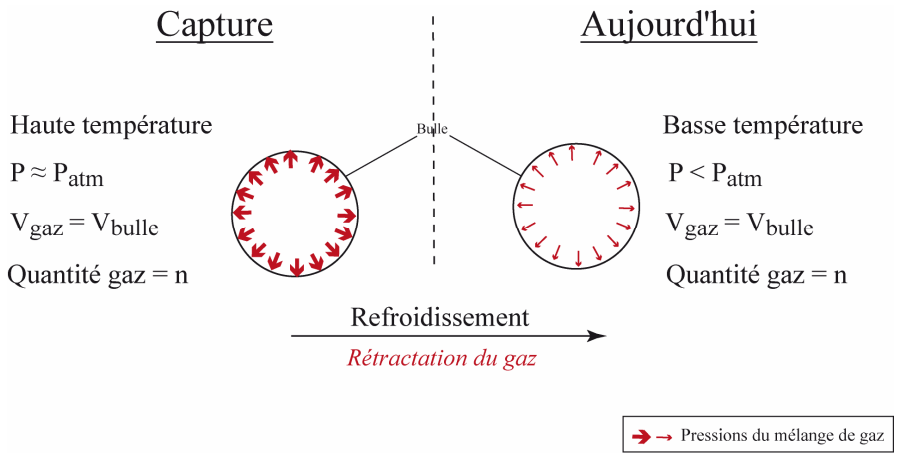


Fig.5. 25 : Schéma expliquant la diminution de pression par la diminution de température dans les bulles des verres archéologiques.

Si on assimile les gaz (constituant nos mélanges gazeux dans les bulles) à des gaz parfaits, nous pouvons calculer les pressions partielles initiales (suivant la loi de Dalton) et finales des différents gaz dans les bulles.Ceci, en partant du fait que les gaz ont été piégés (à l'état initial) à une pression égale à la pression atmosphérique (P_{atm}=101,3 kPa) et à une température équivalente à la température de travail de nos verres (température d'un verre à une viscosite de 10^3 Pa.s, Richet, pers. com, voir chapitre 3) et qu'à l'état final, les gaz soient à une pression totale égale à la pression mesurée et à une température de 298K.

En thermodynamique, la loi de Charles relie la pression et la température d'un gaz contenu dans un volume constant. Autrement dit, la pression d'une quantité fixe de gaz est directement proportionelle à sa température absolue (équation 5.11), sachant que la température absolue d'un gaz est sa température définie dans une échelle thermométrique ayant le zéro absolu pour origine (ici le degré kelvin). Nous utilisons ici le coefficient de compression thermique des gaz parfaits, d'une valeur de β= 1/273,15. Dans notre cas ici, le volume de la bulle étant constant et les gaz occupant tout l'espace de la vésicule, nos gaz subissent des changements isochores.

$$P_{chaud} = P_{froid} * [1 + \beta(T_{chaud} - T_{froid})] \quad (5.11)$$

Avec : T_{chaud} la température de piégeage des gaz dans la bulle, β le coefficient de compression thermique des gaz parfaits, P_{froid} = P_{mes}, la pression mesurée lors de la libération des gaz,P_{chaud} la pression de capture des gaz, ici nous poserons P_{chaud} = P_{atm} et T_{froid} la température au moment de la libération des gaz par *Glass Service*, à savoir la température standard de 298K.

On définit ici deux grandeurs, à savoir un ΔP_{mes} correspondant à la différence entre la pression atmosphérique P_{atm} et la pression mesurée P_{mes}, à la libération des gaz et un $\Delta P_{théorique}$ correspondant à la différence entre P_{atm} et la pression théorique présentée par les gaz à une température de 298K, que nous avons appelé P_{froid} dans l'équation ci-dessus (5.11). Comparer ces ceux grandeurs, ΔP_{mes} et $\Delta P_{théorique}$ nous permettra de vérifier si les valeurs de pressions observées sont explicables par une simple rétractation thermodynamique des gaz dans nos bulles, ou si d'autres phénomènes peuvent intervenir.

Afin de mener ce calcul à bien, nous avons calculé les pressions partielles de chaque gaz constituant les mélanges des bulles, pour une pression de piégeage de 101,3 kPa, soit P_{atm}, et à une température T_{chaud}, en nous basant sur les masses volumiques, nombres de moles et pourcentages volumiques de chaque espèce gazeuse dans chacun des mélanges. Chacun de ces gaz constituant les mélanges, est considéré individuellement comme un gaz parfait et nous pouvons donc leur appliquer la loi de Charles, citée ci-dessus. Nous obtenons ainsi des valeurs de pressions partielles théoriques à 298K de

chaque constituant gazeux et nous pouvons rammener cela à des P_{froid} théoriques pour chaque mélange, dans chaque bulle. Il nous reste donc à en déduire des $\Delta P_{théorique}$ pour chaque bulle.

Nous obtenons ainsi la comparaison ci-desssous entre les $\Delta P_{théoriques}$ et les ΔP_{mes} de chaque bulle (Fig.5. 26).

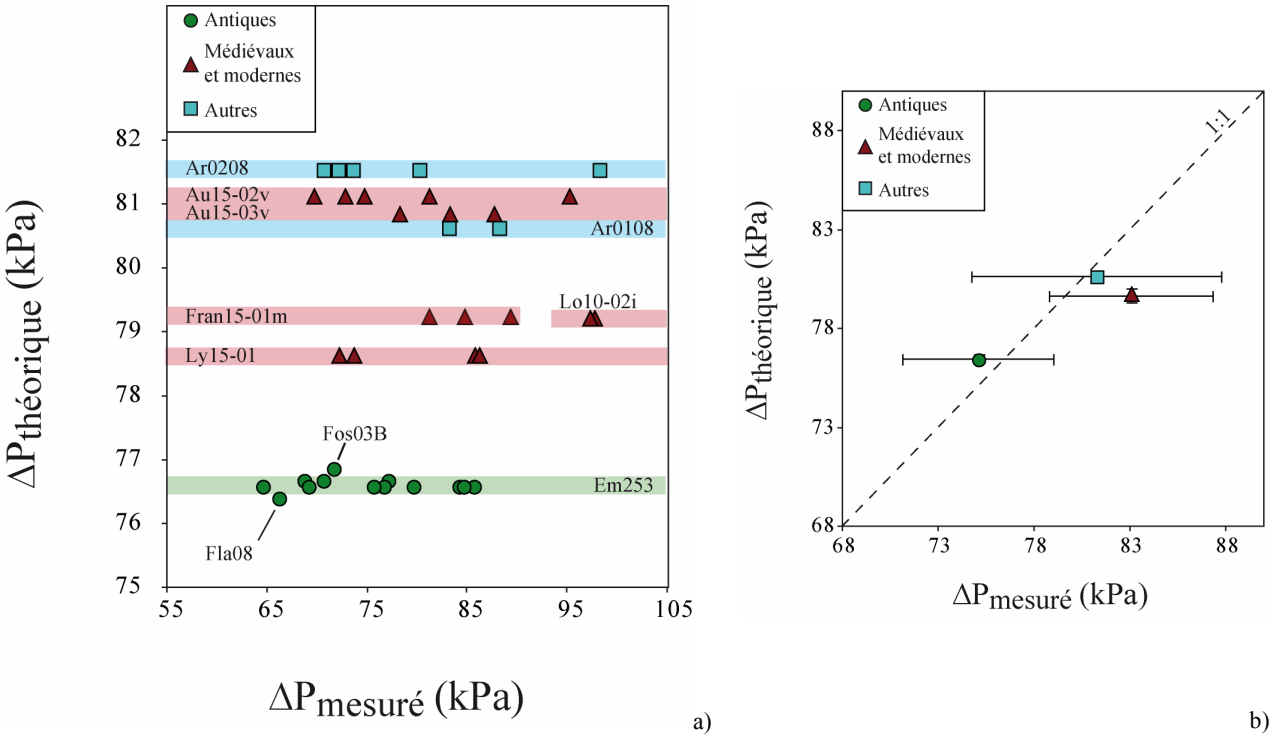


Fig.5. 26 : a) comparaisons entre les $\Delta P_{théoriques}$ et les ΔP_{mes} de chaque bulle de nos échantillons. Chaque échantillon possède plusieurs bulles qui présentent entre elles des $\Delta P_{théoriques}$ très proches et des ΔP_{mes} très variables, b) Valeurs moyennes des $\Delta P_{théoriques}$ et les ΔP_{mes} des différentes périodes temporelles. Les barres d'erreurs sur la figure b sont données à 2σ et la barre d'erreur sur des $\Delta P_{théoriques}$ est comprise dans l'épaisseur du figuré.

On remarque que les ΔP_{mes} présentent davantage de variabilité que les $\Delta P_{théoriques}$ et que leurs valeurs moyennes aux écarts-types près (2σ) sont équivalentes.

On peut donc raisonnablement penser que les différences de pressions mesurées entre la pression atmosphérique attendue et les pressions mesurées dans les bulles, sont dues à des phénomènes purement thermondynamiques de rétractation des gaz, pendant une diminution de température à volume constant.

De plus, on peut imaginer que les écarts des moyennes de nos $\Delta P_{théoriques}$ et ΔP_{mes} à la droite de pente 1 sont dus à d'autres phénomènes mineurs intervenant dans les bulles. Afin de nous assurer que ces écarts ne soit pas liés à des phénomènes de pertes/fuites de gaz depuis les vésicules vers le verre, il est important de s'intérésser aux solubilités et diffusivités des gaz à travers le verre et de constater s'il y a ou non dissolution et/ou diffusion de nos gaz captés. Ceci est l'objet des deux paragraphes suivants. Nous nous intéresserons en priorité aux gaz rares, inertes, car ils ne réagissent pas dans d'éventuelles

réactions intra-bulles et n'ont pas de possibilité d'être consommés et/ou produits, faisant ainsi varier leur pression dans les bulles, au cours du temps.

5.3.2 Solubilité et diffusivité des gaz dans nos verres

Nous nous intéressons ici à deux phénomènes de perte de gaz, depuis les bulles vers le verre. En effet, en fonction des conditions thermodynamiques, les gaz ceints dans les vésicules peuvent migrer vers le réseau vitreux, soit par dissolution, soit par diffusion ;

Nous proposons donc, de quantifier ces pertes de gaz, si elles ont lieu, pour le CO_2, l'Ar, l'He, le N_2 et l'O_2. Nous faisons le choix de considérer ces éléments, car ce sont les principaux constituants de l'atmosphère et de nos bulles captées.

- *Solubilité*

La solubilité d'un gaz est une propriété d'équilibre. Elle quantifie la quantité de gaz absorbé au sein du matériau considéré (ici le verre) en contact avec la phase gazeuse.

La quantité de gaz qui peut être dissoute dans le verre dépend du gaz et du type de verre considérés. La solubilité dépend de la taille atomique de chaque gaz et de la taille des « trous » dans le réseau vitreux. Avec des gaz comme ceux que nous avons ici, il peut y avoir solubilisations d'espèces, telles que H_2O, CO_2, SO_x, etc. Nous regarderons donc, solubilités et diffusivités des gaz majeurs de l'atmosphère (N_2, CO_2, O_2) et de quelques gaz rares (Ar, He). Nous ne nous interesserons pas à l'H_2O_{vap} car nous ne possédons ni les concentrations initiales, ni finales de H_2O_{vap} dans nos bulles et il n'y a pas de H_2O dissous dans le verre (voir chapitre 3, FTIR).

Cas des gaz rares : Ar et He

Afin de faciliter le calcul de nos dilutions gazeuses dans nos échantillons, nous utilisons le modèle décrit dans les travaux de (Iacono-Marziano et al. 2010), car il utilise des paramètres de pression (~0,1Mpa, soit 100kPa), du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique, à laquelle les verres sont formés et soumis et pas si éloigné de nos pressions de bulles. La température du modèle, utilisée ici, est de 1300°C, ce qui est élevé. Thermodynamiquement, la dissolution des gaz est facilitée à haute température. Donc si un gaz ne diffuse pas à 1300°C, il diffusera encore moins à 25°C. Nous établirons donc les dissolutions de nos gaz à haute température. Ceci n'est pas totalement incohérent car les premiers stades de façonnage du verre se font à chaud.

Description du modèle

(Iacono-Marziano et al. 2010) établissent dans leur étude l'équation générale suivante, pour un gaz rare, g, prenant en compte la chimie des verres.

$$-Ln(k_g) = \alpha_g \left[100 - \frac{100}{MV_{L,T}} \left(\sum_i^n v_{T,P,i} x_i + v_{q,T,P,Na_2O} x_{Na_2O}^2 \right) \right] + \beta_g \quad (5.12)$$

Avec : k_g, la constante de solubilité d'un gaz noble dans le mélange (calculé en tenant compte de la teneur en oxydes)

$V_{L,T}$: le volume spécifique du mélange calculé à partir du modéle de (Lange and Carmichael 1987) à partir de la composition chimique, sans tenir compte des paramètres structuraux du verre.

α_g et β_g sont les paramètres de tendance, spécifiques de chaque gaz rare et indépendant du mélange considéré.

M : est la masse d'une mole de mélange (oxydes)

$v_{T,P,i}$: est le volume partiel molaire de chaque oxyde i, dépendant de la pression et de la température.

x_i : la fraction molaire de chaque oxyde i

On utilise alors les paramètres de modèles présentés dans les travaux de (Iacono-Marziano et al. 2010), en particulier T=1300°C et P=0,1MPa.

Résultats

Nous avons calculé les valeurs des constantes de solubilités de l'Ar et de l'He pour chacun de nos verres.

Plus la solubilité d'un gaz dans le mélange vitreux est grande, plus on va avoir tendance à dissoudre du gaz dans le verre et plus la teneur en gaz dans la bulle sera faible. Cette solubilité (mais aussi la diffusivité) des gaz est fonction de la chimie du verre et donc également fonction du degré de polymérisation du verre lui même, autrement dit du NBO/T (*non bridging oxygen / tetrahedral cations*) (Nowak et al. 2004). Nous avons d'ores et déjà calculé les valeurs du NBO/T de nos échantillons dans le chapitre 3 de notre étude. Ce sont ces données que nous reprenons ici. Plus un verre est structuré, plus son NBO/T sera faible et donc moins il permettra à des molécules de gaz de se dissoudre dans son réseau. De même, plus la valeur de la constante de solubilité est faible, plus le produit est considéré comme insoluble. Donc ici, plus k_g est faible ($-\ln(k_g)$ important), plus le gaz sera soluble dans le verre.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les verres qui présentent les valeurs de NBO/T les plus faibles, sont les verres les plus anciens (Fig.3. 34). Ainsi, il y aura moins de dissolution de gaz, comme l'Ar ou l'He dans les verres antiques, que dans les verres médiévaux et postérieurs.

Si l'on considère les constantes de solubilités de l'Ar et de l'He, à pression atmosphérique, pour chaque échantillon, on quantifie une dissolution d'une certaine quantité de gaz (moles) pour une masse de verre donnée. En prenant en compte les densités des verres, calculées dans le chapitre 3, il nous est ainsi possible de remonter à la quantité de gaz, que l'on peut dissoudre dans un volume donné de verre. Ces quantités de gaz dépendent de la chimie du verre considéré, on a ainsi des valeurs de

quantité d'argon, que l'on peut dissoudre, qui varient entre $7{,}94.10^{-9}$ et $10{,}13.10^{-9}$ mol/cm^3, avec une valeur moyenne de $9{,}09.10^{-9} \pm 0{,}11$ (2σ) mol/cm^3. De même pour l'He nous pouvons dissoudre entre $10{,}39.10^{-9}$ et $13{,}30.10^{-9}$ mol/cm^3, avec une valeur moyenne de $11{,}92.10^{-9} \pm 0{,}14$ (2σ) mol/cm^3.
Considérant que l'on a une vésicularité moyenne de 3,28% (minimale à 0,05% et maximale à 18,76%), des concentrations de 0,93% en Ar et en He de $1{,}1.10^{-9}$ % (Oliver et al. 1984), et que l'on a 10% des bulles qui contiennent ces gaz, on peut en déduire que :

D'une part :

- le nombre de moles d'argon présentes dans 1 cm^3 de verre est en moyenne de $1{,}27.10^{-6}$ moles, au minimum de $1{,}94.10^{-8}$ moles et au maximum de $7{,}28.10^{-6}$ moles.
- les ordres de grandeurs entre la quantité d'argon potentiellement dissous et la quantité d'argon présent, en moyenne sont très différents. La seconde étant très supérieure à la première, on ne perd donc pas d'argon par dissolution dans le verre (ou tellement peu que cela n'influe pas sur sa concentration dans les bulles).

D'autre part :

- le nombre de moles d'hélium présentes dans 1 cm^3 de verre est en moyenne de $1{,}52.10^{-16}$ moles au minimum de $2{,}32.10^{-18}$ moles et au maximum de $8{,}72.10^{-16}$ moles.
- les ordres de grandeurs entre la quantité d'hélium potentiellement dissous et la quantité d'hélium présent, en moyenne sont très différents. A priori, on capte moins d'He dans les bulles, que l'on ne peut en perdre par dissolution dans le verre. Il est donc peu probable que l'on ait encore de l'He dans les vésicules.

De plus, l'He (comme le Xe), est connu pour être un gaz volatil et aurait donc tendance à être davantage soluble dans le verre que l'Ar ou encore le CO_2 (Carroll and Stolper 1993). Ceci est effectivement perceptible lorsque l'on considère les valeurs de solubilités calculées de l'Ar et de l'He dans les verres ($k_g(He)>k_g(Ar) \leftrightarrow -\ln(k_g(Ar)> -\ln(k_g(He))$, donc He plus soluble que Ar).

<u>Cas du N_2 et du CO_2 :</u>

Les molécules d'Ar et de CO_2 adoptent un comportement semblable lorsque l'on considère les phénomènes de dissolution ou de diffusion dans le verre, de par leurs similarités moléculaires. On peut donc dire que le CO_2 se comporte similairement à l'Ar (Carroll and Stolper 1993) et se solubilisera moins dans les verres antiques, théoriquement. Cependant, les mesures réalisées au FTIR (voir chapitre 3), nous ont montré qu'il n'y avait pas de CO_2 dissous dans le verre, ce qui est cohérent avec la démonstration que nous avons faite, de l'absence de dissolution des gaz dans le verre. On peut donc supposer, ici aussi, qu'il n'y a pas eu de « fuite » de CO_2 depuis nos bulles vers le verre.
De même, l'azote (N_2) aura le même comportement que l'Ar. En effet, selon (Miyazaki et al. 2004), la constante de solubilité de l'azote est proche de celle de l'Ar ($k(N_2)=3\text{-}5.10^{-9}$ mol.g^{-1}.atm.$^{-1}$ et k(Ar)=2-

4.10^{-9} mol.g^{-1}.atm.$^{-1}$). On peut également dire, que l'on ne perd pas ici, de N_2 par des phénomènes de dissolution.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de transfert d'Ar, de CO_2 et de N_2 entre les vésicules et le verre de nos échantillons. Ceci semble cohérent avec le fait, que nous n'ayons pas identifié de CO_2 dissous dans le verre, lors de nos analyses au FTIR.

- *Diffusivité*

L'étude de la solubilité des gaz nous permet d'approcher de manière quantitative la fuite des gaz de nos bulles vers le verre, en considérant un volume d'échantillon. Cependant, si l'on souhaite quantifier cette perte de gaz au cours du temps, il est nécessaire ici, de considérer le paramètre de diffusivité des gaz dans un verre.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la diffusion et donc la solubilité des gaz sont dépendantes de la température et de la composition chimique de chaque verre à travers lequel un gaz diffuse. Quand la valeur du NBO/T d'un verre est importante, les énergies d'activation des différents composés le sont également (Pommier 2009). En outre, plus un gaz aura une énergie d'activation importante, plus il aura une diffusion forte. Donc les verres qui présenteront la plus importante diffusion des gaz ceints dans leurs bulles, seront les verres dont la valeur du NBO/T est élevée, c'est-à-dire, les verres médiévaux.

La diffusion d'un gaz s'exprime comme étant une quantité de surface traversée par seconde, soit en cm^2/s. Pour le cas de gaz diffusant à travers un solide, l'ordre de grandeur de la diffusion est de 10^{-10} à 10^{-8} cm^2/s.

L'étude de la diffusion des gaz, notamment les gaz rares, a été le sujet de nombreuses études, notamment sur des verres naturels, basaltiques ou plus siliceux.

Nous considérerons ici, dans un premier temps, les études qui ont été menées sur des verres issus de mélanges magmatiques rhyolitiques, plus proches de nos compositions de verres (voir diagramme TAS, chapitre 3, Fig.3. 12).

La diffusion des gaz à travers un mélange vitreux a un comportement qui suit une loi d'Arrhenius, du type (Behrens 2010) : .

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \tag{5.13}$$

Avec : D : la diffusion du gaz, en m^2.s^{-1}, D_0 : le facteur de fréquence (aussi appelé facteur pré-exponentiel) exprimé en m^2.s^{-1}, E_a : l'énergie d'activation de diffusion du gaz, exprimé en kJ.mol^{-1}, T : la température en K et R ; la constante universelle des gaz parfaits, soit 8,134472 J.K^{-1}.mol^{-1}.

Si l'on s'appuie sur des études antérieures, pour des verres de composition rhyolitique, nous pouvons admettre les paramètres suivants pour les diffusions des gaz qui nous intéressent, dans le verre : $D_{Ar} \sim D_{CO2} = 1{,}76.10^{-32}$ m^2/s (Behrens 2010; Behrens and Zhang 2001; Carroll 1991) à 298 K et 10 kPa ou 100 kPa et $6{,}24.10^{-12}$ m^2/s à 1300 K et 10 ou 100 kPa. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, les conditions de pressions et températures, influent beaucoup sur la diffusion des gaz dans le verre. Plus la température est élevée et la pression faible, plus la diffusion est importante.
Nous choisissons de considérer la diffusion des gaz sur une période de 2000 ans[23] à 298 K soit l'âge maximum de nos verres et une pression atmosphérique normale. On ajoute à cela un calcul de diffusion sur une période de 10 h, à 1300 K, correspondant au temps de façonnage du verre, quand celui-ci n'est pas encore figé, mais que les bulles « pseudo-atmosphériques » ont déjà été captées.
Nous obtenons ainsi une diffusion qui peut s'exprimer ainsi :

$$D_{gaz\ total} = D_{gaz}(298\,K;2000\,ans) + D_{gaz}(1300\,K;10\,h) \tag{5.11}$$

On a ainsi des valeurs de $D_{Ar} \sim D_{CO2} = 0{,}08$ $mm^2/2000$ ans pour une pression de 10 kPa ou de 100 kPa.

Sachant que la valeur moyenne des surfaces des bulles est de 8 mm^2, il est donc possible d'en conclure qu'il n'y a pas de perte d'Ar et de CO_2, par diffusion dans le verre, ni pendant la période où le verre est chaud, ni après, à température standard.

Si l'on applique le même raisonnement à l'hélium, on obtient des diffusions de l'ordre de $D_{He} = 0{,}08$ $mm^2/2000$ ans

5.3.3 Conclusions

La différence entre les pressions mesurées et attendues des bulles des verres ne peut donc pas s'expliquer par une perte de gaz, ou du moins pas une perte d'Ar ou de CO_2. On peut supposer qu'elles pourraient venir d'une consommation ou d'une solubilisation de l'O_2, que l'on a en très petite quantité, par exemple.
Les teneurs en Ar des bulles inférieures à la teneur atmosphérique (0,9%), ne peuvent s'expliquer par dissolution ou diffusion dans le verre. Les variations de teneurs en Ar, autour de la valeur atmosphérique pourraient éventuellement être dues à une imprecision analytique. Comme pour l'Ar, nous ne pouvons pas non plus, expliquer les variations de CO_2 et de N_2 par des phénomènes de diffusion ou de solubilisation. Nous pouvons alors proposer que ces teneurs, étant des pourcentages volumiques, dépendent des éventuels gaz polluants captés en même temps que les gaz atmosphériques.

[23] Rappel : il y a $6{,}3149.10^{10}$ secondes en 2000 ans, années bisextiles prises en compte.

De plus, ces valeurs de diffusions sont valables dans le cas où l'on considère une diffusion/solubilisation des gaz, allant de la vésicule vers la matrice de verre, mais aussi dans le cas d'une diffusion/solubilisation, depuis l'atmosphère vers les vésicules, à travers le réseau vitreux.
Afin, d'appuyer notre hypothèse de gaz atmosphériques captés, il est nécéssaire d'analyser les rapports isotopiques des gaz rares présents dans nos bulles. Ceci est l'objet du paragraphe ci-dessous (§5.4).

5.4 A LA RECHERCHE DES ATMOSPHERES ANCIENNES : L'APPROCHE ISOTOPIQUE

Nous avons démontré les limites de l'étude des gaz des vésicules en ce qui concerne les gaz majeurs. Maintenant, afin d'affirmer si nous avons effectivement une part atmosphérique ancienne dans nos bulles captées, il est nécéssaire de réaliser des analyses isotopiques des gaz, pour en connaître les sources.

5.4.1 Quels gaz étudier et pourquoi ?

5.4.1.1 Choix des gaz

Nous avons choisi ici d'étudier l'isotopie des gaz rares. Nous avons fait ce choix, car les travaux sur les laitiers de fonderies, Fig.5. 27, (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010) indiquent des variations temporelles des rapports isotopiques de l'hélium, interprétées comme étant liées à l'activité industrielle récente. De plus, aucune analyse pour les autres isotopes n'a été réalisée (Xe, Kr, Ar, Ne), mise à part pour le ^{20}Ne. C'est ce que nous souhaitons effectuer ici.
Nous avons ainsi pu mesurer les isotopes de l'argon, de l'hélium, du néon et du xénon, à l'université de Manchester, Royaume-Uni (*School of Earth, Atmospheric and Envronnemental Science - Isotope Geochemistry and Cosmochemistry Group, dirigé par C. Ballentine*), en collaboration avec D. Chavrit. Nous développerons plus en détail, ci-dessous, la méthode utilisée.

5.4.1.2 Evolutions temporelles des teneurs en gaz rares

Les gaz rares, c'est à dire l'hélium, le néon, le krypton, l'argon et le xénon, sont probablement et malgré leur faible abondance dans l'atmosphère (Ar : 0,93 %vol., He : 0,00052 %vol, Xe : 0,0000087 %vol, Ne : 0,0018 %vol, Kr : 0,00011 %vol.) parmi les meilleurs traceurs de l'évolution de l'atmosphère (et des océans) au cours du temps (Allègre et al. 1986; Lee et al. 2006; Marti and

Mathew 1998; Nier 1950; Oliver et al. 1984; Pollack and Black 1982; Porcelli et al. 2002; Poths and Chamberlin 1995; Steiger and Jäger 1977; Vidal 1994).
Ensuite, parmi les gaz rares, il y a notamment l'argon. Ce dernier est particulièrement intéressant, car c'est un gaz, inerte, relativement abondant dans nos bulles « hors tendance » (~1%) dans des proportions proches de celles existantes dans l'atmosphère (~0,93%) et dont la solubilité et la diffusion dans le verre sont connues (voir paragraphe précédent).

Les activités humaines, particulièrement la combustion d'énergies fossiles, les changements d'occupation des sols et les productions de ciment, ont, depuis le XIX^{ème} siècle, relaché dans l'atmosphère (troposphère) une grande variété d'espèces chimiques et isotopiques anthropiques. Il est probable que les rapports isotopiques des gaz rares ont été eux aussi, influencés par ces émissions.

Le taux d'hélium présent dans l'atmosphère est un bon traceur chronologique de la fin du Quaternaire. Bien qu'il soit un gaz inerte et ne constitue pas une menace environnementale, il est relaché conjointement à d'autres gaz (à effet de serre, eux), comme le méthane, ou le CO_2, durant l'exploitation des carburants fossiles. En conséquence, l'hélium peut donc servir de traceur des changements environnementaux (Pierson-Wickmann et al. 2001).
L'abondance et la composition isotopique de l'hélium, résultent d'un équilibre entre le dégazage terrestre et les échanges entre la haute atmosphère et l'espace (Kockarts and Nicolet 1962). Le temps de résidence de l'hélium dans l'atmosphère est court comparativement aux autres gaz rares (10^6 à 10^7 milliers d'années). Ceci est dû à sa faible masse qui facilite sa perte vers l'espace. Cette perte est compensée par le flux d'He observé aux dorsales océaniques, dans les gaz volcaniques et les sources hydrothermales continentales. Le rapport isotopique de l'hélium ($^3He/^4He$) dans l'atmosphère peut être considéré comme constant, sur une courte période de temps (de l'ordre du millier d'années), à condition qu'il n'y ait pas de changement dans la balance sources/puits du gaz. Les activités anthropiques depuis les Révolutions Industrielles, ont engendré un relargage dans l'atmosphère d'une grande quantité d'He crustal. Cet He crustal est caractérisé par un rapport isotopique $^3He/^4He$ de 0,01 fois le rapport $^3He/^4He$ atmosphérique actuel (Pierson-Wickmann et al. 2001). Il provient essentiellement des exploitations de gaz naturel, ainsi que de la combustion du charbon naturel (Oliver et al. 1984). Cet hélium crustal est caractérisé par de très faibles valeurs du rapport $^3He/^4He$ ($= 3.10^{-8}$).
L'émission dans l'atmosphère de cet He crustal, riche en ^4He, par l'Homme, n'en modifie pas sa teneur (en %) mais seulement son rapport isotopique ($^3He/^4He$). En effet, entre 1930 et 1984, la quantité d'He atmosphérique est restée la même, à savoir entre 5,239±0,004 ppmv en 1930 (Glückauf and Paneth 1946) et 5,222±0,017 ppmv en 1984 (Oliver et al. 1984). Cette émission d'^4He crustal, influera donc sur le rapport $^3He/^4He$ de l'atmosphère, en tendant à le diminuer.

Les variations du rapport isotopique de l'hélium ($^3He/^4He$), sur les cinquante dernières années restent une donnée variable et contestée, selon les études.

On appelle Ra, le rapport $^3He/^4He$ de référence de l'atmosphère. Sa valeur est fixée, telle que, $Ra=1{,}39.10^{-6}$.

Parmi les études portant sur l'évolution du rapport ($^3He/^4He$) dans l'atmosphère, deux ont particulièrement retenu notre attention, car elles se basent sur du matériel archéologique (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010). Par l'étude du rapport $^3He/^4He$, des vésicules ceintes dans des laitiers de fonderies, ces auteurs ont pu proposer une évolution de ce rapport au cours du dernier millénaire. Les données alors obtenues sont cohérentes avec celles d'autres études (Lupton and Graham 1991; Oliver et al. 1984; Sano 1998) et appuient la thèse d'une modification du rapport ($^3He/^4He$) par les activités anthropiques, depuis les Révolutions Industrielles.

Nous proposons donc ici, de nous baser sur ces deux études, en mesurant à notre tour les valeurs du rapport $^3He/^4He$ dans du matériel archéologique, non plus des laitiers de fonderies, mais dans les bulles de nos verres antiques et médiévaux. Nous pourrons ainsi comparer les valeurs que nous obtenons, pour le dernier millénaire, avec celles des études de Pierson-Wickmann *et al*. et Sano *et al.*, (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010) et ainsi les compléter en remontant plus loin dans le temps de près de 600 ans (Fig.5. 27).

D'après Sano et al., 2010

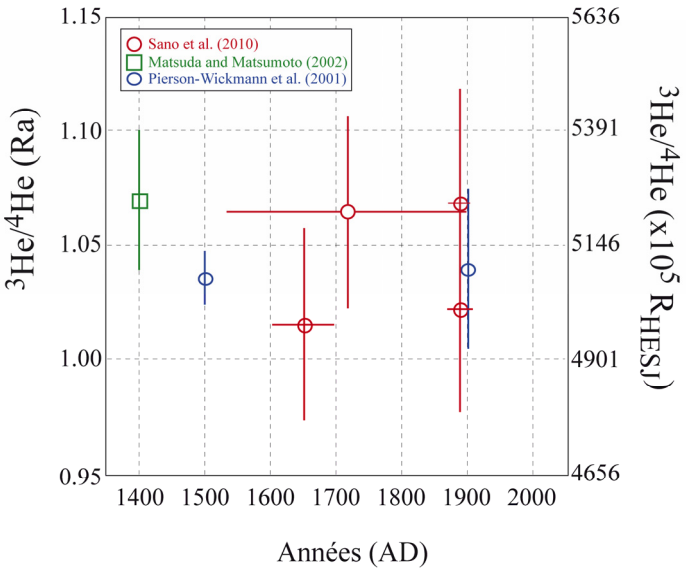


Fig.5. 27 : Récapitulatif des valeurs du rapport isotopique de l'He, étudiées dans du matériel archéologique (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010).

L'ensemble des valeurs mesurées indique que les rapports isotopiques de l'hélium ($^3He/^4He$) sont supérieurs à ceux de l'atmosphère actuelle. Ces données sont interprétées comme étant liées à l'activité industrielle, qui aurait enrichie en ^4He l'atmosphère actuelle.

Le relargage d'hélium crustal, augmentant la quantité de ^4He dans l'atmosphère, devrait également affecter les autres rapports isotopiques impliquant l'^4He, comme $^4He/^{20}Ne$ par exemple. Dans leur étude (Sano et al. 2010) les auteurs ont présenté des valeurs du rapport $^4He/^{20}Ne$ pour des laitiers de fonderie d'âges différents (Fig.5. 28). Ces rapports (pour les objets datés entre l'an 1600 et l'an 2000) sont considérés comme étant de type atmosphérique, bien que légèrement supérieurs.

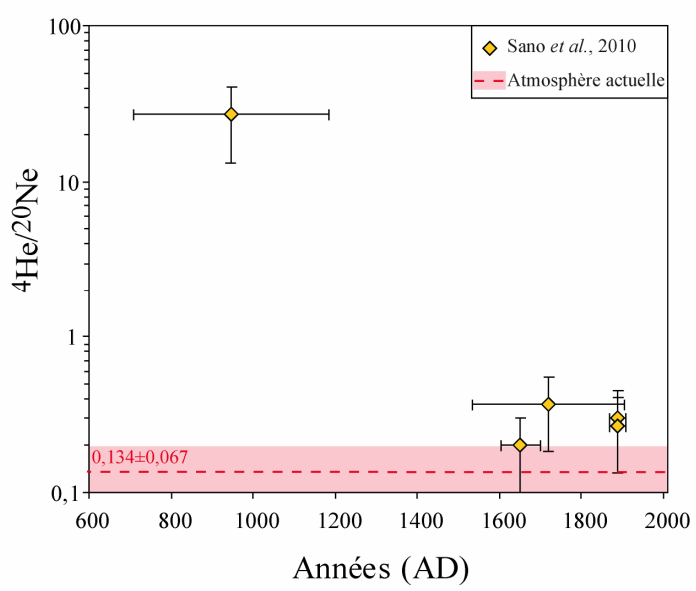


Fig.5. 28 : Evolution du rapport isotopique $^4He/^{20}Ne$ au cours du temps. Les données sont issues de l'étude de Sano et al, 2010, sur des laitiers de fonderie.

L'augmentation d'^4He dans l'atmosphère depuis les périodes industrielles, n'est donc pas clairement observable sur d'autres rapports, impliquant l'^4He, que le rapport $^3He/^4He$. Cela peut sous-entendre que les interprétations proposées pour expliquer les variations du rapport $^3He/^4He$ sont peut-être incomplètes ou que les quantités d'autres gaz rares que l'hélium (le ^{20}Ne par exemple) ont évolué au cours du temps, affectées par les rejets associés aux activités industrielles.

5.4.1.3 Teneurs actuelles en gaz rares de l'atmosphère

Le tableau ci-dessous présente une synthèse des rapports isotopiques des gaz rares dans l'atmosphère actuelle, issus de la bibliographie (Tab.5. 14).

Rapport isotopique	Valeur atmosphérique actuelle
$^{40}Ar/^{36}Ar$	295,5 ± 0,5 (1) (6)– 298,56 ± 0,31 (3)
$^{38}Ar/^{36}Ar$	0,1885 ± 0,0003 (3) – 0,1880 ± 0,0004 (6)
$^{3}He/^{4}He$	1,399 ± 0,013.10^{-6} (Ra) (6)
$^{4}He/^{3}He$	722,500 (1)
$^{20}Ne/^{22}Ne$	9,80 ± 0,08 (2) (6)
$^{21}Ne/^{22}Ne$	0,0290 ± 0,0003 (6)
$^{124}Xe/^{130}Xe$	0,02337 ± 0,00008 (4) (6)
$^{126}Xe/^{130}Xe$	0,02186 (4) – 0,02180 ± 0,00011 (6)
$^{128}Xe/^{130}Xe$	0,46922 (4) - – 0,4715 ± 0,0007 (6)
$^{129}Xe/^{130}Xe$	6,48503 (1) (4) – 6,496 ± 0,009 (6)
$^{132}Xe/^{130}Xe$	6,60982 (4) – 6,607 ± 0,005 (6)
$^{134}Xe/^{130}Xe$	2,56341 (1) – 2,563 ± 0,004 (6)
$^{136}Xe/^{130}Xe$	2,14 (1) – 2,17569 (4) – 2,176 ± 0,003 (6)
$^{82}Kr/^{84}Kr$	0,2022 (5) – 0,20217 ± 0,00004 (6)
$^{83}Kr/^{84}Kr$	0,2016 (5) – 0,20136 ± 0,00021 (6)
$^{86}Kr/^{84}Kr$	0,3044 (5) – 0,30524 ± 0,00025 (6)

Tab.5. 14 : Rapports isotopiques dans l'atmosphère actuelle des différents gaz rares. (1) correspond aux données issues de l'étude de (Allègre et al. 1986), (2) correspond aux données de (Pollack and Black 1982), (3) correspond aux données issues de l'étude de (Lee et al. 2006), (4) correspond aux données issues de (Oliver et al. 1984), (4) correspond aux données issues de l'étude de (Marti and Mathew 1998), (5) correspond aux données issues de l'étude de (Poths and Chamberlin 1995), (6) correspond aux données complilées issues de (Porcelli et al. 2002).

5.4.2 Méthodes analytiques et protocoles

5.4.2.1 Protocole expérimental (Chavrit, *pers.com* .)

- *Dispositif expérimental*

Les analyses sont réalisées sur le spectromètre de masse VG5400 « *upgraded* » de l'université de Manchester, appareil modifié pour mieux correspondre aux exigences de l'analyse isotopique des gaz rares, sur des échantillons naturels non iradiés (Fig.5. 29) (Goodwin 2010). Ce dispositif analytique permet de mesurer, à la fois les isotopes de l'He et du Ne, gaz rares légers, ainsi que de l'Ar, le Kr et le Xe, des gaz rares plus lourds. A chaque extrémité de la ligne, des pompes sont installées afin de maintenir un vide suffisamment fort, à savoir, entre 10^{-8} et 10^{-10} mbar, pour permettre une analyse safisfaisante des échantillons. Cette ligne d'extraction correspond au système qui permet de nettoyer et de séparer les gaz des échantillons, des gaz issus de la calibration. Elle consiste en plusieurs sections de tubes d'acier inoxydable de 19 mm de diamètre (Fig.5. 29). La surface interne de ces tubes est polie afin de minimiser au maximum, les phénomènes d'adsorption des gaz sur ces surfaces. Des valves Nupro8BG sont utilisées pour contrôler le trajet des gaz dans le système.

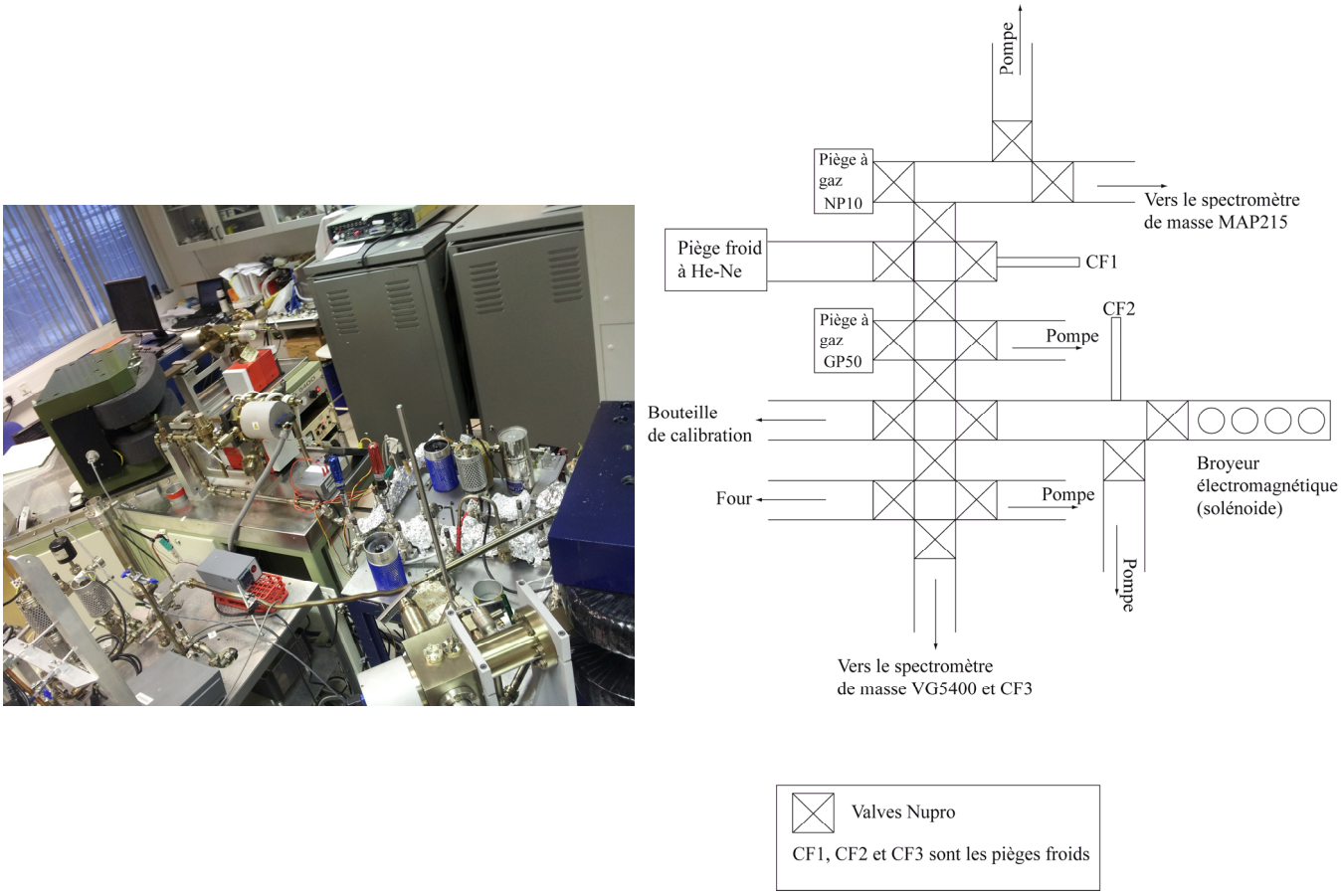


Fig.5. 29 : Dispositif expérimental, photographie du spectromètre VG5400 par Olivier Warr (Chavrit, pers. com.) et diagramme schématique du montage d'après (Goodwin 2010).

- *Préparation et broyage des échantillons*

Les gaz rares peuvent être extraits des inclusions fluides des échantillons de plusieurs façons : soit par broyage/concassage, soit par ablasion laser, soit par chauffage par palier de température. Le dispositif expérimental ici est le concassage. Il a été choisi car il est relativement simple à mettre en place. De plus, avec les températures caractéristiques présentées par nos verres, si nous voulions procéder par chauffage, il faudrait atteindre des valeurs de température très élevées, pour que les gaz soient relachés (1300-1600K, voir chapitre 3). L'inconvénient de la méthode du broyage est que l'on a un faible contrôle de la population de vésicules qui relâchent les gaz.

Les échantillons une fois lavés plusieurs fois à l'eau milliQ (et passés à la cuve à ultrasons) sont pesés et placés dans un tube de broyage, un solénoïde, avec un agitateur magnétique. C'est le mouvement de l'agitateur qui va broyer les verres. Le temps de broyage est fixé à 24h, à une température de 100°C, afin d'éliminer les gaz qui auraient pu être adsorbés à la surface du verre. Nous ne plaçons pas plus de 1g de verre dans le tube, car au-delà le broyage deviendrait difficile, voir compromis.

Après analyse, les poudres d'échantillon sont extraites délicatement des tubes métalliques, avec des instruments en caoutchouc (pour ne pas déposer de matière organique avec les doigts) et le tube est nettoyé à l'eau déionisée, à l'eau milliQ, puis rincé à l'éthanol et à l'acétone.

- *Mesure du vide/du bruit de fond*

Il faut réaliser un pompage de tout l' « air » qui pourrait être présent dans le dispositif expérimental. Pour cela, on commence par chauffer le dispositif pour volatiliser tout ce qui pourrait être à l'intérieur. Ensuite on pompe les gaz présents pour obtenir un vide. La pression dans le système ne doit pas dépasser les 8.10^{-5} mbar. Ces mesures du vide ou « blanc », sont réalisées une fois par jour. Cette mesure du vide sera soustraite de la mesure de chaque échantillon, lors de leur analyse.

Les blancs sont exprimés en pourcentage des quantités moyennes de gaz émis par les échantillons broyés. Ils sont typiquement de l'ordre de ^{4}He : <1% (c'est-à-dire que moins d'1% de l'^{4}He mesuré vient du blanc), ^{3}He : 22% (cette valeur est importante car dans la plupart des échantillons naturels la valeur de ^{3}He est négligeable), ^{20}Ne : 1%, ^{21}Ne : 1%, ^{22}Ne : 5%, ^{40}Ar : <1%, ^{36}Ar : 1%, ^{84}Kr : 2%, ^{86}Kr : 3%, ^{129}Xe : 2%, ^{131}Xe : 4%, ^{132}Xe : 5%, ^{136}Xe : 3% (Goodwin 2010).

- *Mesure des standards et calibration*

Une fois le blanc réalisé, on effectue ensuite une mesure de standards pour la calibration du système. On utilise pour cela une bouteille dite « bouteille de calibration » (Fig.5. 29), contenant un mélange d'air atmosphérique actuel et de pur ^{4}He et ^{3}He. Ceci nous permet d'avoir des standards de calibration satifaisants pour tous nos gaz, y compris l'hélium. Cette bouteille est reliée à la ligne d'extraction du dispositif expérimental. Le rapport isotopique de ^{3}He/^{4}He de la bouteille est ~14Ra. Environ 0,2 cm^{3} de ce mélange de calibration est utilisé pour calibrer le système et mesurer la sensibilité du spectromètre de masse pour chaque gaz rare. Ces calibrations sont réalisées avant chaque analyse d'échantillon (Goodwin 2010). La procédure pour analyser le standard est la même que pour analyser les gaz issus de nos échantillons. Pour cela on suit une série d'étapes de purification et de piégeage des gaz, décrite ci-dessous (§5.4.2.2).

5.4.2.2 Mesures des concentrations isotopiques des échantillons.

Une fois extraits du verre par concassage, les gaz sont pompés hors de l'enceinte de broyage. Tous ces gaz nécessitent d'être purifiés et séparés avant d'entrer dans le spectromètre de masse.

La purification des gaz intervient lors du concassage des échantillons et est réalisée par deux pièges à gaz qui capturent les gaz indésirables tels que : H_2S, H_2O, SO_2, et CO_2 (Fig.5. 29). Le piège GP50 est actif à une température d'environ -250°C et emprisonne la majorité des gaz intrus. Le piège NP10 est actif à température ambiante et est employé pour éliminer les résidus gazeux qui pourraient subsiter après la purification faite pas le GP50, tout en maintenenant le niveau de H_2 faible (Goodwin 2010).

Après cette purification, vient l'étape de la séparation des gaz rares entre eux. Ceci est indispensable afin de prévenir des problèmes de pression au sein du spectromètre et de la source d'ionisation.

La première étape de cette séparation consiste à diviser les gaz rares légers (He et Ne) des plus lourds (Ar, Kr, Xe). Puis on sépare à nouveau l'He et le Ne l'un de l'autre, puis l'Ar de Kr+Xe. Le Kr et le

Xe sont mesurés simultanément sur le même spectromètre. Les différents gaz sont donc séparés les uns des autres par des pièges froids (CF, *cold fingers*, (Fig.5. 29)) à l'azote liquide (77 K, -196°C). Pour le Ne qui ne serait pas piégé par l'azote liquide, on utilise un autre piège froid au charbon actif en supplément. L'He est séparé du Ne par le piège à charbon actif et le piège froid 1 (CF1), tandis que l'argon est séparé du Kr et de Xe par le piège froid 2 (CF2). Il n'est pas possible de séparer totalement l'argon du krypton mais à ces températures expérimentales, environ 95% du Kr est « détaché » de l'Ar. Le Xe quant à lui est totalement séparé. Enfin, après 15 min nécéssaire à la capture du Kr et Xe dans le CF2, le gaz est envoyé à nouveau vers le CF1 afin d'y piéger l'Ar. Il faut être très précautionneux sur cette étape car il ne faut pas relâcher le Xe et le Kr du CF3 en voulant en extraire l'Ar (Goodwin 2010).

Une fois les gaz extraits, ces derniers sont ionisés en passant par la source du spectromètre. Les différentes masses ioniques sont alors séparées par un champ magnétique, généré par un puissant aimant. L'utilisation de ce spectromètre présente cependant un inconvénient. Il n'est pas possible d'analyser à la fois l'He et les autres gaz rares sans avoir à déplacer l'aimant et cette étape peut s'avérer être assez laborieuse. Même si l'analyse des isotopes de l'He est possible avec ce dispositif, ce dernier n'est pas optimisé pour ce gaz (Goodwin 2010).

Pour chaque masse (par exemple ^{40}Ar) que l'on désire mesurer, on calibre l'aimant, avec un courant électrique d'un ampérage défini (propre à chaque masse analysée). On sépare ainsi les différentes espèces et les différents isotopes. Le spectromètre détecte alors une gamme de masses ioniques centrées sur celle désirée. Par exemple, toujours dans le cas de l'^{40}Ar, le spectromètre va scanner des masses comprises entre 39,5 et 40,5. On verra alors se dessiner une courbe, un pic en plateau exactement, centré sur la valeur de masse voulue (pour l'^{40}Ar, la valeur 40) (Fig.5. 30). Des valeurs indiquées par le plateau (nombre de coups/seconde) on soustrait la valeur du blanc, mesuré précédement. La valeur du nombre de coups/seconde du plateau correspond à l'abondance de l'espèce analysée.

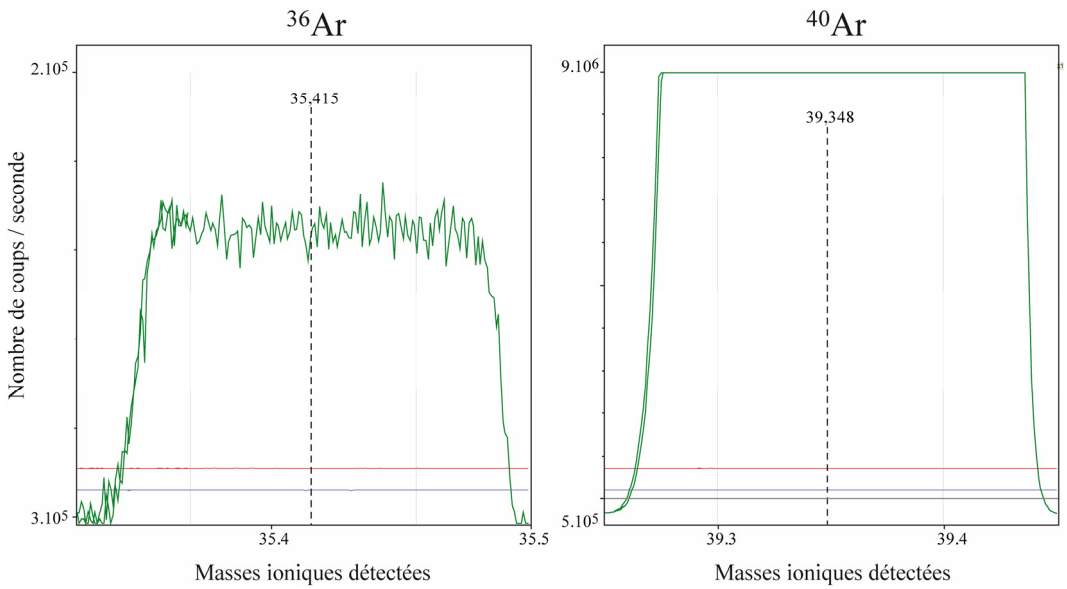


Fig.5. 30 : Exemple de graphique brut obtenu pour un cycle de comptage de l'abondance de l'^{36}Ar et de l'^{40}Ar, pour une mesure de standard. On distingue ainsi la valeur d'abondance de l'^{36}Ar et de l'^{40}Ar au niveau du pic-plateau.

La réalisation de cette mesure qui gènère le pic-plateau est appelée un cycle. Pour chaque échantillon, on réalise plusieurs cycles. A la fin de chaque cycle, on obtient une valeur plateau. On reporte ensuite chacune de ces valeurs dans un graphique en fonction du temps (Fig.5. 31). Les valeurs d'abondance des plateaux ne sont pas les mêmes au cours du temps, elles peuvent ainsi augmenter ou diminuer dans le spectromètre de masse. Pour pallier cela, on réalise une régression linéaire de nos données dans le graphique « abondance (en coups/seconde ou en volts) en fonction du temps ». La valeur d'abondance, à t=0 correspond à l'abondance initiale de l'espèce dans l'échantillon. C'est cette valeur que nous retenons pour être l'abondance de l'espèce analysée (Fig.5. 31).

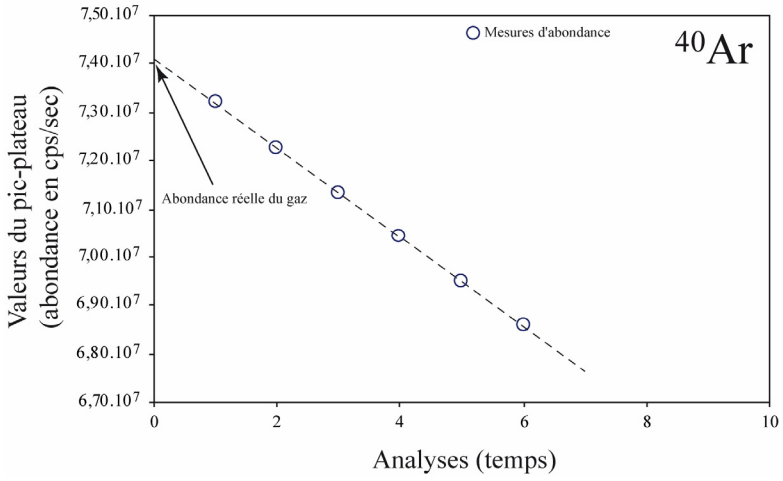


Fig.5. 31 : Evolution des valeurs d'abondance de l'^{40}Ar dans l'échantillonAr0108, au cours du temps. On a réalisé ici la régression linéaire permettant d'obtenir l'abondance initiale d'^{40}Ar dans cet échantillon.

Après chaque mesure d'échantillon, il faut purger le système, refaire une mesure de blanc et de standard. Ensuite, une acquisition sur un nouvel échantillon peut débuter.
Chaque échantillon est divisé en deux et connaît donc deux séries de mesures.

Le gaz le plus difficile à analyser est le néon à cause des interférences significatives qui existent entre l'^{40}Ar et le ^{20}Ne et entre la double charge du CO_2 et du ^{22}Ne. Pendant les analyses effectuées au cours de cette étude, nous avons effectivement rencontré des problèmes avec les analyses du néon.

- *Echantillons choisis*

Etant limités en temps et ne connaissant pas l'issue de cette expérimentation, nous avons choisi tout d'abord, d'analyser deux verres très différents l'un de l'autre et très éloignés dans le temps. Nous avons choisi un vitrage des Embiez (Em253, daté du début du III^{ème} siècle) et un déchet de verrerie de l'Argonne (Ar0108, du XIX^{ème}-début XX^{ème} siècles). Nous avons fait ce choix, car ce sont deux échantillons qui contiennent des bulles ayant des compositions « pseudo-atmosphériques » en gaz majeurs et qui ne contiennent pas de gaz souffrés, problématiques pour ce type de dispositif expérimental (voir ci-dessus). De plus, nous avons volontairement choisi deux verres très éloignés temporellement l'un de l'autre, afin de voir s'il y a ou non une variabilité temporelle. L'échantillon Ar0108, s'inscrit dans la période temporelle des études antérieures sur les laitiers de fonderie (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010), alors que l'échantillon Em253, est antérieur et fournit donc une information supplémentaire.

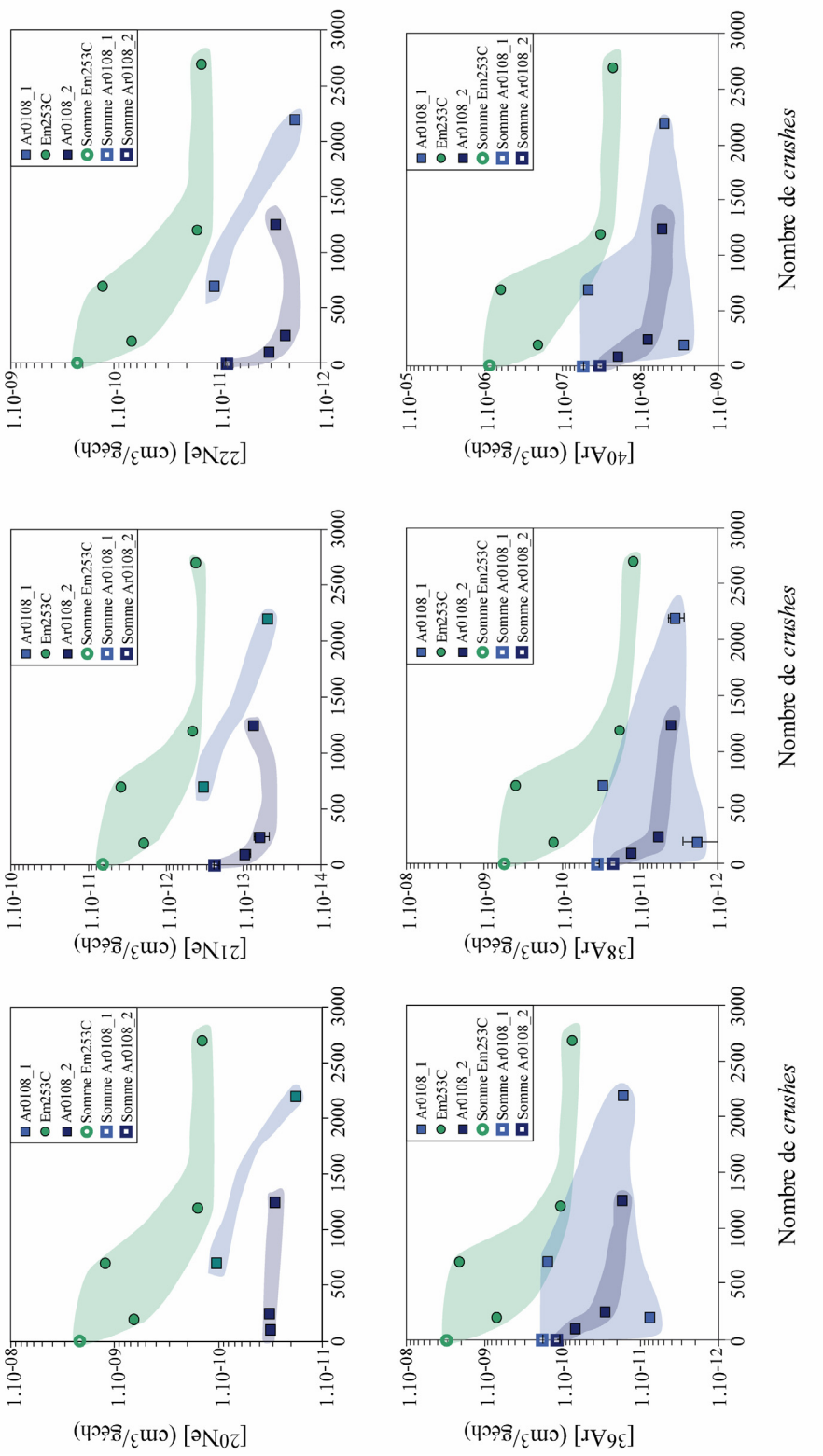
5.4.3 Résultats et limites

Nous avons dû faire face au cours de ces mesures à diverses difficultés expérimentales, classiques dans ce genre d'étude : contaminations extérieures et fuites de gaz notamment.

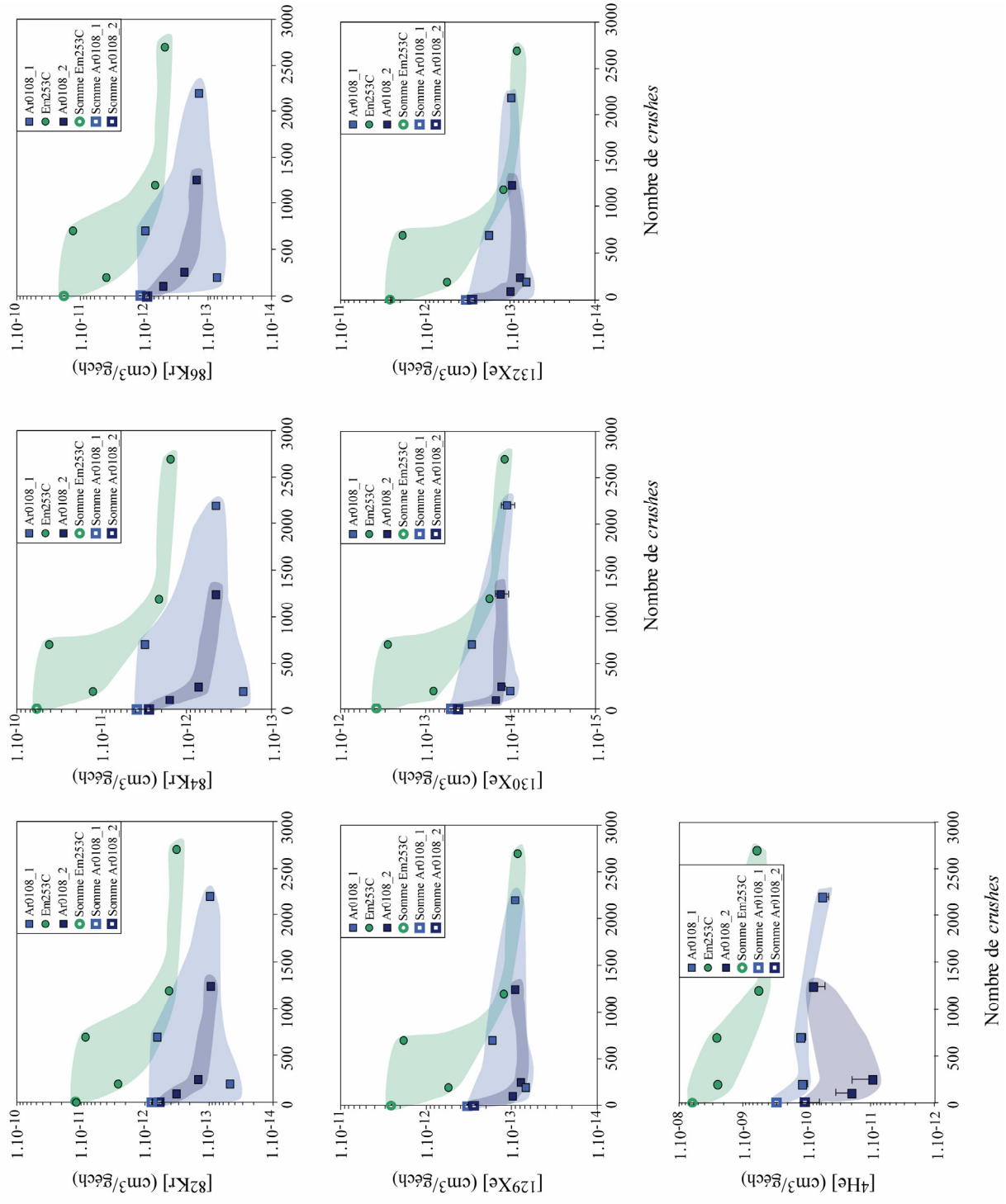
5.4.3.1 Concentrations en gaz rares

Les tableaux de concentrations en gaz (en cm^3 par gramme d'échantillon) sont présentés en annexe 13.
Les concentrations de gaz varient beaucoup d'un échantillon à l'autre, ceci étant lié à la vésicularité des verres considérés. En effet, l'échantillon Em253, d'une vésicularité d'environ 11% présente des concentrations totales en argon de $6{,}62.10^{-7}\pm2{,}04.10^{-9}$ $cm^3/g_{éch}$, alors que l'échantillon Ar0108, qui a une vésicularité de 0,15%, ne contient au total, que $5{,}42.10^{-8}\pm1{,}08.10^{-10}$ ou $3{,}25.10^{-8}\pm9{,}83.10^{-11}$ $cm^3/g_{éch}$, selon le fragment. Le fragment n°2 de cet échantillon Ar0108 (Ar0108_2), a tellement peu de gaz, que les incertitudes sur les valeurs sont relativement grandes et entravent quelque peu l'interprétation de ces données.
La figure ci-dessous (Fig.5. 32), présente les concentrations de gaz en fonction de l'intensité de broyage du fragment considéré. On remarque que l'échantillon des Embiez (Em253), contient effectivement plus de gaz, que l'échantillon de l'Argonne (Ar0108), quel que soit le fragment. De

plus, on peut noter, en particulier pour les fragments Ar0108_1 et Em253, que les plus gros volumes de gaz sont libérés lors des premières étapes de broyage. Ce sont ainsi les grosses bulles, fragiles qui cassent en premier, libérant la majeure partie des gaz émis.



a)



b)

Fig.5. 32 : Evolution des concentrations des différents isotopes des gaz rares, mesurées dans les bulles des verres archéologiques Em253 et Ar0108, en fonction de l'intensité de broyage des fragments de verre.

5.4.3.2 Proportions des gaz rares

Comme pour l'atmosphère actuelle, l'argon est le gaz rare le plus abondant dans les bulles de nos verres. Les proportions de chaque isotope (en %mol.) sont présentées dans le tableau ci-dessous

(Tab.5. 15). Les proportions ont été calculées en faisant la somme des isotopes mesurés et en calculant la proportion de chacun et exprimée en pourcentage.

	^{40}Ar	^{36}Ar	^{38}Ar	^{129}Xe	^{130}Xe	^{132}Xe	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne	^{82}Kr	^{84}Kr	^{86}Kr
Atmosphere (%mol)	*99,600*	*0,337*	*0,063*	*26,440*	*4,070*	*26,890*	*90,500*	*0,268*	*9,230*	*11,523*	*57,000*	*17,398*
Em253	99,602	0,335	0,063	46,170	6,930	46,900	90,252	0,267	9,480	13,426	66,317	20,257
Ar0108_2	99,568	0,357	0,075	46,485	6,892	46,624	91,673	0,217	8,110	13,253	66,243	20,503
Ar0108_1	99,606	0,330	0,064	46,197	6,984	46,820	90,564	0,267	9,169	12,089	59,369	17,867

Tab.5. 15 : Proportions des différents isotopes présents dans les bulles des échantillons Ar0108 et Em253.Les pourcentages obtenus sont calulés à partir des valeurs totales en istopopes (pour un broyage complet des fragments). Les données atmosphériques sont issues de divers travaux (Basford et al. 1973; Eberhardt et al. 1965; Nier 1950; Ozima and Podosek 2001; Porcelli et al. 2002; Steiger and Jäger 1977; Trieloff et al. 2000).

- *Cas de l'hélium*

Nous n'avons pas représenté de pourcentages d'abondance des isotopes de l'hélium pour les échantillons analysés, car nous n'avons ici qu'un seul isotope de l'hélium, à savoir l'^{4}He.

- *Cas de l'argon*

Les proportions des différents isotopes de l'argon sont les mêmes dans les bulles de nos verres que dans l'atmosphère actuelle, en particulier pour l'échantillon Em253. En effet, pour l'échantillon Ar0108, on remarque que les teneurs en ^{36}Ar et ^{38}Ar, sont proches mais pas identiques à celles de l'atmosphère. Le fragment Ar0108_2 en particulier présente un enrichissement en ^{38}Ar et en ^{36}Ar, par rapport à l'atmosphère ou même au fragment Ar0108_1.

- *Cas du xénon*

Les proportions des isotopes du xénon calculés pour nos échantillons, sont très différentes de celles de l'atmosphère. Cependant, il faut prendre en compte le fait que l'on n'a pas, dans nos analyses les proportions de ^{134}Xe (10,43%mol. dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), de ^{136}Xe (8,86%mol. dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), de ^{131}Xe (21,22%mol. dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), de ^{128}Xe (1,92%mol. dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), de ^{126}Xe (0,1%mol. dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), et de ^{124}Xe (0,1%mol. dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)). Si l'on ramène les proportions atmosphériques à un simple mélange de ^{129}Xe, ^{130}Xe et ^{132}Xe comme dans nos bulles, on obtient des abondances comparables à celles de nos échantillons, à savoir pour l'atmosphère ^{129}Xe : 46,06%, ^{130}Xe : 7,09% et ^{32}Xe : 46,85%. L'échantillon Em253 présente des proportions proches des valeurs atmosphériques, avec un léger appauvrissement en ^{130}Xe. Le fragment Ar0108_1 a des abondances de type atmosphérique avec un enrichissement en ^{129}Xe. Le second

fragment de l'échantillon Ar0108 (Ar0108_2) présente des proportions différentes de celles de l'atmosphère à savoir un appauvrissement en ^{130}Xe et ^{132}Xe et un enrichissement en ^{132}Xe.

- *Cas du néon*

Les proportions des isotopes du néon, à l'image de ceux de l'argon, dans les bulles des échantillons de verre, sont proches de celles de l'atmosphère actuelle. Pour l'échantillon Em253, la valeur de ^{20}Ne est légèrement inférieure et celle du ^{22}Ne, un peu supérieure, mais demeurent tout de même très proches de la valeur atmosphérique. Pour l'échantillon Ar0108, les deux fragments présentent des valeurs différentes. En effet, le fragment n°1 (Ar0108_1), a des valeurs très voisines de celles de l'atmosphère et de l'échantillon Em253, alors que le second fragment (Ar0108_2), présente des valeurs en ^{21}Ne et ^{22}Ne inférieures aux valeurs atmosphériques, alors que la valeur en ^{20}Ne en est très similaire.

- *Cas du krypton*

Comme pour le xénon, les proportions des isotopes du krypton calculées pour nos échantillons, sont très différentes de celles de l'atmosphère. Ici aussi, il faut prendre en compte le fait que dans nos analyses nous n'avons pas les abondances en ^{83}Kr (11,48% dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), en ^{80}Kr (2,26% dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)), et en ^{78}Kr (0,35% dans l'atmosphère (Basford et al. 1973; Porcelli et al. 2002)). De même que pour le xénon, si l'on ramène les proportions atmosphériques à un simple mélange de ^{82}Kr, ^{84}Kr et de ^{86}Kr, on observe des pourcentages atmosphériques similaires à ceux de nos échantillons, à savoir : ^{82}Kr : 13,41%, ^{84}Kr : 66,34% et ^{86}Kr : 20,25%.
L'échantillon Em253 présente des proportions des différents isotopes du krypton tout à fait semblables à celles de l'atmosphère. L'échantillon Ar0108, a des valeurs voisines de celles de l'atmosphère pour le fragment Ar0108_2, avec un enrichissement en ^{86}Kr et un appauvrissement en ^{82}Kr et ^{84}Kr. Le fragment Ar0108_1 quant à lui présente des proportions très différentes des celles de l'atmosphère pour les trois isotopes, avec des valeurs beaucoup plus faibles.

Les concentrations des différents isotopes des gaz rares, ainsi que leurs proportions, semblent indiquer que les bulles de nos échantillons sont proches d'une composition de type atmosphérique. Cependant, elles montrent également, que l'on peut avoir une grande variabilité compositionnelle des vésicules au sein d'un même échantillon, selon le fragment considéré, comme dans le cas de l'échantillon Ar0108. Cette variabilité peut être attribuée à l'existence des différentes populations de bulles, qui comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, peuvent être réparties de façon très hétérogène, au sein d'un verre.

5.4.3.3 Rapports isotopiques

Les valeurs en ^{3}He ont été trop faibles pour pouvoir servir au calcul du rapport ^{3}He/^{4}He, pour nos deux échantillons. Nous ne traiterons donc pas ci-dessous le cas du rapport ^{3}He/^{4}He.

Cependant, les rapports isotopiques du néon, du xénon, de l'argon et du krypton, fournissent des résultats plus probants.

Espèces gazeuses	Rapports isotopiques	Ar0108-mesure 1	Ar0108-mesure 2	Em253	Atmosphère actuelle
Ar	$^{40}Ar/^{36}Ar$	301,9 ± 2,2	290,2 ± 6,2	297,1 ± 1,6	295,5 ± 0,5– 298,56 ± 0,31
Ar	$^{38}Ar/^{36}Ar$	0,1938 ± 0,008	0,2013 ± 0,0015	0,1867 ± 0,0016	0,1885 ± 0,0003 – 0,1880 ± 0,0004
He	$^{3}He/^{4}He$	*non significatif*	*non significatif*	*non significatif*	$1,399 \pm 0,013.10^{-6}$ (Ra)
Xe	$^{129}Xe/^{130}Xe$	6,6151 ± 0,3756	6,5437 ± 0,4921	6,6623 ± 0,2538	6,48503 – 6,496 ± 0,009
Xe	$^{132}Xe/^{130}Xe$	6,7043 ± 0,3721	6,6132 ± 0,5423	6,7676 ± 0,2687	6,60982 – 6,607 ± 0,005
Kr	$^{86}Kr/^{84}Kr$	0,3010 ± 0,0062	0,3074 ± 0,0142	0,3055 ±0,0062	0,3044 – 0,30524 ± 0,00025
Kr	$^{82}Kr/^{84}Kr$	0,2036 ± 0,0061	0,2003 ± 0,096	0,2024 ± 0,0043	0,2022– 0,20217 ± 0,00004
Ne	$^{20}Ne/^{22}Ne$	9,88 ± 0,14	*non significatif*	9,52 ± 0,09	9,80 ± 0,08
Ne	$^{21}Ne/^{22}Ne$	0,0292 ± 0,0014	0,0274 ± 0,0027	0,0282 ± 0,0005	0,0290 ± 0,0003

Tab.5. 16 : Valeurs des rapports isotopiques des échantillons Ar0108, daté entre le XIX^{ème} et XX^{ème} siècles et Em253, daté du début du III^{ème} siècle.

Les erreurs données ci-dessus résultent d'un calcul de propagation d'erreur, prenant en compte l'incertitude de la définition de l'intercept sur la droite de régréssion, dans la représentation des abondances en fonction du temps (Fig.5. 31).

- *Cas de l'échantillon Em253*

Les rapports $^{129}Xe/^{130}Xe = 6,66\pm0,25$ et $^{132}Xe/^{130}Xe = 6,77\pm0,27$, de ce verre antique, ont des valeurs totales plus élevées que celles de l'atmosphère actuelle, à savoir, $^{129}Xe/^{130}Xe = 6,49\pm0,01$ (Allègre et al. 1986; Marti and Mathew 1998) et $^{132}Xe/^{130}Xe = 6,61\pm0,01$ (Marti and Mathew 1998). Les incertitudes sur les mesures ne permettent pas d'exclure une valeur atmosphérique pour cet échantillon.

Les données de néon, nous fournissent ici des valeurs de $^{20}Ne/^{22}Ne = 9,52\pm0,09$ et de $^{21}Ne/^{22}Ne = 0,0282\pm0,0005$, les valeurs de l'atmosphère actuelle étant de $^{20}Ne/^{22}Ne = 9,80\pm0,08$ (Pollack and Black 1982) et de $^{21}Ne/^{22}Ne = 0,0290\pm0,0003$ (Porcelli et al. 2002). Les rapports isotopiques du néon, semblent indiquer que nous sommes en présence de gaz de type atmosphérique.

Si l'on étudie ensuite les rapports isotopiques du krypton, nous avons $^{86}Kr/^{84}Kr = 0,3055\pm0,0062$ et $^{82}Kr/^{84}Kr = 0,2024\pm0,0043$. Or les rapports isotopiques du Kr, dans l'amosphère actuelle sont de $^{86}Kr/^{84}Kr = 0,3044$ (Poths and Chamberlin 1995) et $^{82}Kr/^{84}Kr = 0,2022$ (Poths and Chamberlin 1995). Les valeurs du krypton, sont donc tout à fait en accord avec des valeurs atmosphériques. Ceci est encourageant pour supporter l'idée que ces bulles ont piégé de l'atmosphère. Mais ce n'est pas suffisant pour pouvoir l'affirmer. En effet, nous n'avons pas dosé le Kr (tout comme le Ne et le Xe)

lors de nos analyses bulle à bulle et nous ne savons donc pas, d'où est émis ce dernier, des bulles de dégazage de la pâte de verre ou d'une capture extérieure.
Afin de répondre à cette question, nous pouvons nous intéresser à l'argon. En effet, nous avons vu dans les analyses en concentrations de *Glass Service*, que seules les bulles présentant des compositions « pseudo-atmosphériques » contenaient de l'argon. Donc si nous avons ici de l'argon, uniquement dans des bulles captées et que cet argon présente des rapports isotopiques atmosphériques, cela pourra tendre à supporter l'hypothèse, que c'est bien de l'atmosphère qui a été captée dans le verre. Nous sommes en présence ici de rapports isotopiques de l'argon, tels que : $^{40}Ar/^{36}Ar$ = 297,1±1,60 et $^{38}Ar/^{36}Ar$ = 0,1867±0,0016. Or les valeurs atmosphériques actuelles de ces rapports sont $^{40}Ar/^{36}Ar$ = 295,5±0,5 (Allègre et al. 1986) ou = 298,56±0,31 (Lee et al. 2006) selon les auteurs, et $^{38}Ar/^{36}Ar$ = 0,1885±0,0003 (Lee et al. 2006). Prenant ainsi en compte les différentes études ainsi que les barres d'erreurs, les valeurs des rapports isotopiques de l'argon, laissent à penser que l'on est en présence de gaz d'origine atmosphérique.

En résumé, les rapports isotopiques de l'argon, du néon et du krypton indiquent que l'on est en présence de gaz de nature atmosphérique dans ce vitrage des Embiez. Les données du Xe, sont cependant plus difficiles à interpréter En prenant en compte le fait que les gaz des vésicules ne sont pas des gaz atmosphériques actuels qui ont traversé le verre, mais bien des gaz anciens captés (voir paragraphe précédent sur la diffusion/solubilisation, §5.3.2), ces rapports isotopiques ayant des signatures atmosphériques, semblent tracer non seulement une atmosphère, mais une atmosphère ancienne captée dans certaines bulles des verres anciens.

- *Cas de l'échantillon Ar0108*

L'échantillon Ar0108 a subi deux mesures différentes sur deux fragments de verre. Les données obtenues diffèrent quelque peu d'un fragment à l'autre. Globalement, les barres d'erreur sur les données sont très importantes car, ce verre contient très peu de bulles et de surcroît, des bulles de petite taille (vésicularité 0,15% et D_{moy} des bulles, 0,0116 cm).

De même que pour l'échantillon Em253, les rapports isotopiques du xénon, présentent des valeurs de rapports isotopiques $^{129}Xe/^{130}Xe$ = 6,62±0,38 et de 6,54±0,49, ainsi que de $^{132}Xe/^{130}Xe$ = 6,70±0,37 et 6,61±0,54, différentes et supérieures de celles que l'on connaît pour l'atmosphère actuelle (Tab.5. 16). Il peut se poser ici les mêmes questions que pour l'échantillon Em253, quant à la justification de ces rapports : soit le Xe ne provient pas de l'atmosphère, mais des bulles de dégazage du verre, soit les concentrations ne sont pas suffisantes pour en déduire des rapports isotopiques significatifs, soit le rapport isotopique du Xe a changé au cours du temps.
Si l'on étudie ensuite les rapports isotopiques du krypton, nous avons $^{86}Kr/^{84}Kr$ = 0,30±0,01 et 0,31±0,01, ainsi que de $^{82}Kr/^{84}Kr$ = 0,20± 0,01 et 0,20± 0,10. Ces rapports se rapprochent de ceux de

l'atmosphère actuelle, comme dans le cas de l'échantillon Em253 et tendraient vers une interprétation de ces gaz comme appartenant à une part d'air atmosphérique, contenu dans les bulles de ce verre.

Dans le cas du néon, il n'a été possible d'établir un rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ que pour le premier fragment de verre, tel que $^{20}Ne/^{22}Ne = 9,88\pm0,14$. Le rapport $^{21}Ne/^{22}Ne$, présente des valeurs respectives pour Ar0108_1 et Ar0108_2 de $^{21}Ne/^{22}Ne = 0,0292\pm0,0011$ et $0,0274\pm0,0027$. Les valeurs du fragment 1, sont de nature atmosphérique, alors que celles du fragment 2 en sont un peu plus éloignées.

Les rapports isotopiques de l'argon, présentent des valeurs très différentes selon le fragment considéré à savoir respectivement pour Ar0108_1 et Ar0208_2 : $^{40}Ar/^{36}Ar = 301,9\pm2,2$ et $290,2\pm6,2$, ainsi que de $^{38}Ar/^{36}Ar = 0,194\pm0,008$ et $0,213\pm 0,015$. Or les valeurs atmosphériques actuelles de ces rapports sont $^{40}Ar/^{36}Ar = 295,5\pm0,5$ (Allègre et al. 1986) ou $= 298,56\pm0,31$ (Lee et al. 2006) selon les auteurs, et $^{38}Ar/^{36}Ar = 0,1885\pm0,0003$ (Lee et al. 2006). Les deux fragments donnent des signatures différentes. Celles du second fragment, Ar0108_2 présentent des valeurs des rapports isotopiques de l'argon plus éloignées (en prennant en compte les barres d'erreur) de ceux de l'atmosphère actuelle, que les valeurs présentées par le premier fragment Ar0108_1.

En résumé, il est possible de dire que, l'échantillon Ar0108, semble contenir des gaz d'origine atmosphérique, tracés par les rapports isotopiques de l'argon, du néon et du krypton. On note néanmoins une importante hétérogénéité des signatures isotopiques sur un même échantillon (d'un fragment à l'autre).

5.4.3.4 Rapports isotopiques, intensité de broyage et populations de bulles

Les rapports isotopiques présentés par nos échantillons ont des valeurs qui varient grandement selon le degré de broyage du fragment de verre. Un broyage léger (nombre de *crushes* faible) affecte les plus grosses bulles, les plus fragiles, celles qui libèrent le plus grand volume de gaz, alors qu'un broyage intensif affectera l'intégralité des populations de bulles. Lorsque le verre est peu broyé, se sont donc les bulles « hors-tendance » qui libèrent des gaz (car grandes et fragiles). Quand le verre est réduit en poudre, toutes les vésicules sont ouvertes, on a donc des gaz qui proviennent du captage, mais aussi du dégazage de la pâte de verre. Ainsi, en fonction de la population affectée par le broyage, les rapports isotopiques ne tracent pas la même origine des gaz. Dans la figure ci-dessous, sont présentés les valeurs des rapports isotopiques en fonction de l'intensité de broyage des fragments de verre (Fig.5. 33). Les valeurs de concentrations en isotopes et de rapports isotopiques pour chaque étape de broyage sont présentées en annexes 13 et 14.

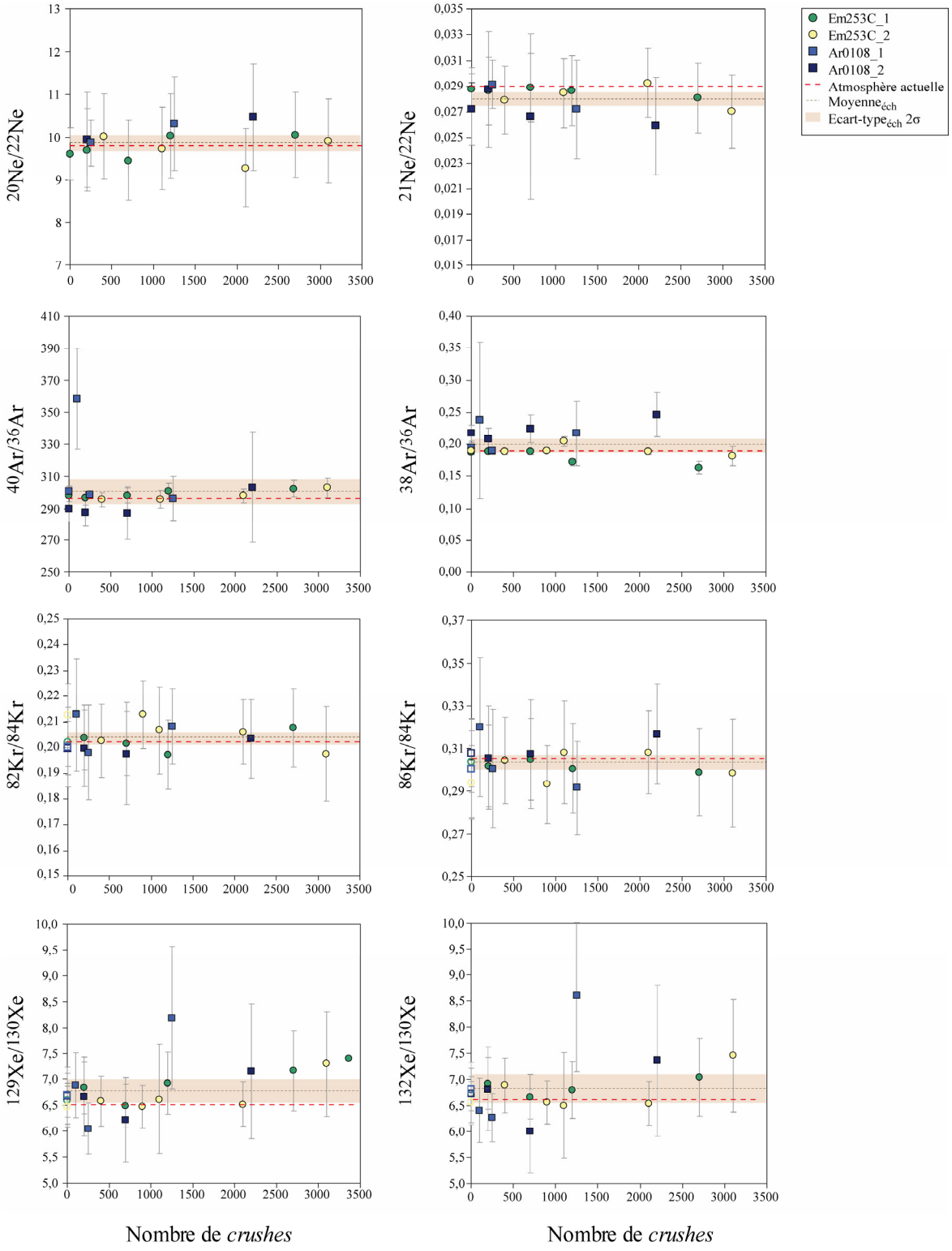


Fig.5. 33 : Evolution des rapports isotopiques des gaz rares des échantillons Em253 et Ar0108, en fonction de l'intensité de broyage des fragments (nombre de crushes).

On remarque donc sur cette figure (Fig.5. 33), que les rapports isotopiques les plus proches des rapports atmosphériques actuels, sont les rapports issus des faibles taux de broyage (nombre crushes faible).

Les données isotopiques de néon, de krypton et d'argon semblent ainsi indiquer qu'au moins une part des gaz émis par les échantillons lors de leur broyage total, provient d'une source atmosphérique (grosses bulles « hors tendance »). Ainsi, pour contraindre au mieux les enregistrements des gaz rares atmosphériques dans les verres, il faut les broyer peu (<1000 *crushes*) et donc affecter essentiellement les bulles « hors tendance » et au minimum les bulles de dégazage.

- *Cas des rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{38}Ar/^{36}Ar$*

Sur la figure ci-dessus (Fig.5. 33), il apparaît clairement que les bulles issues des broyages les moins intenses, se rapprochent de la valeur atmosphérique, alors que celles qui résultent de plus de 1000 *crushes* s'en éloignent. Par exemple, pour l'échantillon Em253, les bulles issues de 200 *crushes*, donnent une signature isotopique de $^{40}Ar/^{36}Ar$=295,8±1,5 soit une valeur tout à fait de type atmosphérique ($^{40}Ar/^{36}Ar_{atm}$ = 295,5±0,5), alors que les valeurs de ce rapport pour les gaz émis par le fragment, lorsqu'il est très broyé, sont de l'ordre $^{40}Ar/^{36}Ar$ = 301,5±3,5.

Si l'on étudie plus précisément, l'évolution de ces rapports isotopiques selon l'intensité de broyage, on peut remarquer que deux catégories de données apparaissent (Fig.5. 34). D'une part, des valeurs de rapports isotopiques de type atmosphérique (en violet sur la Fig.5. 34) qui appartiennent aux premières bulles cassées lors du broyage et qui sont vraisemblablement issues d'une capture de l'atmosphère. D'autre part, on obtient des données (en orange sur la Fig.5. 34) dont les rapports s'éloignent de celles de l'atmosphère, mais qui semblent s'aligner sur une droite de mélange entre le pôle atmosphérique et un pôle caractérisé par des rapports isotopiques $^{40}Ar/^{36}Ar$>302 et $^{38}Ar/^{36}Ar$<0,160. Ces données, correspondant aux phases les plus avancées du broyage, témoignent de la signature isotopique des petites bulles de dégazage de la pâte de verre. On peut donc supposer que ce pôle est probablement, de nature « continentale », correspondant aux gaz émis par la fusion du sable et des fondants, lors de la fabrication du verre.

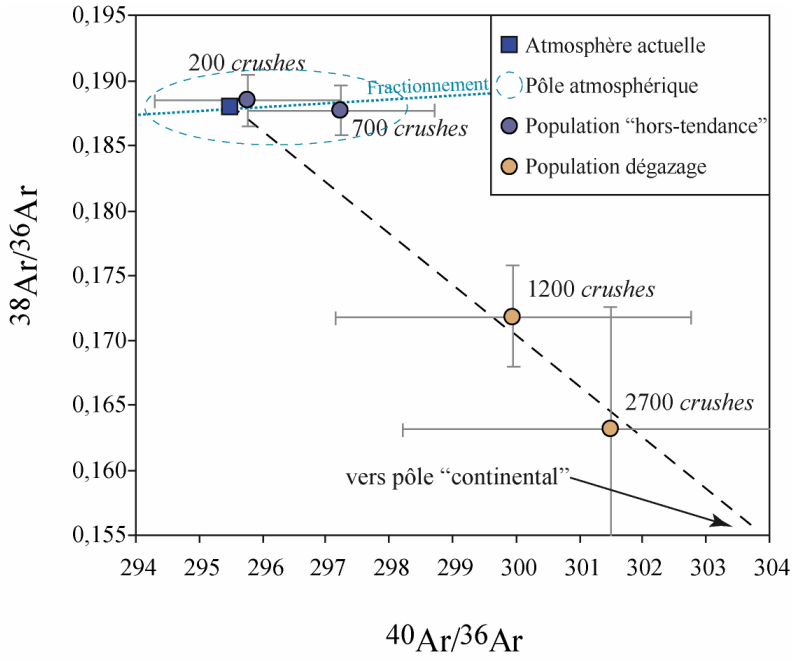


Fig.5. 34 : Différence de compositions isotopiques pour l'argon, entre les différentes populations de bulles. La droite de fractionnement isotopique est indiquée en bleu et calculée à partir de la formule donnée par Mata et al., (Mata et al. 2010).

Pour identifier ce pôle inclus dans les plus petites bulles des échantillons, il est nécessaire de se tourner vers les rapports isotopiques des matières premières qui composent le verre, autrement dit le sable et les fondants. Des études (Matsuda and Nagao 1986; Schlosser and Winckler 2002; Staudacher and Allègre 1988; Winckler et al. 2001; Winckler et al. 1977) ont montré que les rapports isotopiques de l'argon dans les sédiments océaniques étaient très variables : $^{40}Ar/^{36}Ar$ variant entre 298±8 (Matsuda and Nagao 1986) et 426±8 (Staudacher and Allègre 1988), ou encore pour $^{38}Ar/^{36}Ar$, compris dans une gamme entre 0,182±0,002 et 0,196±0,007 (Matsuda and Nagao 1986), par exemple. Plus particulièrement, si on s'intéresse aux sédiments marins de la zone méditerranéenne (car l'échantillon des Embiez présenté sur la figure ci-dessus (Fig.5. 34) provient de cette région), on observe des gammes de rapports pour $^{40}Ar/^{36}Ar$ variant entre 296 et 470 (Schlosser and Winckler 2002; Winckler et al. 1977). Ces fortes valeurs du rapport isotopique de l'argon dans ces bassins de Méditerranée sont expliquées par des phénomènes d'hydrothermalismes qui modifient les proportions en isotopes de l'argon. Ces phénomènes influent également sur les teneurs (élevées) en ^{4}He des sédiments (Schlosser and Winckler 2002; Winckler et al. 1977). Ceci pourrait être cohérent avec nos concentrations en ^{4}He très importantes, notamment pour l'échantillon Em253 (voir annexe 13).

Le sable étant éssentiellement composé de grains de quartz et nos verres essentiellement de SiO_2 (entre 70%wt. et 75%wt. pour les échantillons Em253), il est également intéressant d'étudier, les rapports isotopiques des gaz présents dans ces minéraux. Il a été montré que dans des veines de quartz du nord de l'Italie, les compositions en $^{40}Ar/^{36}Ar$ pouvait varier entre 423,1±0,2 et 938,4±0,1 et en $^{38}Ar/^{36}Ar$ entre 0,1663±0,0023 et 0,1912±0,0014 (Harper and Schamel 1971).

Le pôle de « dégazage » que nous recherchons devrait avoir des valeurs de $^{40}Ar/^{36}Ar$>310-340, valeurs facilement accessibles par les inclusions fuides des quartz italiens ou dans les sédiments marins. Ce pôle doit également avoir des valeurs de $^{38}Ar/^{36}Ar$<0,15-0,155, or de telles valeurs ne se retrouvent guère dans les matériaux géologiques considérés, hormis dans certains granites où la valeur du rapport $^{38}Ar/^{36}Ar$ peut atteindre des valeurs minimum 0,1464 (Irwin and Reynolds 1995).

Ce pôle de mélange, fourni une information sur les espèces issus du dégazage des matériaux composant le verre, sans pour autant que l'on puisser aller plus loin dans la détermination de son origine ou de sa nature (quartz ? sédiments ? autres ?).

5.4.3.5 Evolution des rapports isotopiques au cours du temps et confrontation avec les études antérieures

- *Cas du rapport $^{3}He/^{4}He$*

Nous n'avons que très peu d'^{3}He dans nos échantillons. Nous pouvons établir une valeur pour le rapport $^{3}He/^{4}He$ pour un seul fragement de l'échantillon Em253. Tenant compte des très faibles volumes d'^{3}He émis, le rapport $^{3}He/^{4}He$ que nous avons présente des telles barres d'erreur qu'elle rendent cette valeur du rapport isotopique de l'hélium peu exploitable (Fig.5. 35).

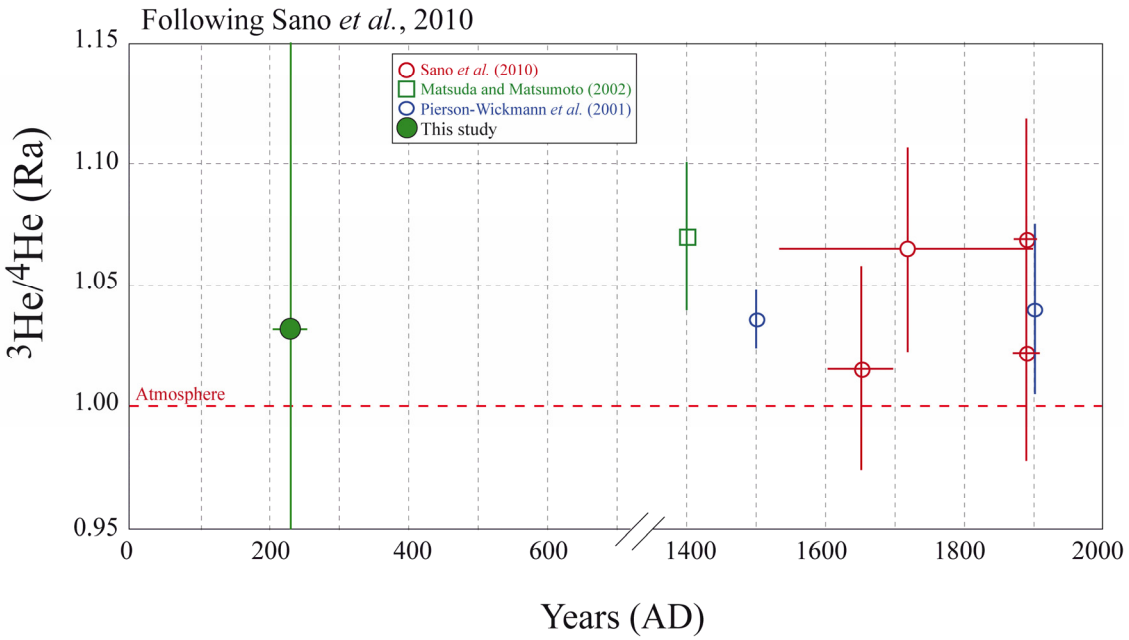


Fig.5. 35 : Evolution temporelle du rapport $^{3}He/^{4}He$, rapports issus de matériel archéologique (Sano et al. 2010).

La valeur totale de la mesure du rapport $^{3}He/^{4}He$ provenant de notre échantillon est cohérente avec les données obtenues sur les laitiers de fonderie et est supérieure à la valeur atmosphérique actuelle. Mais tenant compte des barres d'erreurs nous ne pouvons pas exploiter cette donnée plus avant.

b) Rapports isotopiques n'évoluant pas au cours du temps

Certains rapports isotopiques ne présentent pas d'évolution au cours du temps et sont, aux erreurs analytiques près, identiques à la valeur atmosphérique actuelle. Nous présenterons ici deux exemples de ces rapports inchangés, $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{86}Kr/^{84}Kr$. Nous pourrions faire les mêmes constatations avec le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ par exemple.

Dans les graphiques présentés ci-dessous, sont représentés les différéntes étapes de broyage de chaque fragments de verre. Plus le broyage est léger, plus de petites bulles affectées par ce dernier sont volumineuses, plus le symbole utilisé est gros (Fig.5. 36, Fig.5. 40, Fig.5. 40)

- *Cas du rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$*

La valeur du rapport isotopique $^{40}Ar/^{36}Ar$ ne semble pas évoluer au cours du temps (Fig.5. 36). En effet, nos données obtenues sur les échantillons Ar0108 et Em253 sont, d'une part cohérentes avec les données issues des céramiques (Matsuda et al. 2010), et d'autre part identiques à la valeur atmosphérique actuelle, 295,5.

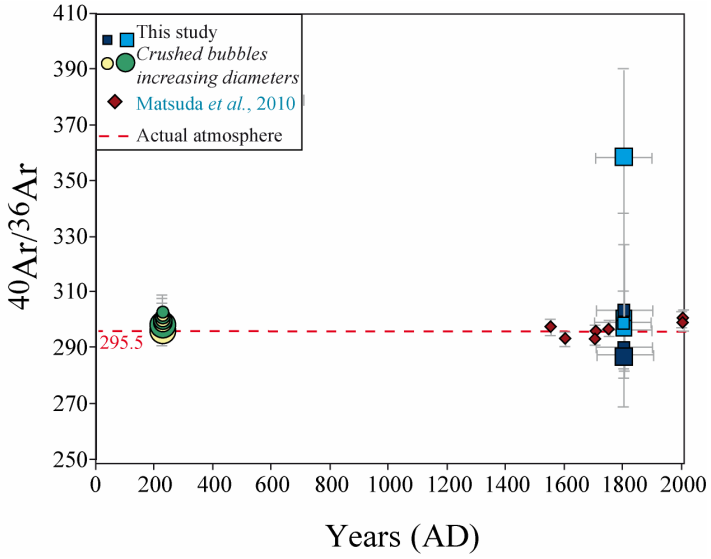


Fig.5. 36 : Evolution temporelle du rapport isotopique $^{40}Ar/^{36}Ar$.

L'échantillon Ar0108 présente un point qui sort complètement de la tendance, et possède des barres d'erreur très conséquentes, engendrées probablement par des erreurs analytiques.

- *Cas du rapport $^{86}Kr/^{84}Kr$*

Dans le diagramme ci-dessous, nous présentons les valeurs du rapport $^{86}Kr/^{84}Kr$ mesurées dans nos échantillons (Fig.5. 37).

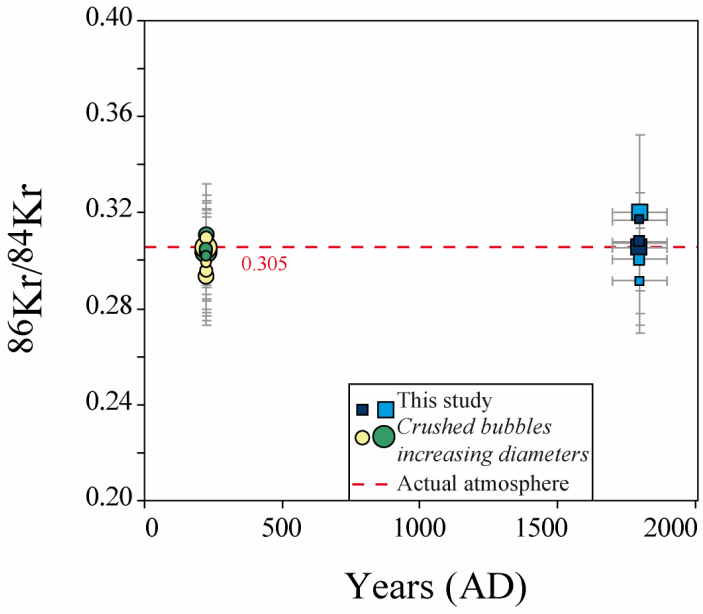


Fig.5. 37 : Evolution temporelle du rapport $^{86}Kr/^{84}Kr$ au cour du temps.

Nous ne pouvons pas confronter nos données à des mesures venant d'études antérieures, contrairement au rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$, car nos mesures sont les premières réalisées avec le Kr dans du matériel archéologique.

Ici aussi, les valeurs du rapport $^{86}Kr/^{84}Kr$ sont identiques, aux barres d'erreur près, à la valeur atmosphérique actuelle (0,305) et ne semble guère varier au cours du temps.

- *Cas du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$*

Comme nous l'avons remarqué précédement, le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ varie en fonction de l'intensité de broyage de l'échantillon. Lorsque le fragment de verre est peu broyé, notamment pour l'échantillon Em253, le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ tend vers la valeur atmosphérique sans pour autant l'atteindre (et Fig.5. 38).

On peut émettre deux hypothèses pour expliquer cette valeur plus faible du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ que la valeur atmosphérique actuelle :

- Soit dans la cas de l'échantillon Em253, on a une pollution provenant de l'eau de mer (car c'est un verre qui a été immergé pendant près de 1800 ans) et qui ferait varier la valeur de notre rapport $^{22}Ne/^{20}Ne$.
- Soit, la valeur donnée par l'échantillon des Embiez est une valeur atmosphérique ancienne et la valeur actuelle de l'atmosphère a été modifiée par l'activité humaine.

Afin de répondre à ces deux hypothèses, il est nécessaire de s'intéresser aux rapports isotopiques de l'eau de mer et des combustibles fossibles, succeptibles d'avoir modifié le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ lors de leur utilisation par l'Homme, à l'image de ce qui est proposé pour le rapport $^{3}He/^{4}He$ par Sano *et al* (Sano et al. 2010), et Pierson-Wickman *et al* (Pierson-Wickmann et al. 2001).

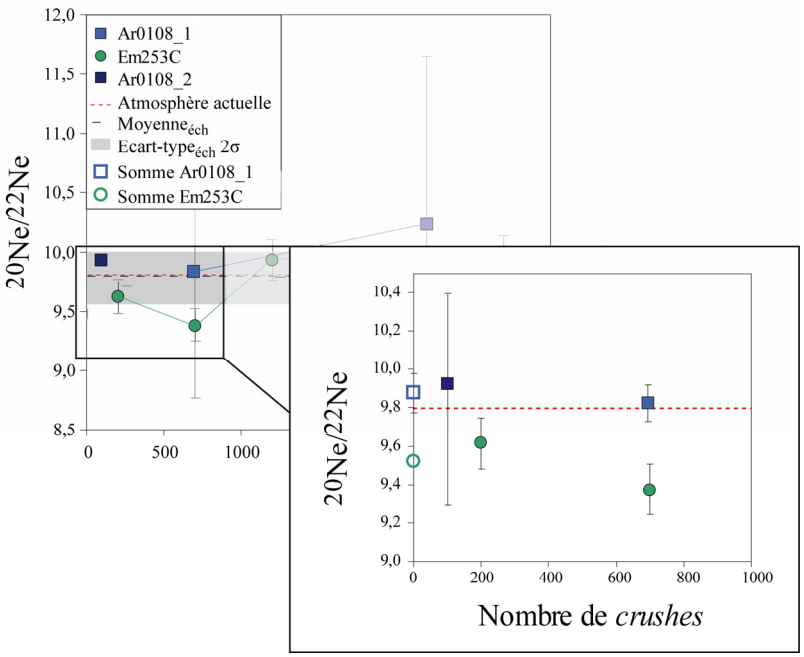


Fig.5. 38 : Zoom sur les points de mesures du rapport isotopique $^{20}Ne/^{22}Ne$, pour des broyage de faible intensité (<1000 « crushes »).

Eau de mer :

La valeur moyenne du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ de l'eau de mer est de 9,89±0,54 (Igarashi et al. 1987). Ce rapport est du même ordre que la valeur atmosphérique (9,80 ± 0,08 (Pollack and Black 1982; Porcelli et al. 2002)), et légèrement supérieur. Ce n'est donc pas l'eau de mer qui contamine nos bulles en produisant une baisse du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$.

Combustibles fossiles :

Le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ des gaz liés aux hydrocarbures (*well gases*) est estimé par différents auteurs (Holland and Ballentine 2006; Kennedy et al. 1990) à une valeur variant en général entre la valeur atmosphérique et 11,9.

La grande variabilité du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$, ne nous permet pas d'affirmer que la différence entre la valeur du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ du verre antique (Em253) et le rapport de l'atmosphère actuelle, serait liée à une modification du $^{20}Ne/^{22}Ne$ par l'activité humaine et donc la libération de gaz d'hydrocarbures. Cependant, en imaginant que cela soit le cas et que la valeur moyenne du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ de ces gaz d'hydrocarbures soit de 11,5, il faudrait une contamination de 10% de l'atmosphère ancienne, incluse dans le verre des Embiez pour obtenir le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ l'atmosphère actuelle. Cette valeur nous paraît relativement élévée. Notre hypothèse est donc, sans doute, beaucoup trop simple pour expliquer les teneurs observées.

c) Rapports isotopiques et/ou chimique montrant des évolutions au cours du temps

Certains rapports isotopiques et/ou chimiques, semblent présenter des évolutions, des varations, au cours du temps et par rapport à la valeur atmosphérique actuelle.

Nous présenterons, comme dans le paragraphe précédent, deux exemples de rapports, $^{4}He/^{20}Ne$ et $^{4}He/^{40}Ar$, pertinents car existants dans la bibliographie.

Les remarques faites sont également applicables aux rapports $^{130}Xe/^{36}Ar$, $^{84}Kr/^{36}Ar$, par exemple.

- *Cas du rapport $^{4}He/^{40}Ar$*

Dans le graphique ci-dessous (Fig.5. 39), sont reportées les valeurs du rapport isotopique $^{4}He/^{40}Ar$ pour nos deux échantillons ainsi que pour les gaz issus des porcelaines anciennes (Matsuda et al. 2010). Les valeurs obtenues sont largement supérieures (environ 10 à 15 fois supérieures) à la valeur atmosphérique actuelle (0,00056), que cela soit pour l'échantillon antique, Em253, ou pour l'échantillon plus récent, Ar0108. Les porcelaines anciennes présentent également des valeurs supérieures à l'amosphère actuelle, mais dans une moindre mesures que nos verres.

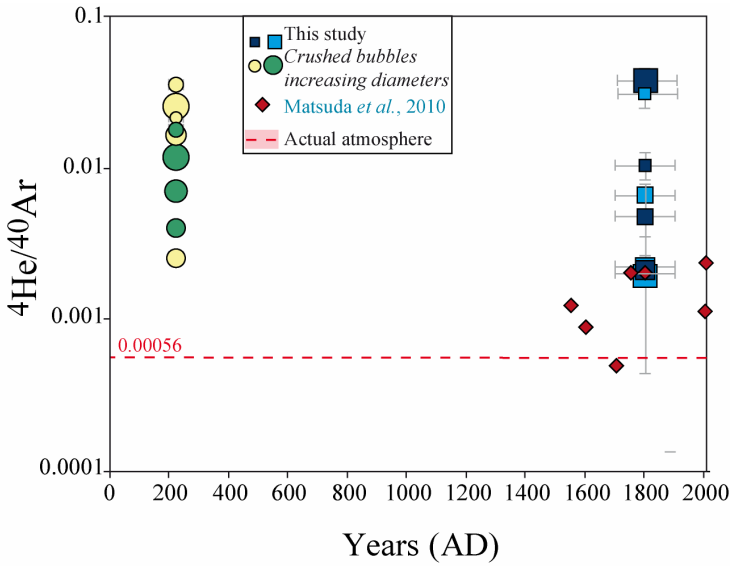


Fig.5. 39 : Evolution temporelle du rapport $^{4}He/^{40}Ar$ au cour du temps.

- *Cas du rapport $^{4}He/^{20}Ne$*

De plus, afin de confronter nos données à celles obtenues antérieurement, il nous est nécessaire de nous intéresser à des rapports d'éléments différents (car nous avons peu d'^{3}He), comme a pu le montrer Sano *et al.*, en 2010, avec le $^{4}He/^{20}Ne$ (Sano et al. 2010). Ainsi, dans leur étude Sano *et al*. ont démontré que ce rapport était variable dans le temps et semblait décroitre entre le X^{ème} siècle et aujourd'hui. Si nous ajoutons nos données aux leurs, nous obtenons la figure ci-dessous :

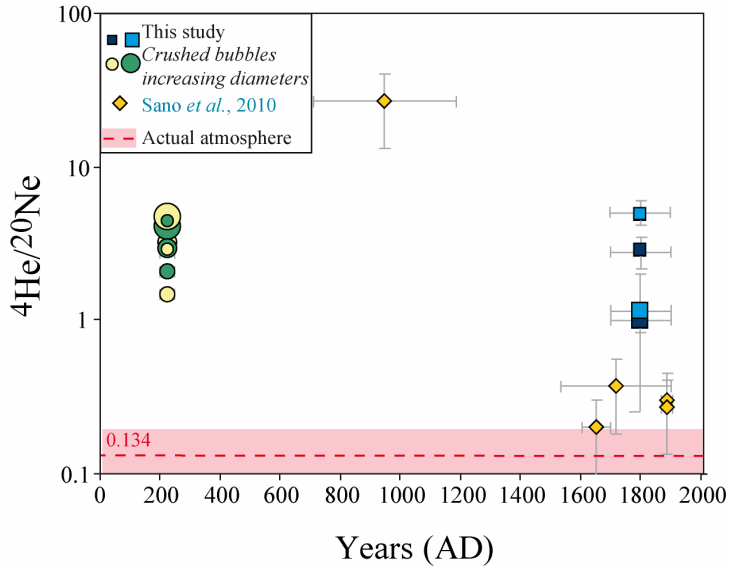


Fig.5. 40 : Comparaison des rapports isotopiques $^{4}He/^{20}Ne$ des verres archéologiques Em253 et Ar0108, de l'atmosphère actuelle et ainsi que des laitiers de fonderie, données issues de l'étude de Sano et al. 2010. Sont également reportés les pourcentages de contamination des bulles par le pôle « continental » caractéristique du dégazage des matières premières lors de la fusion du matériau archéologique (laitier ou verre).

Nous n'observons pas particulièrement de variations du rapport $^{4}He/^{20}Ne$ entre nos deux verres archéologiques, avec pour l'échantillon Em253, $^{4}He/^{20}Ne=2,82\pm0,03$ et pour l'échantillon Ar0108 $^{4}He/^{20}Ne=2,28\pm0,4$ ou $3,79\pm6$. Seulement, en prenant en compte les barres d'erreurs, en particulier pour l'échantillon Ar0108, ce dernier a une valeur plus proche de celle de notre échantillon du III^{ème} siècle, que de celles des XVII^{ème}, XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles de Sano *et al*.

Que cela soit pour le rapport $^{4}He/^{40}Ar$ ou pour le rapport $^{4}He/^{20}Ne$, nous avons remarquer que nos valeurs sont assez éloignées et plus élevées que la valeur atmosphérique actuelle. Ceci peut s'interpréter de plusieurs façons :

- soit les mesures sont trop imprécises
- soit il s'est produit un fractionnement des isotopes de l'hélium dans les minerais, comme le suggère Sano *et al*., (Sano et al. 2010) et Pierson-Wickmann *et* al., (Pierson-Wickmann et al. 2001) qui aurait engendré une valeur du rapport ne reflétant pas un enregistrement atmosphérique ancien préservé.
- soit, les valeurs de ces rapports ont évolué au cours du temps. Le rapport $^{3}He/^{4}He$ semble en effet, avoir diminué au cours du temps, à cause du relargage dans l'atmophère d'hélium crustal, lié aux activités anthropiques (Sano et al. 2010). Cela signifie que la quantité d'^{4}He augmente au cours des périodes industrielles par rapport aux périodes antérieures. Or nous observons des valeurs des rapports $^{4}He/^{20}Ne$ et $^{4}He/^{40}Ar$ plus importantes dans les périodes anciennes qu'aujourd'hui. Ceci signifie que la valeur de ^{20}Ne et de 40 Ar doivent avoir également changée au cours du temps, car si elle était restée stable, la valeur du rapport

$^{4}He/^{20}Ne$ devrait être plus faible dans l'Antiquité qu'aujourd'hui. Ceci pourrait être mis en relation avec le fait que nous ayons une valeur du rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ plus faible dans l'échantillon antique (9,52±0,9) que dans l'atmosphère actuelle (9,80±0,08 (Pollack and Black 1982)), sous-entendant une éventuelle augmentation du ^{20}Ne avec le temps.

- soit, les gaz des bulles ont été fractionnés en fonction de leur masse au cour du processus de dégazage de la pâte de verre, perturbant les rapports observés dans nos échantillons.
- soit, les gaz extraits des échantillons de Sano *et al*. (Sano et al. 2010), sont contaminés par des gaz provenant d'un pôle « continental » à l'image de nos verres, pôle qui témoignerait de la nature du minerai employé. Dans le cas de nos verres, si l'on se base sur un rapport $^{4}He/^{20}Ne$ issu d'inclusions fluides dans des quartz ($^{4}He/^{20}Ne= 2{,}85.10^{6}$ (Lippmann-Pipke et al. 2011)), nous avons un pourcentage de contamination pour des gaz « crustaux », compris entre 8.10^{-5} et $1{,}3.10^{-4}$%, en prenant en compte une atmosphère inchangée en $^{4}He/^{20}Ne$. En suivant le même raisonnement, on peut proposer des taux de contamination pour les laitiers de fonderie de Sano *et al*. (Sano et al. 2010), entre 7.10^{-6} et $9{,}4.10^{-4}$% (Fig.5. 40).

Les variations observées sur ces rapports chimiques sont-elles dues à des évolutions temporelles de la composition chimique de l'atmoshère ou d'autres processus ont-ils lieu dans nos échantillons ?

Afin de répondre à cette question nous allons considérer trois hypothèses : 1) évolution temporelle de la composition chimique de l'atmosphère, 2) fractionnement isotopique des gaz et 3) contamination par des gaz étrangers à l'amosphère. Pour chacune de ces hypothèses, nous présenterons quelques exemples de rapports isotopiques/chimiques, remarquables.

5.4.3.6 Fractionnement de masse des gaz rares dans les verres archéologiques

Lors de la formation des bulles dans la pâte de verre, des phénomènes de fractionnement de masse peuvent se produirent et ainsi faire évoluer les rapports isotopiques des gaz rares dans les bulles. Afin de caractériser et de quantifier ces éventuels fractionnement, nous employons l'équation ci-dessous :

$$R = R_0 f^{\alpha-1} \tag{5.12}$$

Avec : R_0 le rapport isotopique initial (ici l'atmosphère actuelle), R le rapport isotopique étudié, f la fraction initiale de la substance étudiée et $\alpha = (m^2/m_1)^{1/2}$, le facteur de fractionnement

Le fractionnement de masse peut être invoqué pour certains systèmes isotopiques des gaz rares, comme explication quant à leurs variations.

- *Cas du système isotopique $^{20}Ne/^{22}Ne$ vs $^{21}Ne/^{22}Ne$*

Dans ce système isotopique le fractionnement de masse entre les isotopes du néon peut être envisagé. En effet, dans le graphique ci-dessous (Fig.5. 41) sont reportés les différents pôles source de gaz rares à savoir, le soleil, le manteau (MORB), la croûte et l'atmosphère. On remarque que nos données ne s'alignent pas le long d'une quelconque droite de mélange entre ces différents pôles, hormis éventuellement le système soleil-atmosphère. En tenant compte des barres d'erreur, il est également possible d'invoquer le fractionnement de masse pour expliquer la dispersion de nos données autour du pôle atmosphérique.

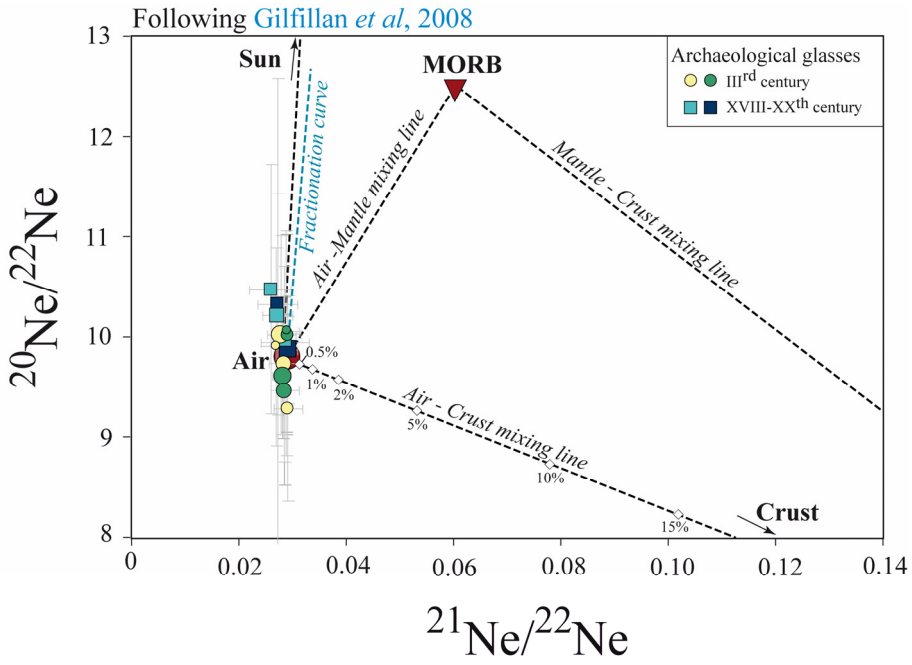


Fig.5. 41 : Mise en évidence des phénomènes de fractionnement entre les différents isotopes du néon.

5.4.3.7 Phénomènes de contamination par des effets de source dans les bulles des verres

Dans la plupart des systèmes isotopiques, le fractionnement de masse ne peut pas expliquer les distributions de nos données. Ces effets de sources sont dus à une contamination du signal atmosphérique enregistré par le signal provenant du dégazage de la pâte de verre. En effet, les éléments constitutifs de verres, les matières premières, tels que les sédiments marins, les inclusions fluides des quartz, eux même issus des sables, peuvent relarger lors de leur fonte des gaz qui s'insinuent dans les bulles de dégazage et forment ainsi une signature « crustale ». Lors du broyage des échantillons, on affecte en même temps les deux types de bulles, et donc les deux types de signatures, « crustale » et « atmosphérique ancienne ». Il est alors possible d'imaginer des mélanges entre ces deux signaux, dans les données que nous avons obtenu.

Nous présentons ici aussi, quelques exemples représentatifs de ces phénomènes de contamination et donc de mélange, par effet de source.

- *Cas du système isotopique $^{4}He/^{40}Ar$ et $^{36}Ar/^{40}Ar$*

Lorsque que l'on cherche à mettre en évidence des phénomènes de contamination par des effets de source, il est pertinent d'utiliser des rapports isotopiques avec l'^{4}He, car ce dernier est très mobile (par rapport aux gaz plus lourds) et donc très sensible aux contaminations. La figure ci-dessous (Fig.5. 42) présente les évolutions de données dans ce système isotopique. Le fractionnement de masse apparaît clairement comme n'étant pas le phénomène à envisager pour expliquer la distribution de nos données qui ont un rapport 36Ar/40Ar quasi-invariant alors que le rapport 4he/40Ar varie selon les points d'un facteur 10 à 50.

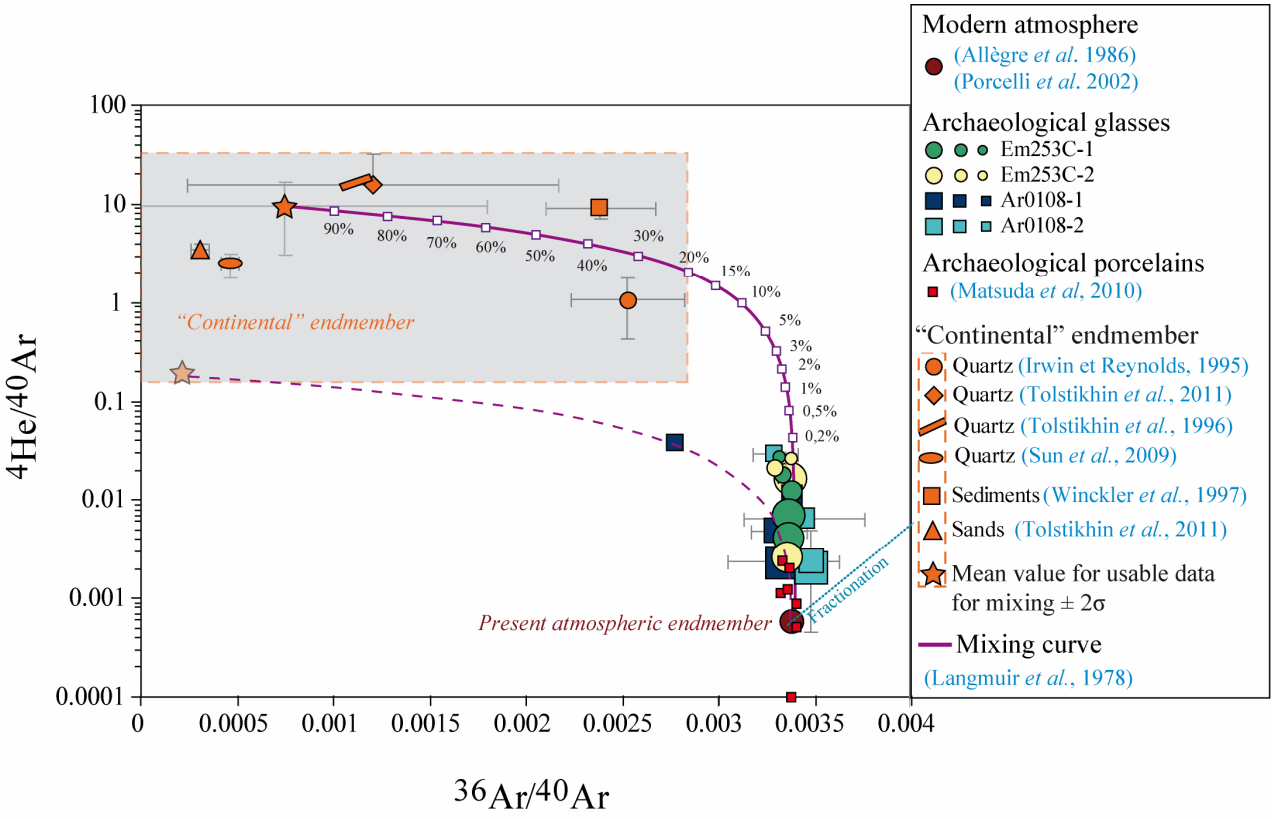


Fig.5. 42 : Hypothèse de mélange(s) entre le pôle atmosphérique et un second pôle de type « crustal », pour les gaz des bulles des verres archéologiques, pour les rapports $^{4}He/^{40}Ar$ et $^{36}Ar/^{40}Ar$. Les valeurs des rapports atmosphériques et « crustal » (quartz et sédiments) proviennent de la bibliographie (Irwin and Reynolds 1995; Tolstikhin et al. 1996; Tolstikhin et al. 2011; Winckler et al. 1997). Une seconde courbe de mélange (pointillés violet), entre le pôle atmosphérique et un pôle « continental », est indiquée pour le broyage le plus fin de l'échantillon Ar0108. Pour ce fragment, nous sommes obligés de choisir un pôle « crustal » (étoile claire sur le schéma) différent de celui des autres échantillons (étoile constrastée sur le schéma), pour avoir un mélange binaire. Nous figurons ici tous les stades de broyage de chaque échantillon. La taille des figurés est proportionelle à la taille des vésicules considérées, autrement dit, les plus gros figurés correspondent auc grosses bulles et donc au faibles taux de broyage.La droite de fractionnement isotopique est indiquée en bleu et calculée à partir de la loi de Reynolds présentée précedement (eq. 5.12).

Pour expliquer notre jeu de données, il faut réaliser un mélange entre le pôle atmosphérique actuel et le pôle crustal. Les mesures se disposent en effet, le long d'une courbe de mélange entre ces deux pôles. Le pôle crustal (étoile) est défini par une compilation de données issus de la bibliographie

(Irwin and Reynolds 1995; Tolstikhin et al. 1996; Tolstikhin et al. 2011; Winckler et al. 1997). Le point de l'échantillon Ar0108 sortant de la tendance peut être expliqué par une autre droite de mélange entre les deux pôles, continental et crustal, avec un pôle crustal légèrement différent de celui proposé précédement. Ces deux pôles crustaux différents témoignent de la variabilité de la matière première constituant les verres.

On note également un contrôle de la composition des gaz en relation avec le degrés de broyage de l'échantillon. En effet, les données issues des intensités de broyages plus grandes, c'est-à-dire, les plus petites bulles sont davantage contaminées (~0,2%), affectées par le pôle crustal source, que les mesures issues des broyages moins intenses, les grosses bulles (~0,05% de contamination). On retrouve ici la différence mise en évidence par l'étude précédente sur les gaz majeurs.

- *Cas des rapports $^{84}Kr/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$*

Un second exemple de mise en évidence de contamination par effet de source peut être proposé pour le système formé par les rapports isotopiques $^{84}Kr/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$. Le diagramme suivant présente nos donnée dans ce système (Fig.5. 43).

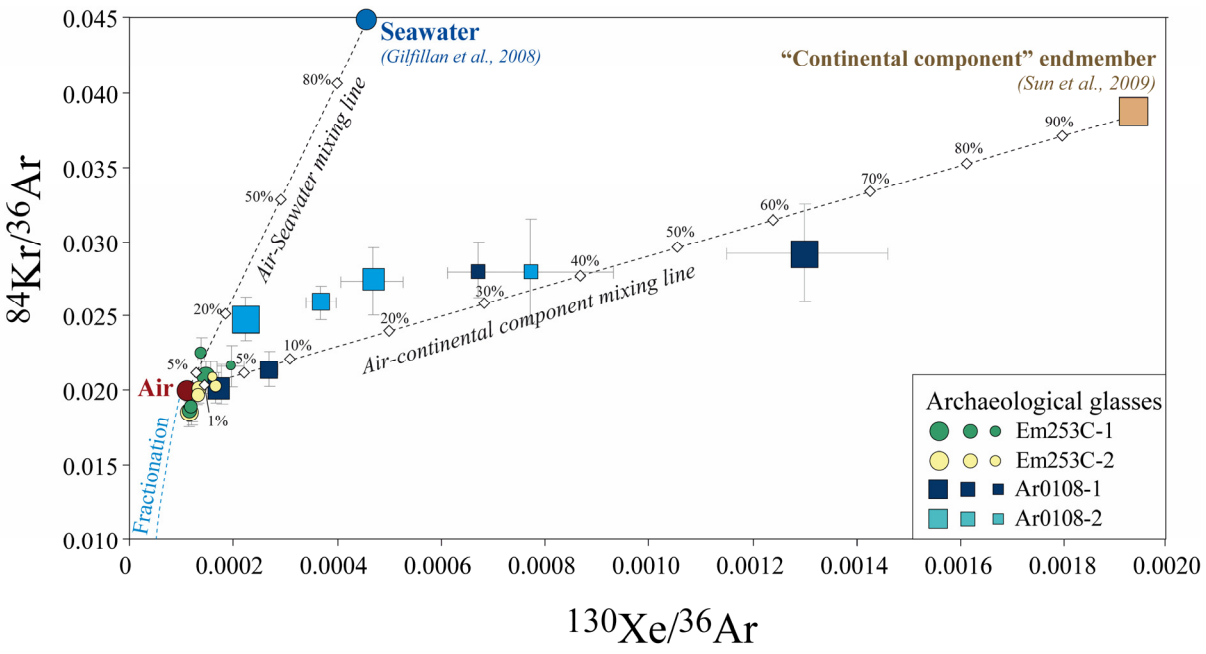


Fig.5. 43 : Mélanges entre l'atmosphère et un pôle crustal pour le système $^{84}Kr/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$.

Dans ce cas ici, avec des gaz rares lourds, il est possible de voir que les données de l'échantillon Ar0108 s'alignent le long d'une droite de mélange entre le pôle atmosphérique actuel et un pôle continental.

Nous y avons reporté également un autre pôle de mélange qui est l'eau de mer. Ce pôle n'affecte pas les rapports isotopiques de nos deux échantillons, même pour le vitrage des Embiez Em253 qui à passé près de 1800 ans dans l'eau de mer (Fig.5. 44).

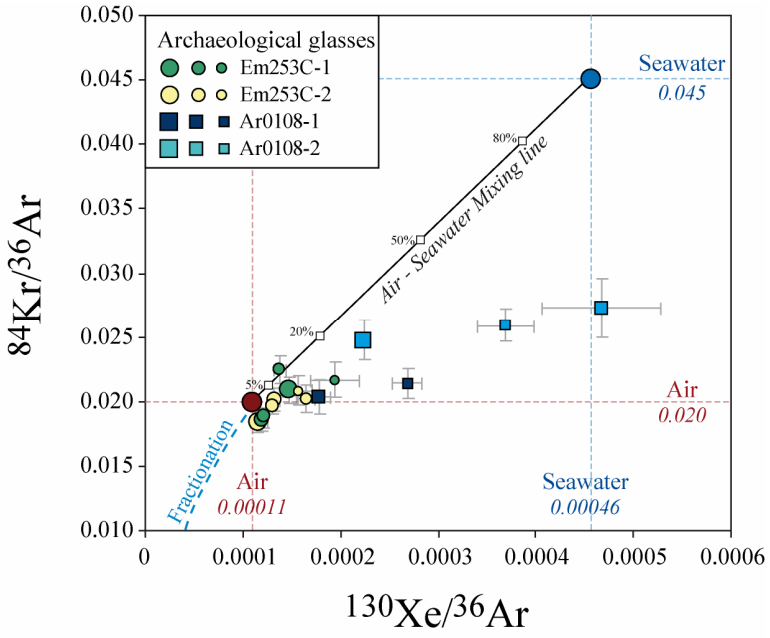


Fig.5. 44 : Absence de mélanges entre l'atmosphère et l'eau de mer pour le système $^{84}Kr/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$.

Dans le cas de ce système, mettant en jeu les rapports isotopiques $^{84}Kr/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$, le fractionnement de masse, ne peut être proposé comme solution pour expliquer les distributions de données.

Nous avons mis en évidence ici le fait que l'on est en présence de mélange entre la matière première et l'air ancien capté. Les variations temporelles des rapports isotopiques de l'atmosphères, proposés par les différents auteurs (Matsuda et al. 2010; Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010) ne sont peut être pas la seule explication envisageable, il faudrait prendre en compte les effets de contamination par les matériaux constitutifs des objets étudiés.

Il faut tout de même rester très prudents quant à l'interprétation de nos données d'isotopie sur les gaz rares. En effet, il ne s'agit ici que de mesures préliminaires visant à vérifier la faisabilité de la mesure de gaz rares dans les verres archéologiques. Elles nécéssitent d'être complétées par de nombreuses autres, afin de définir une tendance générale d'évolutions de ces rapports isotopiques et de mettre en évidence une origine atmosphérique de ces gaz. De plus, les concentrations mesurées ici sont relativement faibles. Ceci soutient le fait qu'il faut rester prudents dans l'interprétation de ce premier jeu de données, même si les résultats sont très prometteurs et encourageants.

5.4.4 Conclusions et perspectives

Les premiers résultats préliminaires semblent tendre vers une origine atmosphérique de certains gaz rares tels que l'argon, le néon ou le krypton, contenus dans les bulles de deux verres archéologiques. Cependant, il ne sagit que de quelques mesures, sur deux verres et nous ne pouvons pas être formels avec si peu de données. Il semblerait cependant que l'on puisse, comme nous l'avions supposé au départ, avoir des gaz anciens, de nature atmosphériques, piégés dans le verre archéologique. Les rapports isotopiques mettant en jeu des espèces de gaz différents ($^{4}He/^{20}Ne$), semblent indiquer que l'air des vésicules pourrait contenir de l'air différent de l'air actuel.

Un résultat important concerne les relations qui existent entre le degré de broyage des échantillons et les rapports isotopiques enregistrés. Des mélanges binaires ont été identifiés entre une composition du type atmosphérique et un pôle correspondant à une composition isotpique de type « croûte continentale ». Les variations isotopiques enregistrées dans les verres archéologiques et les laitiers de fonderie sont donc probablement liées à des effets de contaminations (inclusions fluides dans des quartz, sédiments, etc.).

Pour pouvoir tirer des conclusions plus poussées, il est indispensable d'analyser davantage d'échantillons, de diverses époques. Nous pourrions ainsi avoir un panel de valeurs des rapports isotopiques des gaz rares, plus large et peut-être même certains verres pourraient contenir de l'hélium ^{3}He en quantité suffisante pour être analysé. Les rapports $^{3}He/^{4}He$ pourraient être alors confrontés à ceux des études antérieures sur matériel archéologique (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010). Afin d'obtenir des valeurs de concentrations en ^{3}He suffisantes pour obtenir un rapport $^{3}He/^{4}He$ exploitables, il faudrait extraire un volume de gaz rares d'au moins 6.10^{-7} cm^3/g_{verre}.

CONCLUSION ET RESUME DU CHAPITRE

Dans ce chapitre nous avons cherché à connaître la nature des gaz inclus dans les bulles des verres archéologiques. Le développement de méthode analytique non destructive par spectrométrie Raman, au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes. s'est révélé infructueux. Les phénomènes de fluorescence, engendrés par le verre lui-même, masquent tout le signal gazeux éventuel quelque soit la longueur d'onde du laser employé.

Ensuite, nous avons soumis quelques uns de nos échantillons à un protocole analytique, bulle à bulle, celui de la société *Glass Service*. Cette méthode, certes destructive, a fourni des données exploitables. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une dichotomie compositionnelle entre les différentes populations de bulles, distinguées par la méthode de la VSD, (voir chapitre 4). Ainsi, les bulles exotiques, c'est-à-dire celles qui n'appartiennent pas à la tendance générale de

distribution de tailles des vésicules dans le verre, se révèlent contenir une grande variété de gaz (N_2, CO_2, O_2, Ar, SO_2, H_2S, H_2), alors que les bulles de la tendance linéaire dans le diagramme Ln(N) en fonction du diamètre des bulles sont uniquement composées de CO_2.

Certaines de ces bulles « hors-tendance », en particulier celles de l'échantillon de vitrage des Embiez (Em253), se révèlent contenir uniquement un mélange de N_2, de CO_2, d'O_2, et d'Ar, qui se rapproche d'un mélange de nature atmosphérique. Cependant, les teneurs en CO_2 sont trop importantes pour correspondre à une atmosphère (~20%vol. contre 0,037%vol. dans l'atmosphère actuelle) et les teneurs en O_2 sont beaucoup trop faibles (~0,5%vol. au lieu ~20%vol. dans l'atmosphère moderne). En revanche, les rapports Ar/N_2 sont assez proches des valeurs atmosphériques ($0,012<Ar/N_2$ échantillon $<0,014$, contre 0,01154 pour la valeur atmosphérique actuelle). Ceci nous a conduit à tenter de comprendre l'origine du CO_2 excédentaire et du déficit d'O_2 dans nos bulles, en partant du postulat que ces bulles ont une origine extérieure au verre et sont issues de capture de l'air ambiant, lors du façonnage des objets archéologiques qui les contiennent. Pour cela, nous avons dans un premier temps, proposé un modèle de mélange entre une atmosphère ancienne captée et des gaz polluants issus de la combustion de bois, de charbon de bois ou de charbon naturel, capturés en même temps (diagramme N_2/CO_2, en fonction de Ar/CO_2,, Fig.5. 13). Ce modèle nous permet d'évaluer un pourcentage de contamination de nos bulles. Les bulles les moins contaminées sont rares et ont préservé 0,2% vol. d'atmosphère non contaminée. Nous avons ainsi dans un second temps, proposé l'existence de réactions chimiques à l'intérieur des bulles, entre des gaz captés, atmosphériques ou non, et/ou des gaz captés et des particules de suies, piégées dans les bulles en même temps que les gaz. Ces deux types de réactions, peuvent expliquer à leur tour, une partie des teneurs en CO_2 et O_2, mais pas de façon totalement satisfaisante.

Nous avons donc choisi de nous intéresser à d'autres gaz présents dans les bulles des verres : les gaz rares. Ces espèces, sont inertes par rapport à l'O_2 et au CO_2 et nous pouvons donc raisonnablement penser qu'elles ne sont pas soumises à autant de perturbations que l'O_2 et le CO_2. De plus, des études antérieures, se sont intéressées aux évolutions temporelles des rapports isotopiques des gaz rares atmosphériques, de l'He notamment (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010), à travers l'étude de vésicules de gaz ceintes dans des laitiers de fonderie. Nous avons réalisé des mesures des isotopes des gaz rares en collaboration de D. Chavrit du laboratoire *School of Earth, Atmospheric and Envronnemental Science - Isotope Geochemistry and Cosmochemistry Group, dirigé par C. Ballentine*. de l'université de Manchester, sur deux échantillons de verre (Em253 daté du début du III^{ème} siècle et Ar0108, du XIX^{ème}-début XX^{ème} siècles). Nous avons mis en évidence, que les quantités de gaz contenus dans les bulles sont suffisantes pour y mesurer des gaz rares ($V_{total\ éch}\ min_{mesuré} = 3,3.10^{-8}\ cm^3/g_{éch}$, $V_{total\ éch}\ max_{mesuré}$ =

$8{,}8.10^{-7}$ $cm^3/g_{éch}$). Hélas, nous n'avons pas trouvé de présence d'^3He, qui aurait éventuellement diffusé vers le verre, grâce a sa grande mobilité. Nous n'avons donc pas pu confronter nos données à celles de (Pierson-Wickmann et al. 2001; Sano et al. 2010), pour ce qui est du rapport $^3He/^4He$. Cependant, les autres rapports isotopiques moyens mesurés sont proches des valeurs de l'atmosphère actuelle. Les verres les plus riches en gaz (donc ceux qui ont les incertitudes sur les mesures les plus petites) présentent des variations des rapports isotopiques en fonction de l'intensité d'écrasement du fragment. Les grosses bulles, plus fragiles, sont broyées en premier, libérant des gaz aux rapports isotopiques très proches de l'atmosphère. Les rapports obtenus pour des broyages plus poussés, s'éloignent des valeurs atmosphériques, témoignant de bulles, non plus issues d'une capture d'air, mais probablement issues du dégazage de la pâte de verre. La dichotomie que nous avions mise en évidence pour les gaz majeurs entre les bulles « hors tendance » de grandes tailles et les petites vésicules de la pâte de verre est également visible pour les gaz rares. A partir de ces différences de composition, on peut alors identifier deux pôles de mélange, l'un étant un pôle atmosphérique, l'autre étant de nature « continental », témoignant des gaz inclus dans les matières premières des verres, tels que des sédiments ou des quartz des sables.

Si l'on veut étudier les variations séculaires de rapports isotopiques des gaz rares dans les bulles, il faut réaliser des mesures très précises afin d'obtenir des mesures avec des incertitutes les plus petites possibles, et donc privilégier les échantillons contenant beaucoup de gaz, à l'instar du vitrage des Embiez (vésiculatité de ~11%, contre 0,15% pour l'échantillon de l'Argonne).

Conclusion générale

Les anciennes atmosphères terrestres sont habituellement étudiées grâce aux bulles piégées dans les carottes de glace. Les scientifiques disposent maintenant d'un enregistrement quasi continu des gaz atmosphériques pour les derniers 500 000 ans. Dans les zones tempérées où vivent plus de 80% de la population mondiale, nous ne disposons de peu d'informations concernant les paléo-atmosphères. L'idée que nous proposions dans ce travail de thèse était d'utiliser les bulles incluses dans les verres archéologiques, pour tenter d'obtenir des informations sur la composition de notre atmosphère, lors des deux derniers millénaires.

Nous avons réparti nos travaux, dans un premier temps par une étude du verre lui-même et dans un second temps par une étude sur les vésicules. Ceci nous a paru indispensable pour : d'une part, bien connaître et contraindre le support d'enregistrement de nos atmosphères anciennes, si enregistrement il y a effectivement, et d'autre part, justifier d'un intérêt archéologique de notre étude auprès des chercheurs archéologues et historiens qui ont accepté de collaborer avec nous.
Notre *corpus* d'échantillons, nous a permis de mettre en évidence des phénomènes d'évolution des techniques verrières au cours du temps, venant compléter les notions d'évolution, déjà bien connues, de typologie et de chimie, des verres, notamment. Les nouvelles approches proposées ici, peuvent également permettre de confirmer des datations relatives d'objets archéologiques d'époques connues et/ou de permettre une estimation de l'âge d'échantillons de verres d'origine ou de fabrication inconnues (identification de l'échantillon HS0108 comme étant actuel et non antique, par exemple).

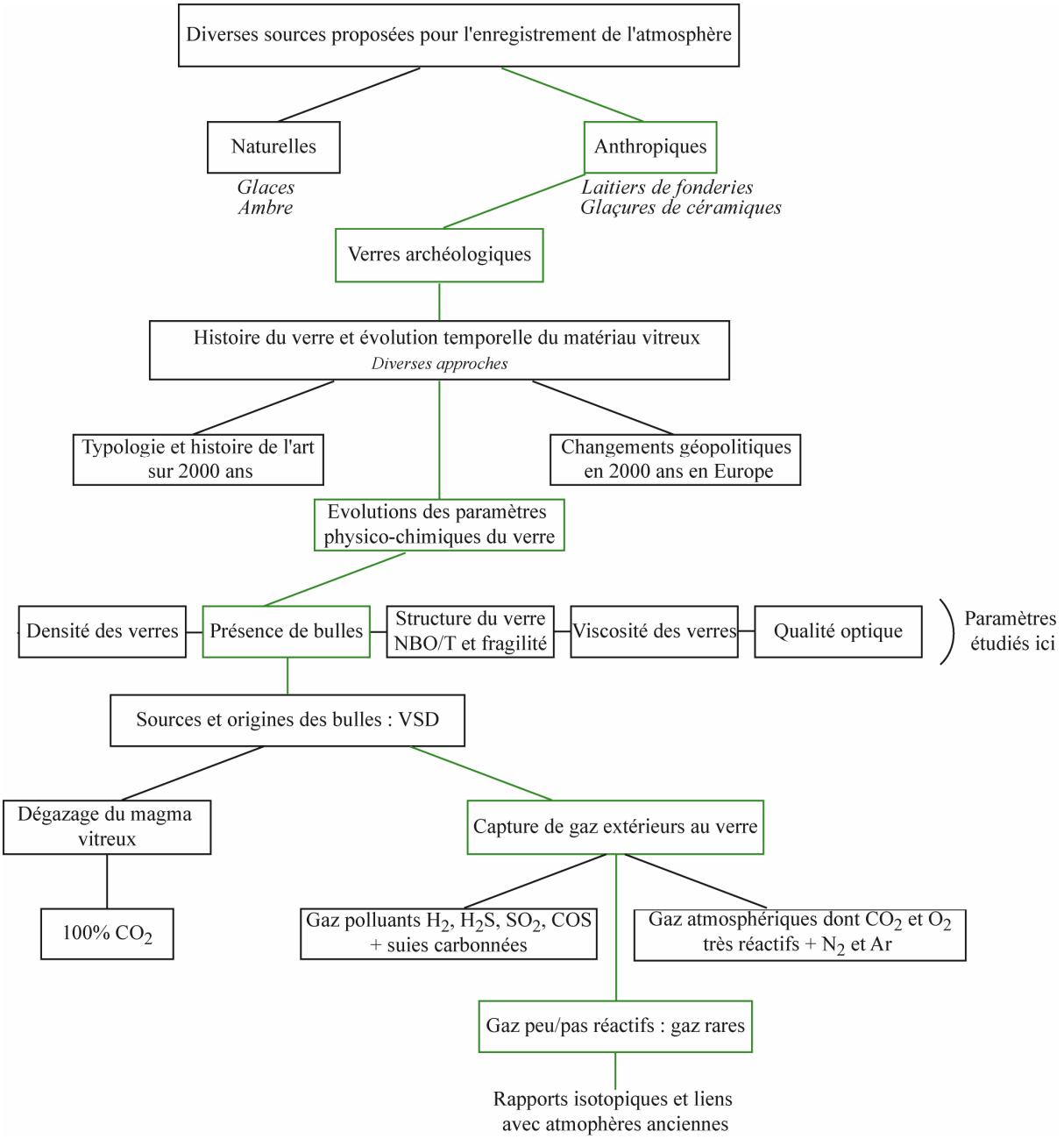


Fig. 1 : Schéma représentant la démarche utilisée dans ce travail de thèse afin de mettre en évidence des enregistrements des atmosphères anciennes dans les bulles des verres archéologiques. En vert, sont représentées la ligne directrice de notre étude et les étapes majeures qui la composent.

Le façonnage et la composition des verres en Europe ont beaucoup évolué au cours du temps et cette évolution est intimement liée aux changements d'influences géopolitiques de cette région au cours des deux derniers millénaires, afin de cerner au mieux ces évolutions et d'apporter un véritable intérêt archéologique à notre étude, nous avons composé un *corpus* d'échantillons couvrant une large gamme temporelle (2000 ans) et provenant de quatre pays européens. Nous avons donc réuni ici 87 échantillons, antiques, médiévaux, renaissance, modernes et contemporains (Fig. 2).

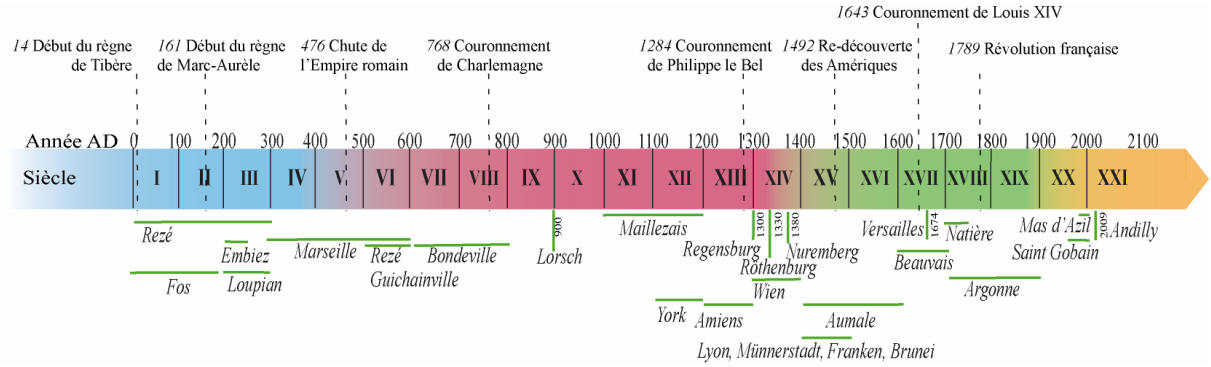


Fig. 2 : Répartition du corpus d' échantillons dans le temps, avec dates et repères chronologiques historiques.

Les échantillons regroupés ici, viennent de l'Europe de l'Ouest : France, Allemagne, Angleterre, Autriche, zone méditerranéenne. Ils couvrent une période temporelle d'environ 1800 ans, depuis le I^{er} siècle après J.C., jusqu'au XIX^{ème} siècle. Des expérimentations archéologiques ont été ajoutées à la collection. Afin de compléter ce *corpus* pour certaines expérimentations. Les tessons archéologiques peuvent aussi bien provenir de vitraux ou de vitrages, de gobeleterie, de vaisselle en verre soufflé ou encore de déchets de verrerie. Les verres antiques (N=26) proviennent des sites archéologiques français de Saint Lupien de Rezé, de Fos sur Mer, des épaves des Embiez et de Marseille- la Bourse, et enfin de la villa antique de Loupian - le Bourdou. Les verres du Haut Moyen Age (N=8) proviennent des fouilles de la basilique Notre Dame de Bondeville, du site de Guichainville Petite Dîme et de la basilique des Champs Saint Martin de Rezé. Les verres médiévaux (N=38) sont issus pour la plupart d'une collection privée et ont été prêtés pour cette étude. Ils concernent les vitraux des cathédrales françaises d'Amiens, du Mans, de Bourges, de Lyon, de Beauvais et de l'église d'Aumale ainsi que des édifices religieux allemands et autrichiens (Lorsh, Münnerstadt, Regensburg, Nuremberg, Franken, Rothenburg et Vienne) et anglais (York). D'autres verres médiévaux proviennent des collections du laboratoire Arc'Antique de Nantes, notamment des verres issus de l'épave de Brunei ou encore de l'abbaye de Maillezais. Les verres modernes et postérieurs (N=10) sont, quant à eux, issus des vitraux de Beauvais, des tessons de l'épave de la Natière, des remblais de Versailles et de déchets ou de la gobeleterie des industries verrières de la vallée de l'Argonne. Enfin nous avons à notre disposition des verres fabriqués par expérimentations archéologiques (N=3), telles que les reproductions de fabrication de verres de fougères ou de soufflage médiéval.
Cependant, tous ces échantillons de verres (N=87) ne se sont pas révélés utilisables dans notre étude. Leur rareté ou leur état d'altération, les rendent inexploitables pour l'ensemble des analyses destructives utilisées.

Préalablement à l'étude des bulles dans les verres archéologiques, sujet principal de notre travail ici, nous avons mis en oeuvre un certain nombre de techniques analytiques issues des pratiques courantes

en sciences de la Terre, afin de contraindre les différents paramètres physico-chimiques de nos verres archéologiques et d'évaluer l'éventuelle influence qu'ils pourraient avoir sur nos bulles.

Ainsi, nous avons analysé et déterminé :

- les compositions chimiques en éléments majeurs (microsonde électronique CAMPARIS)
- les teneurs en éléments volatils, H_2O et CO_2 dissous dans les verres par spectrométrie FTIR (LPGN)
- les températures de fusion (LPGN)
- les températures de transition vitreuse, les viscosités
- les structures des verres par spectrométrie Raman et FTRaman (LPGN et IMN)
- la qualité optique des verres par spectrophotométrie (LPGN)

Ces expérimentations, en plus de fournir des informations sur le verre lui-même se révèlent porteuses d'informations pertinentes d'un point de vue archéologique, témoignant particulièrement des évolutions de techniques verrières au cours des deux derniers millénaires.
Notre étude confirme un certain nombre de résultats antérieurs, à savoir que la chimie du verre archéologique de l'Europe de l'Ouest sur les deux derniers millénaires, varie au cours du temps (Fig. 3). Les analyses systématiques que nous avons réalisées permettent de confirmer le passage entre des compositions de type « romain » ($69,29\%wt.<SiO_2<78,56\%wt.$, $11,16\%wt.<Na_2O<17,17\%wt.$ et $0,16\%wt.<K_2O<0,82\%wt.$), à des compositions « médiévales » ($49,82\%wt.<SiO_2<61,73\%wt.$, $\%wt.0,09<Na_2O<7,22\%wt.$ et $0,16\%wt. 4,33<K_2O<22,68\%wt.$), ainsi que la cohabitation de ces deux types pendant la période de transition du Haut Moyen Age ($68,07\%wt.<SiO_2<76,28\%wt.$, $9,02\%wt.<Na_2O<17,19\%wt.$ et $0,57\ \%wt.<K_2O<3,44\%wt.$).

Il a été ensuite possible d'étudier l'évolution temporelle des paramètres physiques et structurels, tels que la température de transition vitreuse ($681K<Tg_{calc}<973K$), la viscosité ($3,04Pa.s<log\eta<5,86Pa.s$), la fragilité ($20,24<m<38,86$), le NBO/T ($0,45<NBO/T<1,46$) ou encore la densité ($2,50g.cm^3<d<2,93g.cm^3$), en se basant sur des modèles créés pour les études des verres naturels et dont les calculs sont fondés sur les compositions chimiques des verres concernés. Tous ces paramètres montrent des évolutions au cours du temps, à l'image des compositions chimiques et des techniques de fabrication qui évoluent elles aussi.

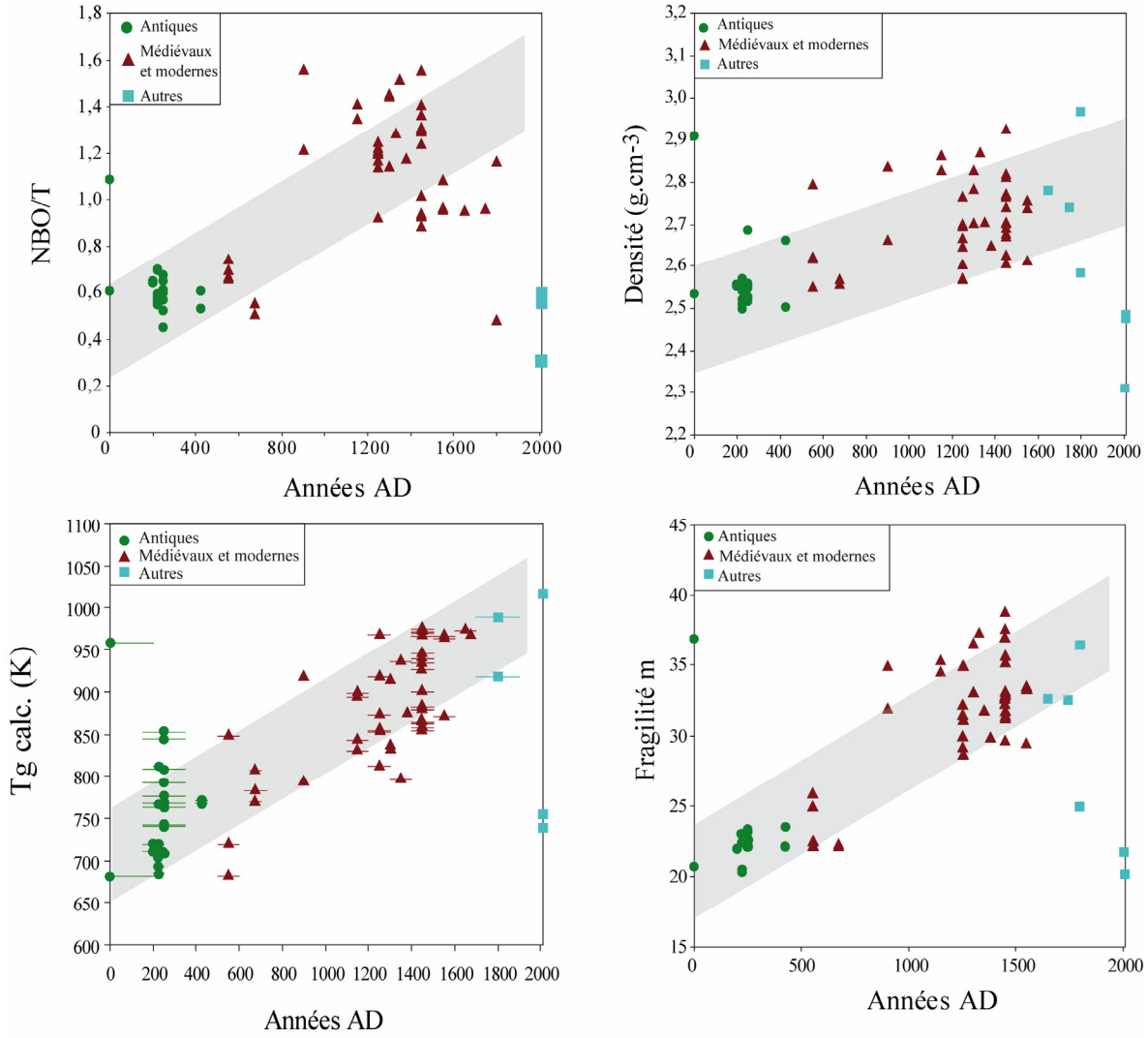


Fig. 3 : Evolutions temporelles des paramètres physiques des verres achéologiques réunis dans cette étude, avec NBO/T étant le rapport du nombre d'oxygènes non pontants des tétraèdres de SiO_4 constituant le réseau vitreux sur le nombre de ces tétraèdres, Tg étant la température de transition vitreuse, c'est-à-dire la température à laquelle se fige un liquide vitreux (viscosité 10^{13}Pa.s par définition), m étant la fragilé du verre (plus m est élevé plus le verre est cassant).

Les valeurs de fragilité et de NBO/T notamment, sont cohérentes avec les observations faites sur les verres, à savoir que pour les verres les plus fragiles, les moins cohésifs (les verres médiévaux), on observe une altération plus importante de ces échantillons. Cette faiblesse structurelle du réseau vitreux peut alors être proposée, comme une explication pour les phénomènes de « coulage » des vitraux, en place dans les verrières des édifices religieux anciens.

L'approche physique des verres (estimation de la densité, de la température de transition vitreuse et de la viscosité), nous permet également d'aborder les notions d'évolution des technologies verrières : changements de façonnage, élévation de la température des fours etc. Afin de nous affranchir des compositions chimiques des verres, classiquement employées pour calculer ces caractéristiques physiques, nous avons mis en place, diverses expérimentations.

Dans un premier temps, nous avons donc mesuré deux températures caractéristiques du verre, à savoir les températures de fusion et les températures de « *half-ball* », et les avons comparées aux valeurs obtenues avec le modèle théorique. Les valeurs théoriques ($1097K<T_{half\text{-}ball\ th}<1395K$ et $T_{half\text{-}ball\ th}$ moyen=841±21 (2σ)) et expérimentales ($1043K<T_{half\text{-}ball\ exp}<1399K$ et $T_{half\text{-}ball\ exp}$ moyen=1228±32 (2σ)) de ces températures ne sont pas identiques, mais elles demeurent proches, et cette proximité nous permet de valider la pertinence de l'utilisation des modèles utilisés précédemment pour calculer les densités, viscosités, fragilités, NBO/T, températures de transition vitreuse, etc., de nos verres. Les températures T_{fusion} et $T_{half\text{-}ball}$ expérimentales (mais aussi théoriques) montrent des évolutions temporelles et notamment une augmentation au cours du temps (Fig. 4), témoignant probablement des évolutions des technologies verrières et des performances thermiques des fours.

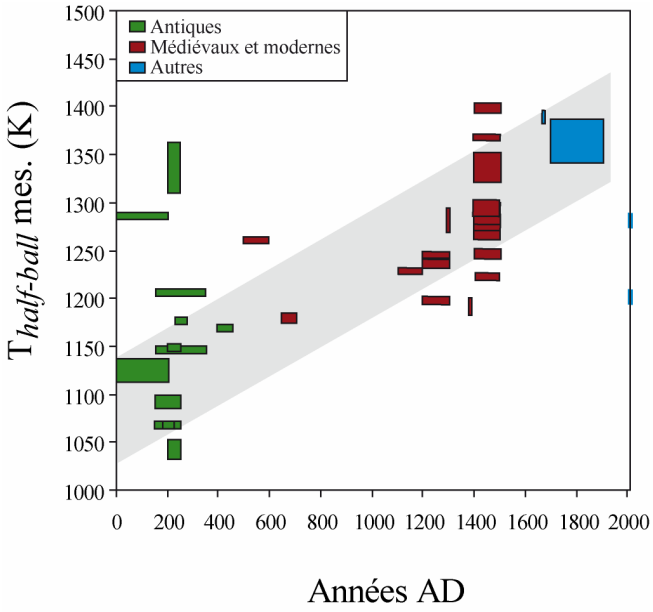


Fig. 4 : Evolution temporelle de la température de half-ball mesurée expérimentalement sur les verres archéologiques de notre collection. La température de half-ball étant la température à laquelle la viscosité du verre est telle (en moyenne $10^{4,5}$ Pa.s), que les rebords du fragment forment un ovoïde (demi-sphère)

Dans un second temps, nous avons cherché à quantifier la « qualité optique » des verres (inverse de l'absorbance normalisée à l'épaisseur, exprimée entre 0 et 1). Pour cela nous avons réalisé des mesures d'absorbance de la lumière, mettant en évidence cette amélioration de la qualité, particulièrement entre les époques antiques (0,01<Abs/e<0,81) et médiévales (0,12<Ab/e<0,32) (Fig. 5). Par l'affinage de leurs recettes, l'augmentation des températures des fours, les changements de techniques de façonnage, les verriers ont cherché à améliorer la qualité de leurs productions verrières et cela est bien visible dans l'absorbance de la lumière par ces derniers.

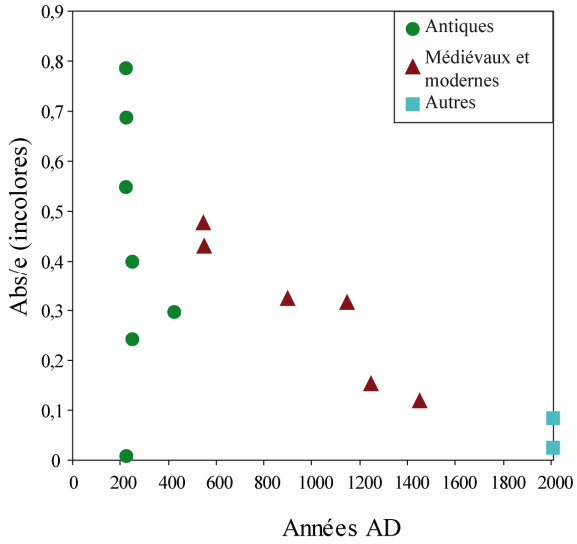


Fig. 5 : Evolution de la qualité optique (inverse de Abs/e) des verres archéologiques (plats et incolores) au cours du temps lors Abs/e tend vers 0, la qualité optique du verre croît.

Deux liquides silicatés, verre anthropique ou magma naturel, se comportent en de nombreux points de la même façon. En particulier, ils contiennent tous deux des gaz dissous, lorsqu'ils sont à l'état de fusion et qui s'exsolvent lors de leur refroidissement. Ces gaz, issus des carbonates, forment des vésicules, des bulles composées exclusivement de CO_2. L'étude de ces bulles, par traitement d'image (Chavrit 2010; Launeau and Cruden 1998; Launeau and Robin 1996) de leurs tailles ($0,01cm<D_{max\ mes}<0,37cm$ et $0,003cm<D_{moy}<0,11cm$), de leur nombre et de leur distribution, est regroupée ici sous le terme d'étude de la vésicularité. Les tailles et abondances des bulles (densité de bulles et vésicularité) ainsi que le nombre de nucléi sont très variables d'un verre à l'autre (densité de bulles comprise entre 5 et 14673 bulles/cm² et vésicularité entre 0,05% et 12,65%, nombre de nucléi N_0, entre $5,98<LnN_0<13,88$) mais ne montrent pas d'évolution temporelle claire. Pour réaliser ces mesures, nous avons travaillé sur des sections fines de verre, sur des petites surfaces de quelques cm^2, et nous nous sommes donc interrogés sur la représentativité de ces surfaces et la validité des mesures, en contraignant la surface minimum critique pour que l'échantillon soit considéré comme représentatif pour trois paramètres (vésicularité, densité de bulles et diamètre moyen des bulles) (Fig. 6). Sur les 39 échantillons analysés, 64,1% sont représentatifs pour les trois paramètres, 28,2% pour seulement 2 paramètres, 5,1% pour un et 2,6% ne le sont pas du tout.

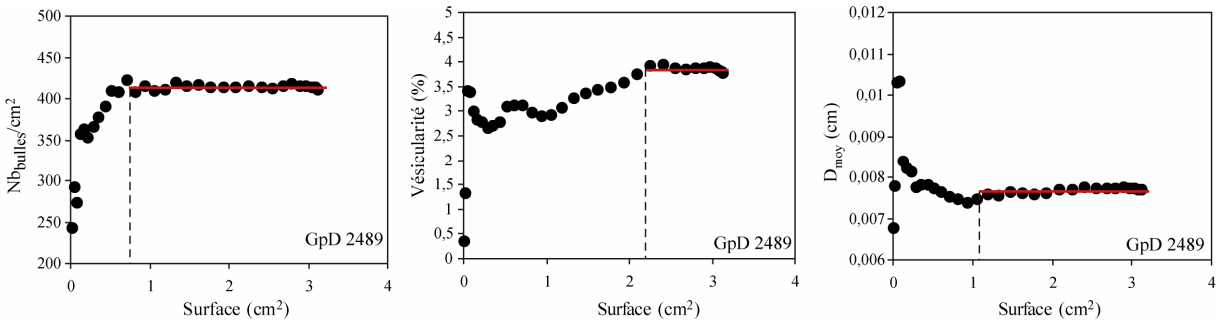


Fig. 6 : Exemples de représentativités pour un verre de Guichainville Petite Dîme (Haut Moyen Age), pour les paramètres de vésicularité, diamètre moyen et nombre de bulles par unité de surface. La ligne rouge figure le plateau de valeur(statistiquemement quasi-constante) d'un paramètre qui nous permet de lire une surface critique, pointée, ici en traits tiretés et d'en déduire que l'échantillon est représentatif pour ces trois paramètres.

La présence et la quantité de bulles mises en évidence, peuvent être expliquées en partie, grâce aux compositions chimiques des verres, certains oxydes semblant favoriser cette présence des bulles et d'autres ayant l'effet inverse.Les paramètres physiques, tels que les températures ou la viscosité, la densité, le NBO/T des verres, jouent un rôle visible dans le développement des vésicules. De plus, l'analogie que nous avons faite avec les verres naturels, nous a permis de définir un nouveau paramètre d'étude des verres archéologiques, inédit sur ce type de matériel, à savoir le temps de résidence des bulles dans la pâte de verre. On aborde ainsi, la notion de temps de travail des matériaux vitreux par les artisans, à travers ce temps de résidence des bulles dans les pâtes de verre et donc du temps de résidence des verres eux-mêmes, dans les fours anciens ($2,55h<\tau_{Antiquité}<10,3h$, $2,72h<\tau_{Haut\ Moyen\ Age}<4,23h$, $0,38h<\tau_{Moyen\ Age\ et\ Moderne}<4,97h$).

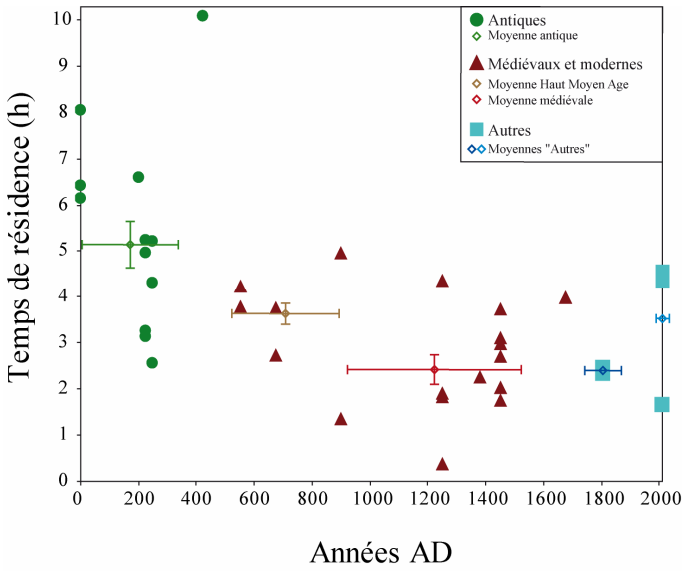


Fig. 7 : Evolution temporelle du temps de résidence des verres archéologiques dans les fours. Le temps de résidence est calculé en considérant un taux de croissance des bulles $G = 5,72.10^{-7}$ $cm.s^{-1}$ (Sarda and Graham 1990).

Lorsque l'on étudie plus particulièrement les distributions de bulles selon des classes de diamètres, technique mise en oeuvre par (Chavrit 2010; Marsh 1988; Sarda and Graham 1990; Sarda et al. 1988), dite de la VSD (*Vesicle Size Distribution*), il est alors possible d'identifier graphiquement différentes populations de bulles (Fig. 8).

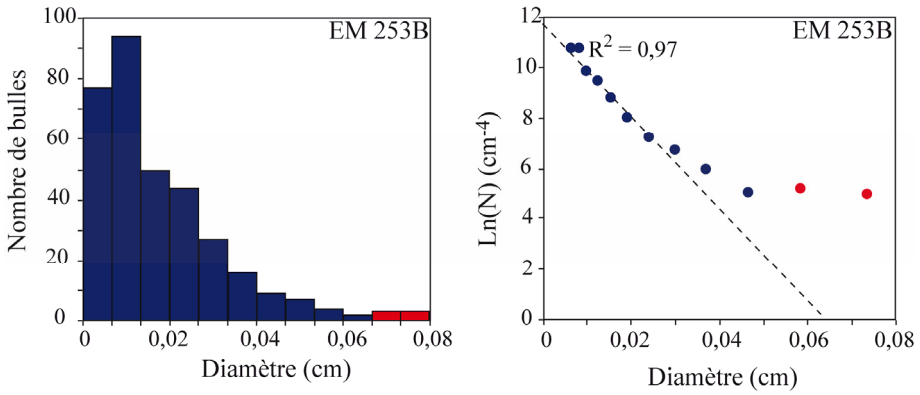


Fig. 8 : Deux représentations de la VSD, en histogramme ou en graphique Ln(N) en fonction du diamètre des bulles. L'information fournie par ces deux graphiques est identique, mettant en avant l'abondance des bulles en fonction de leurs diamètres (ou classes de diamètres) et les différentes populations de bulles.

Ces différentes populations peuvent être interprétées ainsi : la première (celle suivant une droite dans le diagramme Ln(N) en fonction de D) comme étant issue du dégazage de la pâte de verre et la (les) seconde(s) (les bulles de grande taille, « hors tendance ») pouvant être de plusieurs origines :

- issues de phases de croissance différentes
- issues de coalescence
- ayant une origine totalement différente de la première population, par exemple issues d'une capture de l'atmosphère au moment où le verre s'est refroidi.

Par cette méthode discriminante entre les populations de bulles, il est possible alors d'identifier des bulles qui pourraient être des témoins captés des atmosphères présentes au moment où le verre a été façonné, c'est-à-dire aux époques antiques, médiévales, modernes et contemporaines. Afin de valider cette théorie, nous avons analysé les compositions chimiques en gaz des bulles des différentes populations.

L'analyse précise de la composition chimique des bulles dans les verres archéologiques nécessite l'utilisation d'un spectromètre de masse, couplé à un système de laser ou à un système d'écrasement mécanique permettant d'ouvrir les bulles une à une. Ce type d'appareillage est disponible dans certains laboratoires travaillant avec les industriels du verre (*Glass Service*, St Gobain Recherche).

Nous avons analysé 13 verres archéologiques différents présentant des bulles (au total 44 bulles) dont les diamètres sont compris entre 0,12 et 2,32 mm. Les gaz recherchés étaient N_2, CO_2, O_2, Ar, SO_2,

H_2S, COS, CO, CH_4 et H_2. Une telle étude sur les gaz ceints dans les bulles des verres archéologiques n'a été menée qu'une seule fois auparavant par Bimson et Rose en 1983 (Bimson and Rose 1983), mais la technique utilisée (chromatographie) ne permet pas une précision suffisante pour obtenir des variations exploitables. La quantité de gaz extraite de ces bulles est comprise entre $1{,}01.10^{-6}$ et $6{,}58.10^{-3}$ cm^3.

Dans la majorité des cas, les gaz les plus abondants sont le CO_2 et N_2 avec des quantités beaucoup plus faibles en O_2, Ar, SO_2, H_2S, CO et H_2. Le CH_4 n'a jamais été détecté. Le soufre n'est présent que dans l'échantillon Ar0208, daté entre la fin du XVIII^{ème} et début XX^{ème} siècles, ce qui témoigne de l'utilisation du charbon naturel comme combustible à partir de cette période.
Ces analyses préliminaires montrent une variabilité importante des compositions chimiques des gaz inclus d'un verre à l'autre, mais surtout d'une bulle à l'autre (pour des objets parfois distants de quelques dizaines de microns) (Fig. 9).

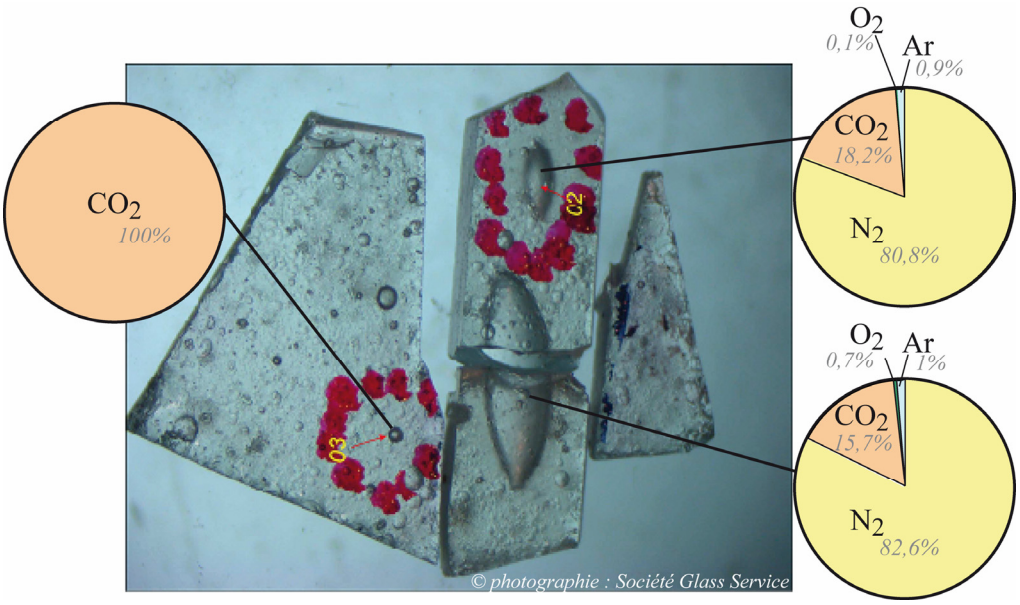


Fig. 9: Echantillon d' Embiez, vitrage Em253. On a reporté ici la composition des bulles numérotées 01, 02 et 03. Sur cette représentation on remarque très bien la dichotomie entre les compositions chimiques des deux catégories de bulles.

En effet, les bulles appartenant à la première population, dite de « dégazage de la pâte de verre » sont composées de CO_2, à l'image de celles d'un magma naturel. Les bulles des populations autres montrent effectivement des compositions variées, dont certaines pourraient se rapprocher d'une composition atmosphérique actuelle ($13{,}8\% < N_2 < 87{,}6\%$, $0{,}1\% < O_2 < 0{,}7\%$, $11{,}3\% < CO_2 < 86{,}1\%$, $0{,}1\% < Ar < 1{,}1\%$).
Au premier ordre, ces données reflètent la complexité des processus mis en jeu lors de la fabrication de ces verres. Elles témoignent de la présence dans les verres archéologiques de bulles de dégazage de

la pâte de verre (à l'image des magmas) et d'une autre catégorie de bulles, probablement des témoins d'atmosphères anciennes piégées au moment de la fabrication du verre. Cependant les compositions chimiques de cette dernière catégorie de vésicules indiquent que nous ne sommes pas en présence d'une préservation d'une composition atmosphérique « pure » pour les verres étudiés. En effet, les teneurs en CO_2 sont trop importantes (~20%vol. contre 370 ppm dans l'atmosphère actuelle), les teneurs en O_2, beaucoup trop faibles (~0,5%vol. contre ~20%vol. dans l'atmosphère actuelle). Les rapports en Ar et N_2 sont cependant proches de ceux de l'atmosphère ($0{,}011<Ar/N_2<0{,}014$, contre 0,01154 pour la valeur atmosphérique actuelle). L'utilisation de concepts géochimiques classiques (équation de mélanges, identification des pôles de mélanges, etc.) nous permet de dire qu'il existe une possibilité de pollution de ces bulles par les gaz de combustion des fours archéologiques, composés majoritairement de CO_2. Viennent s'ajouter à cela des phénomènes de réactions d'oxydo-réduction possibles entre les gaz ceints dans les bulles et des particules de suies carbonées piégées en même temps que les gaz, dans les vésicules. Ces particules ont d'ailleurs été identifiées dans des échantillons (vitrage des Embiez, notamment), par microscopie électronique à balayage (Fig. 10).

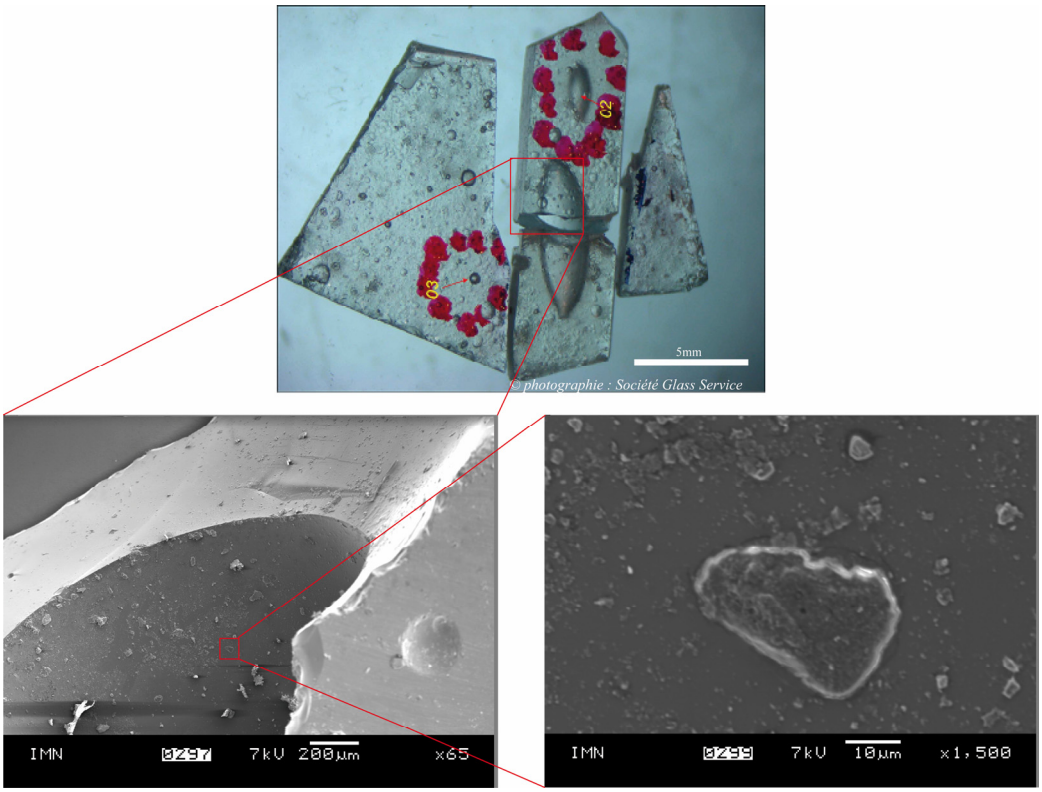


Fig. 10 : Identification des particules carbonnées à l'intérieur d'une bulle d'un vitrage antique des Embiez.

L'analyse compositionnelle en concentration des bulles présente ainsi certaines limites, qui nous brident dans l'étude de possibles piégeages des atmosphères anciennes dans les verres archéologiques. Une analyse isotopique des gaz inclus dans les bulles pourrait nous permettre de nous affranchir des phénomènes décrits ci-dessus. Nous avons proposé pour cela d'étudier les rapports isotopiques de

l'ensemble des gaz rares (notamment $^{3}He/^{4}He$), stables dans l'atmosphère terrestre, jusqu'aux pollutions massives anthropiques depuis les Révolutions Industrielles. L'avantage de cette méthode est, qu'à partir de l'étude des rapports isotopiques des gaz rares, il devient possible de déterminer la source et l'origine des gaz captés dans certains de nos verres archéologiques. Malgré les problèmes analytiques récurrents, nous avons réussi à obtenir des valeurs pour chaque rapport isotopique ($^{3}He/^{4}He$ exclus), sur deux échantillons, l'un provenant de la cargaison des Embiez (Em253) daté du début du III^{ème} siècle et un déchet de verrerie de l'Argonne (Ar0108) daté des XVIII-XIX-XX^{ème} siècles). Les mesures préliminaires réalisées témoignent de la faisabilité de cette approche pour des verres archéologiques.

Il a été possible d'éxtraire entre $3.10^{-8}cm^3$ et $9.10^{-7}cm^3$ de gaz rares par gramme d'échantillon broyé, présentant des masses de 0,5 et 1g, et des vésicularités de 0,15% (Ar0108) et 11,22% (Em253).
En fonction du degré de broyage de l'échantillon, les rapports mesurés montrent que les compositions isotopiques des deux populations de bulles sont différentes, l'une tendant vers un pôle atmosphérique, l'autre vers un pôle probablement « continental » (avec $0,5<^{4}He/^{40}Ar<12$ et $^{36}Ar/^{40}Ar<0,0033$) possiblement liées au dégazage de la pâte de verre (Fig. 11).

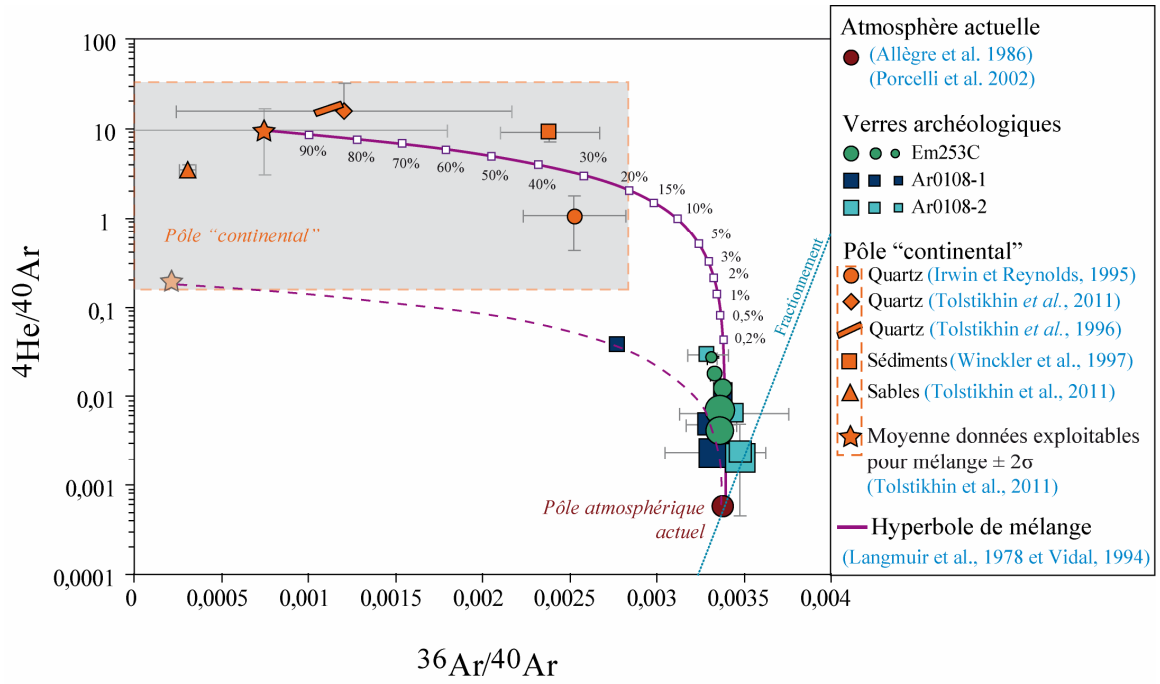


Fig. 11 : Hypothèse de mélange(s) entre le pôle atmosphérique et un second pôle de type « continental », pour les gaz des bulles des verres archéologiques, pour les rapports $^{4}He/^{40}Ar$ et $^{36}Ar/^{40}Ar$. Les valeurs des rapports atmosphériques et « continental » (quartz et sédiments) proviennent de la bibliographie. Une seconde courbe de mélange (pointillés violet), entre le pôle atmosphérique et un pôle « continental », est indiquée pour le broyage le plus fin de l'échantillon Ar0108. Pour ce fragment, nous sommes obligés de choisir un pôle « continental » (étoile claire sur le schéma) différent de celui des autres échantillons (étoile constrastée sur le schéma), pour avoir un mélange binaire. Tous les stades de broyage de chaque échantillon sont repérentés par des figurés dont l'échelle est proportionelle à la taille des vésicules considérées, autrement dit, les plus gros figurés correspondent aux grosses bulles et donc aux faibles taux de broyage.

Les rapports de certains isotopes d'une même espèce ($^{40}Ar/^{36}Ar$, $^{82}Kr/^{84}Kr$, $^{20}Ne/^{22}Ne$), indiquent que des gaz de type atmosphérique sont probablement enregistrés dans certaines bulles des verres archéologiques. Les rapports isotopiques mettant en jeu des espèces de gaz différentes ($^{4}He/^{20}Ne$, par exemple, Fig. 12), indiquent que cet air capté, ancien, pourraient correspondre à un air différent de l'air actuel. Les rapports $^{4}He/^{20}Ne$ semblent varier en fonction de l'âge de l'échantillon. Ce signal est cohérent avec l'évolution des rapports $^{4}He/^{3}He$ reportés par Pierson-Wickmann *et al*, en 2001 et Sano *et al.*, en 2010 et interprétés comme étant liés à l'activité anthropique (augmentation de la quantité d'^{4}He dans l'atmosphère pendant les périodes industrielles).

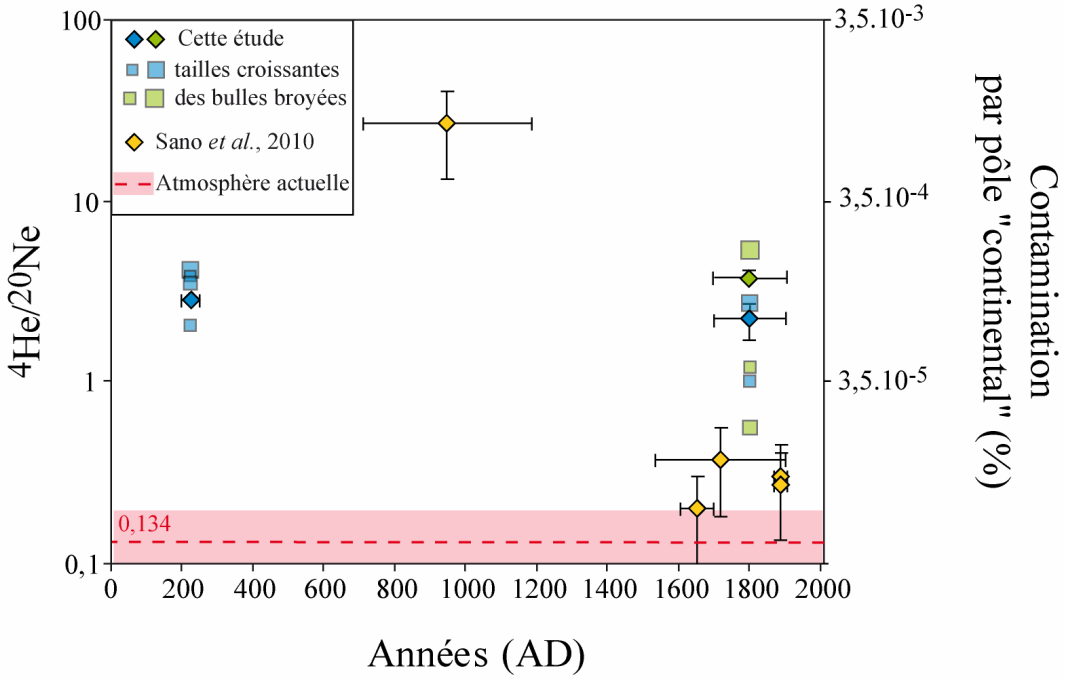


Fig. 12 : Comparaison des rapports isotopiques $^{4}He/^{20}Ne$ des verres archéologiques Em253 et Ar0108, de l'atmosphère actuelle et ainsi que des laitiers de fonderie, données issues de l'étude de Sano et al. 2010. Sont également reportés les pourcentages de contamination des bulles par le pôle « continental » caractéristique du dégazage des matières premières lors de la fusion du matériau archéologique (laitier ou verre). Tous les stades de broyage de chaque échantillon de notre étude, sont repérentés par des figurés dont l'échelle est proportionelle à la taille des vésicules considérées.

Il est également possible d'imaginer que le rapport $^{4}He/^{20}Ne$ soit très sensible, comme le rapport $^{4}He/^{40}Ar$, à la population de bulles considérée et donc à l'influence d'un composant « continental ». Les variations temporelles de ce rapport, observées dans les études antérieures, ne seraient alors dûes dans ce cas, qu'à une contamination du signal atmosphérique enregistré, par un signal provenant du dégazage des matières premières utilisées pour la fabrication du verre (quartz, sédiments, carbonates, etc.) et non à une évolution des concentrations en ^{4}He et/ou ^{20}Ne de l'atmopshère au cours du temps.

Enfin, la question de départ de cette étude était : **les bulles incluses dans les verres archéologiques peuvent-elles nous renseigner sur la composition chimique de l'atmosphère (gaz majeurs et gaz rares) au moment de la fabrication de ces objets ?**

A partir de nos travaux, nous pouvons dire que dans le cas des gaz majeurs, il est très difficile d'identifier avec certitude des composés atmosphériques dans nos bulles. En effet, les éventuelles mélanges et réactions chimiques complexes qui ont lieu au sein des bulles, engendrent des modifications des enregistrements originels. Cependant, la probabilité d'échantillonner une bulle présentant des compositions chimiques (en gaz majeurs) proches d'une atmosphère est plus importante lorsqu'il s'agit de bulles de grandes tailles (diamètre>0,05cm)

Dans le cas des gaz rares cependant, les données que nous avons obtenues nous permettent de dire qu'il y aurait effectivement un enregistrement possible des atmosphères anciennes dans les bulles les plus grosses des verres archéologiques. Il faut cependant noter que les enrichissements en ^{4}He dans l'atmosphère, interprétés comme étant liés à l'activité industrielle récente, pourraient en fait refléter l'expression d'un composant de type « continental » porté par les minéraux, constituant la matière première utilisée pour la fabrication du verre, ou du laitier de fonderie (quartz, sédiments, carbonates, etc.)

Bibilographie

archegate.org.
Glassway.org.
ABD-ALLAH, R., 2010, Chemical characterisation and manufacturing technology of late Roman to early Byzantine glass from Beit/Capitolias, Norther Jordan: Journal of Archaeological Science, v. 37, p. 1866-1874.
ABRAMIC, M., 1959, Eine Römische Lampe mit Darstellung des Glasblasens: Bonner Jahrbücher, p. 159.
ADRIAN, Y.-M., 2004, La céramique et le verre mérovingien « tardif » (deuxième moitié du VIIe–première moitié du VIIIe siècle) dans la région de Rouen : les exemples domestiques de Notre-Dame-de-Bondeville et de Oissel (Seine-Maritime), l'exemple funéraire de Poses (Eure) *in* NEA, é., ed., Hincker V., Husi P., La céramique du haut Moyen Âge dans le nord-ouest de l'Europe, Ve-Xe s., bilans et perspectives dix ans après le colloque d'Outreau: actes du colloque de Caen, Conseil général du Calvados, Condé-sur-Noireau, p. 373-392.
ALLEGRE, C.J., STAUDACHER, T., and SARDA, P., 1986, Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution ans structure of the Earth's mantle: Earth and Planetary Science Letters, v. 81, p. 127-150.
ANDREAE, M.O., and MERLET, P., 2001, Emission of traces gases and aerosols from biomass burning: Global Biogeochemical Cycles, v. 15, p. 955-966.
ANGELINI, I., ARTIOLI, G., BELLINTANI, P., DIELLA, V., GEMMI, M., POLLA, A., and ROSSI, A., 2004, Chemical analyses of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy: Journal of Archaeological Science, v. 31, p. 1175-1184.
ANGELL, C.A., 1995, Relaxation in Complex Systems, *in* Service, U.D.o.C.N.t.I., ed., ed. K.L. Ngai et G.B. Wright, 1985, p. 3-11.
ARTHUIS, R., BOULUD, S., CYPRIEN, A.-L., GUITTON, D., MENANTEAU, L., MONTEIL, M., MOUCHARD, J., PERETTI, O.D., POLINSKI, A., RIEUNIER, P., VERNEAU, F., VISSAC, C., and VISSET, L., 2007, Nouvelles recherches sur le port fluvial et les entrepôts antiques de Rezé (Loire-Atlantique), in: Archéologies en Loire. Actualités de la recherche dans les régions Centre et Pays de la Loire: Aestuaria, v. 12, p. 129-138.
ARTHUIS, R., GUITTON, D., MONTEIL, M., MOUCHARD, J., and PERETTI, O.D., 2008, Archéologie portuaire estuarienne entre Loire et Seine : principaux résultats et questions d'ordre méthodologique. L'exemple des sites antiques d'Aizier (Eure) et de Rezé (Loire-Atlantique), Les stuctures portuaires de l'Arc atlantique dans l'Antiquité : bilan et perspectives de recherche. Journée d'études, Université de la Rochelle: la Rochelle, Aquitania.
ARTHUIS, R., GUITTON, D., and MOUCHARD, J., 2010, D'un estuaire à l'autre : géoarchéologie comparée des ports antiques d'Aizier et de Rezé: Archéopages, v. 30, p. 26-35.
AUBAUD, C., PINEAU, F., JAMBON, A., and JAVOY, M., 2004, Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid-ocean ridge basalts: Earth and Planetary Science Letters, v. 222, p. 391-406.
AUBERT, M., 1946, Le vitrail en France: Paris, 164 p.
BARTOLOMEW, R.F., BUTLER, B.L., HOOVER, H.L., and WU, C.K., 1980, Infrared spectra of a watercontaining glass: Journal of the American Ceramic Society, v. 63, p. 481-485.
BASFORD, J.R., DRAGON, J.C., PEPIN, R.O., COSCIO, M.R.J., and MURTHY, V.R., 1973, Krypton and xeon in lunar fines: 4th Lunar Sci Conf, p. 1915-1955.

BASSO, E., RICCARDI, M.P., MESSIGA, B., MENDERA, M., GIMENO, D., GARCIA-VALLES, M., FERNANDEZ-TURIEL, J.L., BAZZOCCHI, F., AULINAS, M., and TAROZZI, C., 2009, Composition of the base glass used to realize the stained glass windows by Duccio di Buoninsegna (Siena Cathedral, 1288-1289 AD): A geochemical approach: Materials characterization, v. 60, p. 1545-1554.

BAXTER, M.J., BEARDAH, C.C., COOL, H.E.M., and JACKSON, C.M., 2005, Compositional Data Analysis of Some Alkaline Glasses: Mathematical geology, v. 37, p. 183-196.

BAXTER, M.J., COOL, H.E.M., HEYWORTH, M.P., and JACKSON, C.M., 1995, Compositional variability in colourless roman vessel glass: Archaeometry, v. 37, p. 129-141.

BAXTER, M.J., COOL, H.E.M., and JACKSON, C.M., 2006, Comparing glass compositional analyses: Archaeometry, v. 48, p. 399-414.

BEARDAH, C.C., BAXTER, M.J., COOL, H.E.M., and JACKSON, C.M., 2003, Compositional data analysis of archaeological glass: problems and possible solutions, Compositional Data Analysis Workshop: Girona, Espagne.

BECHMANN, R., 2000, Villard de Honnecourt - La pensée technique au XIIIe siècle et sa communication, *in* Picard, ed., p. 384.

BEHRENS, H., 2010, Ar, CO2, and H2O diffusion in silica glasses at 2kbar pressure: Chemical Geology, v. 272, p. 40-48.

BEHRENS, H., and ZHANG, Y., 2001, Ar diffusion in hydrous silicic melts: Implications for volatile diffusion mechanisms and fractions: Earth and Planetary Science Letters, v. 192, p. 363-376.

BELLANGER, J., 2006, Histoire du verre : l'aube des Temps Modernes 1453-1672, 181 p.

BELLANGER, J., 2008, Histoire du verre : du Baroque aux Lumières, Massin 213 p.

BENDER, M.L., BARNETT, B., DREYFUS, G., JOUZEL, J., and PORCELLI, D., 2008, The contemporary degassing rate of 40Ar from the solid Earth: Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 105, p. 8232–8237.

BERNARD, H., and BONIFAY, M., 2003, Les amphores de l'Epave des embiez., *in* Folio, ed., Coeur de Verre, production et diffusion du verre antique, p. 166-169.

BERNER, R.A., and LANDIS, G.P., 1987, Chemical analysis of gaseous bubble inclusions in amber: The composition of ancient air?: American Journal of Science, v. 287, p. 757-762.

BERNER, R.A., and LANDIS, G.P., 1988, Gas bubbles in fossil amber as possible indicators of the major gas composition of ancient air: Science, v. 239, p. 1406-1409.

BETTEMBOURG, J.-M., 1988, Examen et Analyse des Processus de Corrosion des Vitraux Anciens, Istituto Centrale Per Il Restauro, Associazione Italiana Prove Non Distruttive - Editor, p. 195-202.

BEZOS, A., 2003, Etude des éléments lithophiles et fortement sidérophiles (Pd, Pt, Ru et Ir) dans les basaltes des dorsales océaniques: Université Paris 7 Denis Diderot, Paris, 318 p.

BIANCHIN, S., BRIANESE, N., CASTELLO, U., FENZI, F., GUERRIERO, P., VIGATO, P.A., BATTAGLIARIN, M., NODARI, L., RUSSO, U., GALGANI, M., and MENDERA, M., 2005a, Medieval and renaissance glass technology in Valdesa (Florence). Part 3: vitreous finds and crucibles: Journal of Cultural Heritage, v. 6, p. 165-182.

BIANCHIN, S., BRIANESE, N., CASTELLO, U., FENZI, F., GUERRIERO, P., VIGATO, P.A., NODARI, L., RUSSO, U., GALGANI, M., and MENDERA, M., 2005b, Medieval and renaissance glass technology in Valdesa (Florence). Part 2: vitreous finds and sands: Journal of Cultural Heritage, v. 6, p. 39-54.

BIANCHINI, A., 2011, Archéologie sous-marine française, une référence mondiale: Actualités en France - Ministère des affaires étrangères et européennes, v. 3.

BIMSON, M., and ROSE, M.J., 1983, A note on the analysis of occluded gases in ancient glass: Archaeometry, v. 25, p. 91-94.

BLOWER, J.D., KEATING, J.P., MADER, H.M., and PHILLIPS, J.C., 2002, The evolution of bubble size distributions in volcanic eruptions: Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 120, p. 1-23.

BOON, G., 1966, Roman Window glass from Wales: Roman Window glass from Wales, p. 41-45.

BOTTINGA, Y., and WEILL, D., 1972, The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation: American Journal of Science, v. 272, p. 438-475.

BOUGUE, E., and RICHET, P., 2001, The effect of dissolved CO2 on the density and viscosity of silicate melts: apreliminary study: Earth and Planetary Science Letters, v. 193, p. 57-68.

BRENNAN, S.T., and LOWENSTEIN, T.K., 2002, The major-ion composition of Silurian seawater: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 66, p. 2683-2700.

BRIANESE, N., CASTELLO, U., FENZI, F., SITRAN, S., VIGATO, P.A., and MENDERA, M., 2005, Medieval and renaissance glass technology in Tuscany. Part 4: the XIVth site of SAnta Cristina (Gambassi-Firenze) and Poggio Imperiale (Siena): Journal of Cultural Heritage, v. 6, p. 213-225.

BROOKER, R.A., KOHN, S.C., HOLLOWAY, J.R., and MCMILLAN, P.F., 2001, Structural controls on the solubility of CO2 in silicate melts: Part II: IR characteristics of carbonate groups in silicate glasses: Chemical Geology, v. 174, p. 241-254.

BURKE, E.A.J., 2001, Raman microspectrometry of fluid inclusions: Lithos, v. 55, p. 139-158.

BURNARD, P., 1999, The bubble-by-bubble volatile evolution of two mid-ocean ridge basalts: Earth and Planetary Science Letters, v. 174, p. 199-211.

CACHIER, H., 1998, Carbonaceous Combustion Aeroseols - Atmospheric particles, John Wiley and Sons.

CAGNO, S., JANSSENS, K., and MENDERA, M., 2008, Compositional analysis of Tuscan glass samples: in search of a raw material fingerprints: Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 391, p. 1389-1395.

CAMUS, M.-T., and BLOMME, Y., 1996, L'abbatiale Saint-Pierre de Maillezais - l'oeuvre romane, Congrès archéologique de France 151e édition, 1993: Paris, Société française d'Archéologie.

CARMONA, N., VILLEGAS, M.A., JIMENEZ, P., NAVARRO, J., and GARCIA-HERAS, M., 2009, Islamic glasses from Al-Andalus. Characterisation of materials from a Murcian workshop (12th century AD, Spain): Journal of Cultural Heritage, v. 10, p. 439-445.

CARMONA, N., VILLEGAS, M.A., and NAVARRO, J.M.F., 2006, Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of Leon (Spain): Applied Surface Science, v. 252, p. 5936-5945.

CARRE, F., ZAOUR, N., ADRIAN, Y.-M., MOESGAARD, J.-C., and S. DEVILLERS, 2011, L'archéologie du haut Moyen Âge en Haute-Normandie. Bilan des connaissances.

CARROLL, M.R., 1991, Diffusion of Ar in rhyolitique, orthoclase and albite composition glasses: Earth and Planetary Science Letters, v. 103, p. 156-168.

CARROLL, M.R., and STOLPER, E.M., 1993, Noble gas solubilities in silicate melts and glasses: New experimental results for argon and relationship between solubility and ionic porosity: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 57, p. 5039-5051.

CASELLATO, U., FENZI, F., GUERRIERO, P., SITRAN, S., VIGATO, P.A., RUSSO, U., GALGANI, M., MENDERA, M., and MANASSE, A., 2003, Medieval and renaissance glass technology in Valdesa (Florence). Part 1: raw materials, sands and non-vitreous finds: Journal of Cultural Heritage, v. 4, p. 337-353.

CHARLESTON, R.J., 1978, Glass Furnaces through the Ages: Journal of Glass Studies, v. 20, p. 9-33.

CHAVRIT, D., 2010, Cartographie globale des flux de CO2 à l'axe des dorsales océaniques : une approche pétrologique: Université de Nantes, Nantes.

COLOMBAN, P., 2003, Polymerisation degree and raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics: Journal of Non-Crystalline Solids, v. 323, p. 180-187.

COLOMBAN, P., ETCHEVERRY, M.-P., ASQUIER, M., BOUNICHOU, M., and TOURNIE, A., 2006a, Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration: Journal of Raman Spectroscopy, v. 37, p. 614-621.

COLOMBAN, P., and TOURNIE, A., 2007, On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris: Journal of Cultural Heritage, v. 8, p. 242-256.

COLOMBAN, P., TOURNIE, A., and BELLOT-GURLET, L., 2006b, Raman Identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewelry : a tentative differentiation guide: Journal of Raman Spectroscopy, v. 37, p. 841-852.

CRAMP, R., 1969, Excavations at the saxon monastic sites of Wearmouth and Jarrow, co. Durham: an interim report: Medieval Archaeology, v. 13, p. 21-66.

CRAMP, R., 1970, Decored window-glass and millefiori from Monk Wearmouth: The Antiquaries Journal, v. 50.

CRUSTZEN, P., and ANDREAE, M., 1990, Biomass burning in the tropics: impact on the atmospheric chemistry and biogeochemical cycles: Science, v. 250, p. 1669-1678.

DAS, N., HORITA, J., and HOLLAND, H.D., 1900, Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implications for Late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 54, p. 319-327.

DEPABLOS, A., DURAN, A., and NIETO, M.I., 1997, Adjusting of laboratory filature furnace for obtaining fibreglass: Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, v. 36, p. 517-523.

DINGWELL, D.B., 1996, Volcanic dilemma : flow or blow?: Science, v. 273, p. 1054-1055.

DINGWELL, D.B., and HESS, K.U., 1998, Melt viscosities in the system Na-Fe-Si-O-F-Cl: Contrasting effects of F and Cl in alkaline melts: American Mineralogist, v. 83, p. 1016-1021.

DIXON, J., and STOLPER, E., 1995, An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part II: Applications to Degassing: Journal of Petrology, v. 36, p. 1633-1646.

DIXON, J., STOLPER, E., and DELANEY, J.R., 1988, Infrared spectroscopic measurements of CO2 and H2O in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses: Earth and Planetary Science Letters, v. 90, p. 87-104.

DIXON, J., STOLPER, E., and HOLLOWAY, J.R., 1995, An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part I: Calibration and Solubility Models: Journal of Petrology, v. 36, p. 1607-1631.

DIXON, J.E., and CLAGUE, D.A., 2001, Volatiles in Basaltic Glasses from Loihi Seamount, Hawaii: evidence for a relatively Dry Plum Component: Journal of Petrology, v. 42, p. 627-654.

DUMONT, G., and PIRAULT, L., 2005, Les vitraux de la basilique paléochrétienne de Rezé, Verre et Fenêtres de l'Antiquité au XVIIIe siècle: Aris/ Versailles.

DUNGWORTH, D., 2009a, Basing House, Old Basing and Lychpit, Hampshire: chemical analysis of excavated wind glass: Research Departement Report Series, v. 92, p. 1-10.

DUNGWORTH, D., 2009b, Chatsworth conservatory, Chatsworth, Derbyshire: An investigation of the flat glass: Research Departement Report Series, v. 90, p. 1-24.

DUNGWORTH, D., and LOARING, A., 2009, Shaw House, Newbury, Berkshire: An investigation of the window glass: Research Departement Report Series, v. 57, p. 1-28.

DUPASQUIER, J., 2005, Histoire du verre : le Moyen Age, 165 p.

EBERHARDT, P., EUGSTER, O., and MARTI, K., 1965, A redetermination of the isotopic composition of atmospheric neon: Zeitschrift fur Naturforschung, v. 20, p. 623-624.

EPSTEIN, S.R., LOWENSTAM, H.A., and UREY, H.C., 1953, Revised carbonate-water isotopic temperature scale: Geological Society of America Bulletin v. 64, p. 1315-1325.

EYRING, H., HENDERSON, D., STOVER, B.J., and EYRING, E.M., 1982, Statistical mechanics and Dynamics: Second Edition: New York, 785 p.

FINE, G., and STOLPER, E., 1985, The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 91, p. 105-121.

FINE, G., and STOLPER, E., 1986, Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation: Earth and Planetary Science Letters, v. 76, p. 263-278.

FLEURY, M., BRUT, C., and VELDE, B., 2002, 13th century drinking glasses from the Cour Carree, Louvre: Journal of Glass Studies, v. 44, p. 95-110.

FONTAINE, S.D., and FOY, D., 2005a, Des fermetures pour les oculi, Notions croisées d'héritage romain et approches contemporaines.

FONTAINE, S.D., and FOY, D., 2005b, La modernité, le confort et les procédés de fabrication des vitrages antiques, Notions croisées d'héritage romain et approches contemporaines.

FONTAINE, S.D., and 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, v. 40, p. 235-268.

FOY, D., 1991, Ateliers de verriers de l'Antiquité et du Haut Moyen Age en France, méthodologie et résultats: Ateliers de verriers de l'Antiquité à la période pré-industrielle, p. 54-69.

FOY, D., 2001, Le verre médiéval et son artisanat en France méditerranéenne, CNRS Editions, 467 p.

FOY, D., 2005, La suprématie du verre soufflé en cylindre : panneaux et vitraux du Ve au IXe siècle, Notions croisées d'héritage romain et approches contemporaines.

FOY, D., BARRERA, J., LAMBERT, N., COMTE, F., NÄSMAN, U., and CELADA, R., 1989, Le verre au Moyen Age: Dossiers de l'archéologie, v. 143.

FOY, D., and BONIFAY, M., 1984, Eléments d'évolution des verreries dans l'Antiquité tardive à Marseille d'après les fouilles de la Bourse (1980): Revue archéologique de Narbonnaise, v. XVIII p. 289-308.

FOY, D., JEZEGOU, M.-P., BRUN, J.-P., BEAL, J.-C., BEL, V., AMREIN, H., DESBAT, A., FONTAINE, S., MUNIEZ, C., CABART, H., BECKER, C., MONIN, M., NENNA, N.-D., MOTTE, S., and MARTIN, S., 2003, Coeur de verre - Production et diffusion du verre antique, Folio, 192 p.

FOY, D., and JEZEGOU, M.P., 2003, Sous les vagues, le verre. L'épave de l'île des Embiez, *in* Folio, ed., Coeur de Verre, production et diffusion du verre antique, p. 150-165.

FOY, D., and MICHEL, D., 2003, Utilisation et récupération du verre dans la villa de Milhaud (Gard), une villa languedocienne à la fin de l'Antiquité (Vaisselle gravée et verre architectural): Revue Archéologique de Narbonnaise, v. 36, p. 319-334.

FRACHON-GIELAREK, N., 2003, Amiens, les verrières de la cathédrale: Amiens, Images du Patrimoine. Inventaire général des monuments et des richesses artistiques de la France. Association pour la Généralisation de l'Inventaire régional en Picardie, 48 p.

FREESTONE, I.C., HUGHES, M.J., and STAPLETON, C.P., 2008, The Composition and Production of Anglo-Saxon Glass, Catalogue of Anglo-Saxon glass in the British Museum.

FREESTONE, I.C., PONTING, M., and HUGUES, M.J., 2002, The origins of byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus: Archaeometry, v. 44, p. 257-272.

FU, F., XU, L., YE, W., CHEN, Y., JIANG, M., and XU, X., 2006, Morphology of Black Carbon aerosols and ubiquity of 50-nanometer Black Carbon aerosols in the atmosphere: Chima particuology, v. 4, p. 323-326.

FULCHER, G.S., 1925, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses: Journal of the American Ceramic Society, v. 8, p. 339-355.

GAILLARDET, J., and ALLEGRE, C., 1995, Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record?: Earth and Planetary Science Letters, v. 136, p. 665-676.

GAONAC'H, H., LOVEJOY, S., STIX, S., and SCHERZTER, S., 1996, A scaling growth model for bubbles in basaltic lava flows: Earth and Planetary Science Letters, v. 139, p. 395-409.

GARCIA-VALLES, M., GIMENO-TORRENTE, D., MARTINEZ-MANENT, S., and J.L.FERNANDEZ-TURIEL, 2003, Medieval stained glass in a Mediterranean climate: typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products: American Mineralogist, v. 88, p. 1996-2006.

GASPARETTO, A., 1960, Aspects de la verrerie vénitienne antérieure à la renaissance: Cahier de la céramique, du verre et des arts du feu, v. 17.

GIORDANO, D., RUSSEL, J., and DINGWELL, D., 2008, Viscosity of magmatic liquids: A model: Earth and Planetary Sciences Letters, v. 271, p. 123-134.

GIORDANO, D., and RUSSEL, J.K., 2007, A rheological model for glassforming silicate melts in the systems CAS, MAS, MCAS: Journal of Physics: Condensed Matter, v. 19.

GLÜCKAUF, E., and PANETH, F.A., 1946, The helium content of atmospheric air: Proceedings of the Royal Society of London Series A v. 185, p. 89-97.

GOODWIN, N., 2010, A combined noble gas and halogen study of orogenic gold mineralisation in the Alpine and Otago schists, New Zealand: University of Manchester, Manchester, 185 p.

GRATUZE, B., 2005, La composition chimique du verre à vitre carolingien de Blois (IXe-Xe siècles), Notions croisées d'héritage romain et approches comptemporaines.

GROSE, D., 1991, Early imperial roman cast glass : The translucent coloured and colourless fine wares, Roman Glass. Two century of Art and Invention, p. 1-18.

HANUT, F., 2003, Périodisation de la verrerie au Ier s. ap. J.-C. dans le nord de la Gaule: Bulletin de l'A.F.A.Verre 2002-2003, p. 27-34.

HARDEN, D.B., 1974, Window Glass from the Romano-British bath-house at Garden Hill, Hartfield, Sussex: Antiquaries Journal, v. 54, p. 280-281.

HARDIE, L.A., 1996, Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 my.: Geology, v. 24, p. 279-283.

HARPER, C.T., and SCHAMEL, S., 1971, Note on the isotopic composition of argon in quartz veins: Earth and Planetary Science Letters, v. 12, p. 129-133.
HARTMANN, G., 1994, Late-medieval Glass Manufacture in the Eichsfeld Region (Thuringia, Germany): Chemie der Erde, v. 54, p. 103-128.
HENDERSON, J., EVANS, J.A., SLOANE, H.J., LENG, M.J., and DOHERTY, C., 2005, The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East: Journal of Archaeological Science, v. 32, p. 665-673.
HOLLAND, G., and BALLENTINE, C., 2006, Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle: Nature, v. 441, p. 186-191.
HOPFENBERG, J.B., and WITCHEY, L.C., 1988, Is the air in amber ancient?: Science, v. 241, p. 717.
HORIBE, Y., and CRAIG, H., 1988, Is air in amber ancient?: Science, v. 241, p. 720–721.
IACONO-MARZIANO, G., PAONITA, A., RIZZO, A., SCAILLET, B., and GAILLARD, F., 2010, Noble gas solubilities in silicates melts: New expérimental results and comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure: Chemical Geology, v. 279, p. 145-147.
IGARASHI, G., KODERA, M., OZIMA, M., SANO, Y., WAKITA, H., and BOULEGUE, J., 1987, Noble gas elemental and isotopic abundances in deep-sea trenches in the western Pacific: Earth and Planetary Science Letters, v. 86, p. 77-84.
IRWIN, J.J., and REYNOLDS, J.H., 1995, Multiple stages of fluid trapping in the Stripa granite indicated by laser microprobe analysis of Cl, Br, I, K, U, and nucleogenic plus radiogenic Ar, Kr, and Xe in fluid inclusions: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 59, p. 335-369.
JACKSON, C.M., 2005, Making colourless glass in the Roman Period: Archaeometry, v. 47, p. 763-780.
JACKSON, C.M., COOL, H.E.M., and BAXTER, M.J., 2003, Identifying group and Meaning: An investigation of Roman colourless glass, Echanges et commerce du verre dans le monde antique, p. 33-39.
JACKSON, C.M., and NICHOLSON, P.T., 2010, The provenance of some glass ingots from the Uluburun shipwreck: Journal of Archaeological Science, v. 37, p. 295-301.
JENDRZEJEWSKI, N., TRULL, T.W., PINEAU, F., and JAVOY, M., 1997, Carbon solubility in Mid-Ocean Ridge basaltic melt at low pressures (250-1950 bar): Chemical Geology, v. 138, p. 81-92.
KATO, N., NAKAI, I., and SHINDO, Y., 2009, Change in chemical composition of early Islamic glass excavated in Raya, Sinai Peninsula, egypt: on-site analayses unsing a portable X-ray fluorescence spectrometer: Journal of Archaeological Science, v. 36, p. 1698-1707.
KELLER, W.D., and PICKETT, E.E., 1954, Hydroxyl and water in perlites from Superior, Arizona: American Journal of Science, v. 252, p. 87-98.
KENNEDY, B.M., HIYAGON, H., and REYNOLDS, J.H., 1990, Crustal neon: a striking uniformity: Earth and Planetary Science Letters, v. 98, p. 277-286.
KHAN, A.A., JONG, W.D., JANSENS, P.J., and SPLIETHOFF, H., 2009, Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies: Fuel Processing technology, v. 90, p. 21-50.
KIM, S.T., and O'NEIL, J.R., 1997, Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 61, p. 3461-3475.
KING, P.L., MCMILLAN, P.F., and MOORE, G.M., 2004, Infrared spectroscopy of silicate glasses with application to natural systems: In "Molecules to Planets: Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry and Remote Sensing", Mineral Assoc Canada,, Ontario, Canada, ed. PL King. MS Ramsey, GA Swayze, v. 33, p. 93-133.
KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., and UHLMANN, D.R., 1976, Introduction to Ceramics, 1056 p.
KISA, A., 1908, Das Glas im Alterthume: Leipzig.
KLUG, C., and CASHMAN, K.V., 1996, Vesiculation of May 18, 1980, Mount St. Helens magma: Geology, v. 22, p. 468-472.
KOCKARTS, G., and NICOLET, M., 1962, Le problème de l'hélium et de l'hydrogène neutres: Annales Geophysicae v. 18, p. 269-290.
KOVALEVICH, V.M., and PETRICHENKO, O.I., 1998, Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite: Journal of Geology, v. 106, p. 695-712.
LAGABRIELLE, S., 2000, La verrerie du XIIe à la fin du XVe siècle : évolution d'une technique: Médiévales, v. 39, p. 57-78.

LAGABRIELLE, S., 2005, Les fenêtres des rois et des princes (XIVe-XVe siècle), Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIIIe siècle - Actes du premier colloque international de l'association Verre et Histoire: Paris la Défense/ Versailles.

LANDIS, G.P., and BERNER, R.A., 1988, Is air in amber ancient? Reply: Science, v. 241, p. 721–724.

LANGE, R.A., and CARMICHAEL, I.S.E., 1987, Density of Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-TiO2-SiO2 liquids: New measurements and derived partial molar properties: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2931-2946.

LANGLOIS, J.-Y., 2006, Vitrail mosaïque de l'église mérovingienne de Notre-Dame-de-Bondeville (Seine-Maritime), Vitrail, verre et archéologie entre le Ve et le VIIe siècle. Actes de la table ronde réunie au Centre d'études médiévales d'Auxerre les 15 et 16 juin 2006, CTHS, p. 95-119.

LANGMUIR, C., VOCKE, R., HANSON, G., and HART, S., 1978, A general mixing equation with application to icelandic basalts: Earth and Planetary Science Letters, v. 37.

LAUNEAU, P., 2004, Mise en évidence des écoulements magmatiques par analyse d'images 2-D des distributions3-D d'Orientations Préférentielles de Formes: Bulletin de la Société Géologique de France, v. 175, p. 331-350.

LAUNEAU, P., and CRUDEN, A.R., 1998, Fabric analysis using the intercept method: Tectonophysics, v. 103.

LAUNEAU, P., and ROBIN, P.Y.F., 1996, Magmatic fabric mechanisms in a syenite : results of a combined anisotropy of magnetic susceptibility and image analysis study: Journal of Geophysical Research, v. 267, p. 91-119.

LAZAR, B., and HOLLAND, H.D., 1998, The analysis of fluid inclusions in halite.: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 52, p. 485-490.

LEE, J.Y., MARTI, K., SEVERINGHAUS, J.P., KAWAMURA, K., YOO, H.S., LEE, J.B., and KIM, J.S., 2006, A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 70, p. 4507-4512.

LEMAHO, J., and LANGLOIS, J.-Y., 2005, Du vitrail-mosaïque au vitrail peint : les découvertes de Notre-Dame de Bondeville et de Rouen (VIIe-IXe siècles), Notions croisées d'héritage romain et approches contemporaines.

LEVESQUE, R., 1996, Abbaye Saint-Pierre de Maillezais : l'oeuvre de la Renaissance, Congrès archéologique de France 151e édition, 1993: Paris, Société française d'Archéologie.

LIPPMANN-PIPKE, J., LOLLAR, B.S., NIEDERMANN, S., STRONCIK, N.A., NAUMANN, R., HEERDEN, E.V., and ONSTOTT, T.C., 2011, Neon identifies two billion year old fluid component in Kaapvaal Craton: Chemical Geology, v. 283, p. 287-296.

LOBERT, J., SCHARFFE, D., KUHLBUSH, T., SEUWEN, R., WARNECK, P., and CRUSTZEN, P., 1991, Experimental evaluation of biomass burning emissions : notrogen ans carbon containing coupounds, Global Biomass Burning: Cambridge, MIT Press, p. 289-304.

LOBERT, J., and WARNATZ, J., 1933, Emissions from the Combustion Process in the vegetation, Fire in the Environment : The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires, John Wiley and Sons Ldt.

LOWENSTEIN, T.K., TIMOFEEF, M.N., KOVALEVYCH, V., and HORITA, J., 2005, The major-ion composition of Permian seawater: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 69, p. 1701-1719.

LUGAND, M., 2001, Agde et le Bassin de Thau: Carte archéologique de la Gaule, v. 34.

LUGAND, M., and PELLUCUER, C., 1994, La région de Mèze et la villa des Prés-Bas à Loupian (Hérault) : contribution à l'étude du littoral languedocien: Documents d'archéologie française, v. 42, p. 246-278.

LUHR, J.F., 2001, Glass inclusions and melt volatiles contents at Paricutin Volcano, Mexico: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 142, p. 261-283.

LUPTON, J.E., and GRAHAM, D., 1991, Comment on "A ten-year decrease in the atmospheric helium isotope ratio possibly caused by human activity", by Sano et al.: Geophysical Research Letters v. 18, p. 482-485.

MAITTE, C., 2009, Les Chemins de verre. Les migrations des verriers d'Altare et de Venise (XVIe-XIXe siècles), Presses universitaires de Rennes, 377 p.

MALFAIT, W.J., ZAKAZNOVA-HERZOG, V.P., and HALTER, W.E., 2007, Quantitative Raman spectrometry: High-temperature speciation of potassium silicate melts: Journal of Non-Crystalline Solids, v. 353, p. 4029-4042.

MANGAN, M.T., and CASHMAN, K.V., 1996, The structure of basaltic scoria and reticulite and inferences for vesiculation, foam formation, and fragmentation in lava fountains: Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 73, p. 1-18.

MANGAN, M.T., CASHMAN, K.V., and NEWMAN, S., 1993, Vesiculation of basaltic magma during eruption: Geology, v. 21, p. 157-160.

MARSH, B.D., 1988, Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 93, p. 277-291.

MARTI, K., and MATHEW, K.J., 1998, Noble gas components in planetary atmospheres and interiors in relation to solar wind and meteorites: Journal of Earth System Science, v. 107, p. 425-431.

MARTY, B., 1995, Nitrogen content of the mantle inferred from N2-Ar correlation in oceanic basalts: Nature, v. 377, p. 326-329.

MARTY, B., and OZIMA, M., 1986, Noble gas distribution in oceanic basalt glasses: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 50, p. 1093-1097.

MATA, J., MOREIRA, M., DOUCELANCE, R., ADER, M., and SILVA, L.C., 2010, Noble gas carbon isotopic signature of Cape Verde oceanic carbonatites: Implications for carbon provenance: Earth and Planetary Science Letters, v. 291, p. 70-83.

MATSUDA, J.-I., MATSUMOTO, T., and SUZUKI, A., 2010, Helium in old porcelain: The historical variation of the He isotopic composition in air: Geochemical Journal, v. 44, p. 5-9.

MATSUDA, J.-I., and NAGAO, K., 1986, Noble gas abundances in a deep-sea sediment core from eastern equatorial Pacific: Geochemical Journal, v. 20, p. 71-80.

MICHAEL, P., 1995, Regionally distinctive sources of depleted MORB: Evidence from trace elements and H2O: Earth and Planetary Science Letters, v. 131, p. 301-320.

MICHEL, C., 2006, L'aérosol de combustion dans une grande région en mutation : l'Asie: Université Paul Sabatier - Toulouse III, Toulouse.

MIRTI, P., LEPORA, A., and SAGUI, L., 2000, Scientific analysis of seventh-century glass fragments from the crypta Balbi in Rome: Archaeometry, v. 42, p. 359-374.

MIYAZAKI, A., HIYAGON, H., SUGIURA, N., HIROSE, K., and TAKAHASHI, E., 2004, Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: Implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 68, p. 387-401.

MORETON-GODOI, R.H., KONTOZOVA, V., and GRIEKEN, R.V., 2006, The shielding effect of the protective glazing of historical stained glass windows from an atmospheric chemistry perspective: Case study Sainte Chapelle, Paris: Atmospheric Environment, v. 40, p. 1255-1265.

MORIZET, Y., BROOKER, R.A., and KOHN, S.C., 2002, CO2 in haplo-phonolite melt: solubility, speciation and carbonate complexation: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 66, p. 1809-1820.

MORIZET, Y., NICHOLS, A.R.L., KOHN, S.C., BROOKER, R.A., and DINGWELL, D.B., 2007, The influence of H2O and CO2 on the glass transition temperature: insights into the effects of volatiles on magma viscosity: European Journal of Mineralogy, v. 19, p. 657-669.

MÜLLER, O., and GENTNER, W., 1968, Gas content in bubbles of tektites and other natural glasses: Earth and Planetary Science Letters, v. 4, p. 406-410.

MÜLLER, W., TORGE, M., and ADAM, K., 1994, Ratio of CaO/K2O as evidence of a special Rhenish type of medieval stained glass: Glastechnische Berichte, v. 67, p. 45-48.

MYSEN, B.O., 1988, Structure and Properties of Silicates Melts: New York, Elsevier, 354 p.

MYSEN, B.O., 1990, Effect of Pressure, Temperature, and Bulk COmposition on the Structure and Species Distribution in Depolymerized Alkali Aluminosilicate Melts and Quenched Melts: Journal of Geophysical Research, v. 95, p. 15,733-15,744.

MYSEN, B.O., VIRGO, D., and SEIFERT, F.A., 1982, The structure of silicates melts: implications for chemical and phhysical properties of natural magma: Reviews of Geophysics and Space Physics, v. 20, p. 353-383.

MYULLER, R.L., 1955, A valence theory of viscosity and fluidity for high-melting glass-forming materials in the critical temparature range, v. 28, p. 1077-1087.

NAKAMOTO, K., 1978, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound - New York, John Wiley, 448 p.

NICHOLS, A.R.L., and WYSOCZANSKI, R.J., 2007, Using micro-FTIR spectroscopy to measure volatile contents in small and unexposed inclusions hosted in olivine crystals: Chemical Geology, v. 242, p. 371-384.

NIER, A.O., 1950, A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, argon, and potassium: Physical Review, v. 77, p. 789-793.

NOWAK, M., SCHREEN, D., and SPICKENBOM, K., 2004, Argon and CO2 on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO2 speciation and diffusion model: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 68, p. 5127-5138.

O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K., 1969, Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates: Journal of Chemical Physics v. 51, p. 5547-5558.

OHLHORST, S., BEHRENS, H., and HOLTZ, F., 2001, Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H2O bands in rhyolitic to basaltic glasses: Chemical Geology, v. 174, p. 5-20.

OLIVER, B.M., BRADLEY, J.G., and FARRAR, H., 1984, Helium concentration in the Earth's lower atmosphere: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 48, p. 1759-1767.

OWEN, J.V., 2004, Geochemistry of Wistarburgh glass (ca. 1739-1777): implications for batch recipes and distinction from other south Jersey wares: Canadian Journal of Earth Sciences, v. 41, p. 683-697.

OZIMA, M., and PODOSEK, F.A., 2001, Noble Gas Geochemistry, 2nd edition: Cambridge, Cambridge University Press.

PAGANI, M., LEMARCHAND, D., SPIVACK, A., and GAILLARDET, J., 2005, A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates Geochimica Cosmochimica Acta, v. 69, p. 953-961.

PAPALE, P., 1999, Strain-induced magma fragmentation in explosive eruptions: Nature, v. 397, p. 425-428.

PASCUAL, M.J., PASCUAL, L., and DURAN, A., 2001, Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points dertermined by hot stage microscopy: Physics and Chemistry of Glasses, v. 42, p. 61-66.

PAYNTER, S., 2006, Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham: Journal of Archaeological Science, v. 33, p. 1037-1057.

PERRIN, P., 1989, Le verre mérovingien en France d'après les trouvailles funéraires A travers le verre, du Moyen Âge à la Renaissance, p. 125-131.

PETRYCHENKO, O.Y., PERYT, T.M., and CHECHEL, E.I., 2005, Early Cambrian seawater chemistry from fluid inclusions in halite from Siberian evaporites: Chemical Geology, v. 219, p. 149-161.

PHILIPPE, M., 2005, Ampleur et diversité de la production du verre plat dans le royaume de France (XIVe-XVIe siècles), Colloque Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIIIe siècle.

PICON, M., and VICHY, M., 2003, D'Orient en Occident : l'origine du verre à l'époque romaine et durant le haut moyen age, Echanges et commerce du verre dans le monde antique, p. 17-31.

PIERSON-WICKMANN, A.-C., MARTY, B., and PLOQUIN, A., 2001, Helium trapped in historical slags: a search for temporal variation of th eHe isotopic composition of air: Earth and Planetary Science Letters, v. 194, p. 165-175.

PIRAULT, L., 2005, La basilique paléochrétienne de Rezé.: Archéologia, v. 422, p. 30-37.

PLAZEK, D.J., and NGAI, K.L., 1991, Correlation of polymer segemental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts.: Macromolecules, v. 24, p. 1222-1224.

POLLACK, J.B., and BLACK, D., 1982, Noble Gases in Planetary Atmospheres: Implications for the Origin and Evolution of Atmospheres: Icarus, v. 51.

POMMIER, A., 2009, Propriétés électriques des magmas: Université d'Orléans, Orléans, 217 p.

PORCELLI, D., BALLENTINE, C.J., and WIELER, R., 2002, An Overview of Noble Gas Geochemistry and CosmochemistryModels for the distribution of terrestrial noble gases and evolution of the atmosphere: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 47, p. 1-19.

POTHS, J., and CHAMBERLIN, E.P., 1995, A high efficiency ion source for Kr and Xe isotopic measurements: International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, v. 146/147, p. 47-54.

PRACHE, A., 1999, Les cathédrales d'Europe, Citadelle et Mazenod.

QUARTIERI, S., RICCARDI, M.P., MASSIGA, B., and BOSCHERINI, F., 2005, The ancient glass production of the Medieval Val Gargassa glasshouse: Fe and Mn XANES study: Journal of Non-Crystalline Solids, v. 351, p. 3013-3022.

RAFFAËLLY, L., CHAMPAGNON, B., OLLIER, N., and D. FOY, 2008, IR and Raman spectroscopies, away to understand how the Roman window glasses were made?: Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, p. 780-786.

RAYNAUD, D., and BARNOLA, J.M., 1985, An Antarctic ice core reveals atmospheric CO2 variations over the past few centuries: Nature, v. 315, p. 309-311.

REHEN, T., 2000, Rationales inOld World Base Glass Compositions: Journal of Archaeological Science, v. 27 p. 1225-1234.

REYNOLDS, J.R., and LANGMUIR, C., 1997, Petrological systematics of the Mid-Atlantic Ridge south of Kane: Implications for ocean crust formation: Journal of Geophysical Research, v. 102, p. 14915-14946.

RICHET, P., and BOTTINGA, Y., 1995, Rheology and configurational entropy of silicate melts, In: Stebbins, J.F., McMillan, P.F., Dingwell D.B. (Eds.), Structure, Dynamics and Properties of Silicates Melts.

ROUDIE, N., 2005, Une verrerie inédite sur le site de Guichainville « Saint-Laurent » (Eure), Actes des 20e Rencontres de l'AFAV, Bavay et Sars-Poteries: Bulletin de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre, p. 10-11.

ROYCE-ROLL, D., 1994, The colors of Romansesque stained glass: Journal of Glass Studies, v. 36.

RUSSEL, J.K., GIORDANO, D., DINGWELL, D.B., and HESS, K.U., 2002, Modeling the non(Arrhenian rheology of silicates melts: Numerical considerations: European Journal of Mineralogy, v. 14.

SALTYKOV, S.A., 1967, The determination of the size distribution of particles in an opaque material rom measurement of the size distribution in their section, In Elias H., Ed., Proceedings of the Second International Congress for Stereology: New York, Springer, p. 163.

SALVIULO, G., SILVESTRI, A., MOLIN, G., and BERTONCELLO, R., 2004, An archaeometric study of the bulk and surface weathering characteristics of Early Medieval (5th-7th century) glass from the Po valley, northern Italy: Journal of Archaeological Science, v. 31, p. 295-306.

SANO, Y., 1998, Time rate of atmosphéric 3He/4He change : contraints from South Pacific deep seawater: Journal of Science of the Hiroshima University, Series C, v. 11, p. 113-118.

SANO, Y., FURUKAWA, Y., and TAKAHATA, N., 2010, Atmospheric helium isotope ratio : Possible temporal and spatial variations: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 74, p. 4893-4901.

SAPIN, C., 2007, Le verre à vitre et l'archéologie de la fin de l'Antiquité au XIIe siècle. Premières approches et perspectives: Bulletin du centre d'études médiévales d'Auxerre, v. 11.

SARDA, P., and GRAHAM, D., 1990, Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests: Earth and Planetary Science Letters, v. 97, p. 268-289.

SARDA, P., and MOREIRA, M., 2002, Vesiculation and vesicle loss in mid-ocean ridge basalt glasses: He, Ne, Ar elemental fractionation and pressure influence: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 66, p. 1449-1458.

SARDA, P., STAUDACHER, T., and ALLEGRE, C.J., 1988, Neon isotopes in submarine basalts: Earth and Planetary Science Letters, v. 91, p. 73-88.

SCHALM, O., CALUWE, D., WOUTERS, H., JANSSENS, K., VERHAEGHE, F., and M.PIETERS, 2004, Chemical composition and deterioration of glass excavated in the 15th-16th century fishermen town of Raversijde (Belgium): Spectrochimica acta, v. 59, p. 1647-1656.

SCHLOSSER, P., and WINCKLER, G., 2002, Noble Gases in Ocean Waters and Sediments: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 47, p. 701-730.

SCHOLZE, H., 1959, Der Einbau des Wassers in Gläsern: Glastechnische Berichte, v. 32, p. 81-88, 142-145, 278-281.

SCHOLZE, H., 1960, Zur Frage der Unterscheidung zwischen H2O-Molekeln und OH-Gruppen in Gläsern und Mineralen: Naturwissenschaften, v. 47, p. 226-227.

SCHOLZE, H., 1962, Influence of viscosity and surface tension on hot-stage microscopy measurements on glasses: Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft v. 392, p. 63-68.

SCHOLZE, H., 1980, Le verre : nature, stucture et propriétés: Paris, Institut du verre, 364 p.

SCHVOERER, M., BOYER, R., BECHTEL, F., DUBERNET, S., L'HELGOUAC'H, J., and COURTIN, J., 2000, Sur l'émergence de l'artisanat verrier en France méridionale au Néolithique fin/ Chalcolithique : une nouvelle analyse de la perle de Roaix (Vaucluse, France): Bulletin de la Société Préhistorique Française, v. 97, p. 73-81.

SHAKLETON, N.J., 1974, Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus Uvigerina: Isotopic changes in the ocean during the last glacial: Cent, Nat. Rech. Sci., v. 219, p. 203-209.

SHERMAN, S., KARSTEN, J., and KLEIN, E., 1997, Petrogenesis of axial lavas from the southern Chile Ridge : Major Elements constraints: Journal of Geophysical Research, v. 102.

SILVER, L., and STOLPER, E., 1989, Water in Albitic Glasses: Journal of Petrology, v. 30, p. 667-709.

SILVESTRI, A., LONGINELLI, A., and MOLIN, G., 2010, d18O mesurements of archaeological glass (Roman to Modern age) and raw materials: possible interpretation: Journal of Archaeological Science, v. 37, p. 549-560.

SIMONS, K., DIXON, J., SCHILLING, J.-G., KINGSLEY, R., and POREDA, R., 2002, Volatiles in basaltic glasses from the Easter-Salas y Gomez Seamount Chain and Easter Microplate: Implications for geochemical cycling of volatile elements: Geochemistry Geophysics. Geosystems, v. 3.

SLITINE, F., 2005, Histoire du verre : l'Antiquité, 173 p.

SMITH, J., and CLARK, R., 2004, Raman microscopy in archaeological science: Journal of Archaeological Science, v. 31, p. 1137-1160.

SPARKS, R.S., and BRAZIER, S., 1982, New evidence for degassing processes during explosive eruptions: Nature, v. 295, p. 218-220.

SPARKS, R.S.J., 2004, Dynamics of magma degassing. Volcanic degassing: Geological Society of London, spec. publ, v. 213, p. 5-22.

STANDISH, J.J., DICK, H.J.B., MICHAEL, P.J., MELSON, W.G., and O'HEARN, T., 2008, MORB generation beneath the ultraslow spreading Southwest Indian Ridge (9-25°E): Major element chemistry and the importance of process versus source: Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 9.

STAUDACHER, T., and ALLEGRE, C., 1988, Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier: Earth and Planetary Science Letters, v. 89, p. 173-183.

STEIGER, R.H., and JÄGER, E., 1977, Subcomission on geochronology: convention on the use decay constants in geo- and cosmochronology: Earth and Planetary Science Letters, v. 36, p. 359-362.

STERPENICH, J., 1998, Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement.: Université henri Poincaré, Nancy 1, Nancy.

STOFFYN-EGLI, P., POTTER, T.M., LEONARD, J.D., and POCKLINGTON, R., 1997, The identification of black carbon particles with the analytical scanning electron microscope: methods ans initial results: The Science of the Total Environment, v. 198, p. 213-223.

STOLPER, E., 1982, Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 81, p. 1-17.

STOLPER, E., and NEWMAN, S., 1994, The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas: Earth and Planetary Science Letters, v. 121.

TAYLOR, 1985, Internal-Combustion Engineering technology and pratice, v. 1: Cambridge.

TIMOFEEFF, M.N., LOWENSTEIN, T.K., BRENNAN, S.T., DEMICCO, R.V., ZIMMERMANN, H., HORITA, J., and BORSTEL, L.E.V., 2001, Evaluating seawater chemistry from fluid inclusions in halite: examples from modern marine and nonmarine environments: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 65, p. 2293-2300.

TOLSTIKHIN, I., LEHMANN, B.E., LOOSLI, H.H., and GAUTSCHI, A., 1996, Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related groundwaters: A case study in northern Switzerland: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 60, p. 1497-1514.

TOLSTIKHIN, I., WABER, H.N., KAMENSKY, I., LOOSLI, H.H., SKIBA, V., and GANNIBAL, M., 2011, Production, redistribution and loss of helium and argon isotopes in a thick sedimentary aquitard-aquifer system (Molasse Basin, Switzerland): Chemical Geology, v. 286, p. 48-58.

TREZINY, H., 1996, Les fouilles de La Bourse à Marseille (1977-1994), Comptes rendus de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres (140e année), p. 225-250.

TRIELOFF, M., KUNZ, J., CLAGUE, D., HARRISON, D., and ALLEGRE, C., 2000, The Nature of Pristine Noble Gases in Mantle Plumes: Science, v. 12.

UBOLDI, M., and VERITA, M., 2003, Scientific Analyses of Glasses from Late Antique and Early Medieval Archeological Sites in Norther Italy: Journal of Glass Studies, v. 45, p. 115-137.

UNDERWOOD, E.E., 1970, Quantitave Stereology: Massachusetts, Addison-Wesley, Reading, 274 p.

VERITA, M., RENIER, A., and ZECCHIN, S., 2002, Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon: Journal of Cultural Heritage, v. 3, p. 261-271.

VIDAL, P., 1994, Géochimie, v. Géosciences, Dunod, 190 p.

VOGEL, D.H., 1921, Temperaturabhängigkeitsgesetz der Vikosität von Flüssigkeiten: Physikal Zeitschrift, v. 22, p. 645-646.

WALLACE, P.J., and CARMICHAEL, I.S.E., 1992, Sulfur in basaltic magmas: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 56, p. 1863-1874.

WHITHAM, A.G., and SPARKS, R.S., 1986, Pumice: Bulletin of Volcanology, v. 48, p. 209-223.

WINCKLER, G., AESCHBACH-HERTIG, W., KIPFER, R., BOTZ, R., RUBEL, A.P., BAYER, R., and STOFFERS, P., 2001, Constraints on origin and evolution of Red Sea brines from helium and argon isotopes: Earth and Planetary Science Letters, v. 184, p. 671-683.

WINCKLER, G., SUESS, E., WALLMANN, K., LANGE, G.J.D., WESTBROOK, G.K., and BAYER, R., 1977, Excess helium and argon of radiogenic origin in Mediterranean brine basins: Earth and Planetary Science Letters, v. 151, p. 225-231.

WINCKLER, G., SUESS, E., WALLMANN, K., LANGE, G.J.D., WESTBROOK, G.K., and BAYER, R., 1997, Excess helium and argon of radiogenic origin in Mediterranean brine basins: Earth and Planetary Science Letters, v. 151, p. 225-231.

WOLF, S., KESSLER, C.M., STERN, W.B., and GERBER, Y., 2005, The composition and manufacture of early medieval coloured window glass from Sion (Valais, Switzerland) - A roman glass-making tradition or innovative craftsmanship?: Archaeometry, v. 47, p. 361-380.

WYSCOCZANSKI, R., and TANI, K., 2006, Spectroscopic FTIR imaging of water species in silic volcanic glasses and melt inclusions : An example from Izu-Bonin arc: Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 156, p. 302-314.

XIAO, Y.K., LI, S.Z., WEI, H.Z., SUN, A.D., LIU, W.G., ZHOU, W.J., ZHAO, Z.Q., LIU, C.Q., and SWIHART, G.H., 2007, Boron isotopic fractionation during seawater evaporation: Marine Chemistry, v. 103, p. 382-392.

ZHANG, Y., BELCHER, R., IHINGER, P.D., WANG, L., XU, Z., and NEWMAN, S., 1977, New calibration of infrared measurement of dissolved water in rhyolitic glasses: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 61, p. 3089-3100.

ZIMOVA, M., and WEBB, S.L., 2006, The combined effects of chlorine and fluorine on the viscosity of aluminosilicate melts: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 71, p. 1553-1562.

Annexes

Annexe 1 : Analyses chimiques des verres
Annexe 2 : Viscosité des verres à 1000°C
Annexe 3 : Températures remarquables des verres
Annexe 4 : NBO/T des verres
Annexe 5 : Fragilité des verres
Annexe 6 : Densité des verres
Annexe 7 : Qualité Optique des verres et spectres d'absorbance
Annexe 8 : Bulles et VSD
Annexe 9 : Représentativité des échantillons
Annexe 10 : Evolution des paramètres de VSD, vésicularité et temps de résidence en fonction des caractéristiques des verres
Annexe 11 : Traitement d'image et VSD des échantillons
Annexe 12 : Compositions chimiques des bulles – Glass Service
Annexe 13 : Concentrations en gaz rares
Annexe 14 : Rapports isotopiques des gaz rares

Annexe 1 :

Analyses chimiques des verres archéologiques

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	FeO	Na_2O	MgO	TiO_2	Total
Fla 08	73,20	2,11	0,03	0,23	5,81	0,05	0,49	17,14	0,52	0,07	99,66
HS0108	60,39	4,44	0,09	1,48	21,41	0,13	0,94	2,70	7,32	0,11	99,00
Fos03B	71,56	2,36	0,21	0,53	7,74	0,20	0,39	16,05	0,55	0,02	99,61
Fos03	71,83	2,30	0,19	0,52	7,74	0,17	0,38	15,85	0,52	0,22	99,71
Rez Lup 08 US 10116 z10s2	78,56	2,24	0,12	0,49	6,85	0,02	0,49	11,16	0,51	0,08	100,51
Rez Lup 07 z6 US 6001	73,14	2,40	0,16	0,43	8,49	0,05	0,26	14,16	0,49	0,06	99,64
Rez Lup 09 z4 4495 a	71,63	2,25	0,18	0,58	7,99	0,26	0,54	14,86	0,93	0,15	99,37
Rez Lup 09 z4 4495 b	72,86	2,31	0,26	0,53	8,52	0,07	0,33	14,23	0,53	0,06	99,70
Rez Lup 08 US 10116b	75,43	2,24	0,21	0,55	7,06	0,08	0,39	13,10	0,47	0,07	99,60
Rez Lup 08 US 10116a	75,50	2,38	0,20	0,41	7,77	0,04	0,31	12,74	0,39	0,05	99,79
RezLup09 z4-14 4631A plat	71,57	2,42	0,25	0,82	7,53	0,02	2,65	14,50	1,07	0,15	100,98
Rez Lup US7080	74,30	2,38	0,18	0,54	7,79	0,08	0,53	13,79	0,52	0,06	100,18
Rez Lup08 4400	75,85	2,44	0,12	0,53	8,82	0,02	0,28	11,42	0,53	0,06	100,07
Em 253A	69,64	2,72	0,12	0,44	8,91	0,89	0,26	15,92	0,55	0,06	99,51
Em 253B	74,87	2,55	0,15	0,51	8,61	0,04	0,48	12,63	0,51	0,06	100,40
Em 253C	69,29	2,78	0,11	0,44	8,94	0,39	0,28	16,10	0,55	0,06	98,95
Em289 b	73,36	2,20	0,31	0,67	7,80	0,14	0,39	13,89	0,76	0,09	99,60
Em0932	74,42	1,94	0,03	0,16	5,59	0,01	0,35	16,76	0,48	0,02	99,75
Em0944	74,23	2,03	0,01	0,18	5,18	0,02	0,28	17,17	0,43	0,30	99,84
Em0254brut	75,18	1,81	0,03	0,19	5,52	0,01	0,26	16,35	0,38	0,05	99,77
Em0139brut	75,27	1,85	0,03	0,18	5,40	0,01	0,22	16,15	0,37	0,05	99,53
MlB HS	71,81	3,01	0,14	0,54	6,25	0,05	3,20	13,60	1,24	0,52	100,33
Bou14	74,79	2,46	0,08	0,34	4,82	1,27	1,25	13,79	0,87	0,45	100,11
Rez CsM 207,4	70,46	2,14	0,16	0,57	8,32	0,68	0,64	17,19	0,93	0,08	101,18
Rez CsM 173.10 a	72,07	1,88	0,13	0,58	7,53	0,66	0,57	15,53	0,74	0,12	99,81
Rez CsM 173.10 b	68,07	3,57	0,82	3,44	10,75	0,33	1,32	9,02	1,69	0,29	99,31
GPD 2489	70,78	2,81	0,30	0,89	8,12	0,03	4,46	12,76	1,45	0,18	101,78
NDB MG 1385	76,28	2,47	0,12	0,61	6,75	0,03	0,95	12,60	0,66	0,12	100,58
NDB MG 76 terres noires	74,92	2,76	0,15	0,66	7,17	0,19	0,46	14,11	0,64	0,09	101,15
LO 10-02i	54,25	2,76	4,51	5,94	21,68	1,23	0,31	2,44	4,03	0,13	97,28
LO 10-02m	51,31	0,83	0,80	22,68	19,60	0,04	0,35	0,17	3,60	0,04	99,42
YO12-YII	56,99	1,30	1,79	8,61	23,31	0,02	0,27	2,82	4,61	0,10	99,82
YO12-YII-2	55,06	1,26	2,76	8,28	23,49	0,39	0,41	2,76	4,65	0,09	99,15
Am12	53,68	1,60	4,05	16,89	14,50	0,57	0,65	0,31	3,93	0,09	96,27

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	FeO	Na_2O	MgO	TiO_2	Total
Am13-09v blanc	54,17	2,84	4,54	6,02	21,75	0,98	0,33	2,44	4,00	0,13	97,20
Am13-09v vert 2	54,72	1,32	4,68	12,52	15,81	0,23	0,68	1,36	6,00		97,33
Am13-09v	54,73	1,31	4,99	12,59	15,21	0,63	0,54	1,22	5,87	0,19	97,29
Am13-03v	60,85	3,50	2,68	4,65	20,82	0,36	0,51	1,90	2,89	0,17	98,32
OI13-01r	55,61	1,04	5,04	12,49	16,08	0,34	0,75	0,76	4,14	0,12	96,36
OI13-02r	56,52	1,01	3,15	18,31	15,16	0,01	0,40	0,82	4,23	0,12	99,73
Mail12	60,05	1,32	2,20	9,92	13,62	0,03	0,22	3,70	8,77	0,10	99,93
WI14-01	50,95	2,25	1,01	19,88	21,29	0,01	0,42	0,40	2,65	0,06	98,91
WI14-01-2	50,01	2,25	1,53	19,59	20,92	0,03	0,41	0,40	2,65	0,06	97,86
Sch14-01vio	56,75	0,73	0,72	15,50	17,51	0,64	0,50	0,10	3,11	0,04	95,60
Rot14-01j	55,05	3,40	2,98	5,29	25,93	0,08	0,38	2,44	4,13	0,09	99,77
Rot14-02vio	49,82	1,12	1,75	21,39	17,89	0,87	0,29	0,16	3,78	0,06	97,11
Re14-01	52,37	5,17	4,54	6,12	20,60	0,77	0,72	2,71	4,53	0,19	97,73
Au15-02v	61,73	3,41	2,65	4,37	19,91	0,68	0,61	1,83	2,82	0,20	98,21
Au15-02v blanc	60,87	3,43	2,77	4,41	20,94	0,37	0,57	1,97	2,87	0,19	98,38
Au15-03v	60,81	3,44	2,80	4,70	20,76	0,62	0,39	1,97	2,89	0,21	98,59
Au15-v2	61,42	3,51	2,65	4,33	21,74	0,12	0,75	1,92	2,97	0,19	99,61
Fran15-08	55,47	3,61	2,36	6,19	26,39	0,02	0,45	1,98	4,24	0,07	100,77
Fran15-02 vio	54,38	0,98	0,81	16,60	19,34	0,33	0,38	0,10	3,14	0,05	96,10
Fran15-02 vio b	53,70	1,07	0,81	16,57	18,97	0,71	0,47	0,09	3,07	0,05	95,51
Fran15-01m	52,98	3,85	4,03	5,81	23,88	0,83	0,45	1,89	3,89	0,13	97,75
Fran15-01 2m	51,57	3,65	4,27	5,91	24,74	1,95	0,66	1,98	4,13	0,36	99,22
Fran15-10	61,49	2,73	1,22	10,20	17,25	0,90	0,39	0,50	2,54	0,13	97,35
Mun15-02	52,40	1,50	0,59	17,92	20,34	0,12	1,35	0,14	3,02	0,07	97,46
Ly15 blanc	52,31	1,66	5,96	11,65	18,06	0,97	0,52	0,42	5,40	0,12	97,06
Ly15-02 blanc	52,22	1,65	6,01	12,07	18,25	0,53	0,48	0,39	5,45	0,12	97,17
Ly15-4 r	50,31	1,80	3,73	15,54	20,62	1,57	0,34	0,36	5,35	0,10	99,73
Bru15-98-01	56,10	6,62	0,13	6,72	18,56	0,01	0,39	4,73	4,91	-	98,19
Au16-01r	59,72	4,08	2,91	4,62	21,87	0,34	0,53	1,88	2,97	0,16	99,08
Au16-16sr	59,50	4,18	2,82	4,89	21,88	0,19	0,63	1,88	3,08	0,14	99,20
Au16-09r	56,59	1,73	3,04	14,75	15,77	0,04	0,36	0,30	3,98	0,08	96,63
Ang0108	58,56	3,87	3,25	7,86	9,84	0,16	1,38	7,22	6,81	0,28	99,21
Bv17-02b	62,50	3,16	1,76	3,93	21,88	0,04	0,40	2,18	3,40	0,13	99,38
VerBR08-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,43	-

Echantillons	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	FeO	Na_2O	MgO	TiO_2	Total
Nat438	59,81	3,31	2,73	5,76	20,57	0,12	1,39	1,34	2,97	0,36	98,36
Ar0108	61,01	2,58	0,38	0,66	26,65	0,05	1,54	2,17	4,41	0,27	99,71
Ar0208	74,39	4,07	0,03	0,41	10,96	0,00	0,64	9,04	0,19	0,37	100,10
Gui01-2007	80,17	0,19	0,14	8,49	5,55	0,06	0,17	0,82	0,15	0,06	95,80
And21-bou-02	76,53	0,14	0,08	4,05	6,19	0,00	0,03	12,64	0,03	0,02	99,70
And21-01	74,85	0,09	0,03	3,68	6,58	0,00	0,01	13,44	0,02	0,02	98,73

Tab.A. 1 : Compositions chimiques (corrigées) des verres archéologiques de notre corpus, données microsonde CAMECA SX50.

Annexe 2 :

Viscosité des verres à 1000°C

	Echantillon	Log η à 1000°C (Pa.s)
Verres antiques	Fla 08	3,39
	HS0108	5,01
	Fos03B	3,53
	Fos03	3,62
	Rez Lup 08 US 10116	5,38
	Rez Lup 07 z6 US 6001	4,18
	Rez Lup 09 z4 4495 a	3,78
	Rez Lup 09 z4 4495 b	4,11
	Rez Lup 08 US 10116b	4,61
	Rez Lup 08 US 10116a	4,76
	RezLup09 z4-14 4631A	3,7
	Rez Lup US7080	4,32
	Rez Lup08 4400	5,13
	Em 253A	3,43
	Em 253B	4,7
	Em 253C	3,4
	Em289 b	4,18
	Em0932	3,58
	Em0944	3,51
	Em0254brut	3,74
	Em0139brut	3,81
	MlB HS	4,04
	Bou14	4,27
Verres du Haut Moyen Age	Rez CsM 207,4	3,04
	Rez CsM 173.10 a	3,59
	Rez CsM 173.10 b	4,7
	GPD 2489	3,94
	NDB MG 1385	4,75
	NDB MG 76 terres noires	4,27
Verre médiévaux et modernes	LO 10-02i	4,55
	LO 10-02m	3,09
	YO12-YII	4,28
	YO12-YII-2	4,12
	Am12	3,96
	Am13-09v blanc	4,56
	Am13-09v vert 2	3,99
	Am13-09v	4,06
	Am13-03v	5,72
	OI13-01r	4,47
	OI13-02r	3,79
	Mail12	3,83
	WI14-01	3,52
	WI14-01-2	3,48

	Echantillon	Log η à 1000°C (Pa.s)
Verre médiévaux et modernes	Sch14-01vio	4,52
	Rot14-01j	4,57
	Rot14-02vio	3,12
	Re14-01	4,29
	Au15-02v	5,86
	Au15-02v	5,72
	Au15-03v	5,67
	Au15-v2	5,72
	Fran15-08	4,59
	Fran15-02 vio	4,19
	Fran15-02 vio	4,14
	Fran15-01m	4,57
	Fran15-01 2m	4,25
	Fran15-10	5,64
	Mun15-02	3,83
	Ly15 blanc	4,19
	Ly15-02 blanc	4,16
	Ly15-4 r	3,53
	Bru15-98-01	4,22
	Au16-01r	5,55
	Au16-16sr	5,48
	Au16-09r	4,53
	Ang0108	3,39
	Bv17-02b	5,74
	Nat438	5,64
	Ar0108	5,6
	Ar0208	5,9
	Gui01-2007	7,91
	And21-bou-02	4,25
	And21-01	3,96
Standard	standard	
Verres basaltiques MORB	SWF DR29-2-GN0208	2,87
	PLU DR06-1-OT1-2	3,25
		3,22
		3

Tab.A. 2 : Viscosités des échantillons de verres archéologiques, calculées pour une température de 1000°C, selon le modèle de Giordano et a, 2008.

Annexe 3 :

Températures remarquables des verres

Années AD	Echantillons	Tg (K)	$T_{half\ ball}$ (K)	T_{flow} (K)	$T_{travail}$ (K)	$T_{half\ ball}$ mes.±2σ (K)	T_{fusion} mes.±2σ (K)
0	Fla 08	681	1134	1287	1332	1124±12	-
0	HS0108	959	1316	1436	1472	1286±4	-
0	Fos03B	711	1155	1305	1350	1092±8	-
200	Fos03	718	1167	1318	1363	1069±2	-
200	Rez Lup 08 US 10116 z10s2	852	1376	1553	1606	-	-
250	Rez Lup 07 z6 US 6001	768	1235	1393	1440	-	-
250	Rez Lup 09 z4 4495 a	740	1188	1339	1384	-	-
250	Rez Lup 09 z4 4495 b	763	1226	1383	1430	-	-
250	Rez Lup 08 US 10116b	792	1286	1452	1502	-	-
250	Rez Lup 08 US 10116a	808	1303	1470	1520	-	-
250	RezLup09 z4-14 4631A plat	742	1180	1328	1372	-	-
250	Rez Lup US7080	776	1251	1412	1460	1146±2	-
250	Rez Lup08 4400	844	1345	1514	1564	1207±3	-
250	Em 253A	718	1147	1291	1334	1149±4	-
225	Em 253B	811	1296	1460	1509	1335±26	-
225	Em 253C	714	1142	1287	1330	-	1276±7
225	Em289 b	766	1235	1393	1440	-	-
225	Em0932	693	1157	1314	1360	1043±10	-
225	Em0944	684	1148	1304	1351	1057±13	-
225	Em0254brut	705	1178	1337	1385	1149±4	-
225	Em0139brut	710	1187	1348	1396	1178±3	-
250	MlB HS	770	1220	1372	1418	1168±4	-
425	Bou14	768	1246	1407	1455	-	-
425	Rez CsM 207,4	682	1097	1237	1279	-	-
550	Rez CsM 173.10 a	719	1163	1313	1358	-	-
550	Rez CsM 173.10 b	847	1295	1446	1491	1260±3	-
675	GPD 2489	782	1211	1356	1399	-	-
675	NDB MG 1385	807	1303	1470	1520	1179±5	-
675	NDB MG 76 terres noires	770	1245	1406	1454	-	1416±16
900	LO 10-02i	918	1278	1399	1435	-	-
900	LO 10-02m	793	1134	1249	1283	-	-
1150	YO12-YII	898	1254	1374	1410	1228±4	-
1150	YO12-YII-2	894	1240	1357	1392	-	-
1150	Am12	829	1219	1350	1390	-	-
1250	Am13-09v blanc	918	1278	1400	1436	-	1351±5
1250	Am13-09v vert 2	853	1224	1350	1387	1198±4	-
1250	Am13-09v	854	1231	1358	1396	1245±3	-
1250	Am13-03v	969	1381	1520	1562	-	-
1250	OI13-01r	871	1270	1404	1445	-	-
1250	OI13-02r	812	1200	1331	1371	1237±5	-
1150	Mail12	842	1209	1332	1369	-	1353±7
1350	WI14-01	835	1181	1297	1332	-	-

Années AD	Echantillons	Tg (K)	$T_{half\ ball}$ (K)	T_{flow} (K)	$T_{travail}$ (K)	$T_{half\ ball}$ mes.±2σ (K)	T_{fusion} mes.±2σ (K)
1350	WI14-01-2	832	1177	1293	1328	-	-
1350	Sch14-01vio	874	1275	1411	1451	1192±3	-
1350	Rot14-01j	935	1279	1395	1430	-	-
1350	Rot14-02vio	795	1138	1253	1288	-	-
1350	Re14-01	913	1256	1371	1406	1281±13	-
1450	Au15-02v	974	1395	1537	1579	1274±3	-
1450	Au15-02v blanc	969	1381	1520	1561	1368±3	-
1450	Au15-03v	966	1377	1515	1557	1399±5	-
1450	Au15-v2	972	1380	1518	1559	-	-
1450	Fran15-08	938	1281	1396	1431	-	-
1450	Fran15-02 vio	864	1243	1371	1409	1274±13	-
1450	Fran15-02 vio b	862	1239	1366	1404	1222±4	-
1450	Fran15-01m	933	1279	1395	1430	-	1336±15
1450	Fran15-01 2m	926	1253	1363	1396	1293±3	-
1450	Fran15-10	945	1381	1528	1572	-	-
1450	Mun15-02	853	1210	1330	1366	1247±6	-
1450	Ly15 blanc	881	1245	1368	1405	1294±9	-
1450	Ly15-02 blanc	878	1242	1365	1401	-	1317±4
1450	Ly15-4 r	857	1186	1297	1330	-	-
1450	Bru15-98-01	899	1249	1367	1402	1288±12	-
1550	Au16-01r	967	1364	1498	1539	-	-
1550	Au16-16sr	963	1358	1491	1531	-	-
1550	Au16-09r	871	1276	1412	1453	-	-
	Ang0108	795	1161	1284	1321	-	-
1650	Bv17-02b	973	1382	1521	1562	-	-
1674	Nat438	966	1373	1511	1552	1389±8	-
1800	Ar0108	989	1362	1488	1526	-	1509±11
1800	Ar0208	917	1423	1593	1644	1365±23	-
2007	Gui01-2007	1018	1662	1879	1944	-	-
2009	And21-bou-02	738	1242	1411	1462	-	-
2009	And21-01	755	1339	1551	1617	1282±6	-

Tab.A. 3 : Températures remarquables des verres. Tg, $T_{half\ ball,}$ $T_{flow,\ et}$ $T_{travail}$ étant respectivementles températures calulées de transition vitreuse, de « half-ball », d'écoulement et de travail, à partir du moèdle de Giordano et al., 2008. $T_{half\ ball}$ mes et $T_{travail}$ mes sont respectivement les températures de éhalf-ball » et de travail des verres, mesurées expérimentalement.

Annexe 4 :

NBO/T des verres

Echantillon	NBO/T	Echantillon	NBO/T	Echantillon	NBO/T
Fla 08	0,61	LO 10-02i	1,22	Ly15 blanc	1,41
HS0108	1,09	LO 10-02m	1,56	Ly15-02 blanc	1,31
Fos03B	0,65	YO12-YII	1,35	Ly15-4 r	1,31
Fos03	0,64	YO12-YII-2	1,41	Bru15-98-01	1,56
Rez Lup 08 US 10116 z10s2	0,45	Am12	1,17	Au16-01r	1,02
Rez Lup 07 z6 US 6001	0,60	Am13-09v blanc	1,21	Au16-16sr	0,96
Rez Lup 09 z4 4495 a	0,65	Am13-09v vert 2	1,25	Au16-09r	0,97
Rez Lup 09 z4 4495 b	0,61	Am13-09v	1,22	Ang0108	1,08
Rez Lup 08 US 10116b	0,52	Am13-03v	0,92	Bv17-02b	1,00
Rez Lup 08 US 10116a	0,52	OI13-01r	1,14	Nat438	0,95
RezLup09 z4-14 4631A plat	0,67	OI13-02r	1,20	Ar0108	0,96
Rez Lup US7080	0,57	Mail12	1,20	Ar0208	1,17
Rez Lup08 4400	0,52	WI14-01	1,45	Gui01-2007	0,48
Em 253A	0,70	WI14-01-2	1,45	And21-bou-02	0,31
Em 253B	0,55	Sch14-01vio	1,18	And21-01	0,56
Em 253C	0,69	Rot14-01j	1,29		
Em289 b	0,59	Rot14-02vio	1,52		
Em0932	0,58	Re14-01	1,15		
Em0944	0,57	Au15-02v	0,89		
Em0254brut	0,56	Au15-02v blanc	0,93		
Em0139brut	0,55	Au15-03v	0,93		
MlB HS	0,61	Au15-v2	0,94		
Bou14	0,53	Fran15-08	1,30		
Rez CsM 207,4	0,74	Fran15-02 vio	1,30		
Rez CsM 173.10 a	0,66	Fran15-02 vio b	1,31		
Rez CsM 173.10 b	0,67	Fran15-01m	1,24		
GPD 2489	0,70	Fran15-01 2m	1,37		
NDB MG 1385	0,51	Fran15-10	0,89		
NDB MG 76 terres noires	0,55	Mun15-02	32,8		

Tab.A. 4 : Valeurs du NBO/T des verres, calculé à partir des compositions chimiques de ces derniers.

Annexe 5 :

Fragilité des verres

Echantillon	Fragilité, m	Echantillon	Fragilité, m	Echantillon	Fragilité, m
Fla 08	20,7	LO 10-02i	35,0	Ly15 blanc	33,2
HS0108	36,9	LO 10-02m	31,9	Ly15-02 blanc	33,1
Fos03B	21,9	YO12-YII	34,6	Ly15-4 r	35,7
Fos03	22,0	YO12-YII-2	35,4	Bru15-98-01	35,2
Rez Lup 08 US 10116 z10s2	22,3	Am12	29,2	Au16-01r	33,3
Rez Lup 07 z6 US 6001	22,5	Am13-09v blanc	35,0	Au16-16sr	33,5
Rez Lup 09 z4 4495 a	22,6	Am13-09v vert 2	31,5	Au16-09r	29,5
Rez Lup 09 z4 4495 b	22,6	Am13-09v	31,1	Ang0108	29,8
Rez Lup 08 US 10116b	22,0	Am13-03v	32,3	Bv17-02b	32,6
Rez Lup 08 US 10116a	22,4	OI13-01r	30,0	Nat438	32,5
RezLup09 z4-14 4631A plat	23,3	OI13-02r	28,7	Ar0108	36,4
Rez Lup US7080	22,4	Mail12	31,5	Ar0208	24,9
Rez Lup08 4400	23,1	WI14-01	33,1	Gui01-2007	21,7
Em 253A	23,0	WI14-01-2	33,1	And21-bou-02	20,1
Em 253B	22,9	Sch14-01vio	29,9	And21-01	20,1
Em 253C	22,8	Rot14-01j	37,3		
Em289 b	22,4	Rot14-02vio	31,8		
Em0932	20,5	Re14-01	36,6		
Em0944	20,2	Au15-02v	31,7		
Em0254brut	20,4	Au15-02v blanc	32,3		
Em0139brut	20,4	Au15-03v	32,3		
MlB HS	23,5	Au15-v2	32,7		
Bou14	22,0	Fran15-08	37,6		
Rez CsM 207,4	22,5	Fran15-02 vio	31,3		
Rez CsM 173.10 a	22,2	Fran15-02 vio b	31,4		
Rez CsM 173.10 b	25,9	Fran15-01m	37,0		
GPD 2489	25,0	Fran15-01 2m	38,9		
NDB MG 1385	22,3	Fran15-10	29,7		
NDB MG 76 terres noires	22,2	Mun15-02	32,8		

Tab.A. 5 : Fragilités,m, des verres archéologiques, calculées à partir de leurs compositions chimiques

Annexe 6 :

Densité des verres

Echantillon	Densité ($g.cm^{-3}$)	Echantillon	Densité ($g.cm^{-3}$)	Echantillon	Densité ($g.cm^{-3}$)
Fla 08	2,534	LO 10-02i	2,663	Ly15 blanc	2,607
HS0108	2,909	LO 10-02m	2,837	Ly15-02 blanc	2,624
Fos03B	2,556	YO12-YII	2,864	Ly15-4 r	2,770
Fos03	2,551	YO12-YII-2	2,828	Bru15-98-01	2,813
Rez Lup 08US10116z10s2	2,521	Am12	2,569	Au16-01r	2,740
Rez Lup 07 z6 US 6001	2,551	Am13-09v blanc	2,668	Au16-16sr	2,758
Rez Lup 09 z4 4495 a	2,557	Am13-09v vert 2	2,648	Au16-09r	2,613
Rez Lup 09 z4 4495 b	2,555	Am13-09v	2,604	Ang0108	2,681
Rez Lup 08 US 10116b	2,515	Am13-03v	2,700	Bv17-02b	2,779
Rez Lup 08 US 10116a	2,526	OI13-01r	2,572	Nat438	2,739
RezLup09 z4-14 4631A plat	2,686	OI13-02r	2,696	Ar0108	2,967
Rez Lup US7080	2,558	Mail12	2,767	Ar0208	2,582
Rez Lup08 4400	2,548	WI14-01	2,829	Gui01-2007	2,309
Em 253A	2,558	WI14-01-2	2,785	And21-bou-02	2,483
Em 253B	2,569	Sch14-01vio	2,650	And21-01	2,474
Em 253C	2,561	Rot14-01j	2,872		
Em289 b	2,540	Rot14-02vio	2,705		
Em0932	2,521	Re14-01	2,704		
Em0944	2,508	Au15-02v	2,672		
Em0254brut	2,509	Au15-02v blanc	2,703		
Em0139brut	2,498	Au15-03v	2,691		
MlB HS	2,662	Au15-v2	2,765		
Bou14	2,502	Fran15-08	2,927		
Rez CsM 207,4	2,622	Fran15-02 vio	2,706		
Rez CsM 173.10 a	2,552	Fran15-02 vio b	2,680		
Rez CsM 173.10 b	2,619	Fran15-01m	2,741		
GPD 2489	2,794	Fran15-01 2m	2,772		
NDB MG 1385	2,559	Fran15-10	2,628		
NDB MG 76 terres noires	2,569	Mun15-02	2,819		

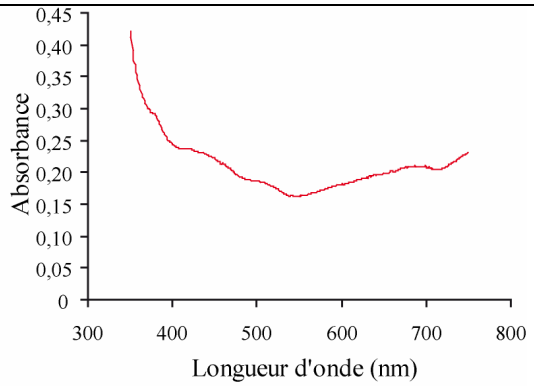
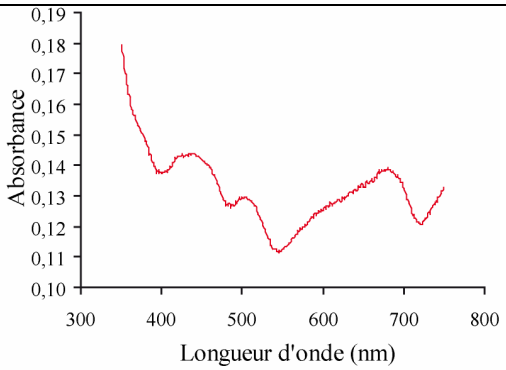
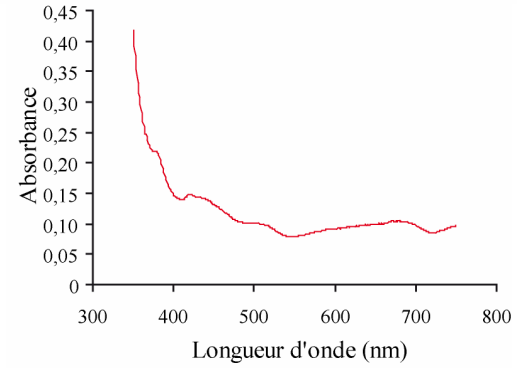
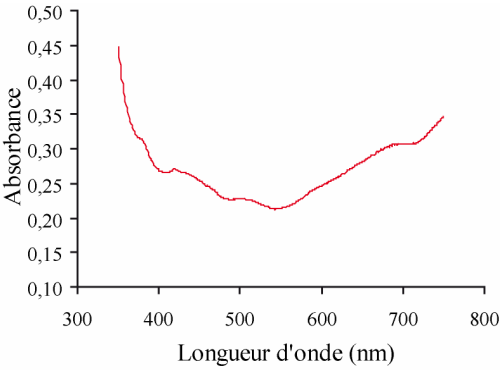
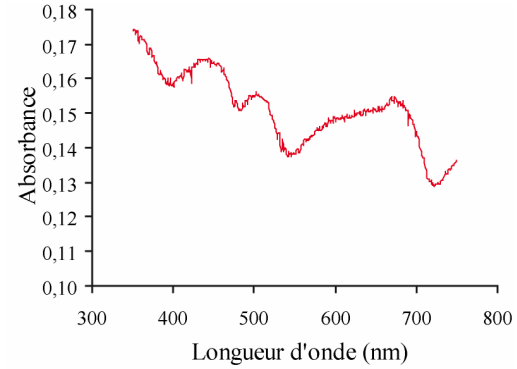
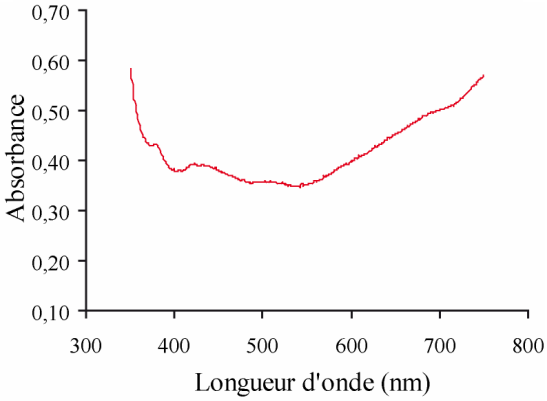
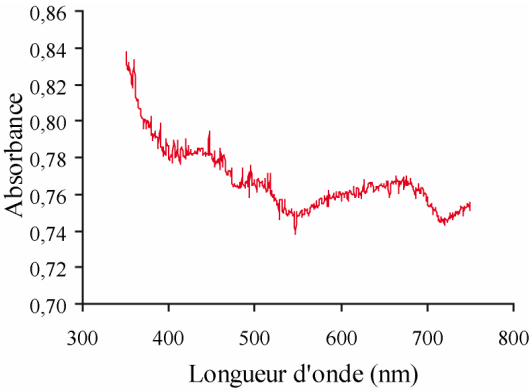
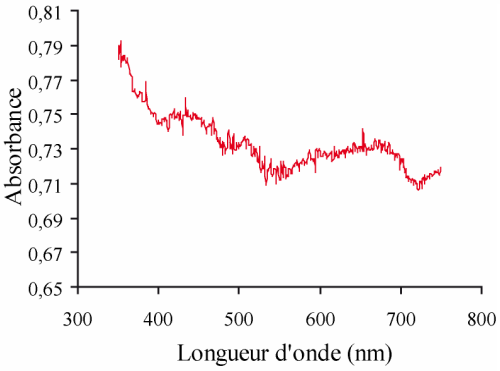
Tab.A. 6 : Densités, des verres archéologiques, calculées à partir de leurs compositions chimiques

Annexe 7 :

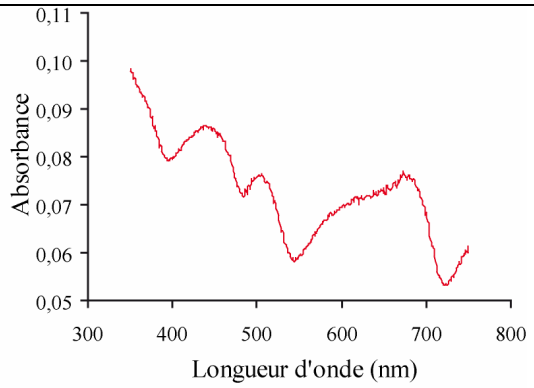
Qualité Optique des verres et spectres d'absorbance

Echantillon	Epaisseur (mm)	Abs/e
Fla 08	2,01	0,230
Fos03B	0,81	0,384
Rez Lup 08 US 10116 z10s2	1,36	0,156
Rez Lup 07 z6 US 6001	0,72	0,184
Rez Lup 09 z4 4495 a	0,75	0,159
Rez Lup 09 z4 4495 b	1,69	0,160
Rez Lup 08 US 10116b	4,53	0,093
RezLup09 z4-14 4631A plat	1,69	0,397
Rez Lup US7080	0,95	0,809
Rez Lup08 4400	0,4	0,183
Em 253A	0,84	0,687
Em 253B	3,00	0,006
Em289 a	2,32	0,547
Em289 b	0,43	0,785
Em0932	0,75	0,314
Em0944	0,51	0,601
Em0384	2,8	0,386
Em0254brut	3,55	0,005
LoPb94	3,33	0,242
Bou14	0,86	0,295
Rez CsM 207,4	1,79	0,429
Rez CsM 173.10 a	1,66	0,477
GPD 2489	1,65	0,139
NDB MG 1385	1,48	0,215
NDB MG 76 TN	2,36	0,123
LO 10-02i	3,25	0,322
LO 10-02m	2,13	0,016
Y12-un	3,04	0,381
YO12-YII	1,73	0,317
Mail12	0,85	0,153
Sch14-01vio	1,93	0,379
Rot14-01j	3,49	0,034
Au15-04b	2,63	0,526
Fran15-02 vio	2,04	0,641
Fran15-10	2,68	0,495
Mun15-02	2,82	0,067
Ly15 blanc	3,07	0,119
Au16-01r	2,09	0,875
Ang0108	0,36	1,774
Bv17-02b	2,49	0,494
Ar0208	3,09	0,414
And21-bou-02	2,95	0,023
And21-01	4,55	0,083

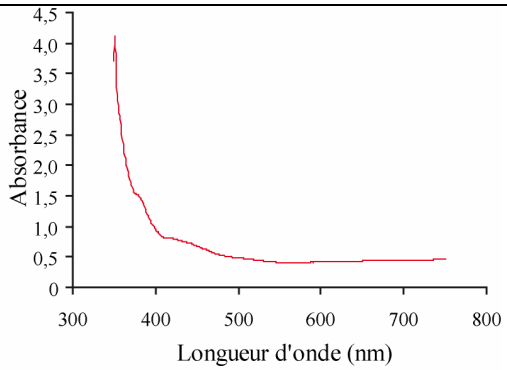
Tab.A. 7 : Qualités optiques des échantillons (=Abs/e autrement dit l'absorbance de la lumière par l'échantillon, normalisée à l'épaisseur du verre).

Spectre d'absorbance	Spectre d'absorbance
RezLup08-us10116z10s2	RezLup07-z6us6001
	
RezLup09-z44495a	RezLup09-z44495b
	
RezLup08-us10116a	RezLup08-us10116b
	
RezLup-us7080	RezLup-us7080
	

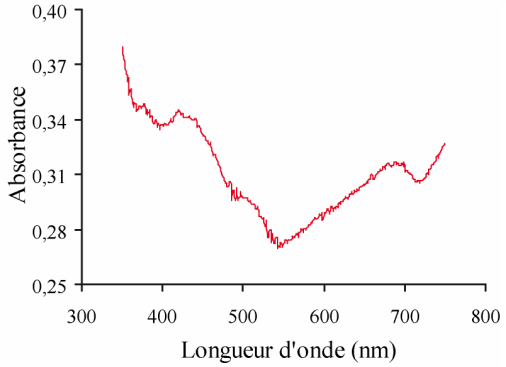
RezLup08-4400



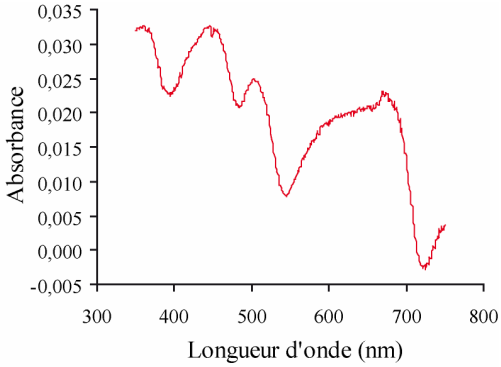
RezLup09z4-14 4631A



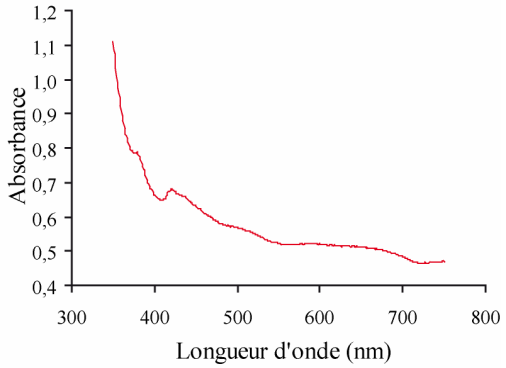
FOS-03B



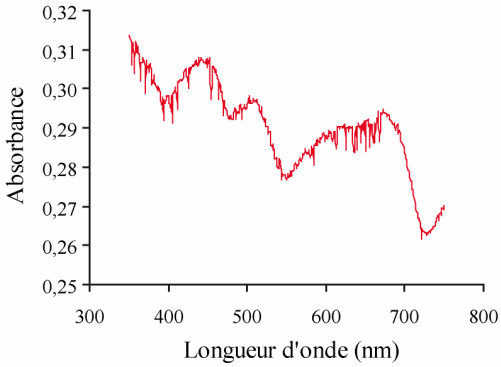
EM 0254



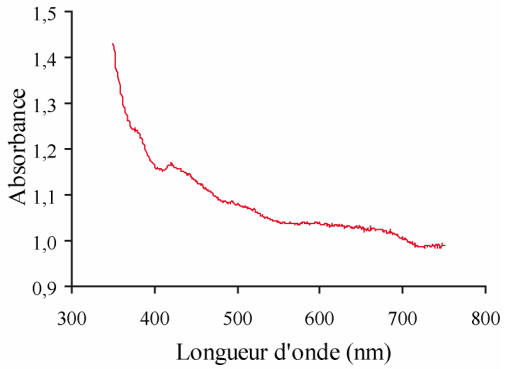
EM 253A



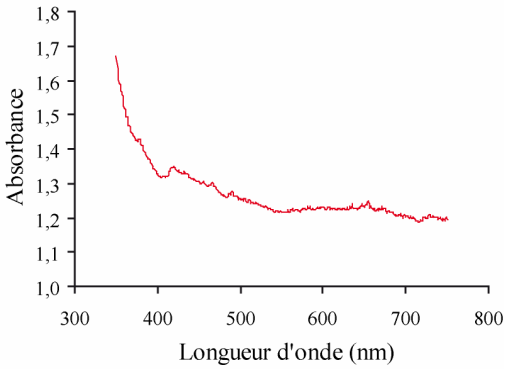
EM 253B



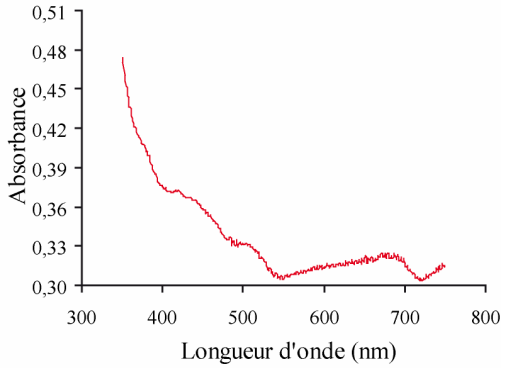
EM 0384



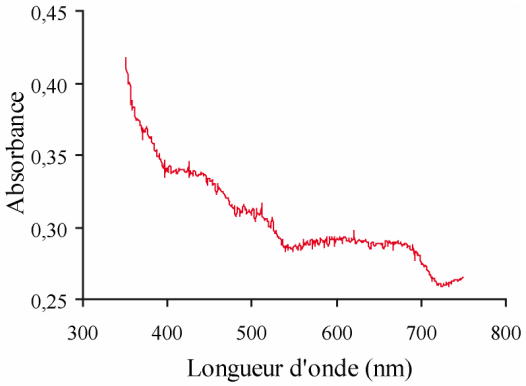
EM 289a



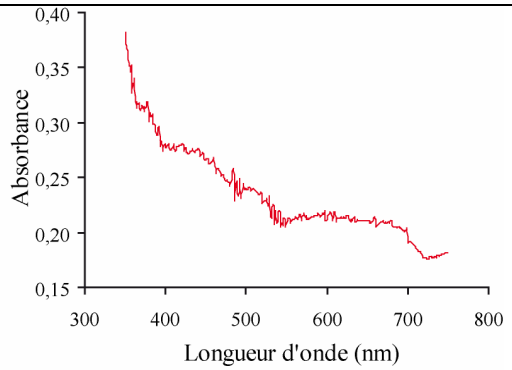
EM 289b



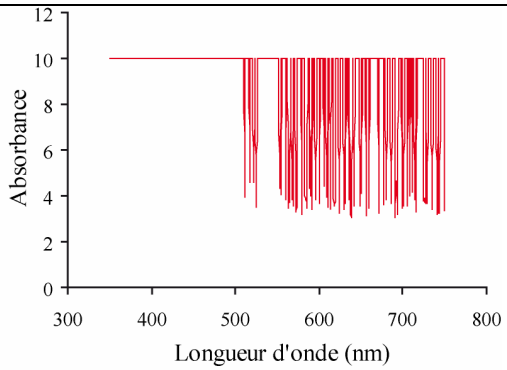
EM 0944



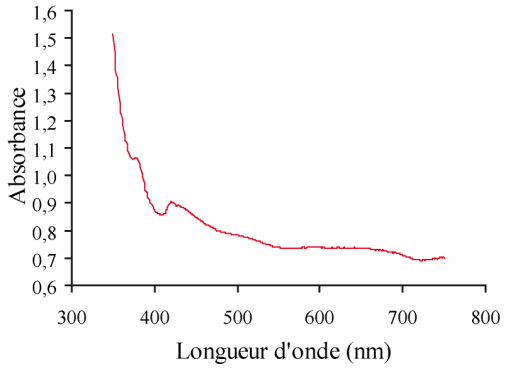
EM 0932



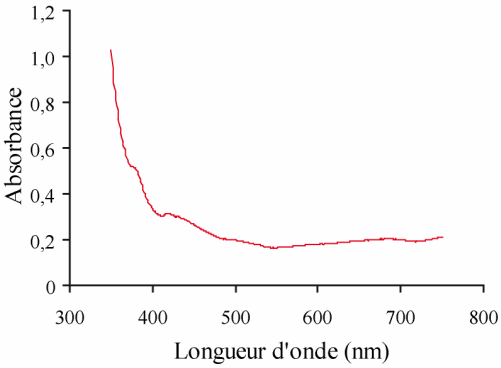
MLB HS



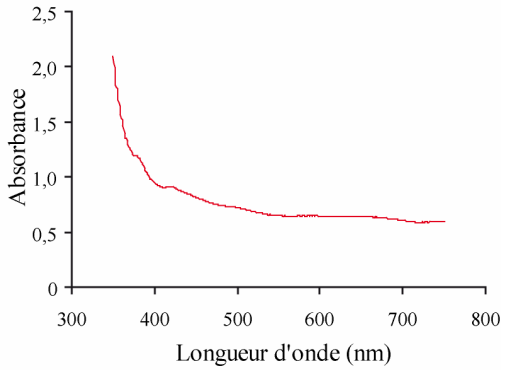
LoPb94



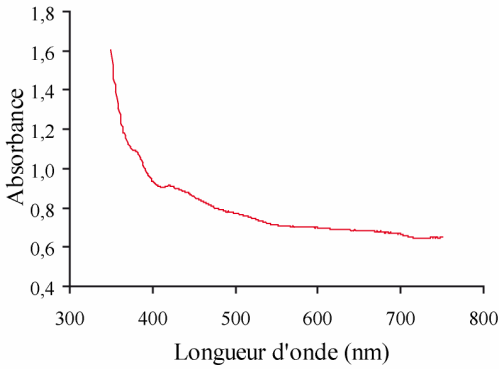
BOU 14



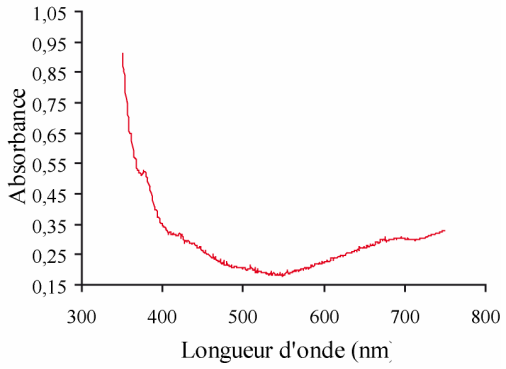
REZ-CsM 134



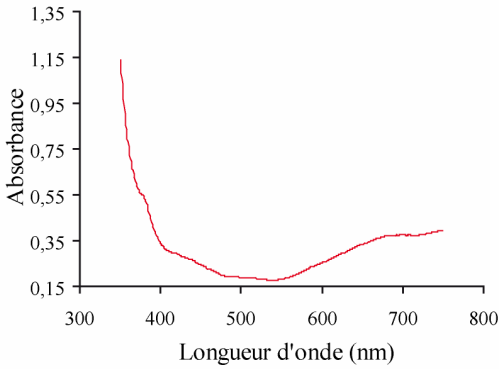
REZ-CsM 173.10a



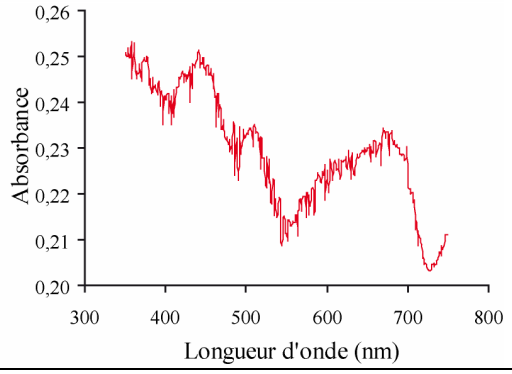
NdB MG 76 TN



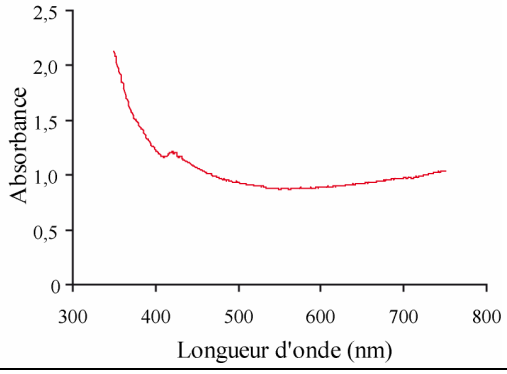
NdB MG 1385



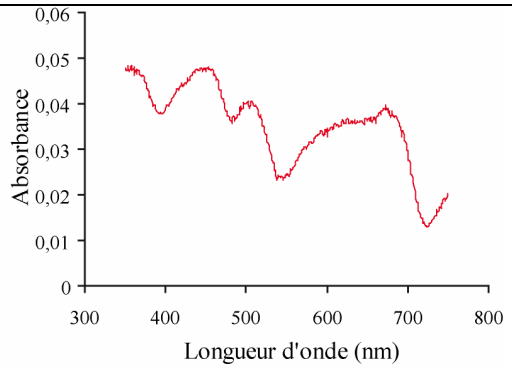
GpD 2489



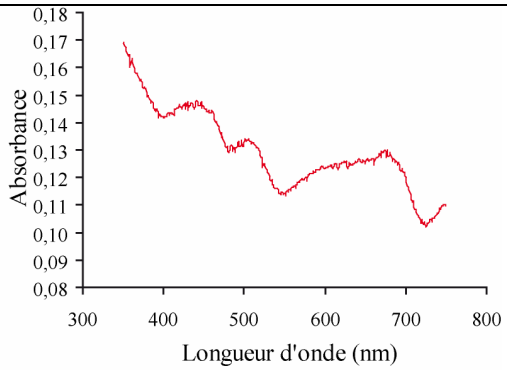
LO 10-01i



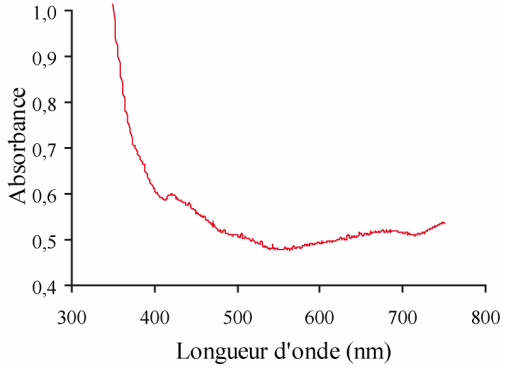
LO 10-02m



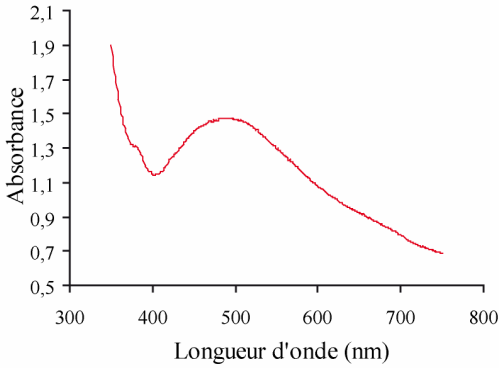
MA112 25-258



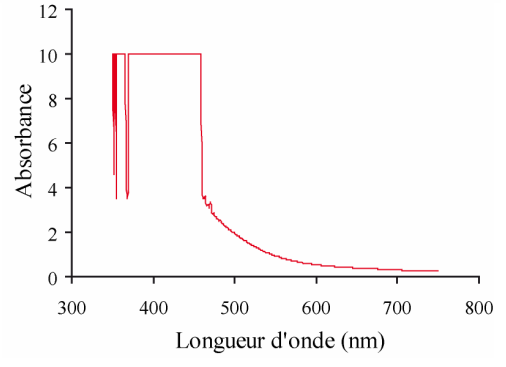
YO12-YII



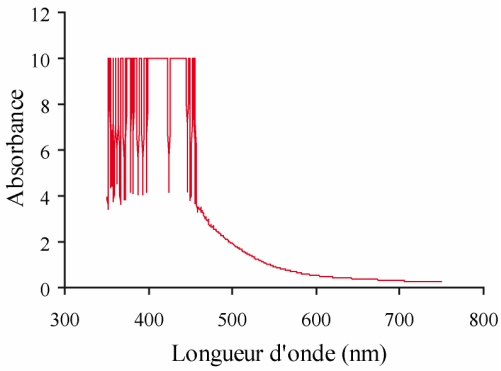
YO12-Y-un



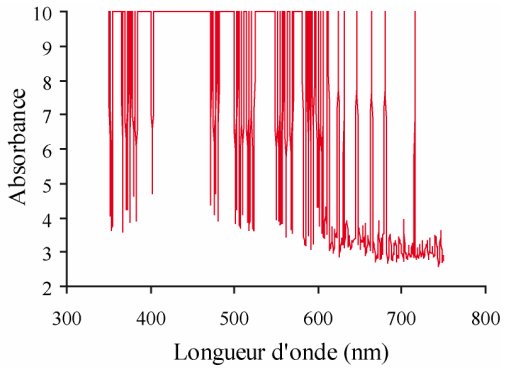
BR15-02m



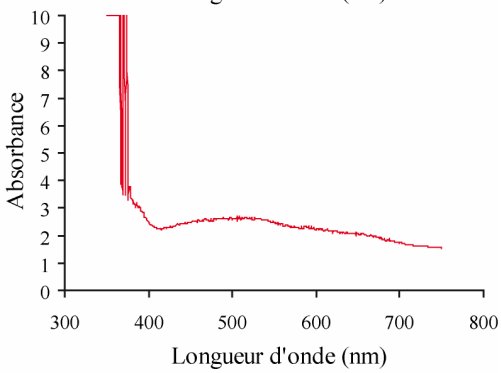
BR15-02m



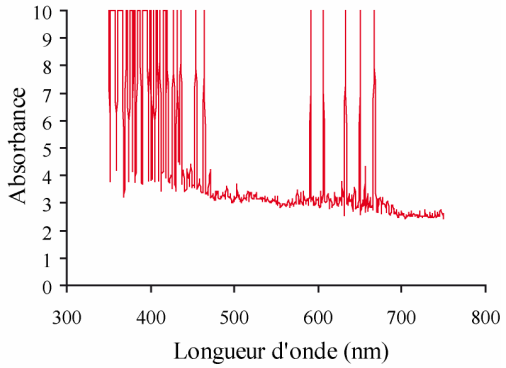
WI14-01



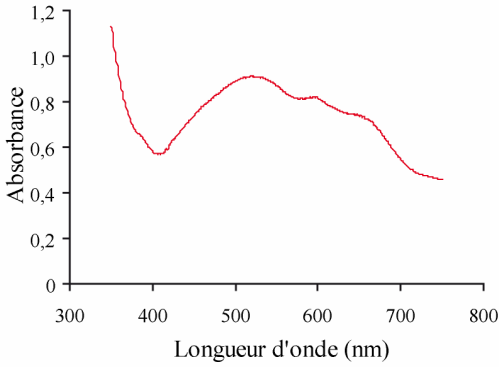
ROT14-02vio



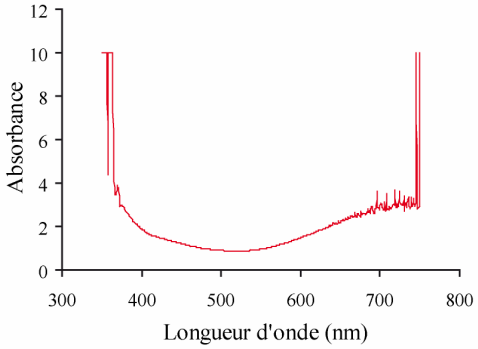
REG 14-01



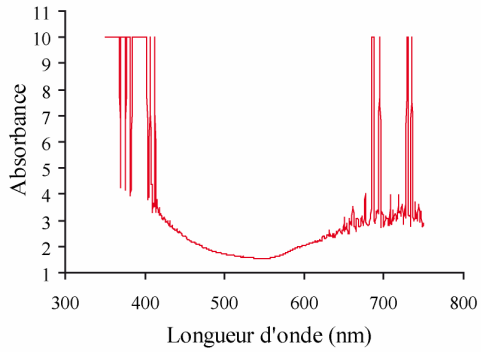
SCH14-01vio



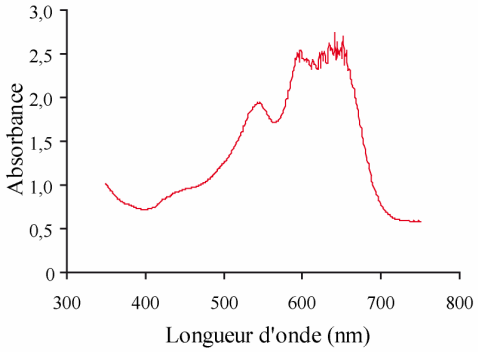
AU15-01av



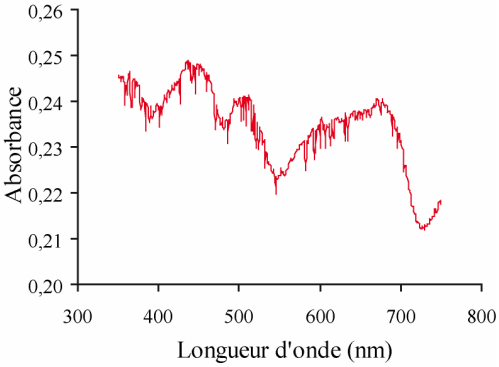
AU15-03v



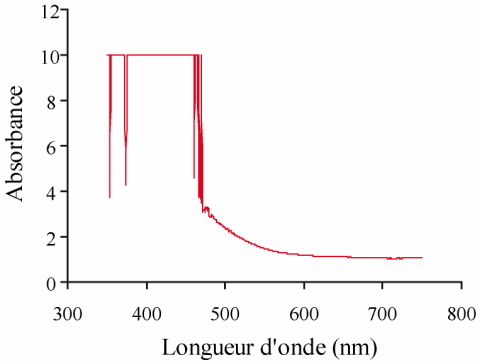
AU15-04b



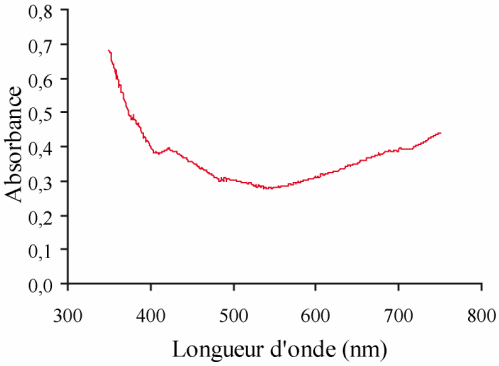
AU15-05v2



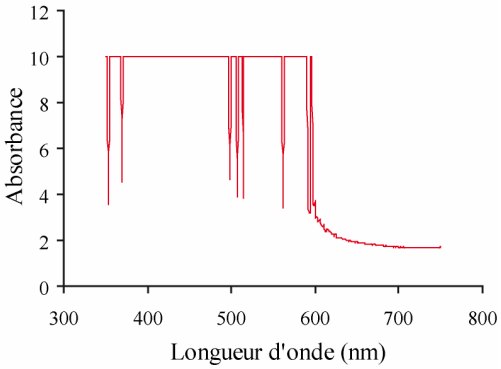
AU16-01m



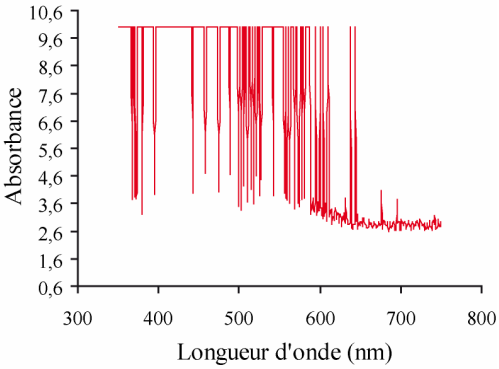
LY15-01ar



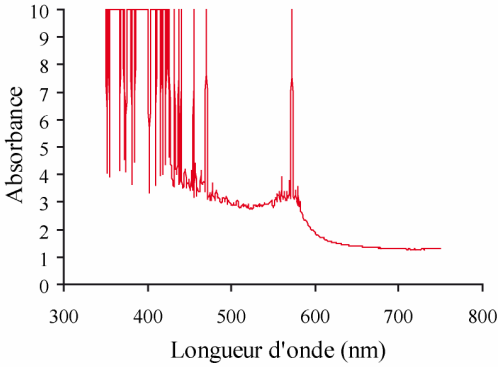
LY15-03



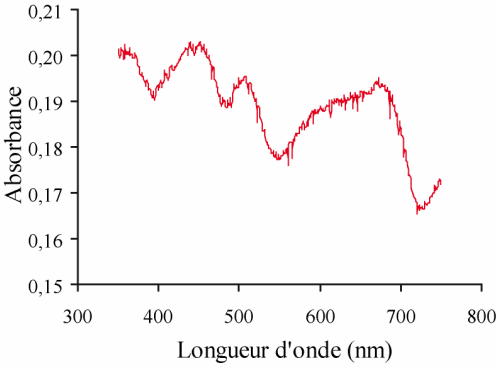
LY15-04r



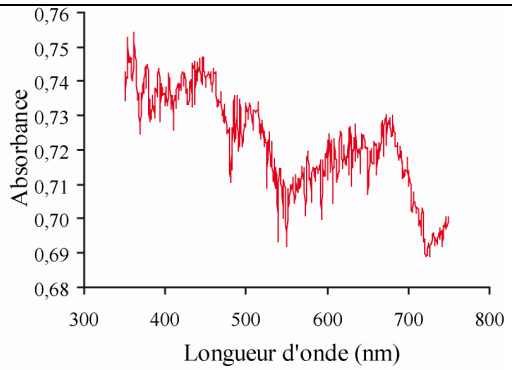
RO15-01r



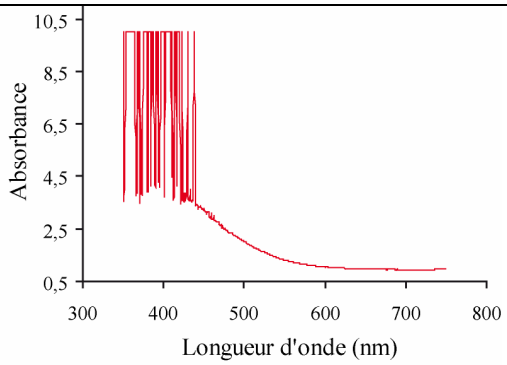
MUN15-02



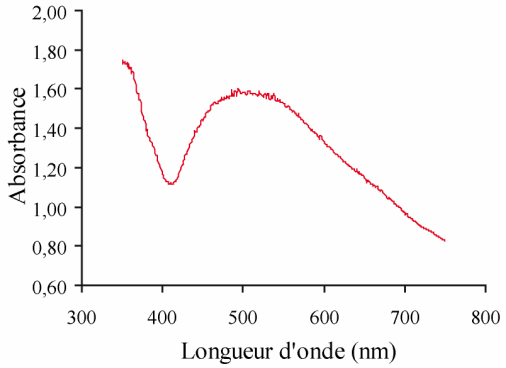
FRA15-08



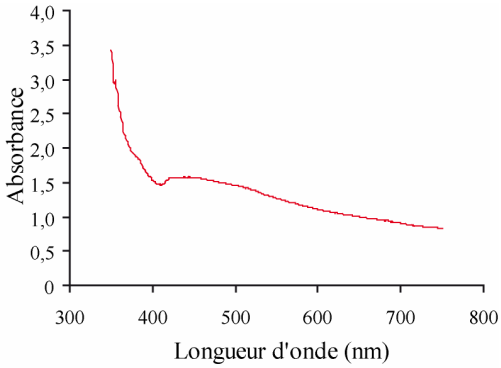
FRA15-08



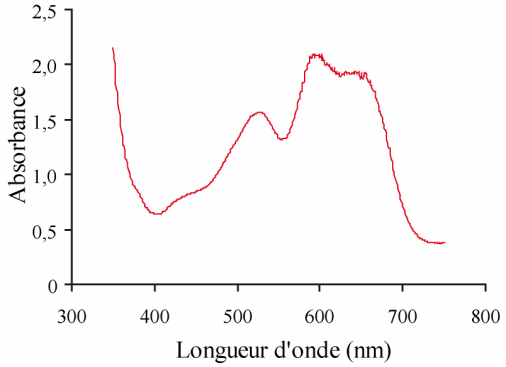
FRA15-09



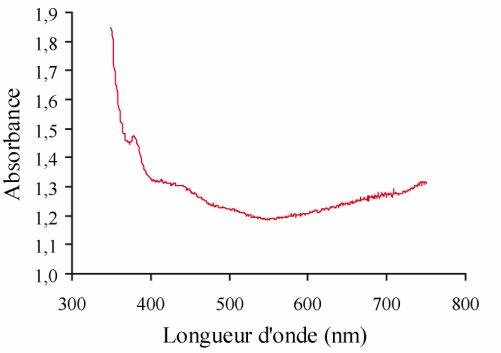
FRA15-10



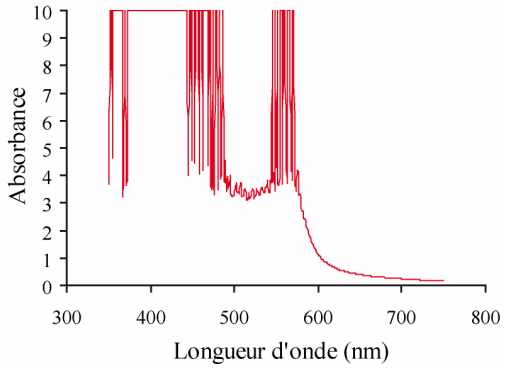
BV17-02b



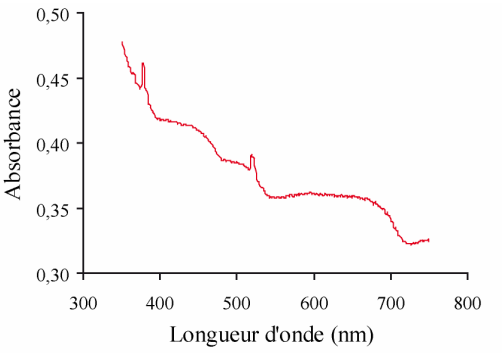
Ar0208



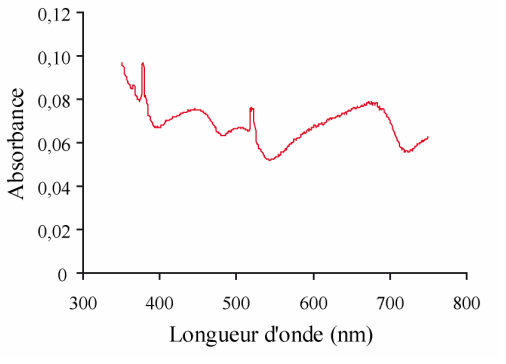
SG20-MC01r



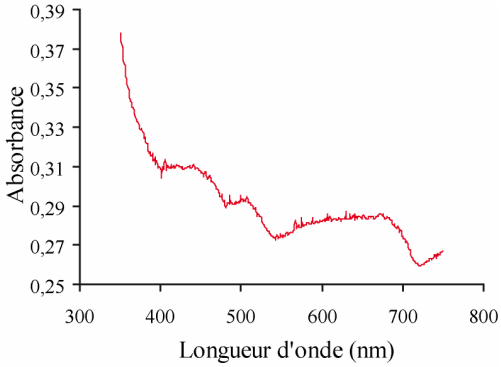
AND 21-01



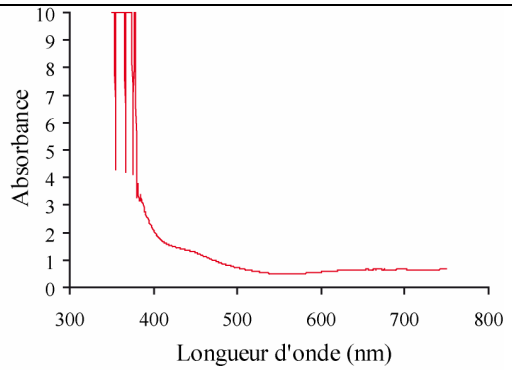
AND 21-01 bou



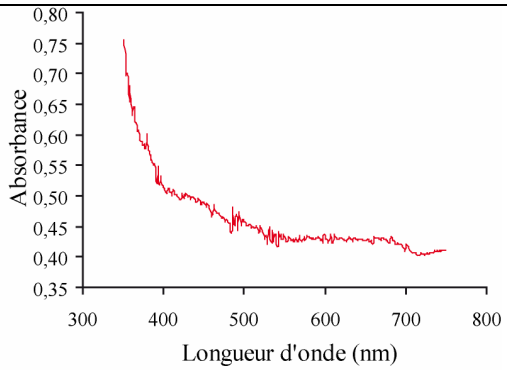
GUI-0107



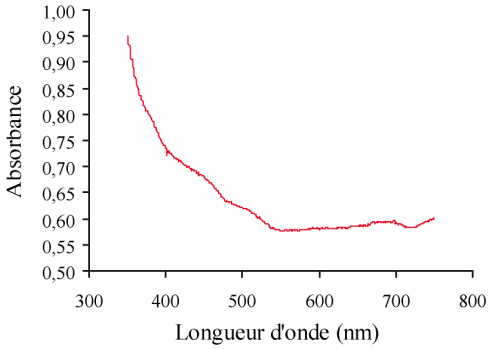
HS0108



Fla 01



ANG0108



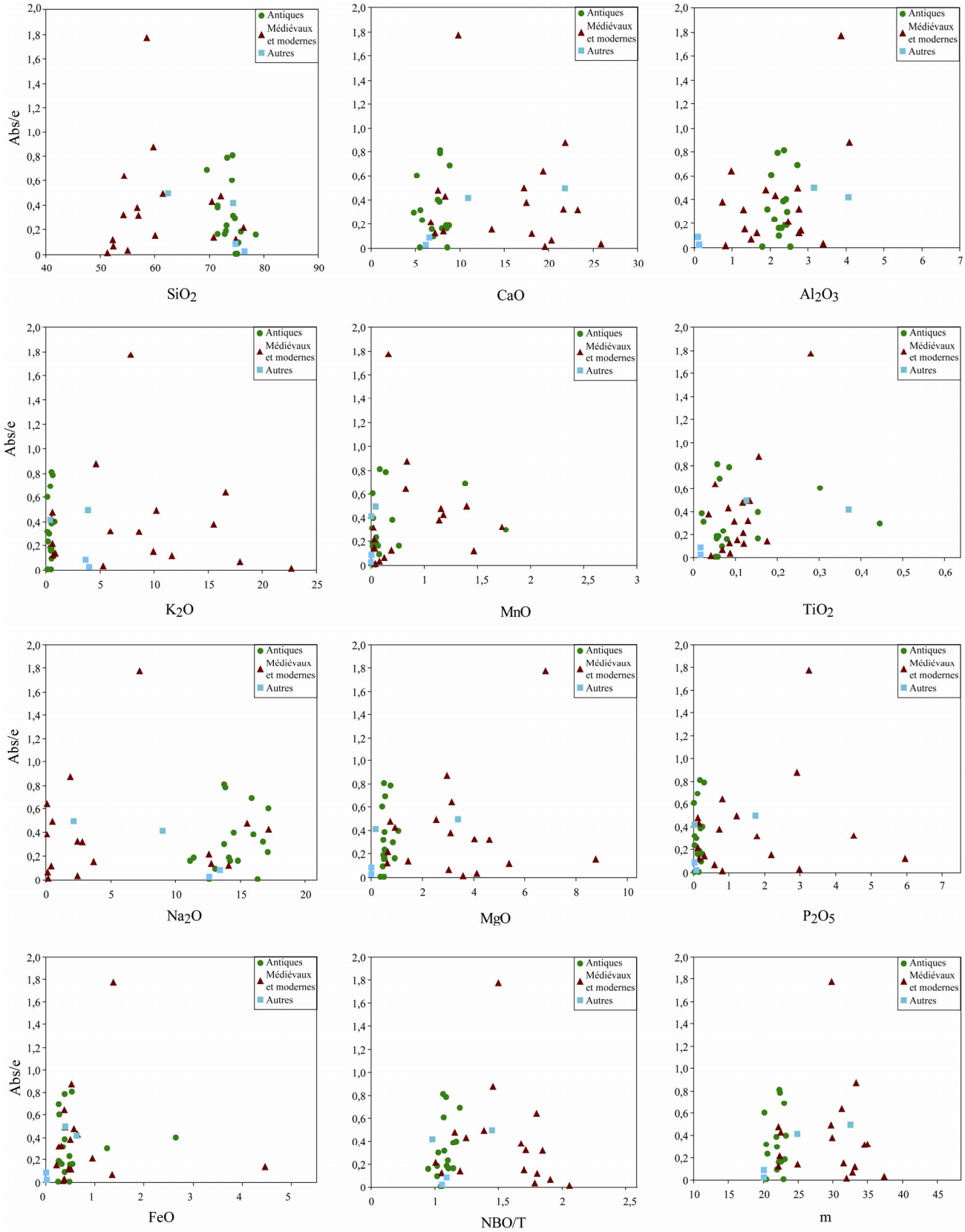


Fig.A. 1 : Evolutions des qualités optiques (Abs/.e) en fonctions des compositions chimiques, de la fragilité m et du NBO/T.

Annexe 8 :

Caractéristiques des bulles et VSD

Echantillon	Nb_{bulles}	D_{moy} (cm)	σ	D_{max} th.	Ln N_0	Vésicularité (%)
Fla 08	454	0,0212	0,0171	0,1147	8,756	2,74
HS0108	18	0,0159	0,0115	0,1198	6,992	0,37
HS0108_2	63	0,0157	0,0113	0,1099	8,027	1,14
Fos03	70	0,0368	0,0125	0,1014	7,206	0,40
Rez Lup 08 US 10116 z10s2	210	0,0084	0,0092	0,0534	9,813	0,98
Rez lup05 4002	191	0,0124	0,0109	0,0997	8,971	1,60
RezLup09 z4-14 4631A plat	649	0,0079	0,0124	0,0969	10,540	10,67
Em 253A	635	0,0089	0,0180	0,1197	9,415	11,22
Em 253B	966	0,0061	0,0072	0,0776	11,186	5,46
Em0932	256	0,0288	0,0133	0,1628	14,619	11,30
Em0944	42	0,0361	0,0293	0,2848	6,614	0,18
Em0254brut	12	0,0158	0,0059	0,0785	7,409	0,15
Em0139brut	29	0,0076	0,0051	0,0532	7,943	0,08
Bou14	45	0,0339	0,0185	0,1279	5,985	0,58
Rez CsM 134	1123	0,0214	0,0121	0,0931	10,318	3,20
Rez CsM 173.10 b	1365	0,0075	0,0083	0,1014	11,593	12,65
GPD 2489	1284	0,0077	0,0076	0,0842	10,424	3,77
NDB MG 1385	2086	0,0086	0,0076	0,0875	10,894	4,50
NDB MG 76 terres noires	196	0,0152	0,0127	0,0597	10,289	1,54
NDB MG US1197	317	0,0096	0,0069	0,0842	10,484	2,25
LO 10-02i	94	0,0093	0,0169	0,0823	7,761	1,26
LO 10-02m	61	0,0036	0,0031	0,0305	10,547	0,14
Y12-un	60	0,0267	0,0149	0,1470	7,645	1,87
Am13-09v vert 2	45	0,0031	0,0033	0,0113	13,876	0,80
Am13-21r	102	0,0161	0,0124	0,0866	9,304	2,35
OI13-01r	255	0,0057	0,0058	0,0440	11,200	1,17
OI13-02r	186	0,0063	0,0052	0,0485	11,926	1,96
Sch14-01vio	51	0,0052	0,0025	0,0405	8,372	0,05
Rot14-01j	25	0,0305	0,0457	0,0834	7,257	1,67
LM6	116	0,0102	0,0089	0,0850	9,242	1,06
Au15-02v	568	0,0050	0,0040	0,0526	12,108	1,95
Fran15-02 vio	70	0,0056	0,0027	0,0409	10,933	0,43
Fran15-02 vio b	42	0,0041	0,0033	0,0379	10,149	0,18
Fran15-01m	524	0,0069	0,0047	0,0721	12,529	7,27
Ly15 blanc	374	0,0106	0,0066	0,0702	10,567	2,12
Bru15-98-01	155	0,0076	0,0064	0,0735	11,577	3,88
Au16-01r	2	0,1115	0,1462			9,09
LM6	116	0,0102	0,0089	0,0850	9,242	
VerBR08-17	1246	0,0100	0,0145	0,0962	11,321	18,76
Ar0108	84	0,0116	0,0047	0,0540	8,093	0,17
Ar0308	195	0,0083	0,0049	0,0520	9,655	0,34
Gui01-2007	982	0,0069	0,0054	0,0423	11,721	1,43
And21-bou-02	355	0,0210	0,0179	0,1004	10,325	6,13
And21-01	325	0,0125	0,0100	0,0908	9,698	2,20

Tab.A. 8 : Caractéristiques physiques des bulles et VSD. Nb_{bulles} étant le nombre de bulles présentes dans le verre, D_{moy} (en cm), le diamètre moyen des vésicules avec leur écart-type σ, D_{max} th. le diamètre maximum théorique des bulles, Ln N_0 le nombre de nucléi(exprimé en cm^{-4}) et la vésicularité exprimée en %.

Annexe 9 :

Représentativité des échantillons pour les paramètres de vésicularité et de VSD.

Echantillons	N_{bulles}/cm^2 (surf. crit , cm².)	Vésicularité (%) (surf. crit., cm²)	D_{moy} (cm) (surf. crit., cm²)
RezLup08-us10116z10s2	Représentatif- (2,03 cm²)	Représentatif - (2,34 cm²)	Représentatif - (1,05 cm²)
RezLup05-4002	Représentatif - (2,32 cm²)	Représentatif - (2,36 cm²)	Représentatif - (2,15 cm²)
RezLup09z4-14 4631A	Représentatif - (0,41 cm²)	Représentatif - (0,96 cm²)	Représentatif - (0,53 cm²)
FOS-03	Représentatif - (14,10 cm²)	Représentatif - (17,30 cm²)	Représentatif - (7,68 cm²)
EM 0139	Représentatif - (0,92 cm²)	Représentatif - (0,98 cm²)	Représentatif - (0,54 cm²)
EM 0254	*non représentatif*	Représentatif - (1,70 cm²)	*non représentatif*
EM 0944	Représentatif - (1,21 cm²)	*non représentatif*	Représentatif - (1,32 cm²)
EM 0932	Représentatif - (0,08 cm²)	Représentatif - (0,05 cm²)	Représentatif - (0,04 cm²)
Em253B	Représentatif - (0,80 cm²)	Représentatif - (1,13 cm²)	*non représentatif*
BOU 14	Représentatif - (7,22 cm²)	Représentatif - (7,22 cm²)	Représentatif - (5,54 cm²)
REZ-CsM 201	Représentatif - (0,35 cm²)	Représentatif - (0,38 cm²)	Représentatif - (0,35 cm²)
Rez-CsM 134	Représentatif - (5,73 cm²)	Représentatif - (6,95cm²)	Représentatif - (2,72 cm²)
Rez CsM 173,10b	Représentatif - (0,38 cm²)	Représentatif - (0,35 cm²)	Représentatif - (0,16 cm²)
NdB MG US1197	Représentatif - (0,89 cm²)	Représentatif - (0,67 cm²)	Représentatif - (0,84 cm²))
NdB MG 76 TN	Représentatif - (1,39 cm²)	*non représentatif*	Représentatif - (2,33 cm²)
NdB MG 1385	Représentatif - (0,89 cm²)	Représentatif - (0,94 cm²)	Représentatif - (0,89 cm²)
GpD 2489	Représentatif - (1,48 cm²)	Représentatif - (2,56 cm²)	Représentatif - (1,20cm²)
LO 10-01i	Représentatif - (1,99 cm²)	*non représentatif*	Représentatif - (1,99 cm²)
LO 10-02m	Représentatif - (0,39 cm²)	Représentatif - (0,53 cm²)	Représentatif - (0,53 cm²)
YO12-Y-un	*non représentatif*	Représentatif - (2,12 cm²)	Représentatif - (1,98 cm²)
AM13-21	Représentatif - (0,39 cm²)	Représentatif - (1,28 cm²)	Représentatif - (0,36 cm²)
Am13-09v	*non représentatif*	*non représentatif*	Représentatif - (0,05 cm²)
SCH14-01vio	Représentatif - (2,69 cm²)	*non représentatif*	Représentatif - (2,67 cm²)
Au15-02	*non représentatif*	*non représentatif*	*non représentatif*
LY15-01ar	Représentatif - (2,02cm²)	Représentatif - (1,92 cm²)	Représentatif - (1,28 cm²)
Fran15-01m	Représentatif - (0,33 cm²)	Représentatif - (0,35 cm²)	Représentatif - (0,27 cm²)
FRA15-09	Représentatif - (0,18 cm²)	Représentatif - (0,18 cm²))	Représentatif - (0,18 cm²))
FRA15-09b	Représentatif - (0,37 cm²)	*non représentatif*	Représentatif - (0,19 cm²)
BRU15-98	Représentatif - (0,28 cm²)	Représentatif - (0,28 cm²)	*non représentatif*
LM6	Représentatif - (1,08 cm²)	Représentatif - (0,49 cm²)	Représentatif - (1,43 cm²)
VERBR08-17	Représentatif - (0,70 cm²)	Représentatif - (0,99 cm²)	Représentatif - (0,70 cm²)
AR 0108	Représentatif - (6,04 cm²)	Représentatif - (4,81 cm²)	*non représentatif*
AND 21-01	*non représentatif*	Représentatif - (2,08 cm²)	Représentatif - (1,68 cm²)
GUI-0107	Représentatif - (2,23 cm²)	Représentatif - (3,75 cm²)	Représentatif - (3,98 cm²)
HS0108	Représentatif - (1,35 cm²)	Représentatif - (1,42 cm²)	Représentatif - (1,23 cm²)
HS0108-2	*non représentatif*	Représentatif - (1,43 cm²)	Représentatif - (1,53cm²)
FLA 01	Représentatif - (2,95 cm²)	Représentatif - (5,34 cm²)	Représentatif - (2,95 cm²)
OI13-01r	Représentatif - (0,48 cm²)	Représentatif - (0,49 cm²)	Représentatif - (0,30 cm²)
OI13-02r	Représentatif - (1,05 cm²)	Représentatif - (1,20 cm²)	Représentatif - (1,13 cm²)

Tab.A. 9 : Résumé du critère de représentativité de chaque échantillons dont on a étudié la VSD. On a précisé la représentativité de l'échantillon selon trois paramètres, la densité de bulle (N_{bulles}/cm^2), la vésicularité (en %) et le diamètre moyen (D_{moy} en cm). Nous avons également indiqué les surfaces critiques pour chaque paramètres pour les échantillons représentatifs.

Annexe 10 :

Evolutions des paramètres de la vésicularité, de la VSD et du temps de résidence en fonction de la chimie, des propriétés physiques et des températures remarquables des verres.

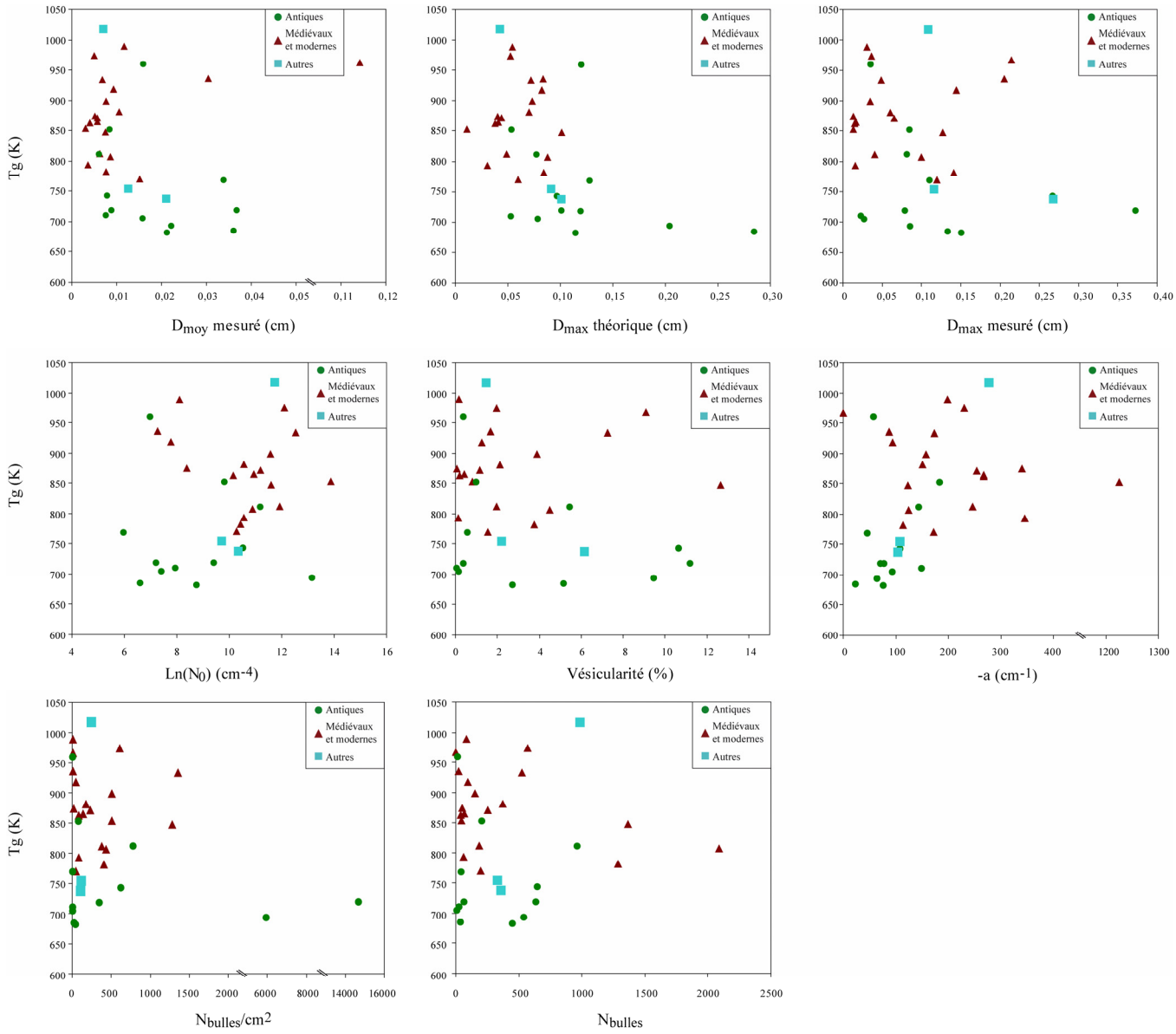


Fig.A. 2 : Evolution des valeurs des différents paramètres de vésicularité en fonction des températures de travail des échantillons. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

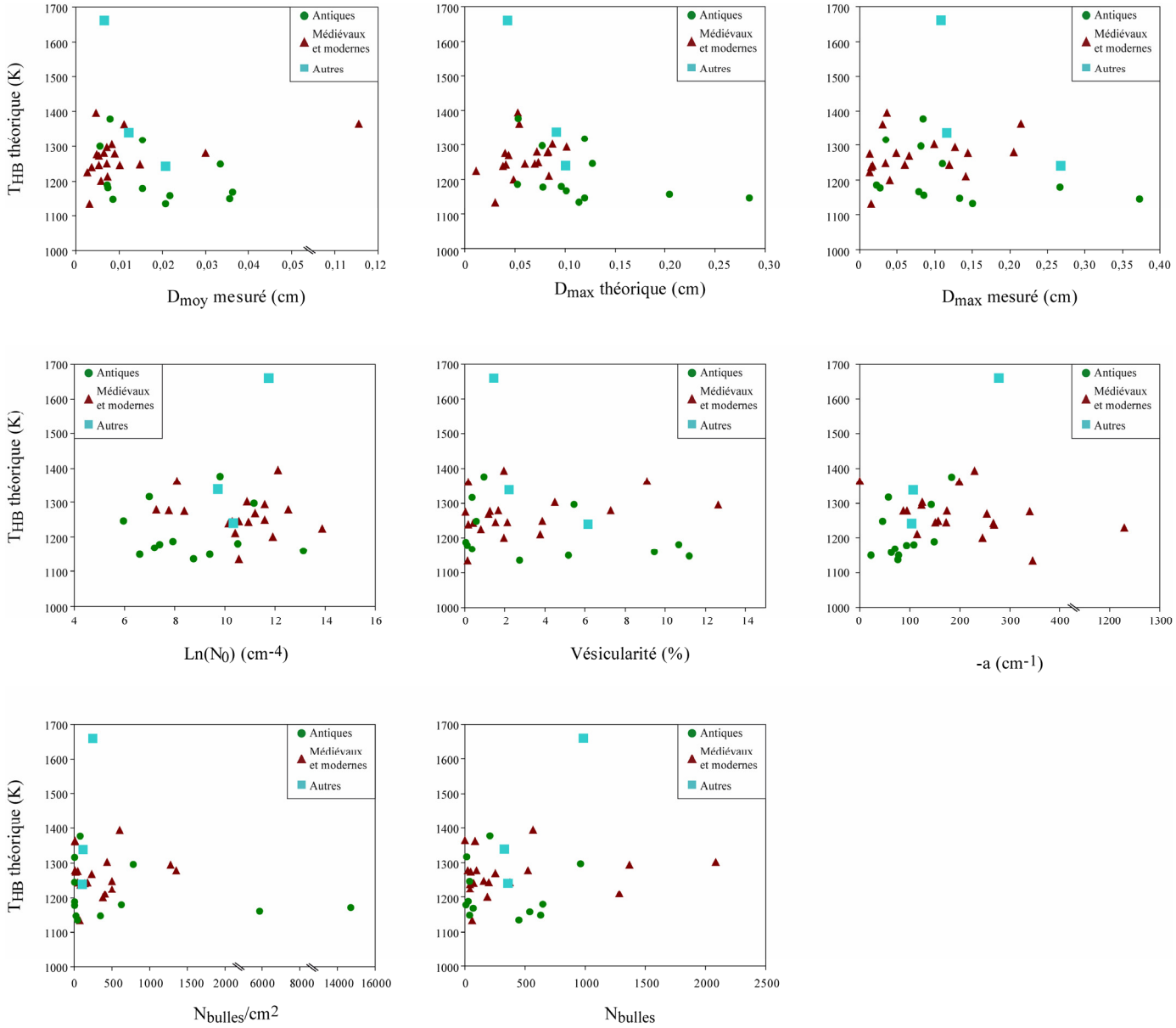


Fig.A. 3 : Evolution des températures de « half-ball » théoriques (K) de nos verres archéologiques en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

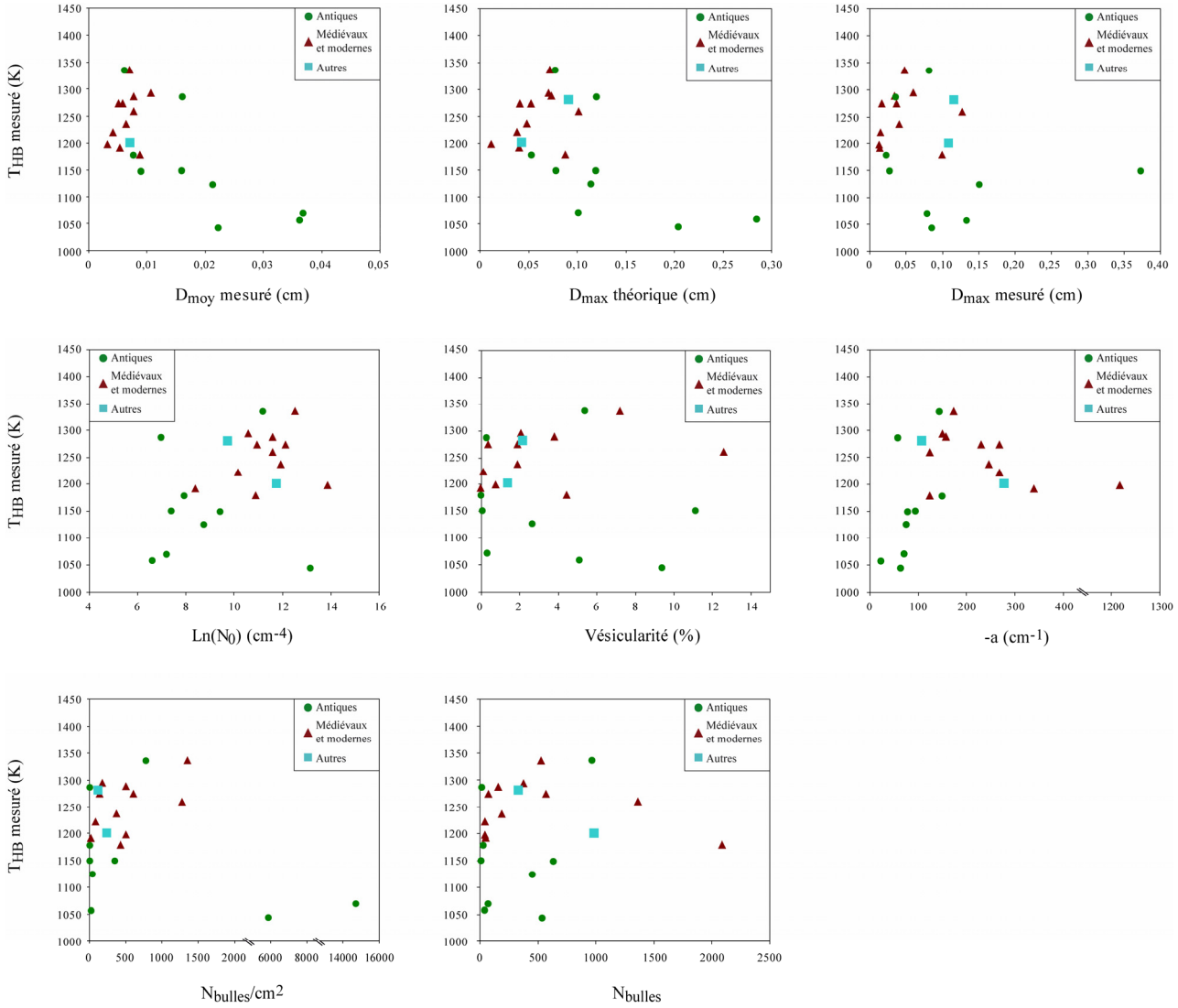


Fig.A. 4 : Evolution des températures de « half-ball » mesurées expérimentalement (K) de nos verres archéologiques en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

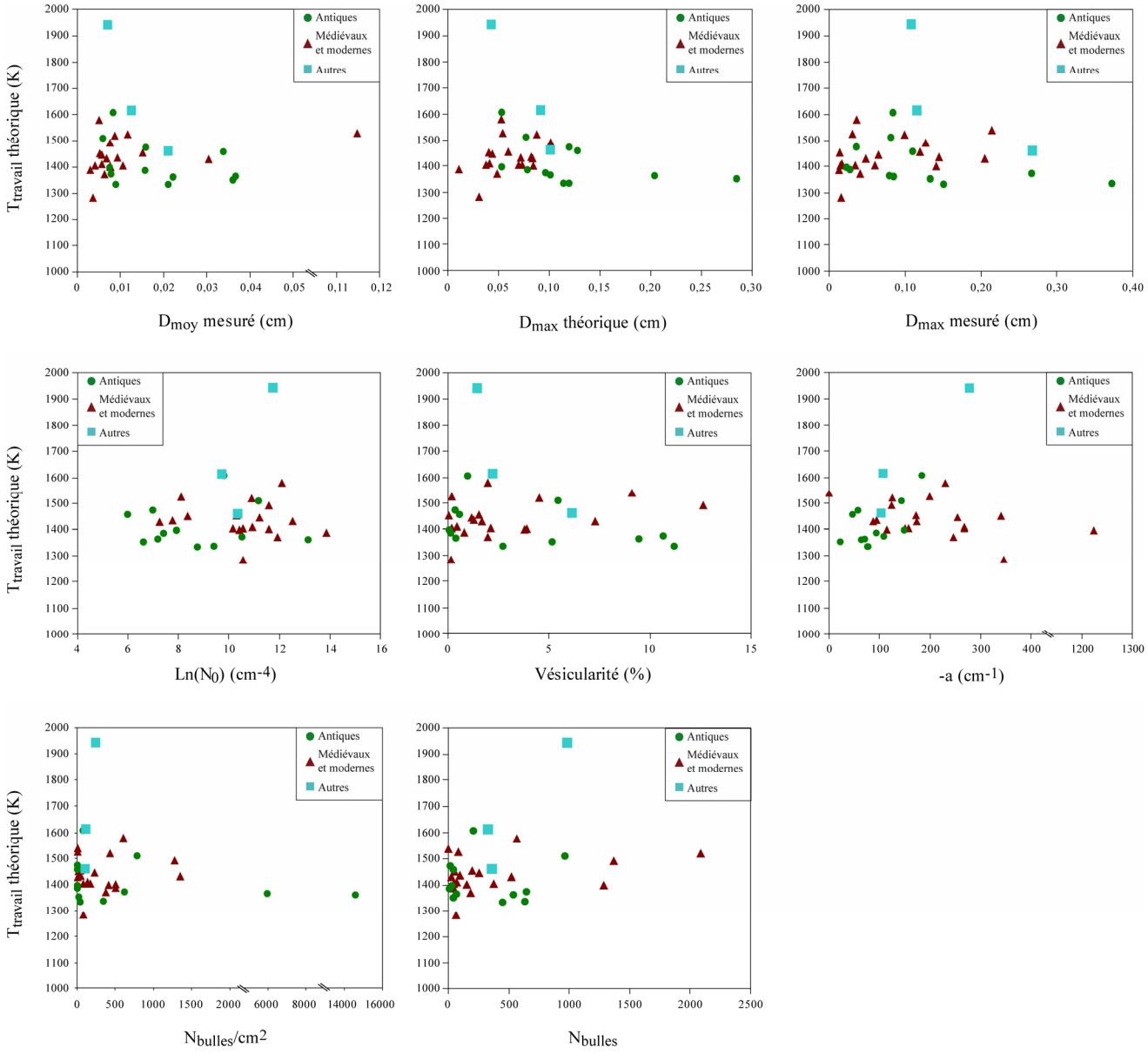


Fig.A. 5 : Evolution des températures de travail théoriques (K) de nos verres archéologiques en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

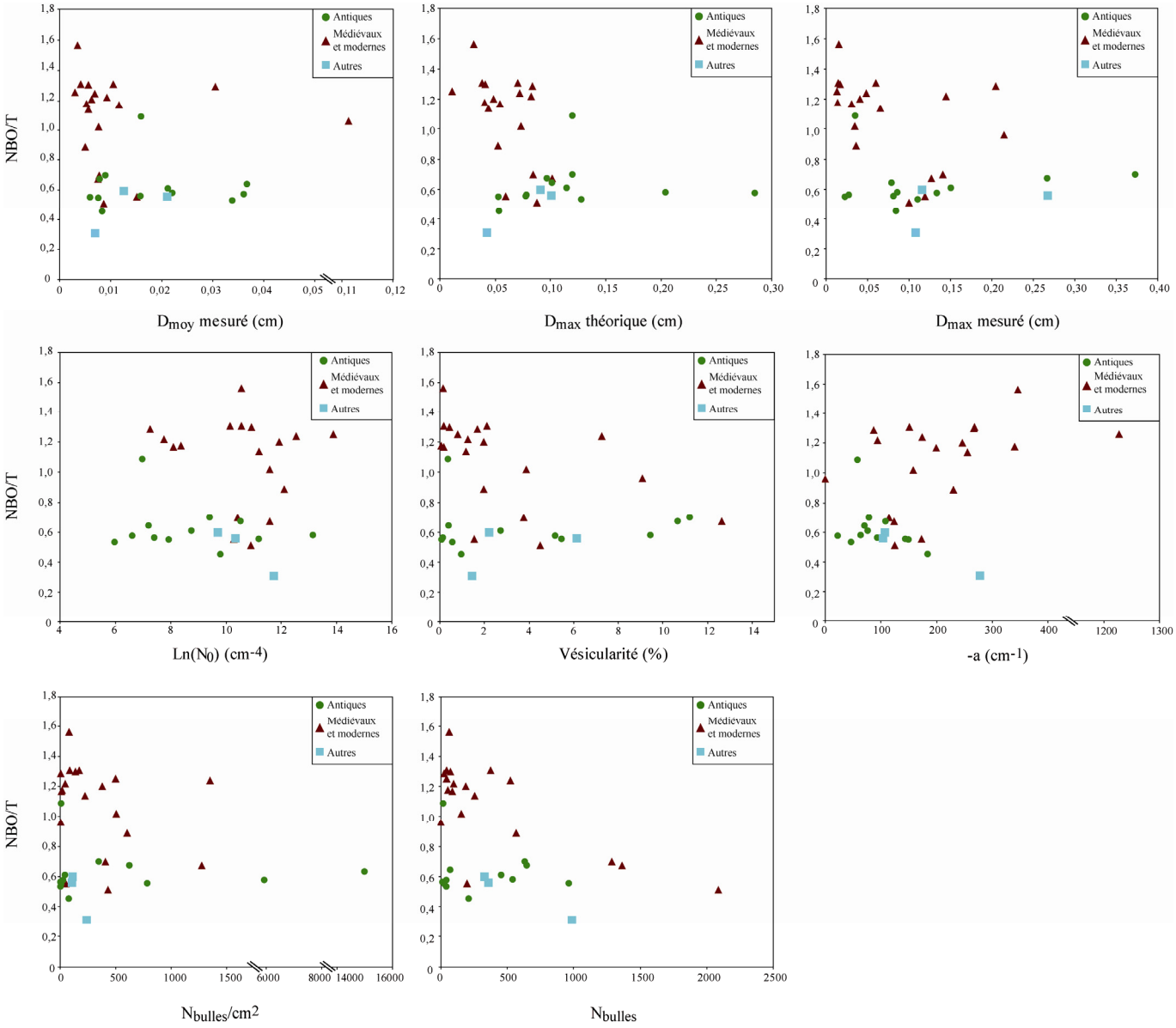


Fig.A. 6 : Evolution du NBO/T en fonction des différents paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

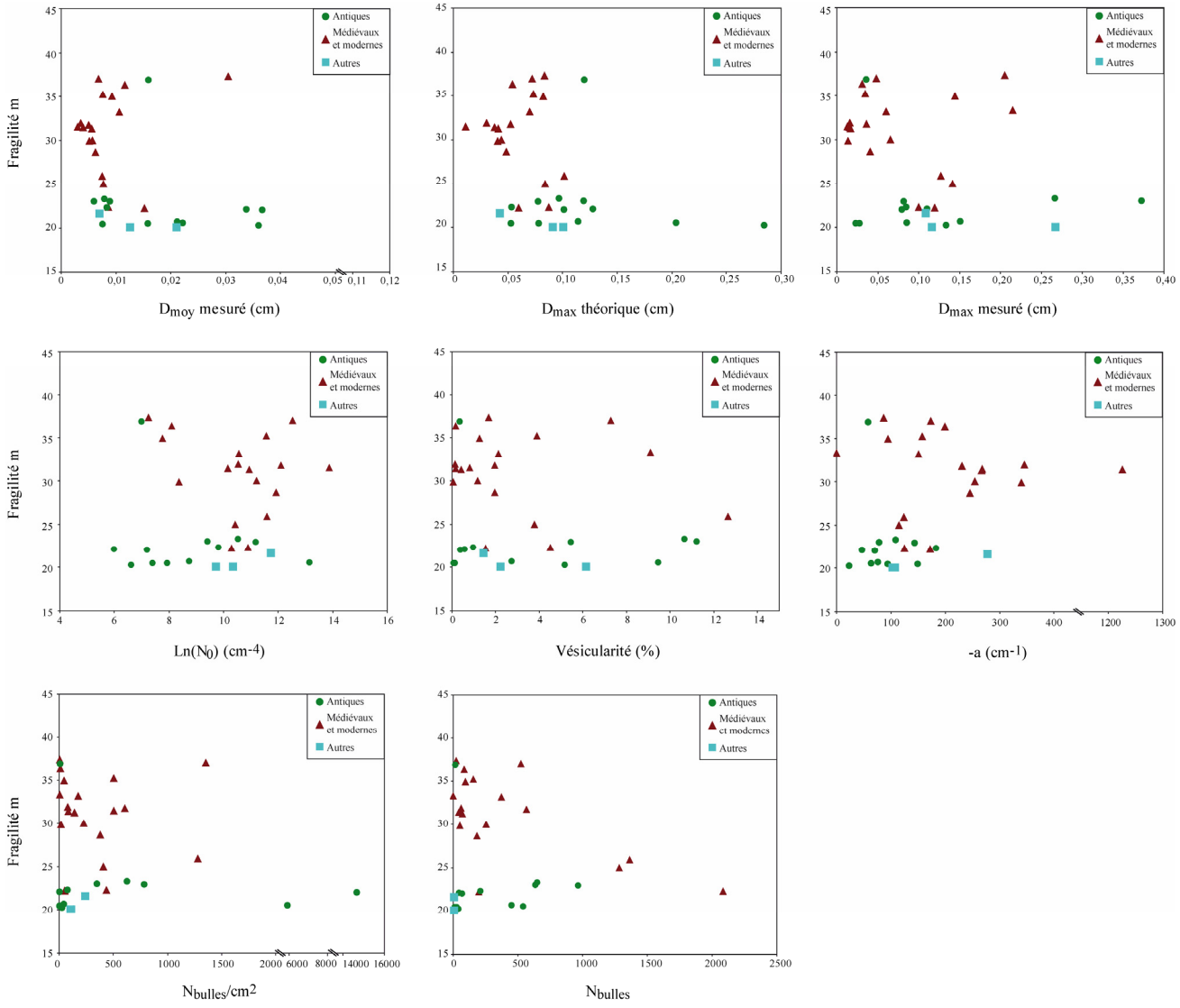


Fig.A. 7 : Evolution des la fragilité des verres archéologiques en fonction de différents paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

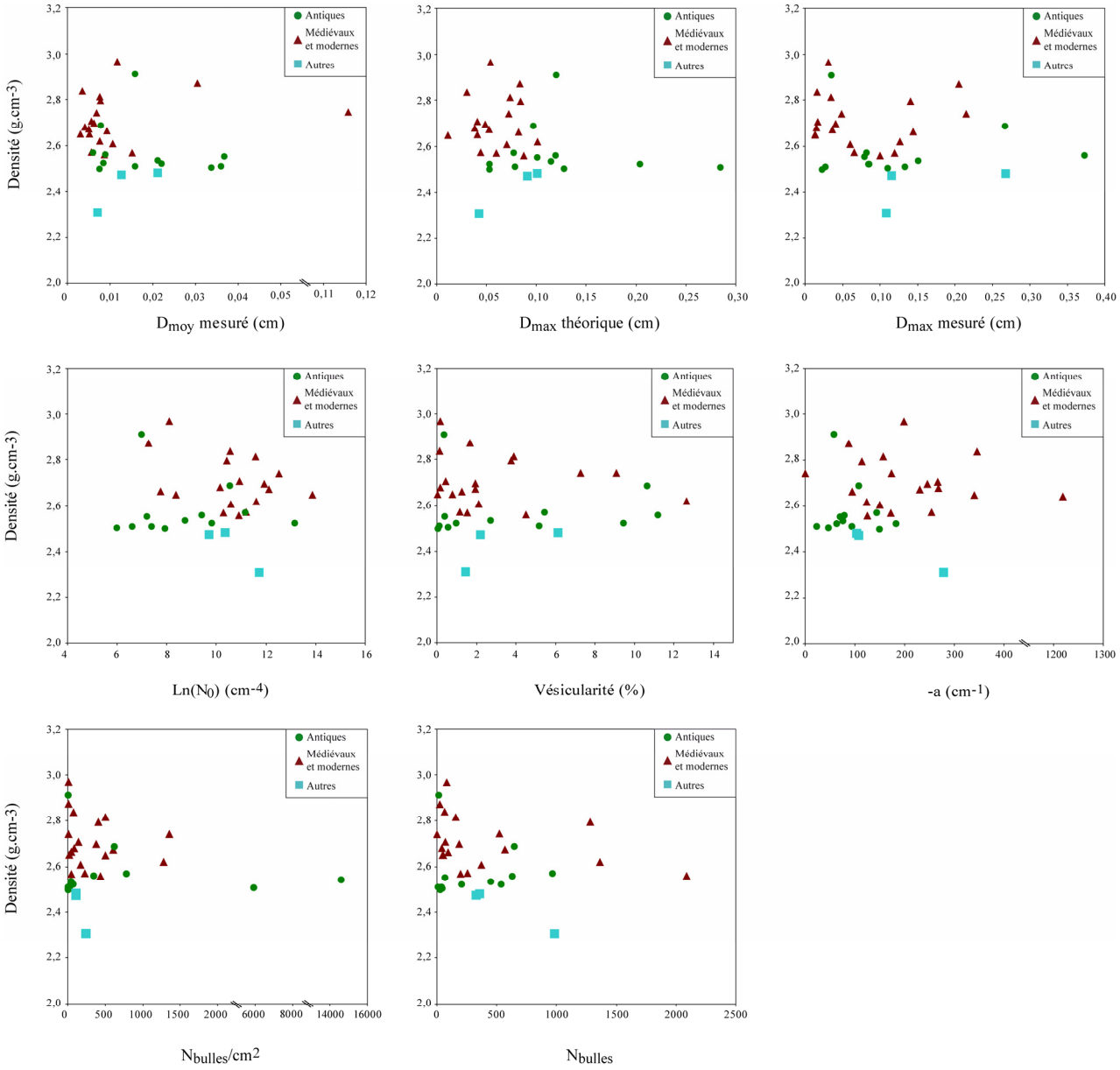


Fig.A. 8 : Evolution de la densité des verres en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

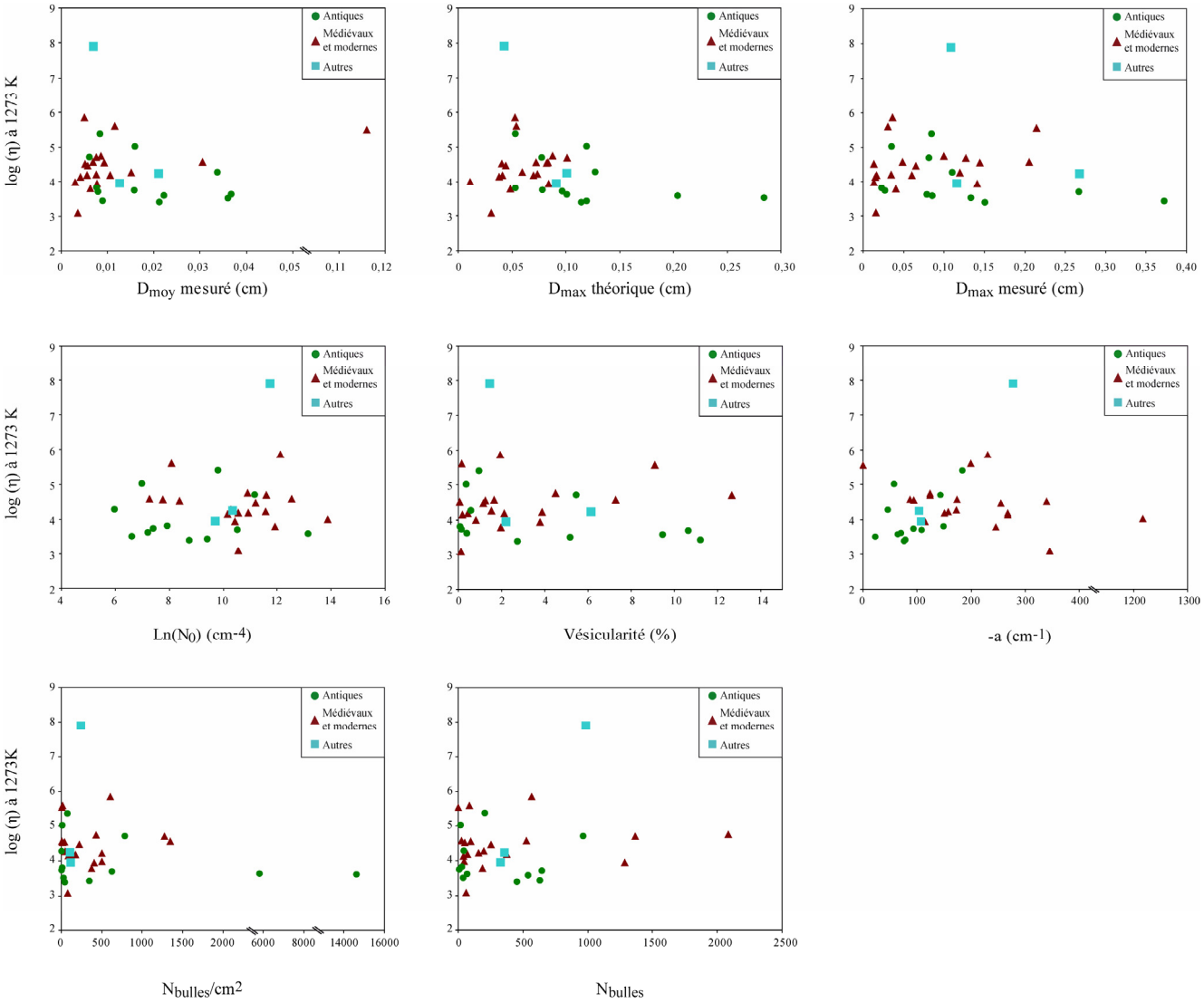


Fig.A. 9 : Evolution de la viscosité η des verres à 1273 K, exprimée en Pa.s. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

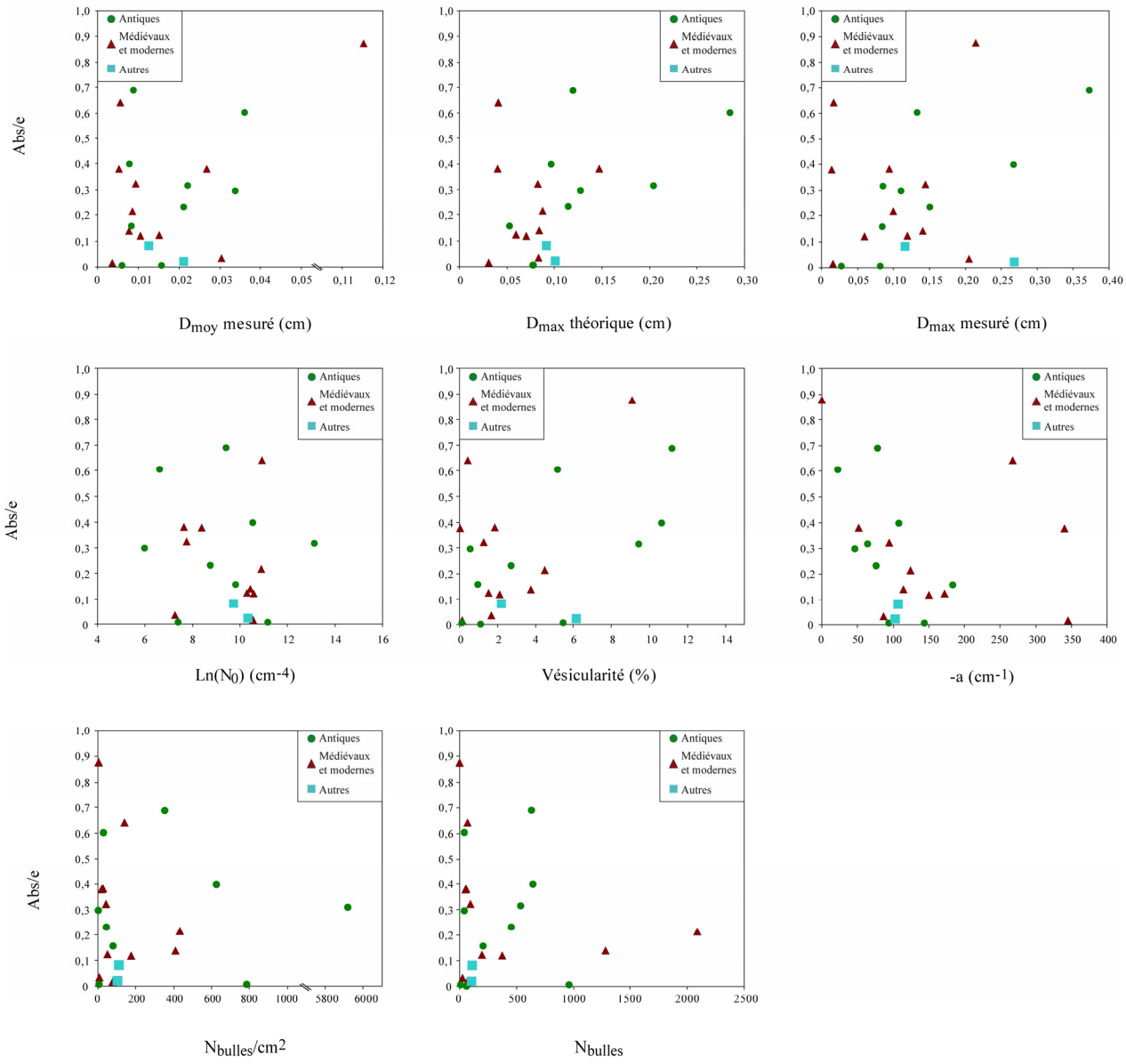


Fig.A. 10 : Evolution de la qualité optique (Abs/e), en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. Abs/e est le rapport de l'absorbance (Abs) de la lumière par le verre et e est l'épaisseur de l'échantillon. Ce paramètre traduit la capacité d'un verre à laisser passer la lumière. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

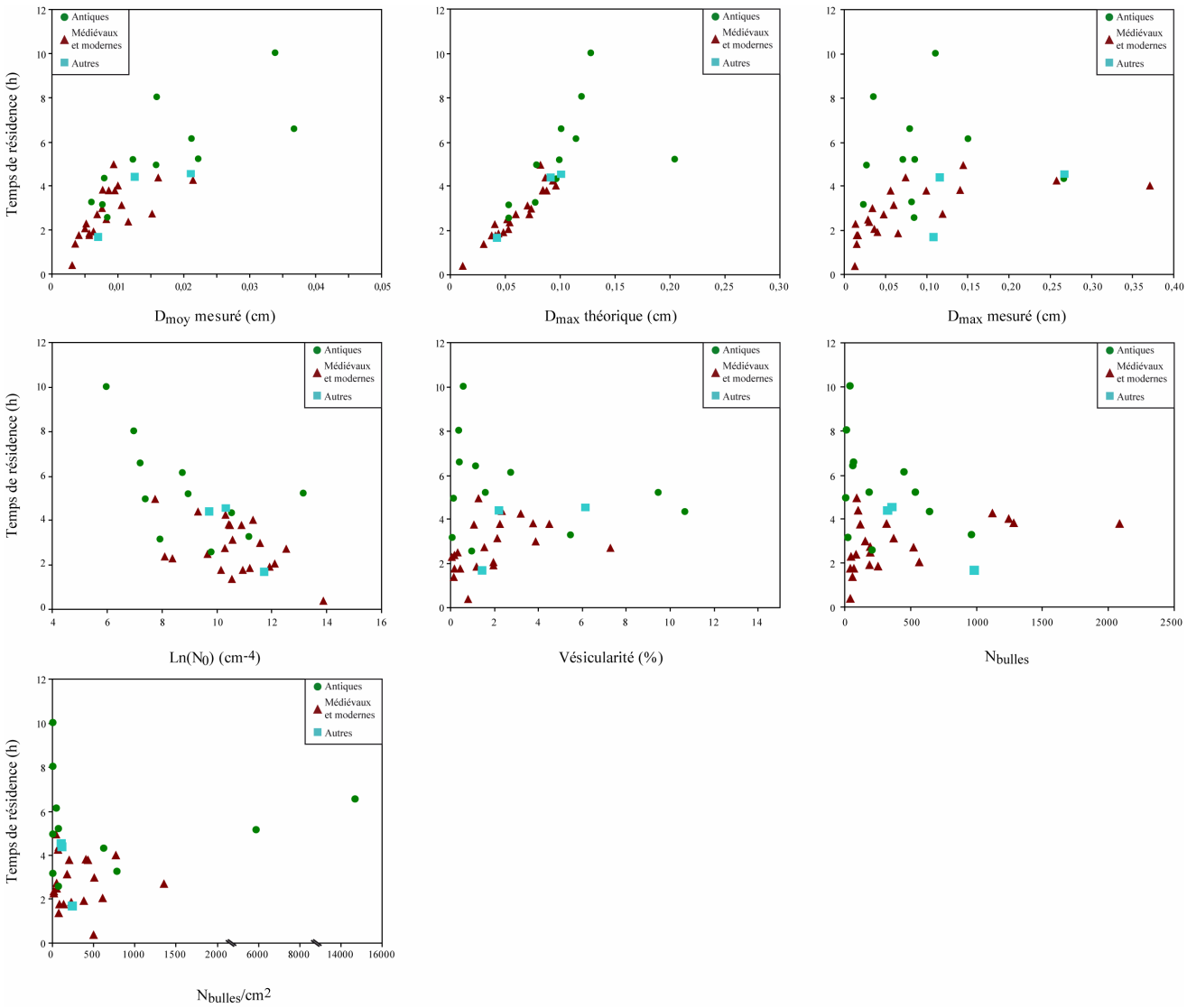


Fig.A. 11 : Variations du temps de résidence des bulles dans le verre en fonction des paramètres de la vésicularité et de la VSD. D_{moy} mesuré est le diamètre moyen des bulles mesuré par traitement d'image et est exprimé en cm. D_{max} théorique est le diamètre maximum que les bulles pourraient atteindre en une seule phase de croissance, dans un verre qui dégaze. C'est un paramètre calculé et exprimé en cm. Le D_{max} mesuré est le diamètre maximum des bulles, mesuré par traitement d'image et exprimé en cm. Le $Ln(N_0)$, représente le nombre de nucléi présents dans le verre, exprimé en cm^{-4}. La vésicularité représente le pourcentage d'espace qu'occupent les bulles et est indiquée en %. –a est l'opposé de la pente de la droite de corrélation de la VSD (a). Elle donne une indication sur la vitesse de croissance des bulles et est exprimée en cm^{-1}. $N_{bulles}.cm^{-2}$ est la densité de bulles. N_{bulles} est le nombre de bulles présentes dans l'échantillon étudié par traitement d'image.

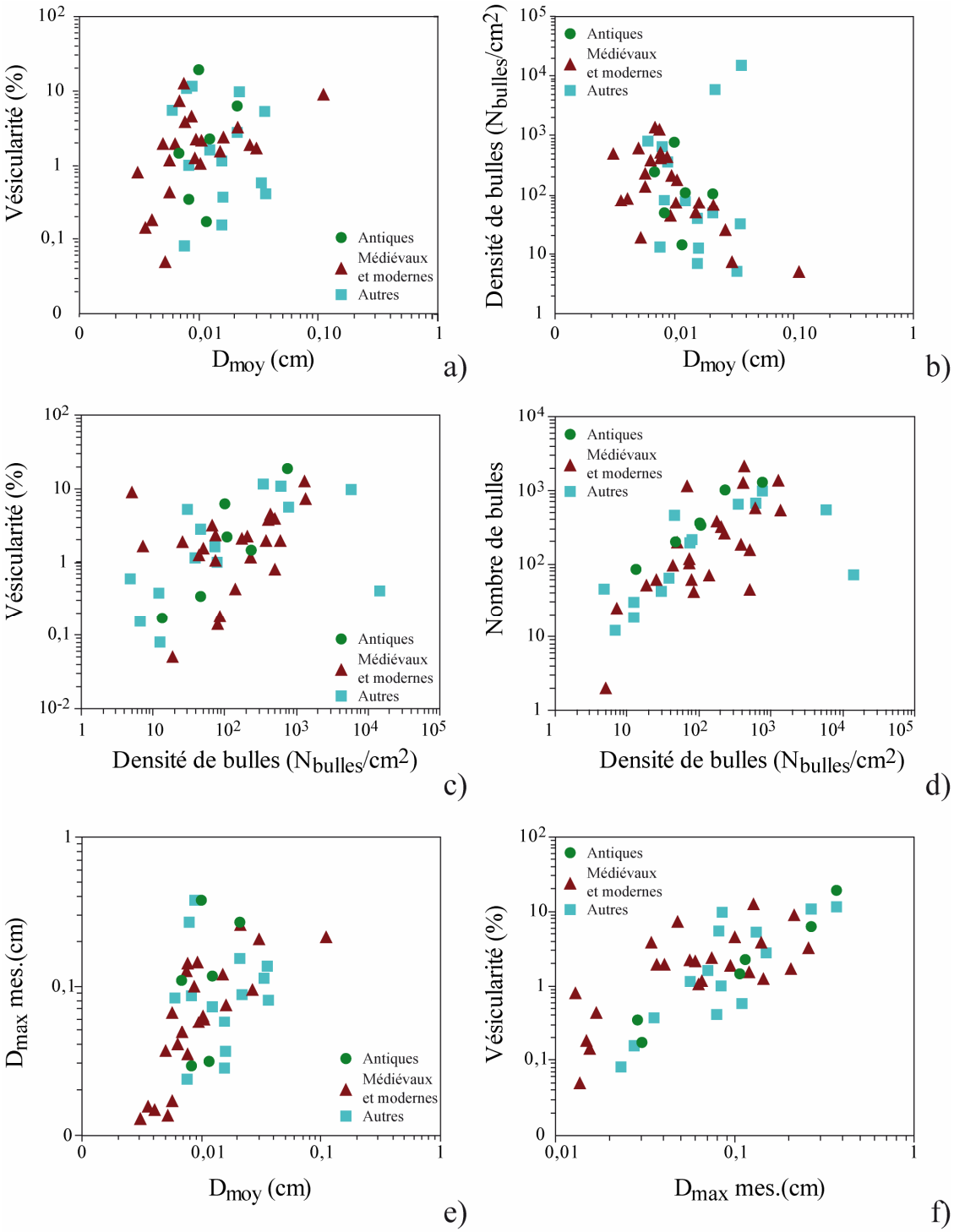


Fig.A. 12 : Relations entre les différents paramètres de la vésicularité : a) relation entre la vésicularité (%) et le diamètre moyen des bulles (cm), b)relation entre la densité de bulles (bulles/cm^2) et le diamètre moyen (cm), c) relation entre la densité de bulles (bulles/cm^2) et la vésicularité (%), d) relation entre le nombre de bulles et la densité de bulles (bulles/cm^2), e) relation entre le diamètre moyen (cm) et le diamètre maximum mesuré des bulles (cm) et f) relation entre la vésicularité (%) et le diamètre maximum mesuré des bulles (cm).

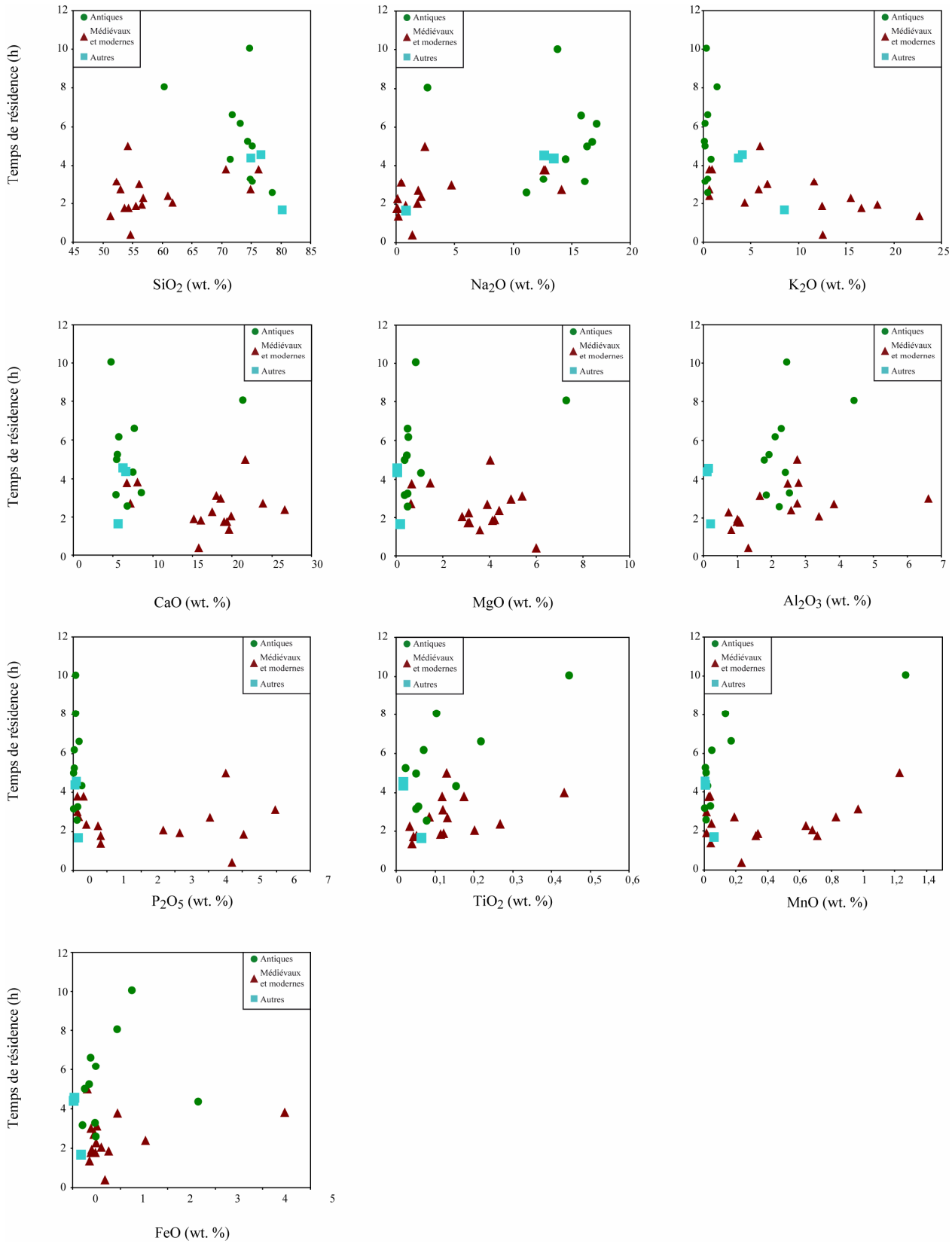


Fig.A. 13 : Variation du temps de résidence en fonction de la chimie des verres archéologiques.

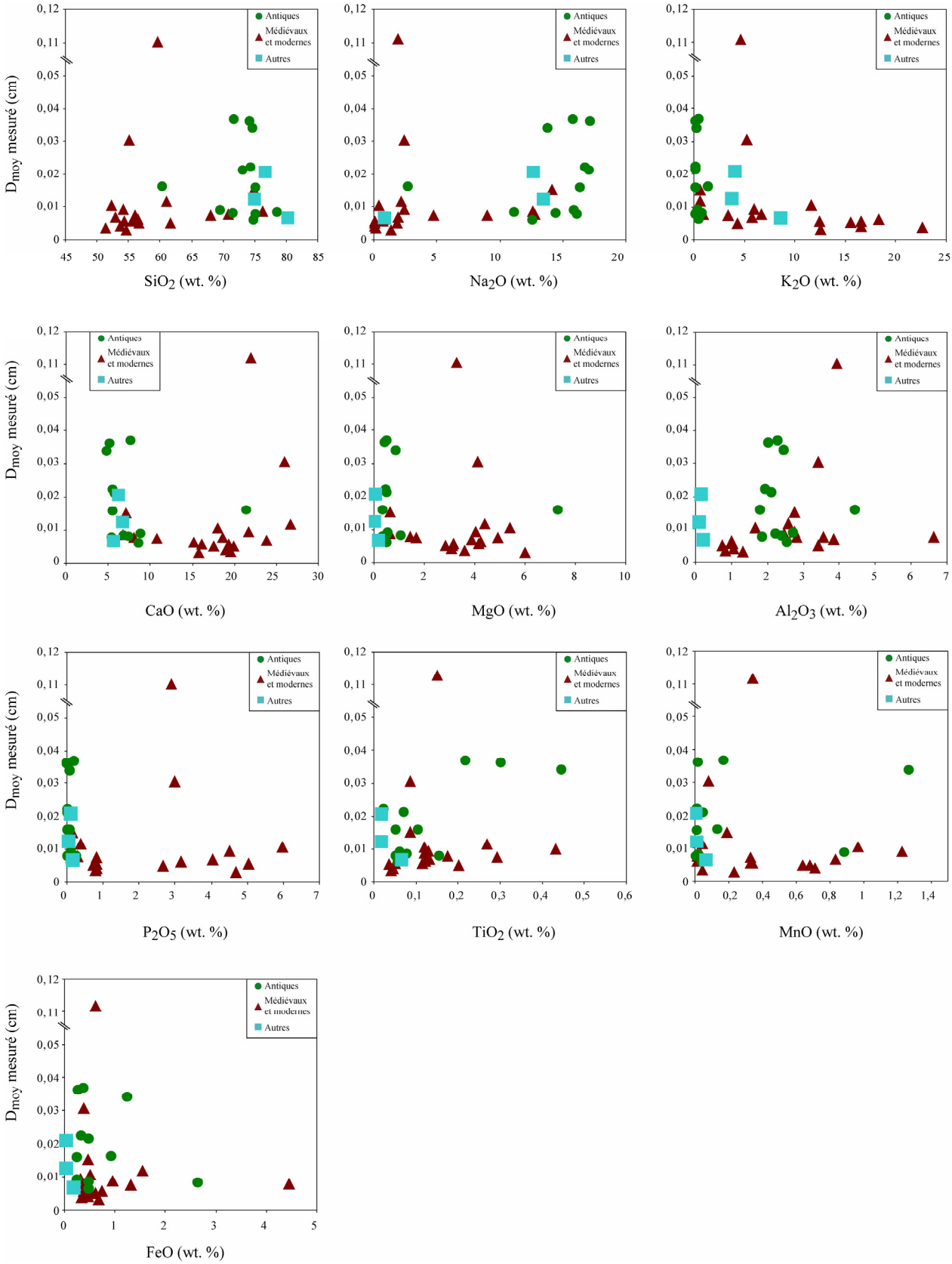


Fig.A. 14 : Evolution des valeurs du diamètre moyen mesuré (D_{moy} mesuré) des bulles des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

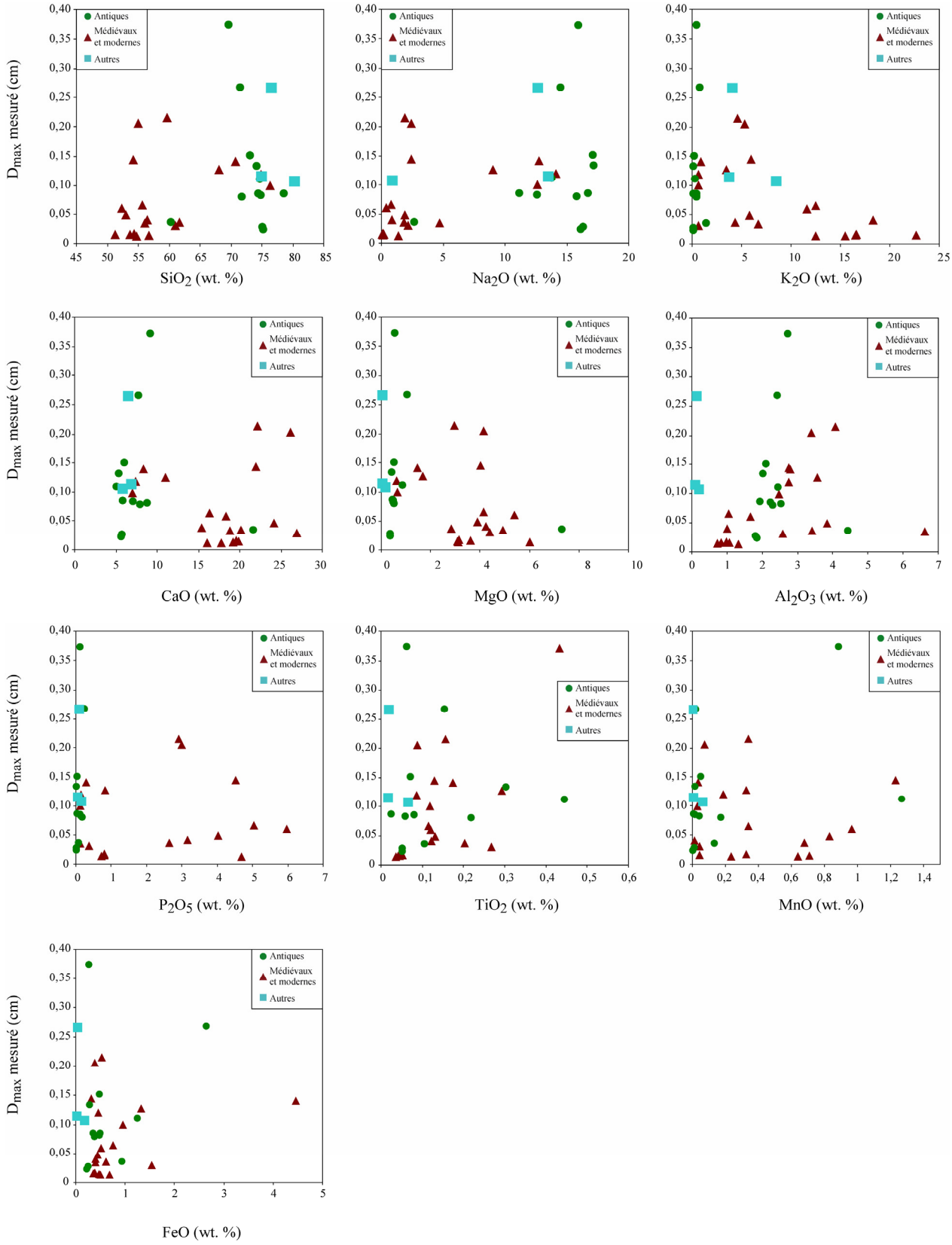


Fig.A. 15 : Evolution des valeurs du diamètre maximum mesuré (D_{max} mesuré) des bulles des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

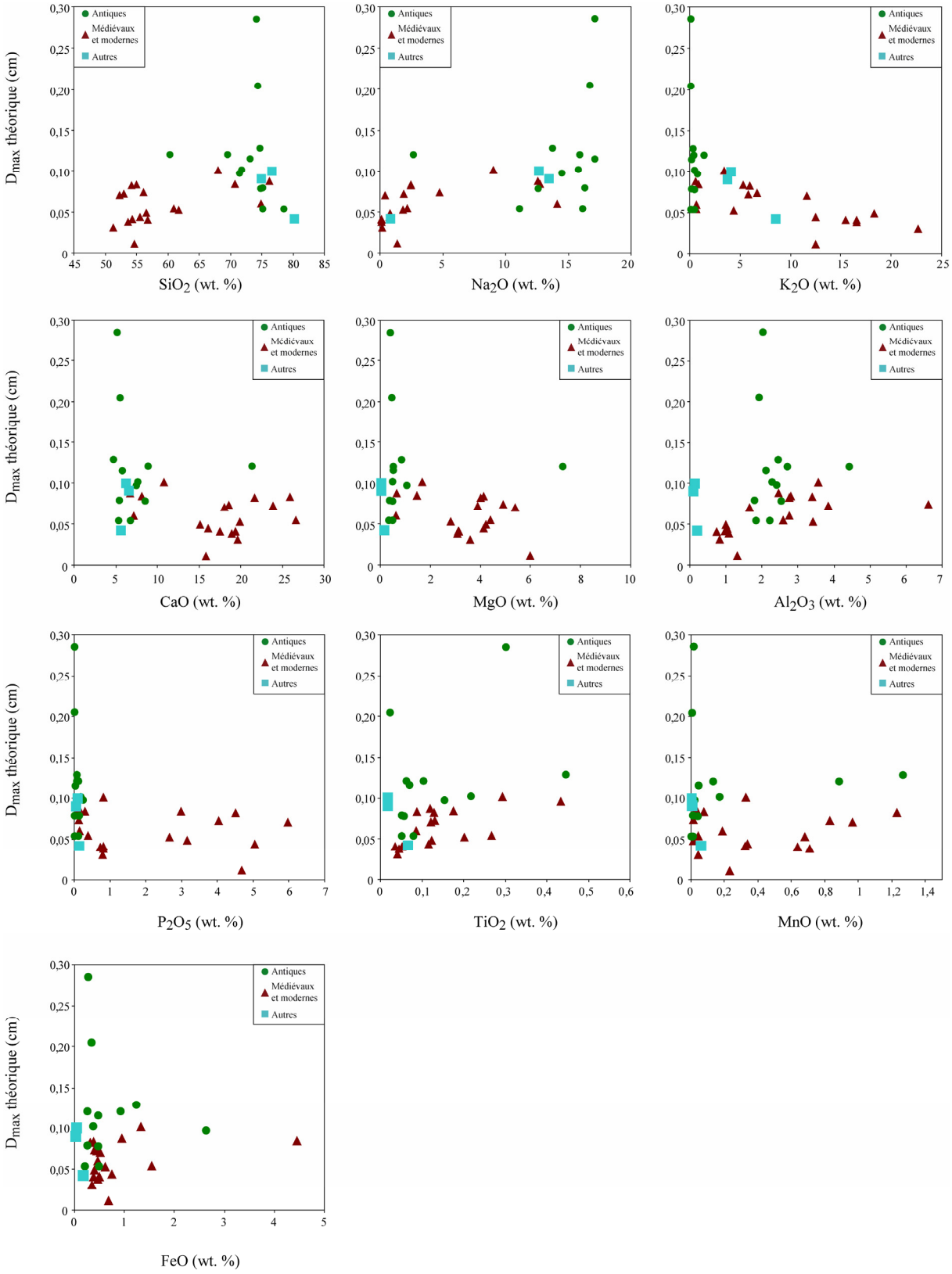


Fig.A. 16 : Evolution des valeurs du diamètre maximum calculé (D_{max} théorique) des bulles des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

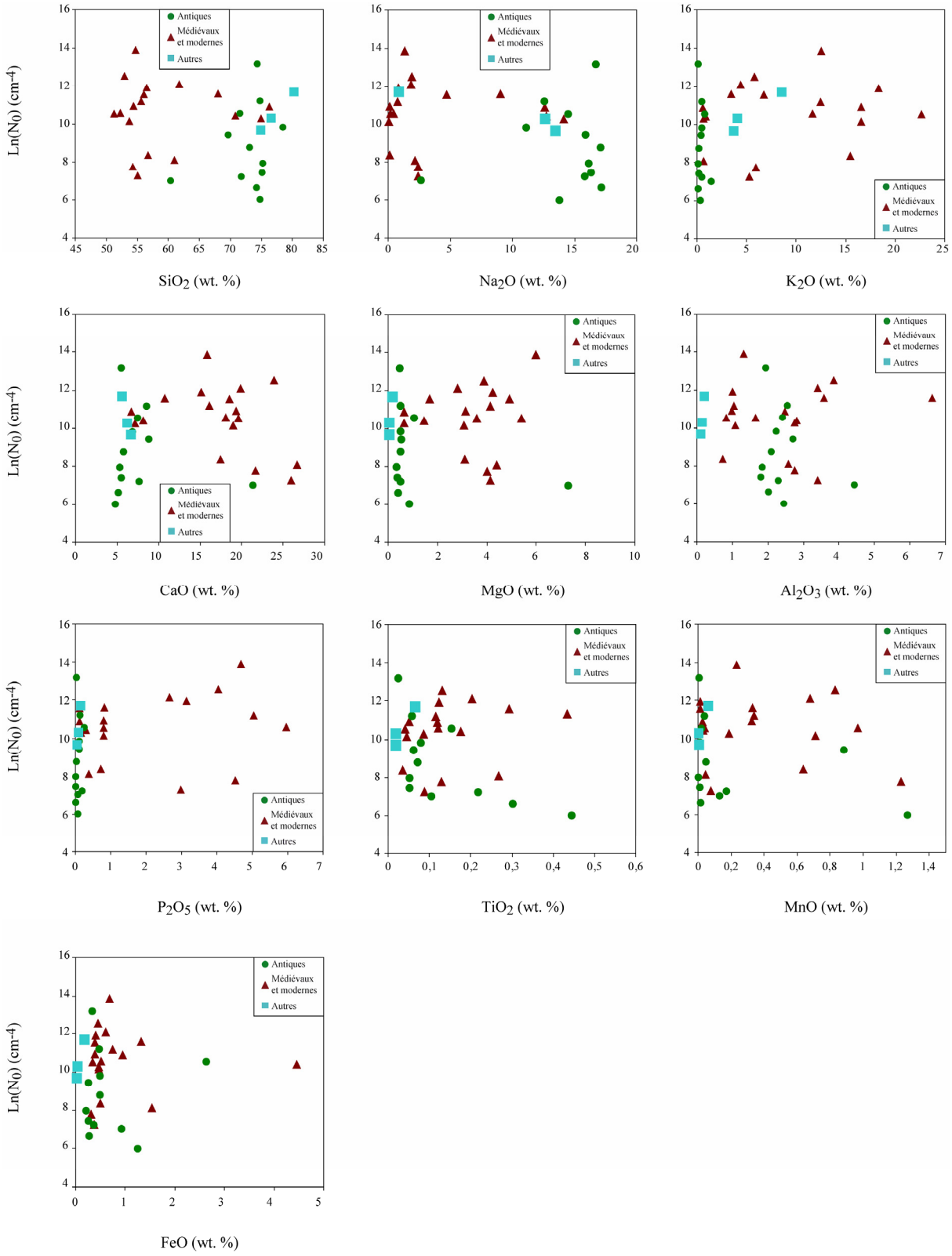


Fig.A. 17 : Evolution des valeurs de Ln(N_0) (cm^{-4}) des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

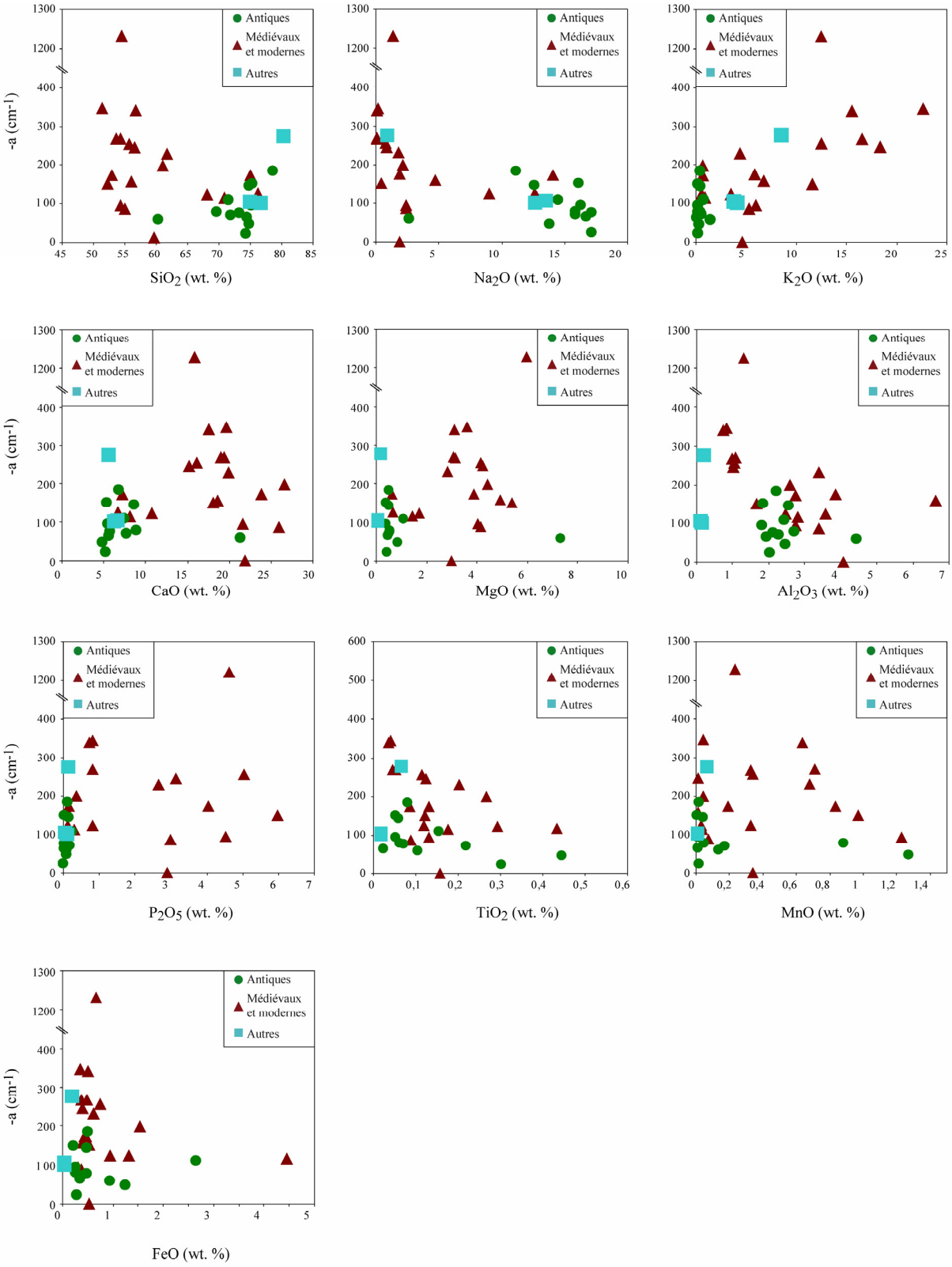


Fig.A. 18 : Evolution des valeurs de l'opposé de la pente de la droite de corrélation des la VSD (-a), exprimé en cm^{-1}, des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

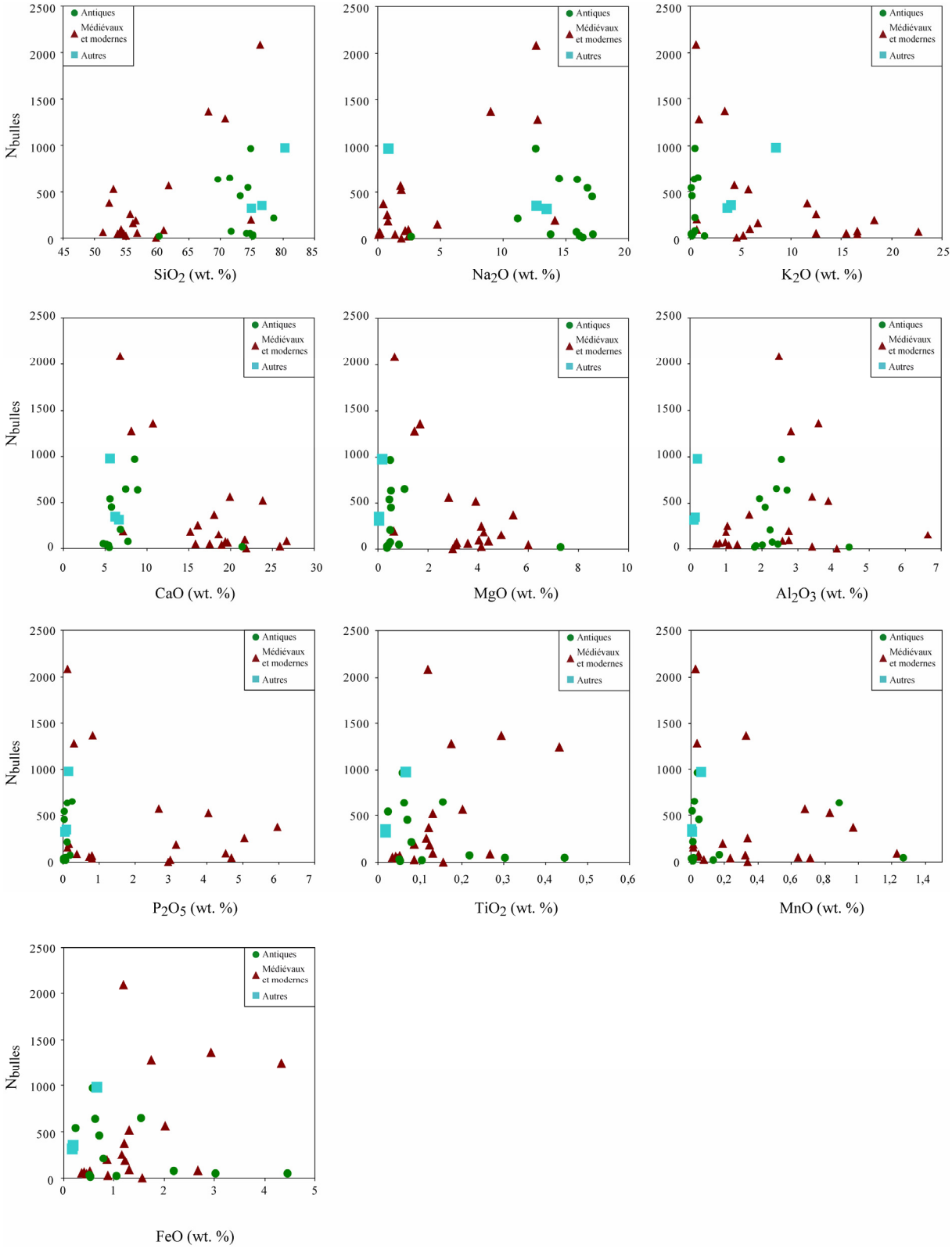


Fig.A. 19 : Evolution du nombre de bulles (N_{bulles}) des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

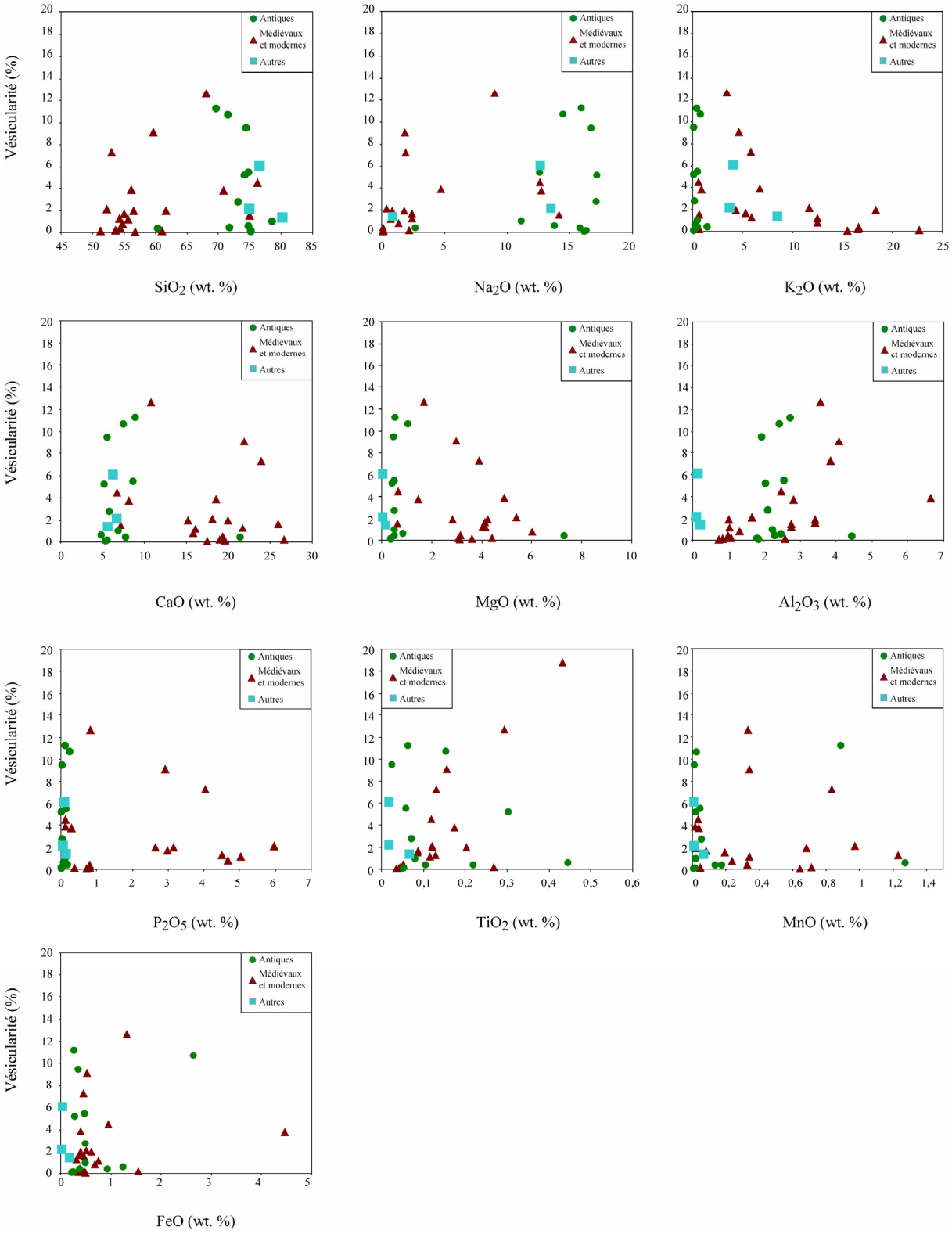


Fig.A. 20 : Evolution des valeurs de la vésicularité (%) des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

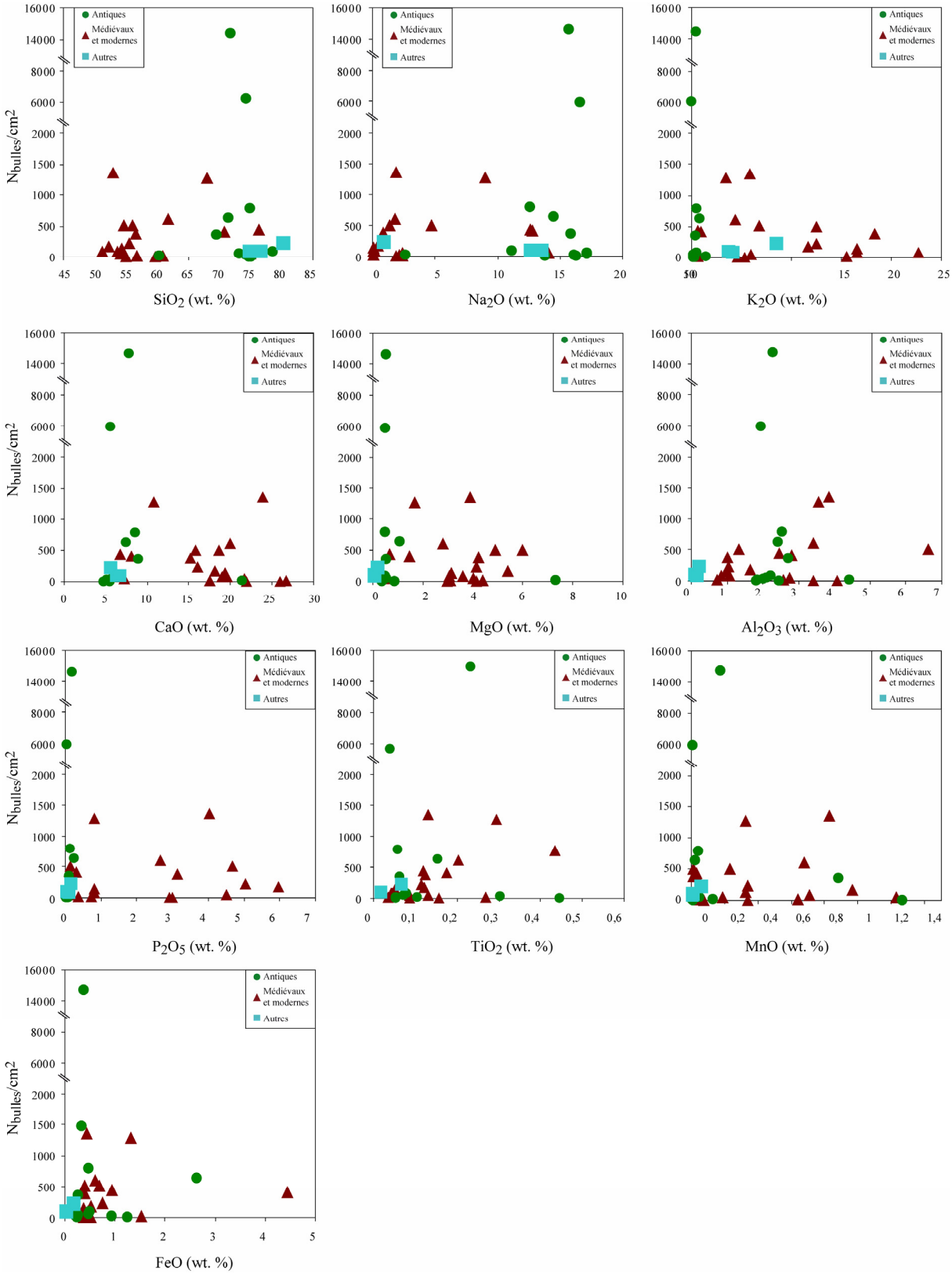


Fig.A. 21 : Evolution des valeurs de la densité de bulles (N_{bulles}/cm²)) des verres archéologiques en fonction de la chimie de ces derniers

Annexe 11

Traitements d'images et VSD des échantillons

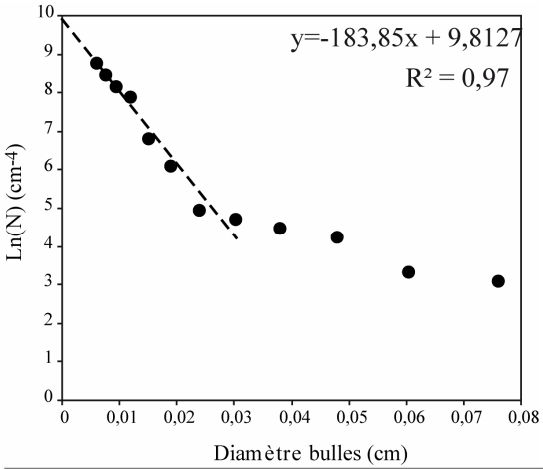
RezLup08-us10116z10s2 — Rezé Saint-Lupien - fin I^{er} au III^{ème} siècle

Descriptif :

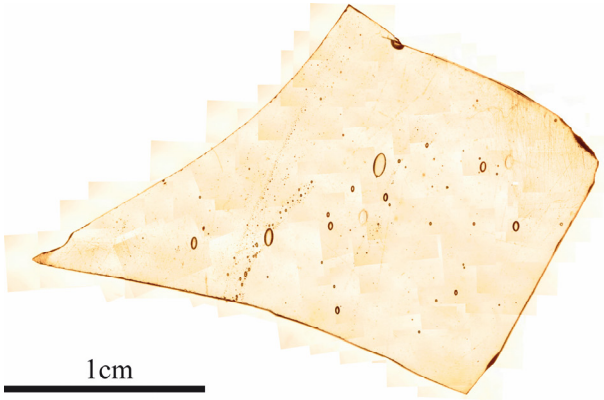
Surface : 2,62 cm²

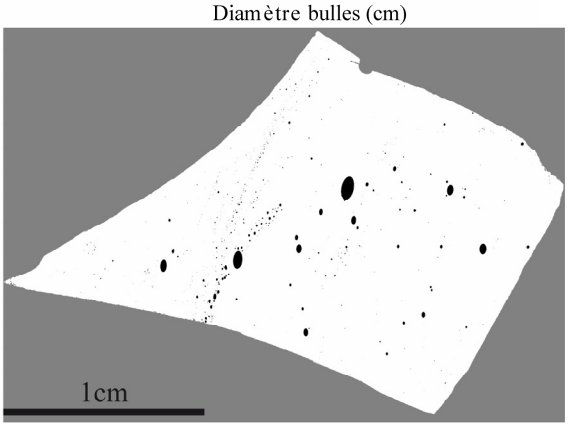
Couleur : incolore, bleuté

Type de verre : creux

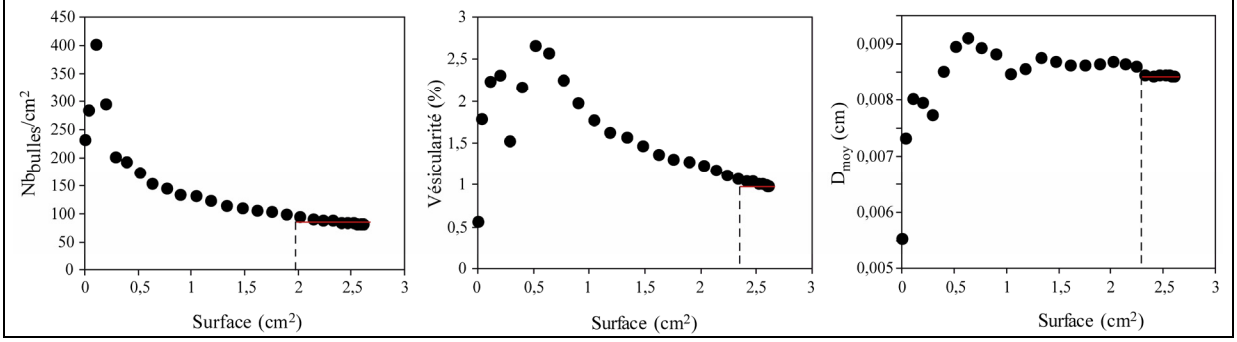


VSD :





Représentativité :



RezLup05-4002

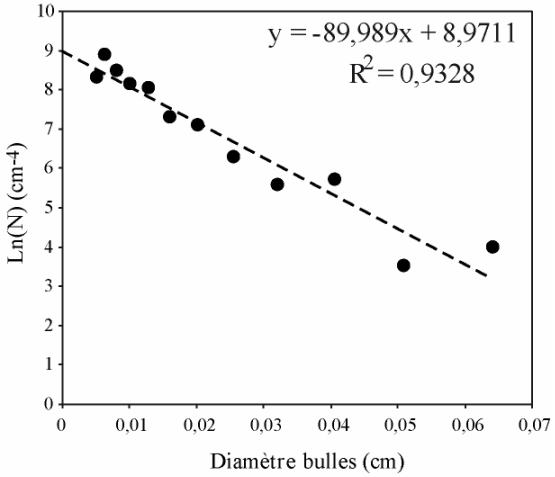
Rezé Saint-Lupien - fin I^{er} au III^{ème} siècle

Descriptif :

Type de verre : creux

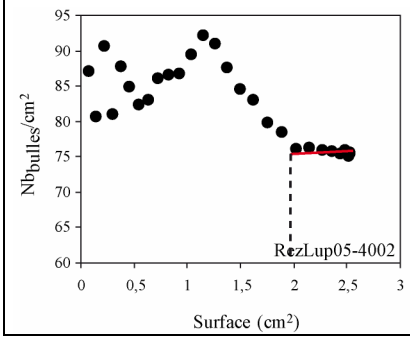
Surface : 2,53376 cm²

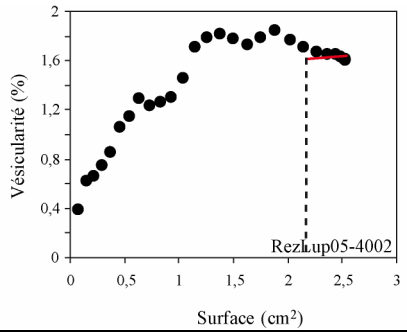
Couleur : incolore bleuté

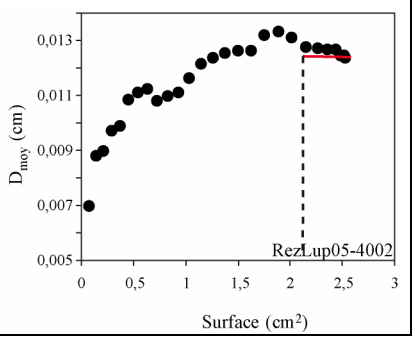


VSD :

Représentativité :







RezLup09z4-14 4631A

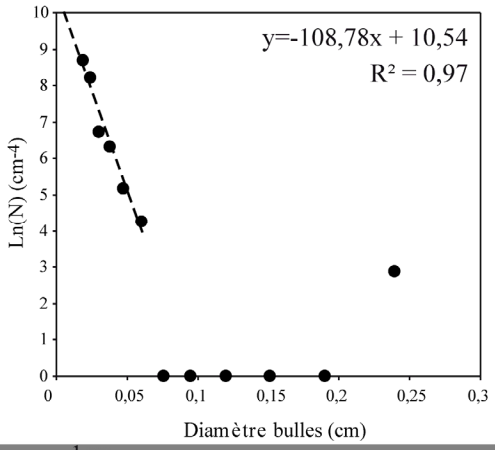
Rezé Saint-Lupien - fin I^{er} au III^{ème} siècle

Descriptif :

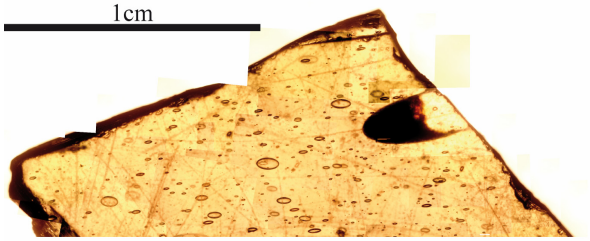
Surface : 1,03334cm²

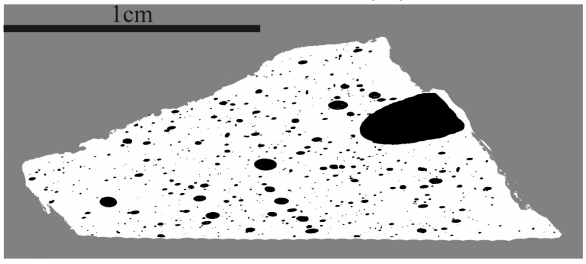
Couleur : jaunâtre

Type de verre : plat

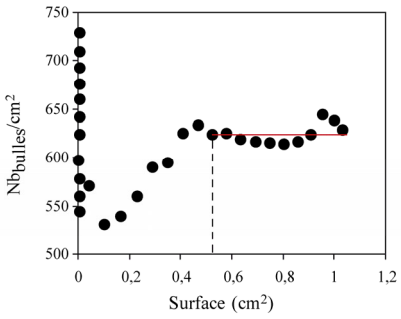


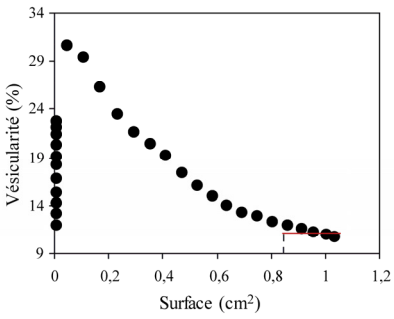
VSD :

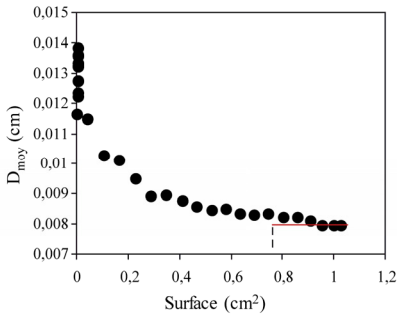




Représentativité :







Fos 03

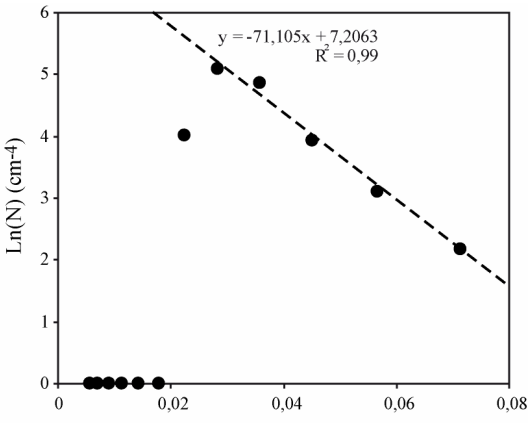
Fos-sur-Mer - fin du I^{er} au début du IInd siècle

Descriptif :

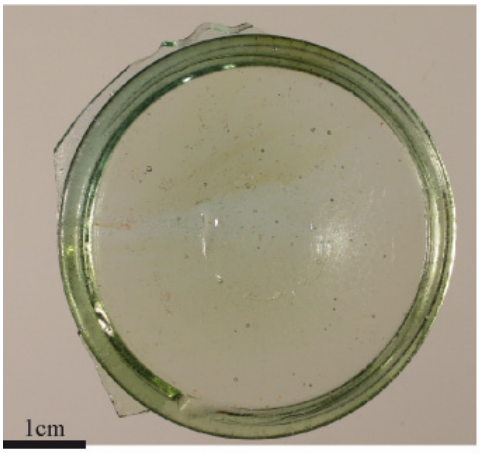
Type de verre : creux

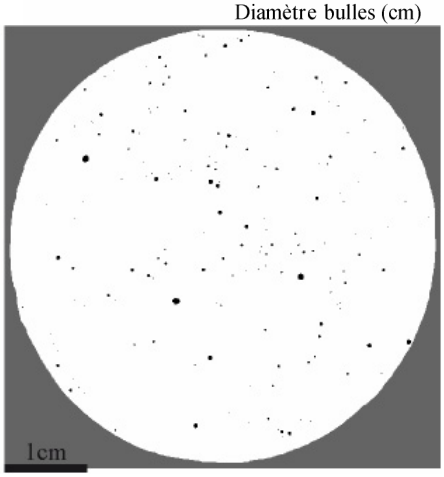
Surface : 20,7661 cm²

Couleur : verdâtre

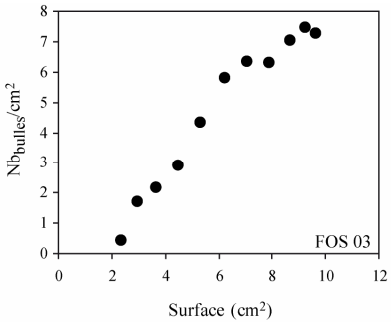


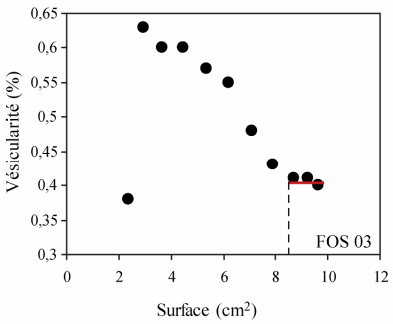
VSD :

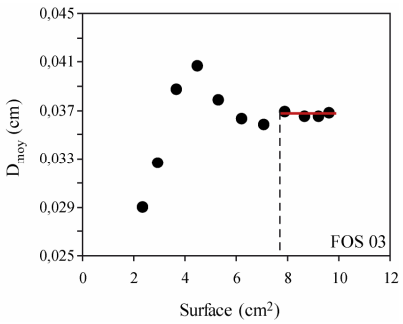




Représentativité :







Em 0139

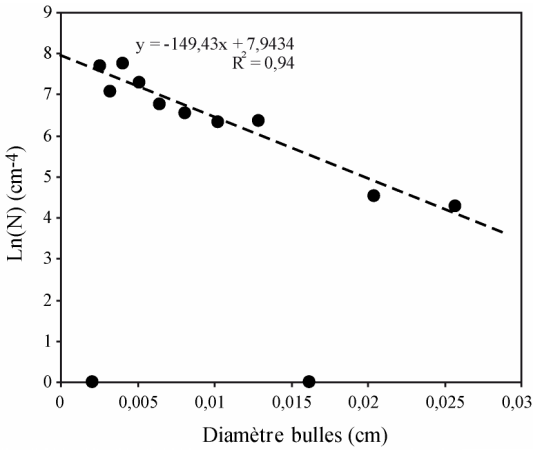
Epave des Embiez - début du III^{ème} siècle

Descriptif :

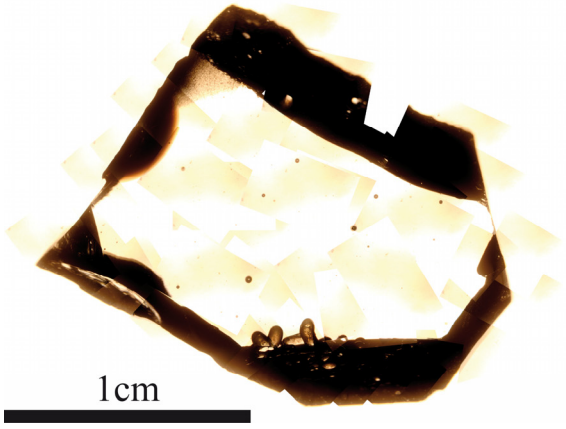
Type de verre : brut

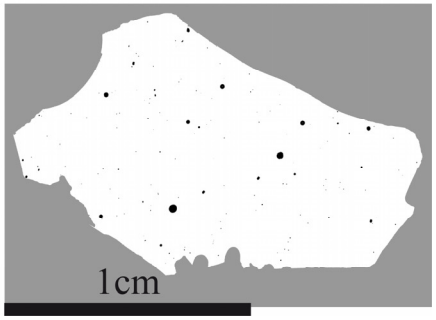
Surface : 2,30525 cm²

Couleur : incolore

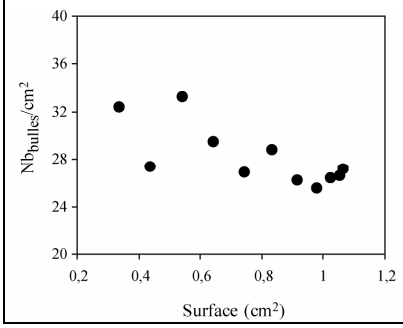


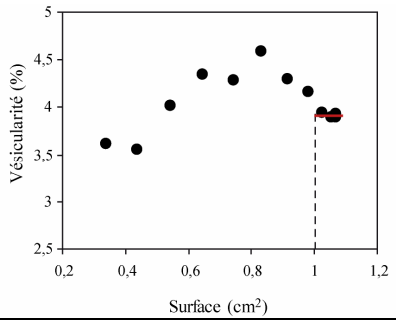
VSD :

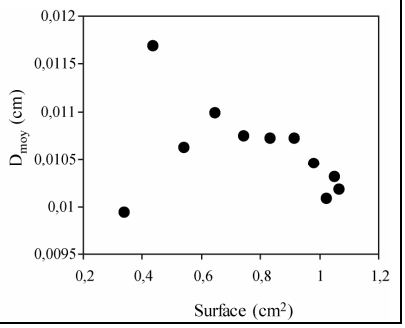




Représentativité :







Em 0254

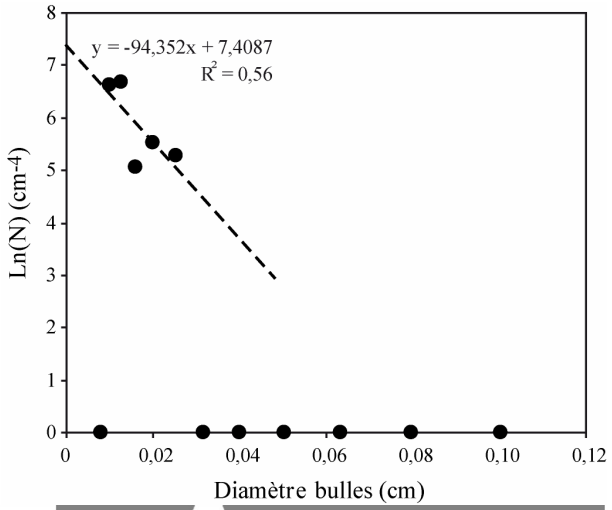
Epave des Embiez - début du III^{ème} siècle

Descriptif :

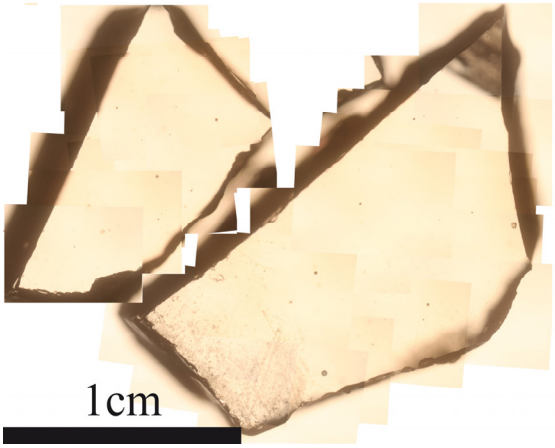
Surface : 1,75274 cm²

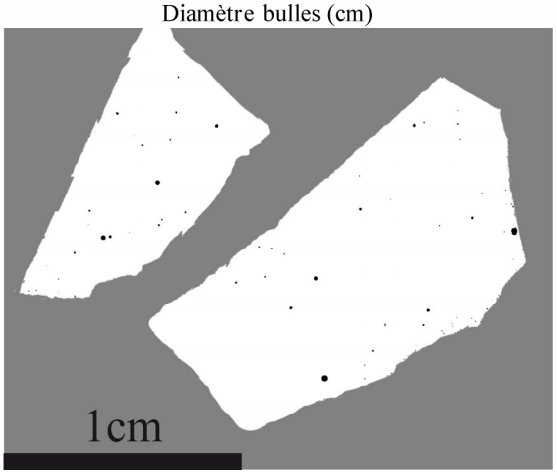
Couleur : incolore

Type de verre : brut

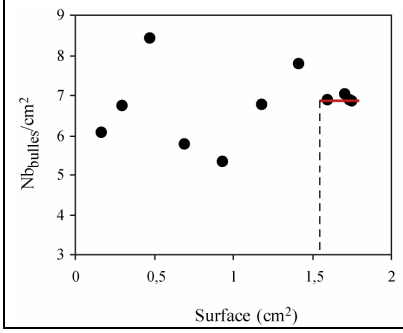


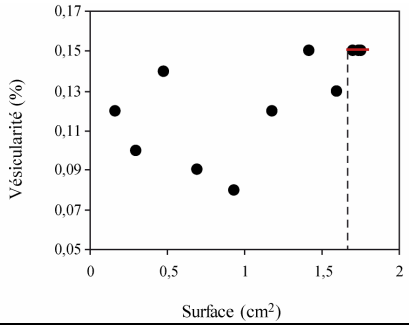
VSD :

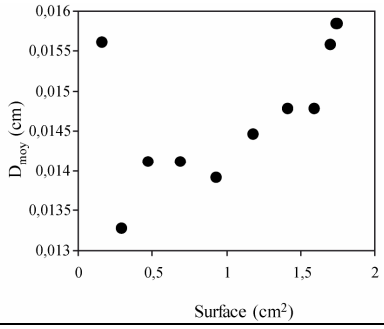




Représentativité :







Em 253A

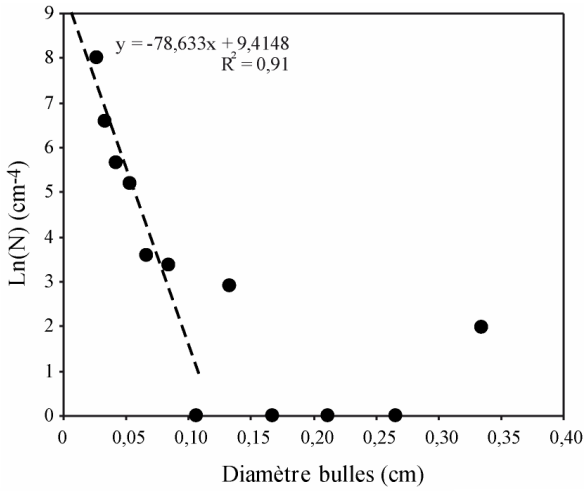
Epave des Embiez - début du III^{ème} siècle

Descriptif :

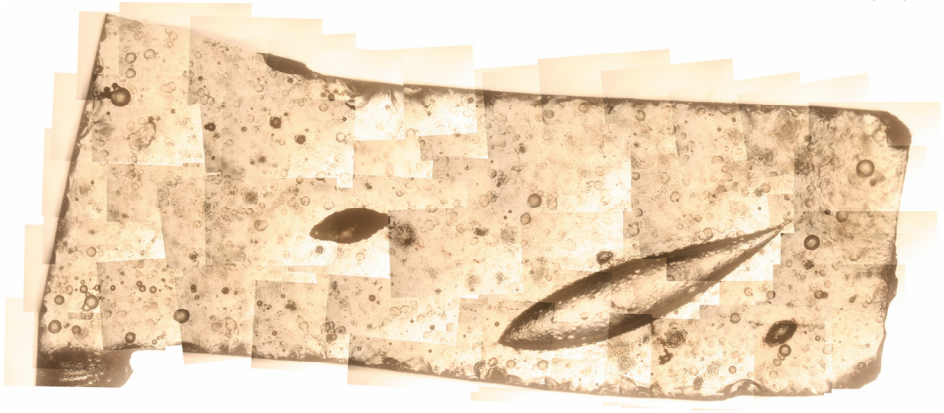
Surface : 1,79931 cm²

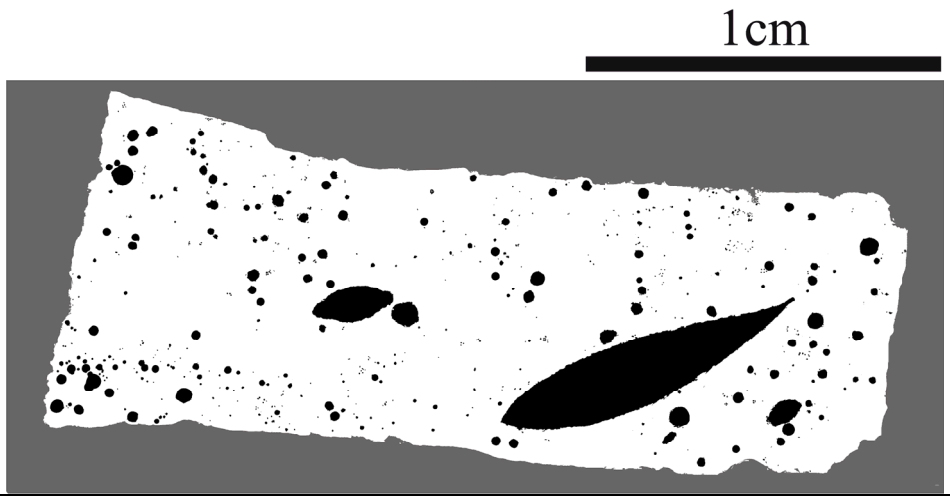
Couleur : incolore

Type de verre : plat



VSD :





Em 253B

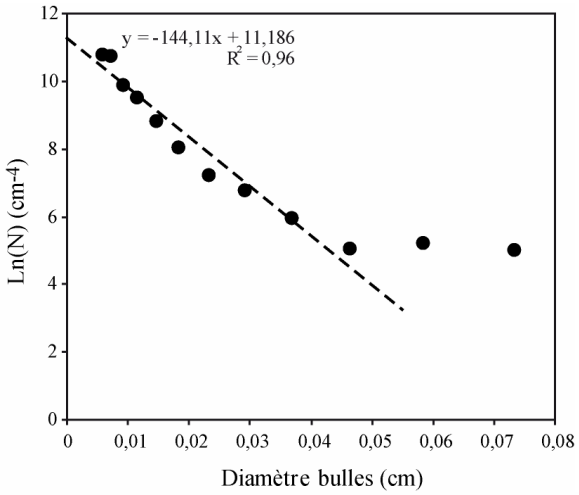
Epave des Embiez - début du III^{ème} siècle

Descriptif :

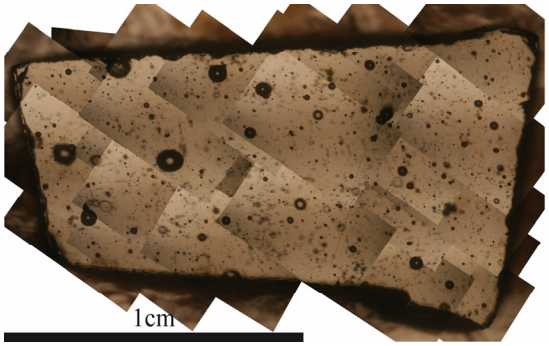
Surface et épaisseur : 1,22779 cm²

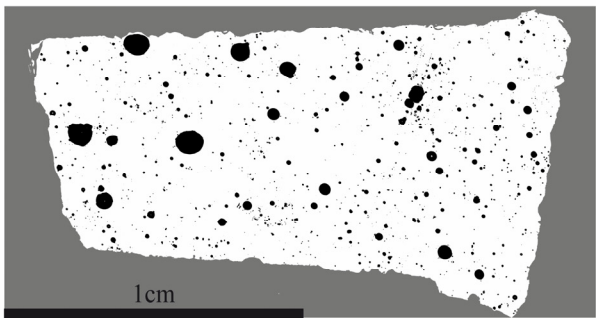
Couleur : incolore

Type de verre : plat

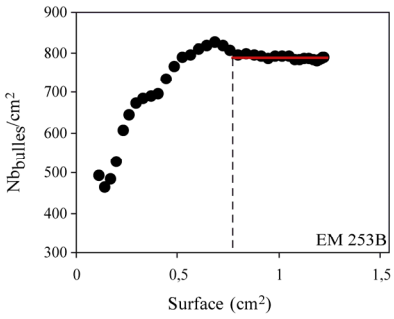


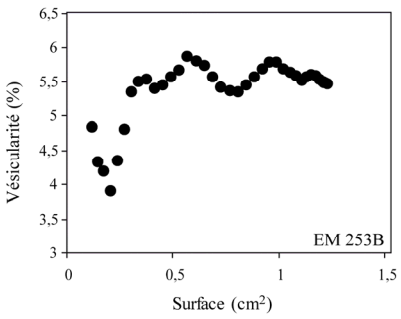
VSD :

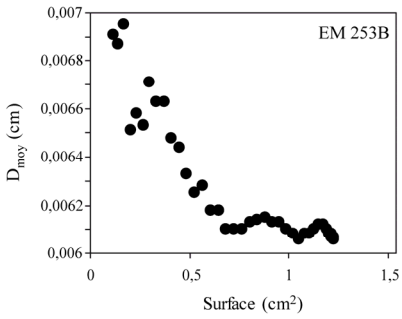




Représentativité :







Em 0944

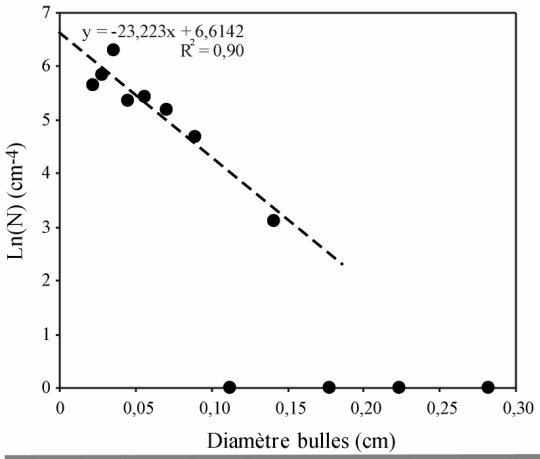
Epave des Embiez - début du III^{ème} siècle

Descriptif :

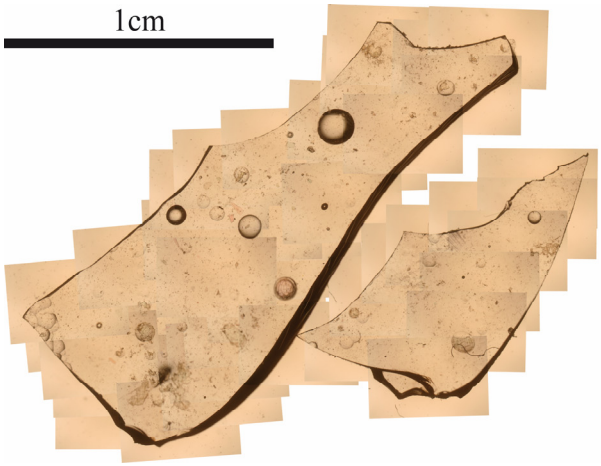
Type de verre : creux

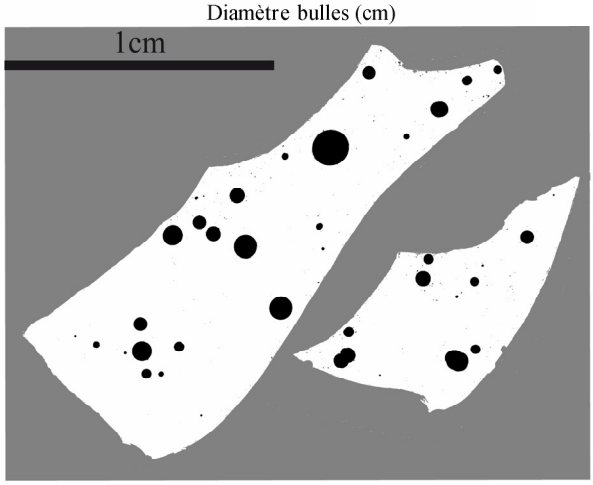
Surface : 1,36266 cm²

Couleur : incolore

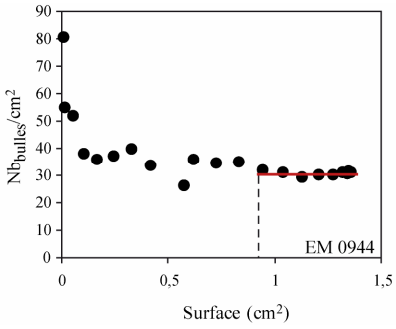


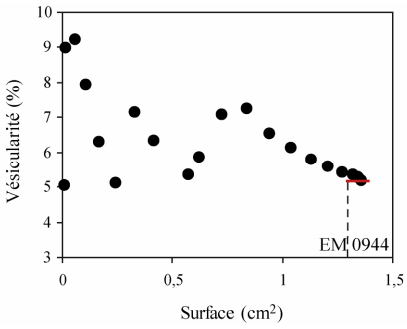
VSD :

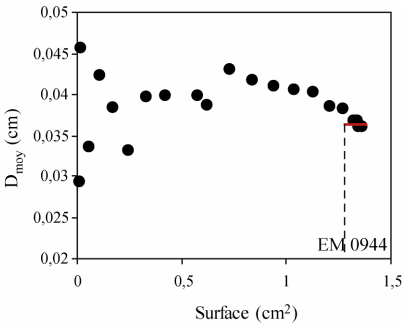




Représentativité :







Em 0932

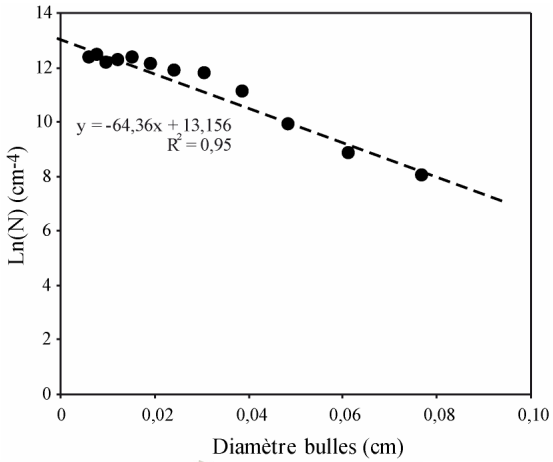
Epave des Embiez - début du III^{ème} siècle

Descriptif :

Surface : 0,09171 cm²

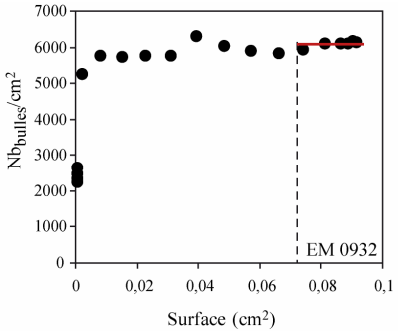
Couleur : incolore

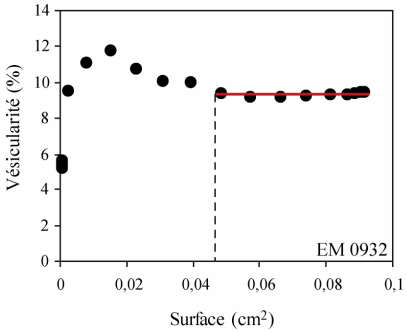
Type de verre : creux

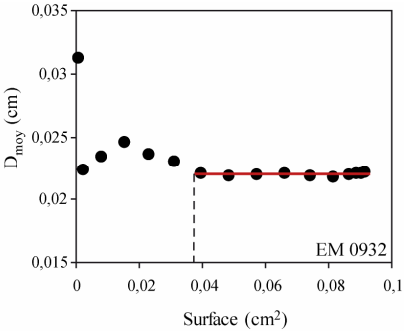


VSD :

Représentativité :







Bou 14

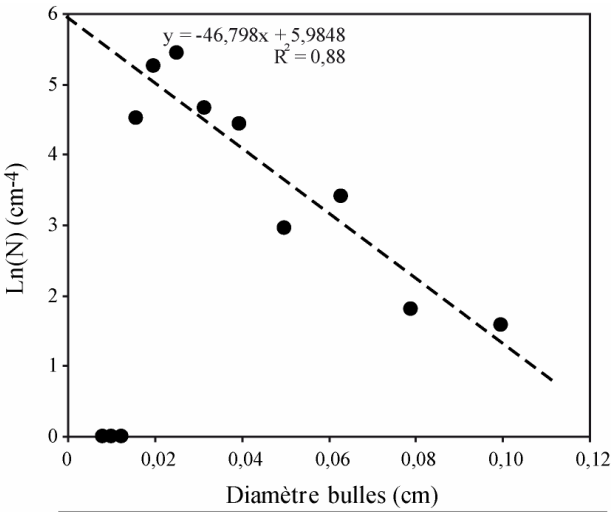
Bourbou - début du V^{ème} siècle

Descriptif :

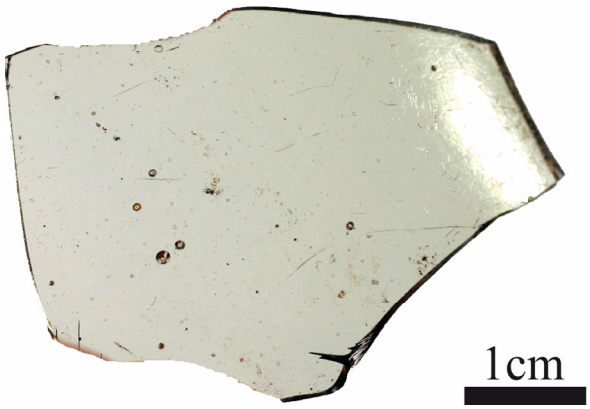
Surface : 9,0995 cm²

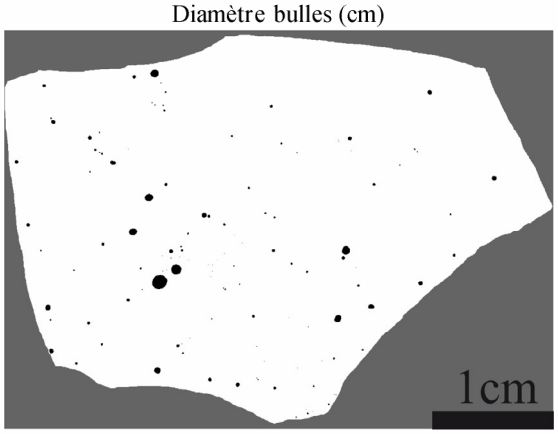
Couleur : incolore légèrement vert

Type de verre : creux

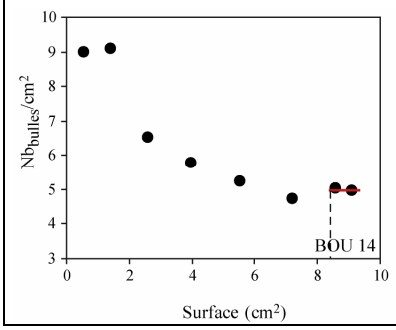


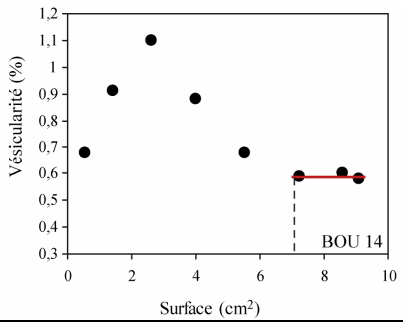
VSD :

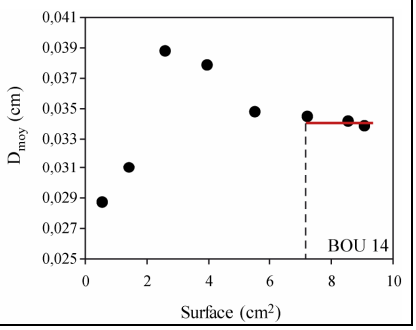




Représentativité :







Rez-CsM 134

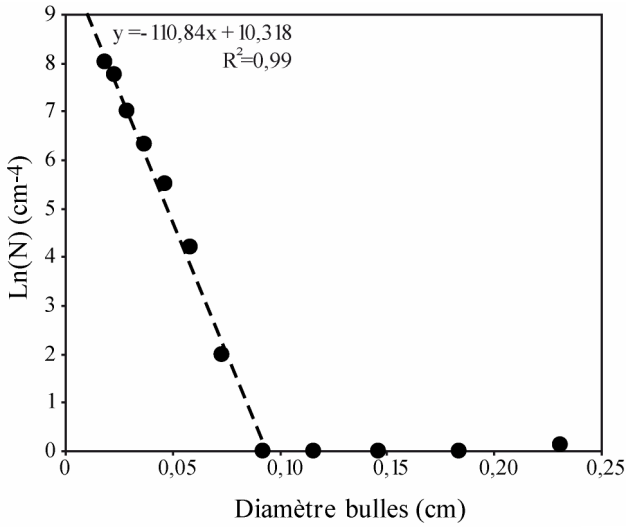
Rezé, Basilique des Champs Saint Martin - VI^{ème} siècle

Descriptif :

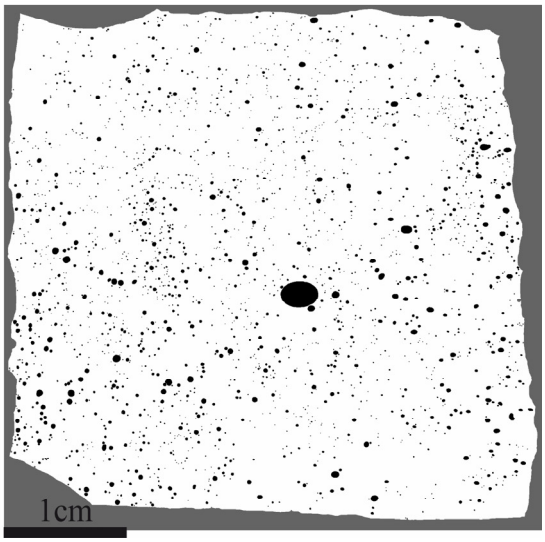
Type de verre : creux

Surface : 16,5786 cm²

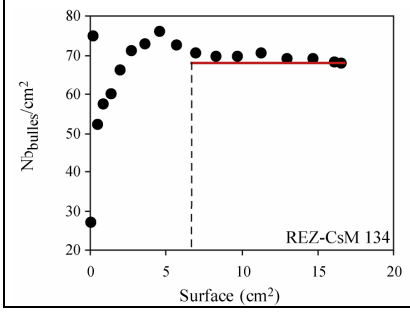
Couleur : jaunâtre

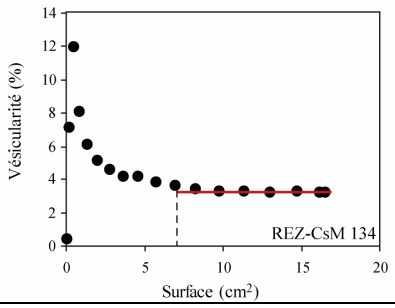


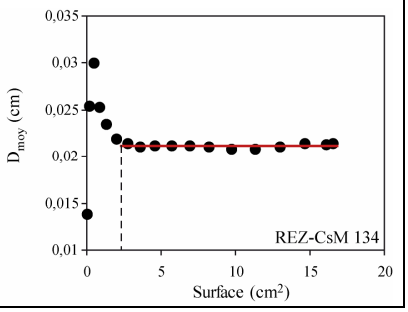
VSD :



Représentativité :







Rez-CsM 173.10b

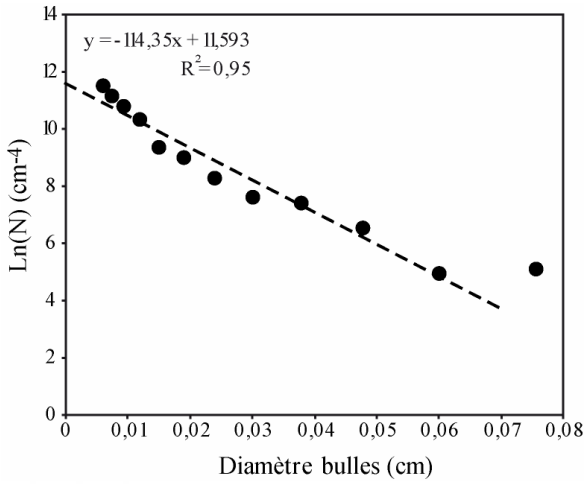
Rezé, Basilique des Champs Saint Martin - VI^{ème} siècle

Descriptif :

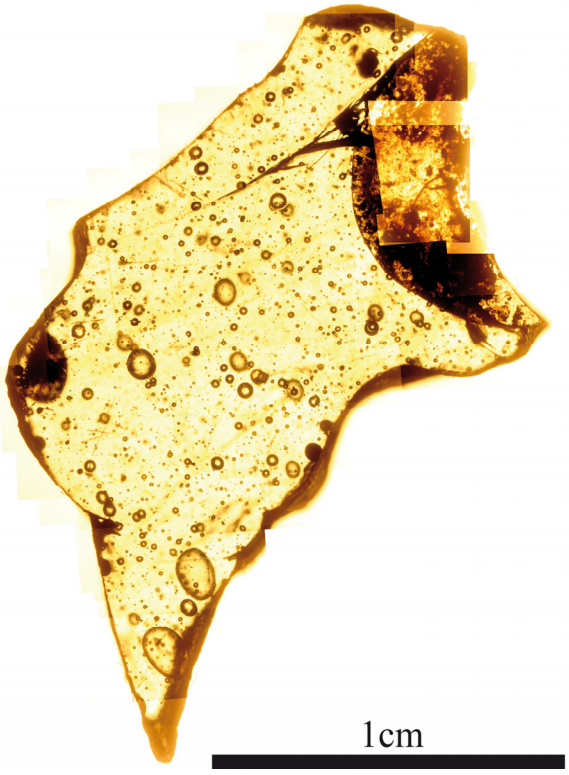
Surface : 1,06922cm²

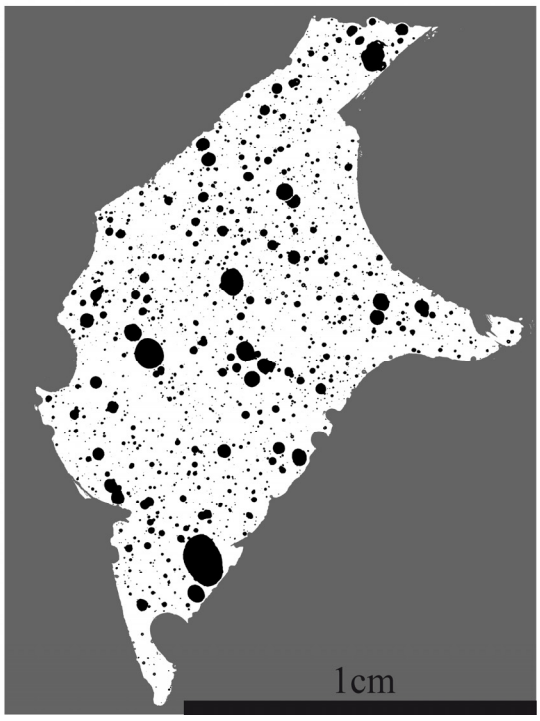
Couleur : verdâtre

Type de verre : creux

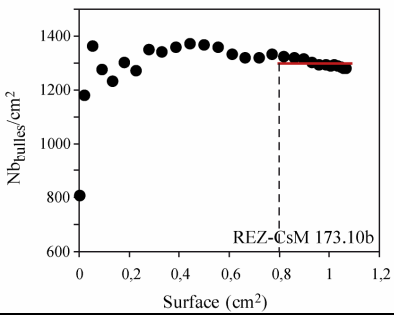


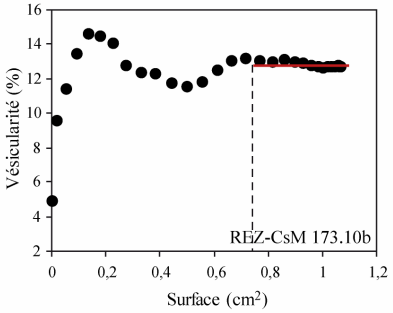
VSD :

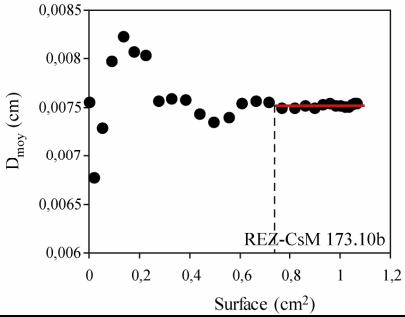




Représentativité :







NdB MG US1197

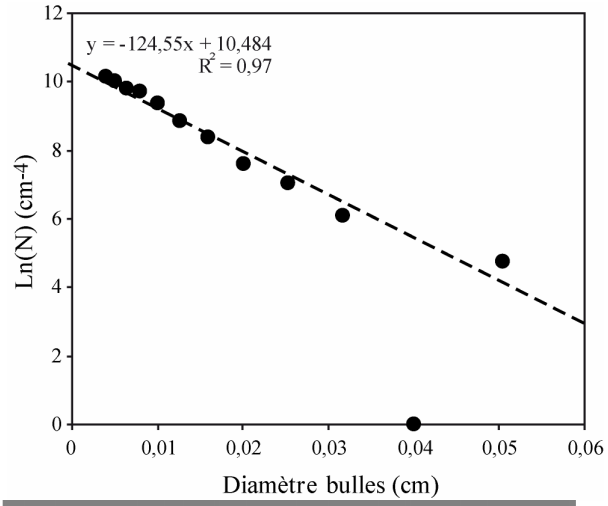
Notre Dame de Bondeville – fin VII^{ème} siècle

Descriptif :

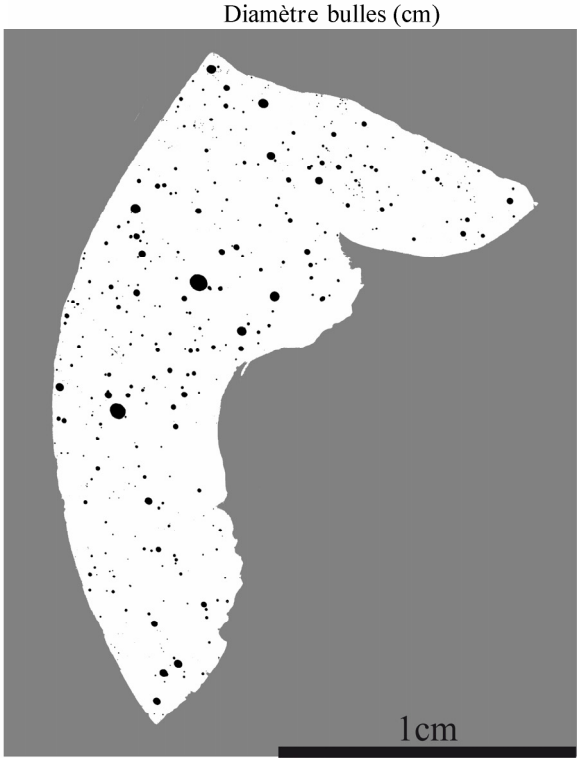
Surface : 1,53093cm²

Couleur : incolore , légèrement verdâtre

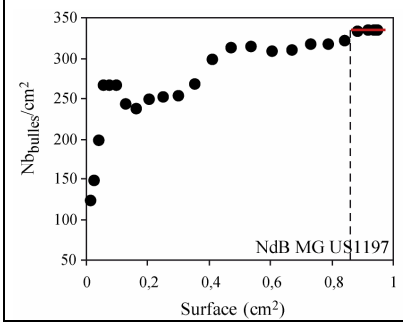
Type de verre : creux

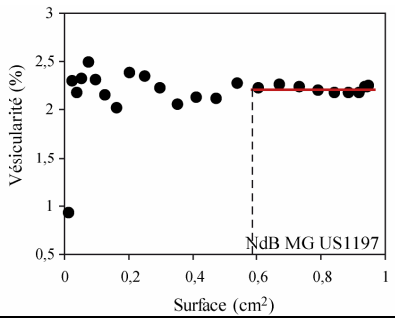


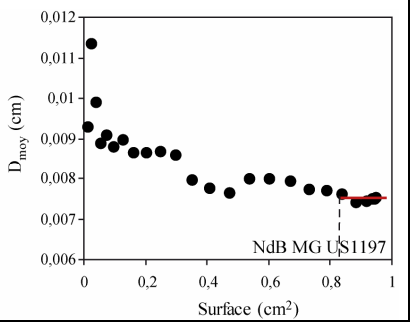
VSD :



Représentativité :







NdB MG 76 TN

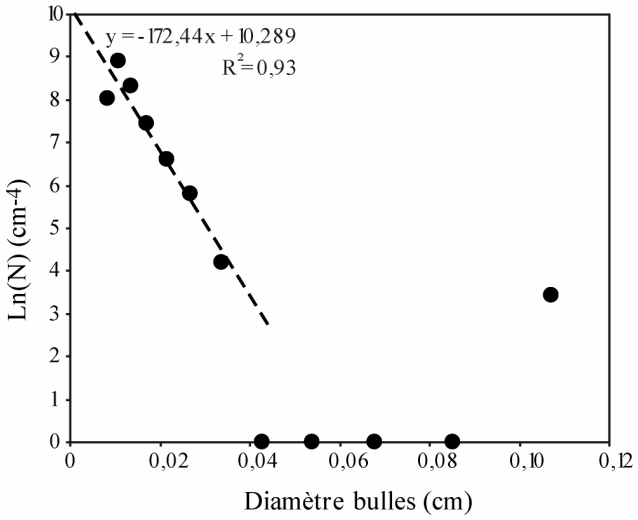
Notre Dame de Bondeville – fin VII^{ème} siècle

Descriptif :

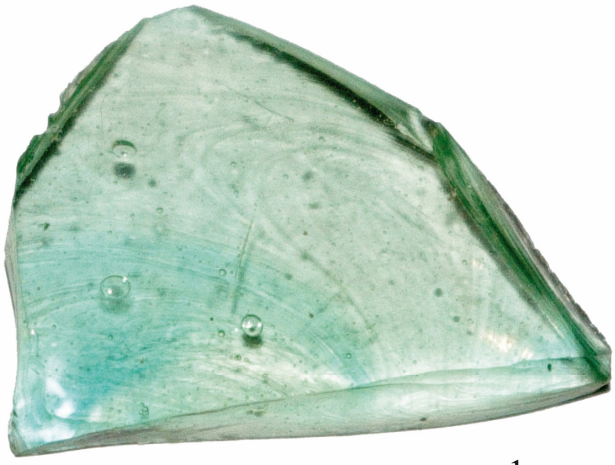
Surface : 3,90434 cm²

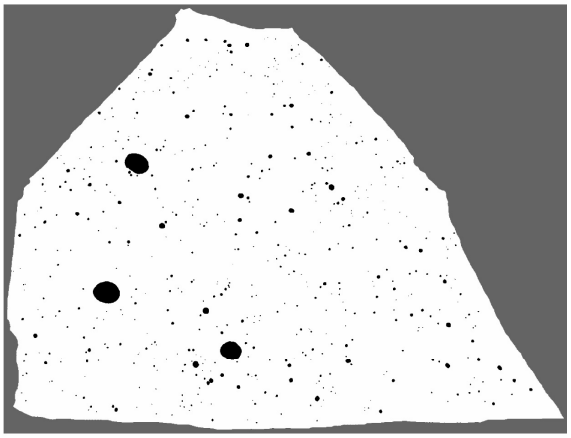
Couleur : incolore teinté de vert

Type de verre : creux



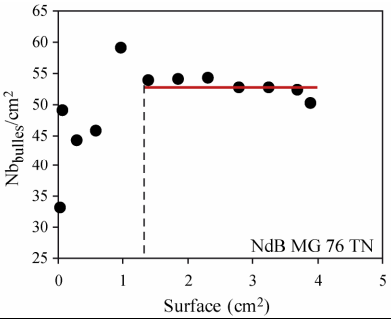
VSD :

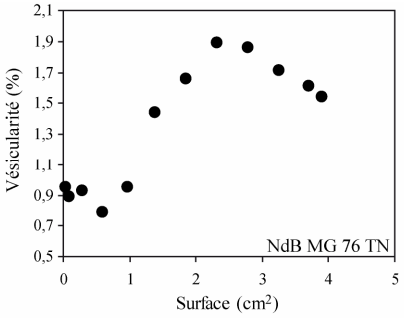


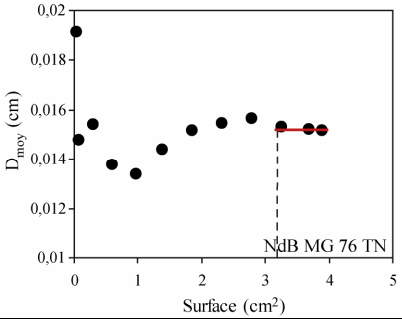


1cm

Représentativité :







NdB MG 1385

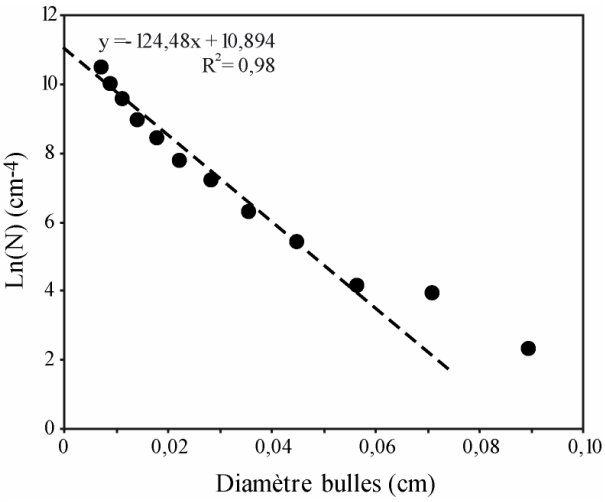
Notre Dame de Bondeville – fin VII^{ème} siècle

Descriptif :

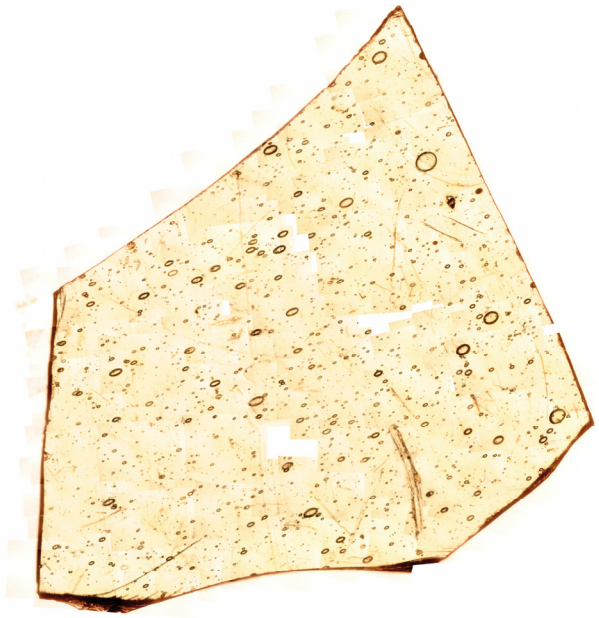
Surface : 4,81649 cm²

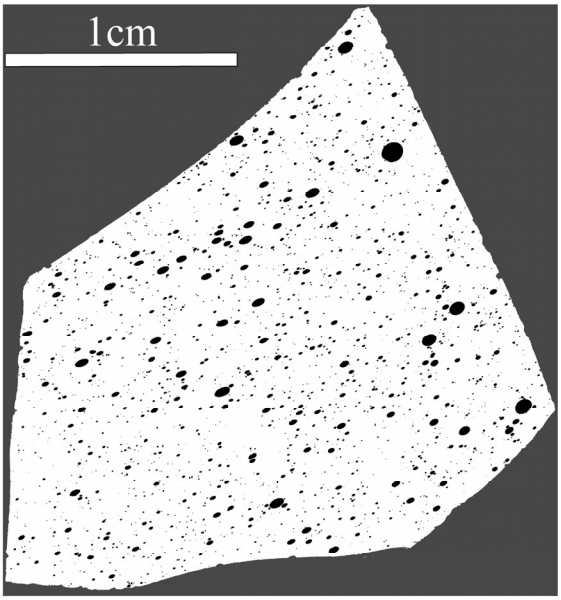
Couleur : incolore

Type de verre : creux

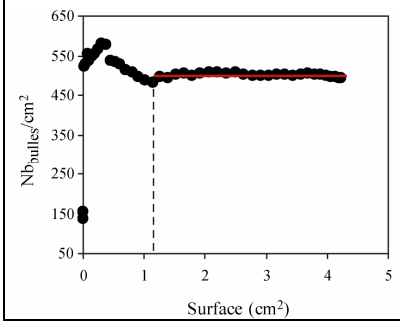


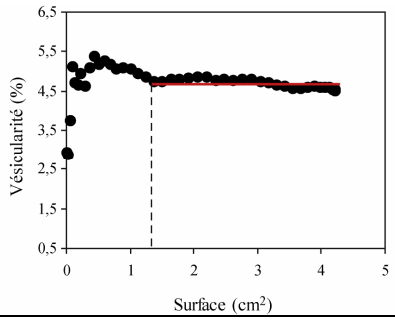
VSD :

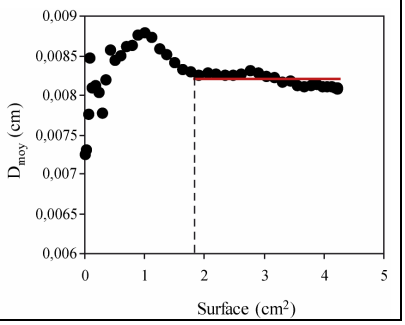




Représentativité :







GpD 2489

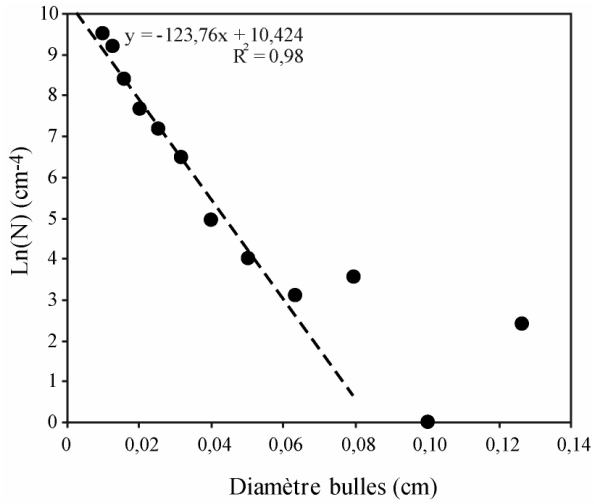
Guichainville Petite Dîme - VI^{ème} siècle

Descriptif :

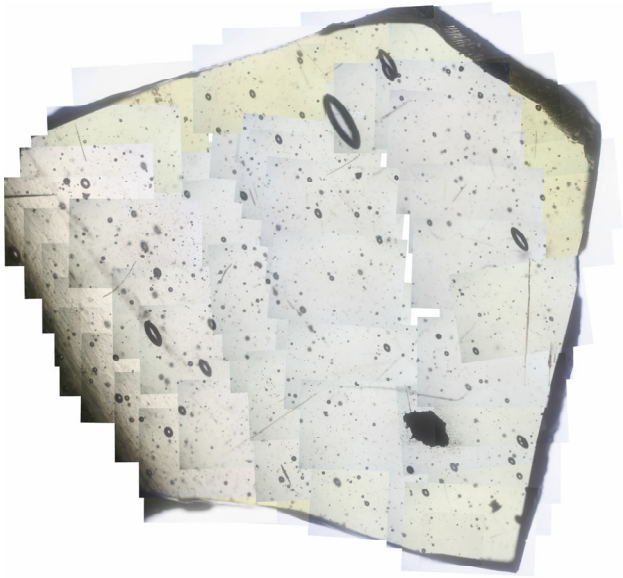
Type de verre : creux

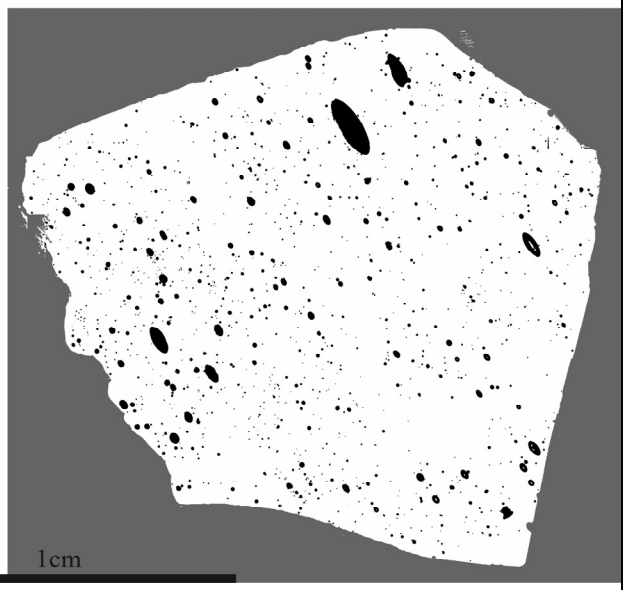
Surface : 3,13362 cm²

Couleur : verdâtre

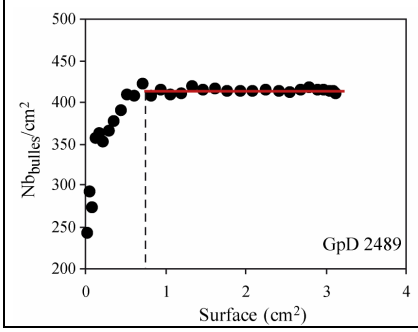


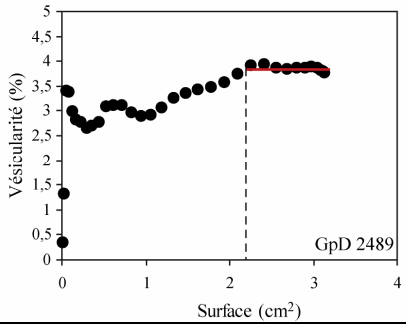
VSD :

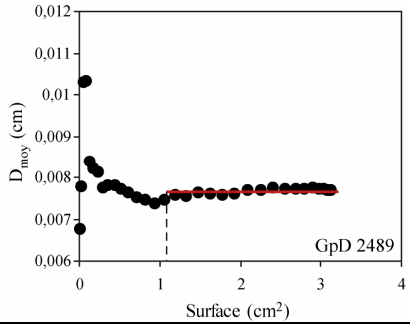




Représentativité :







Lo 10-01i

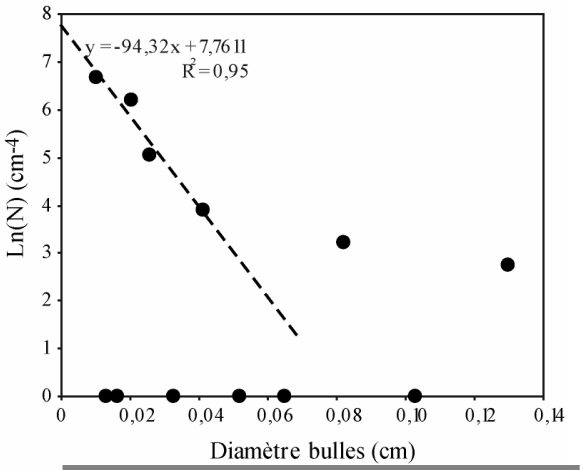
Lorsh -X^{ème} siècle

Descriptif :

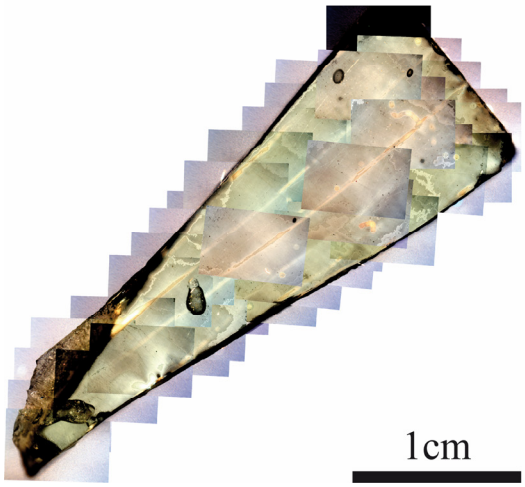
Surface : 2,15193 cm²

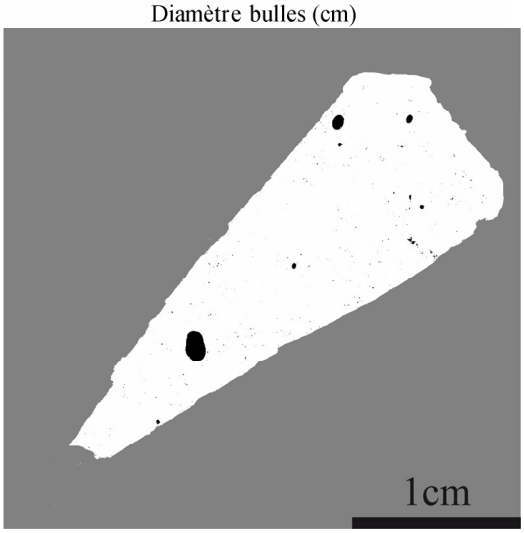
Couleur : incolore

Type de verre : vitrail

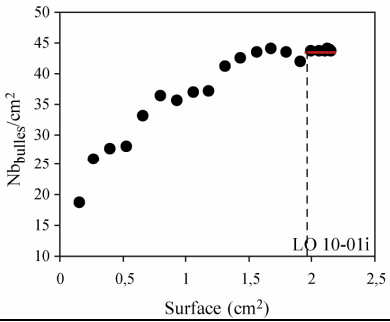


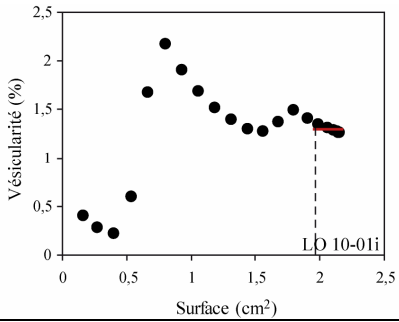
VSD :

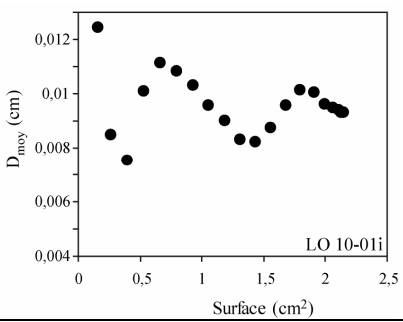




Représentativité :







Lo 10-02m

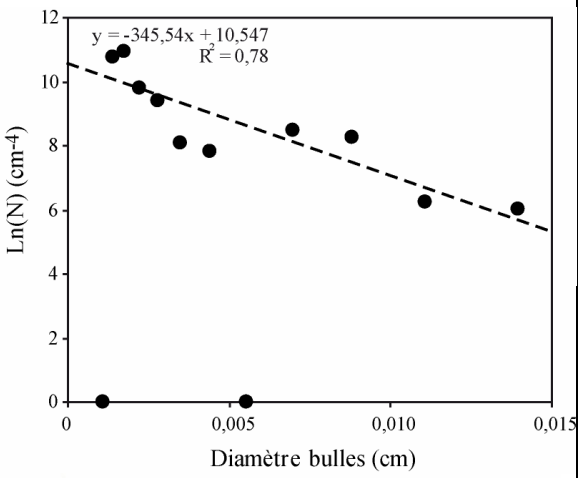
Lorsh -X^{ème} siècle

Descriptif :

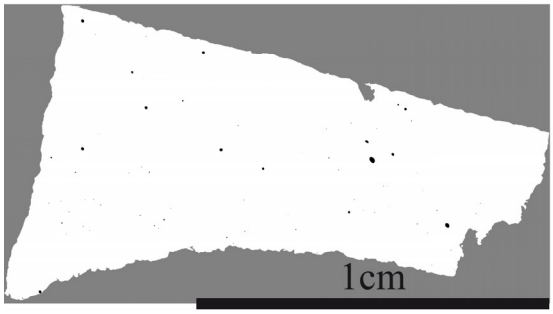
Surface : 0,77562 cm²

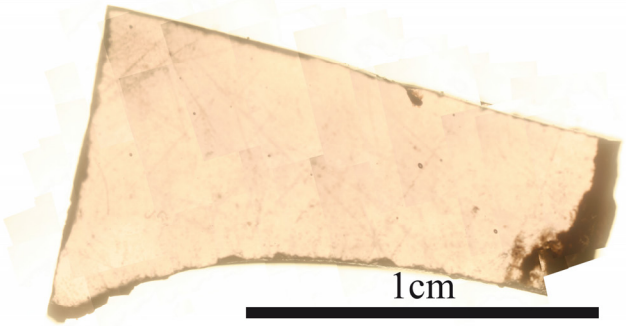
Couleur : incolore légèrement rose

Type de verre : vitrail

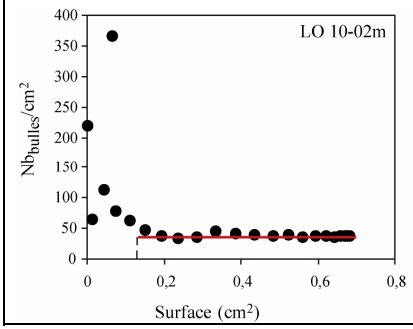


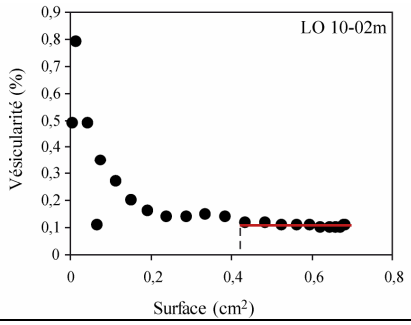
VSD :

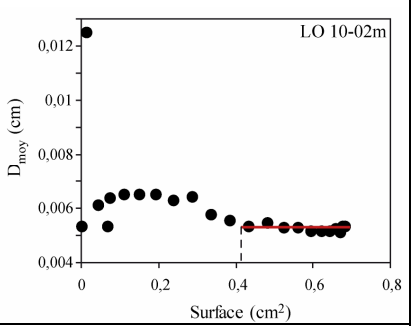




Représentativité :







Yo12-Y-un

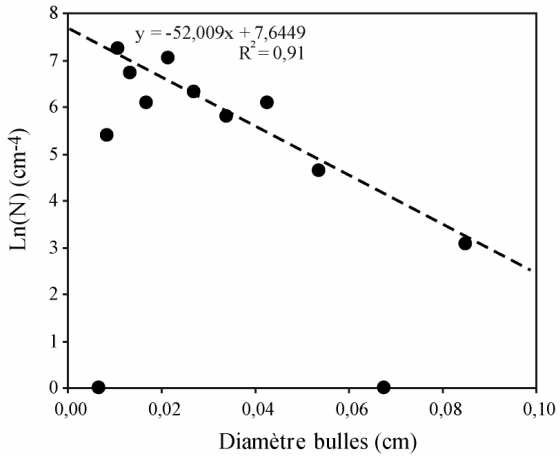
York - XII^{ème} siècle

Descriptif :

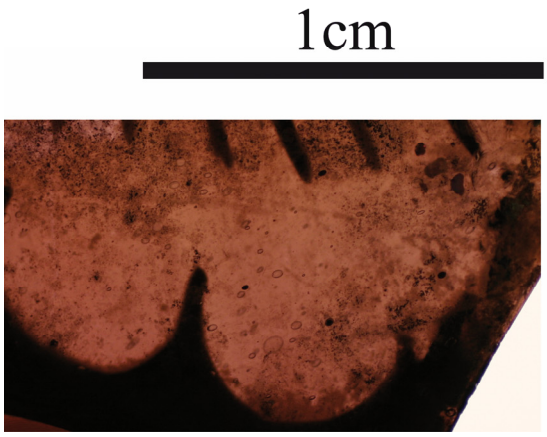
Surface : 2,35955cm²

Couleur : violet

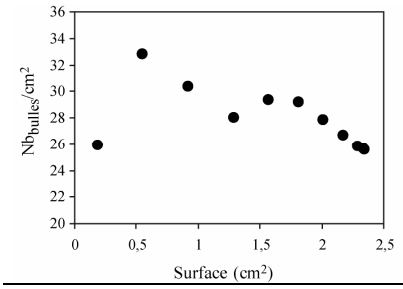
Type de verre : vitrail

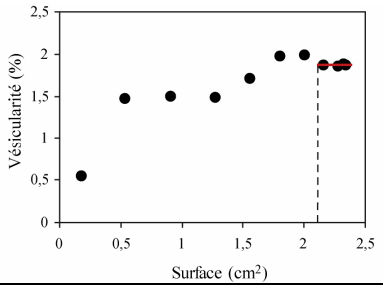


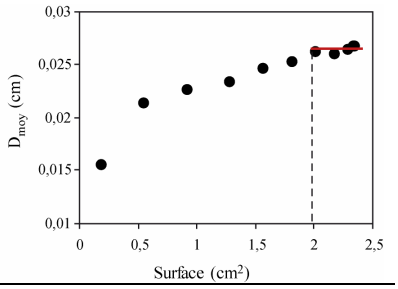
VSD :



Représentativité :







Am13-21

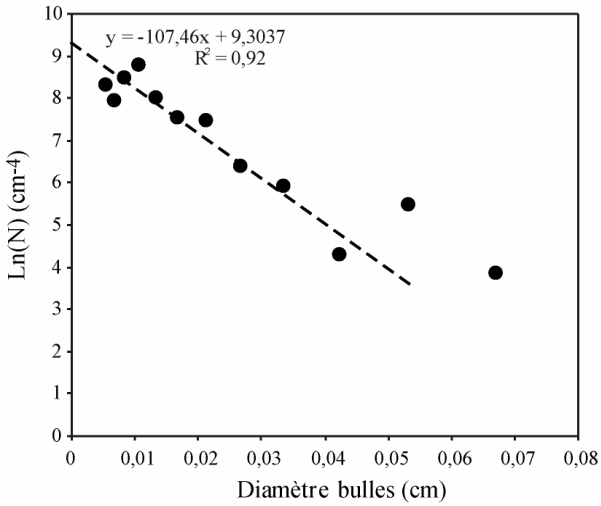
Cathédrale d'Amiens - XIII^{ème} siècle

Descriptif :

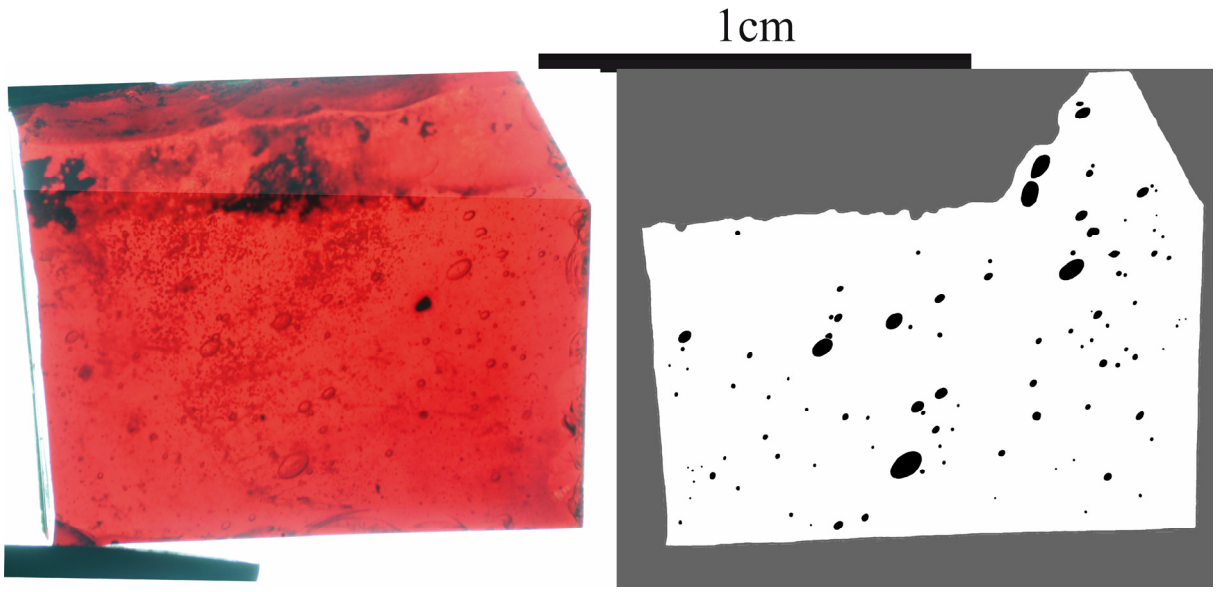
Surface : 1,39504 cm²

Couleur : rouge

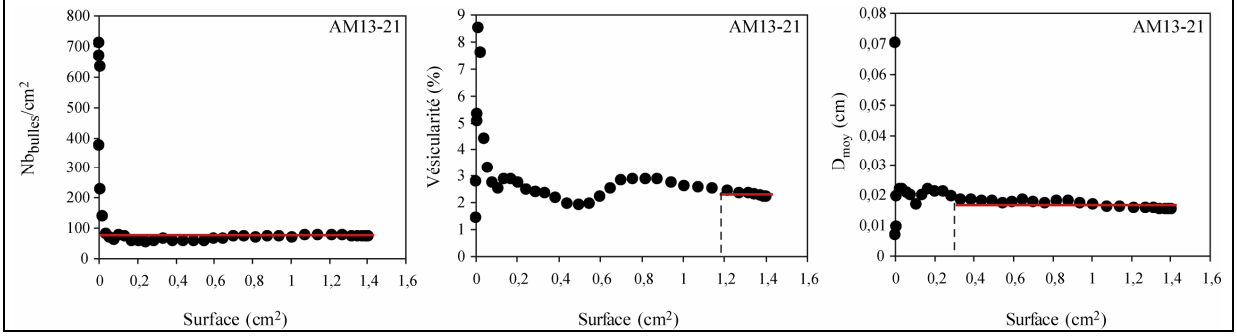
Type de verre : vitrail



VSD :



Représentativité :



Am13-09

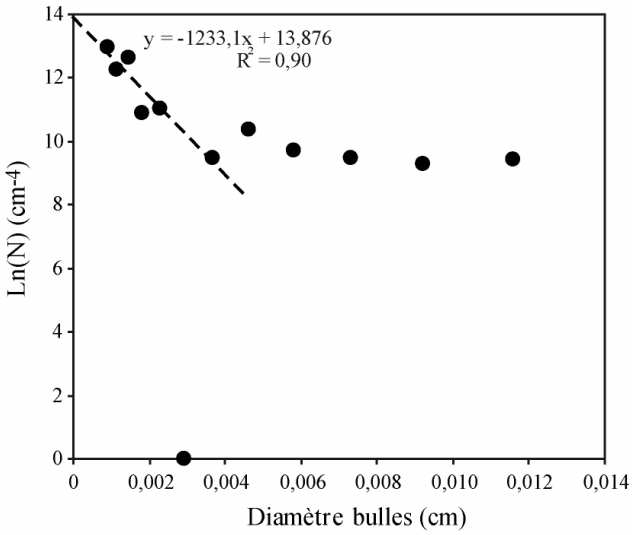
Cathédrale d'Amiens - XIII^{ème} siècle

Descriptif :

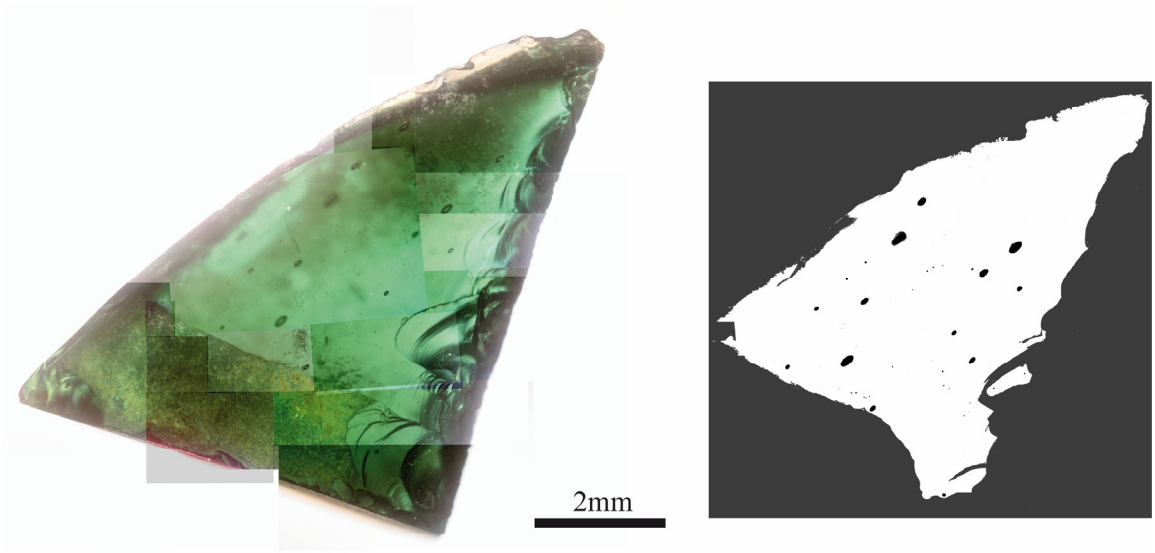
Surface : 0,08952 cm²

Couleur : vert

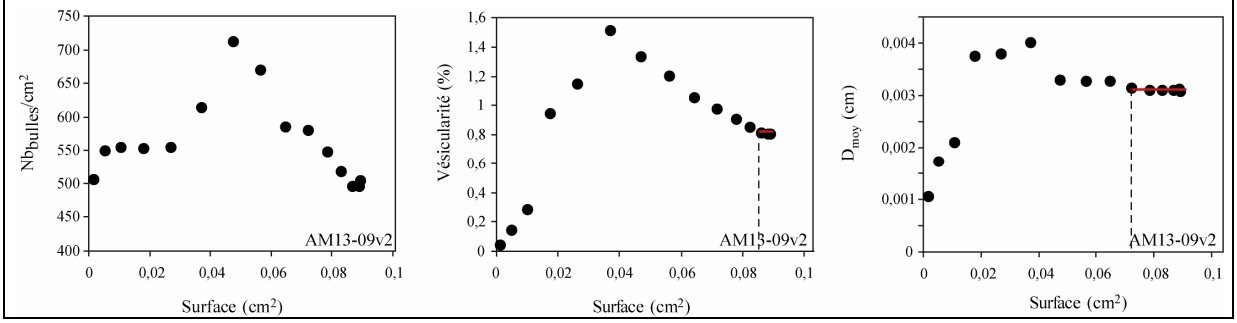
Type de verre : vitrail



VSD :



Représentativité :



Sch14-01vio

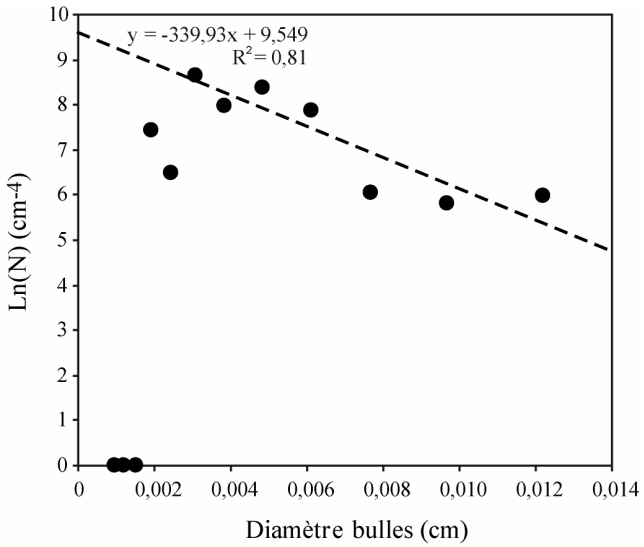
Nuremberg - XIV^{ème} siècle

Descriptif :

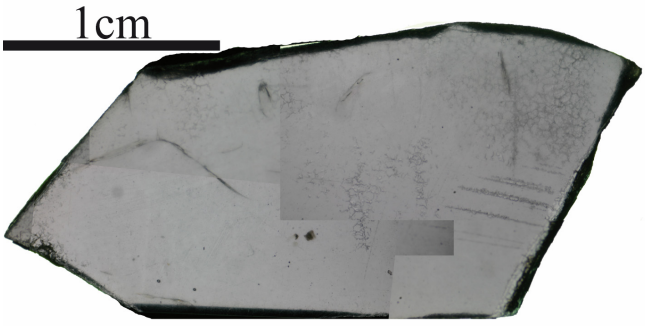
Surface : 0,70989cm²

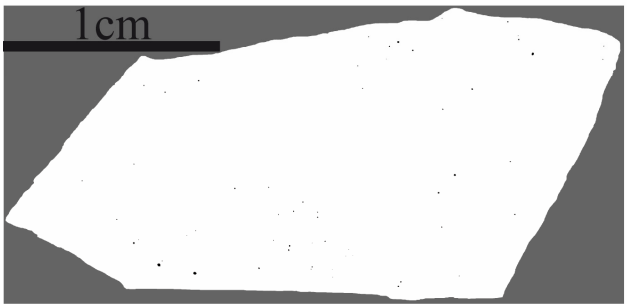
Couleur : violet

Type de verre : vitrail

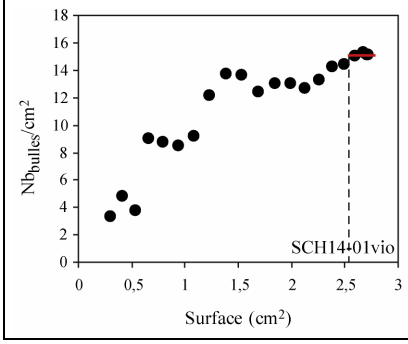


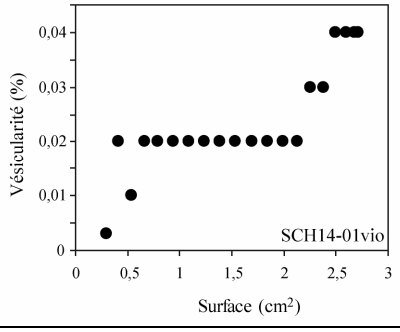
VSD :

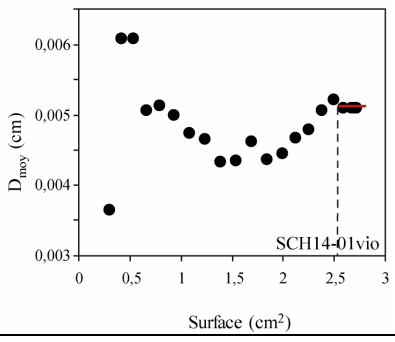




Représentativité :







Au15-02

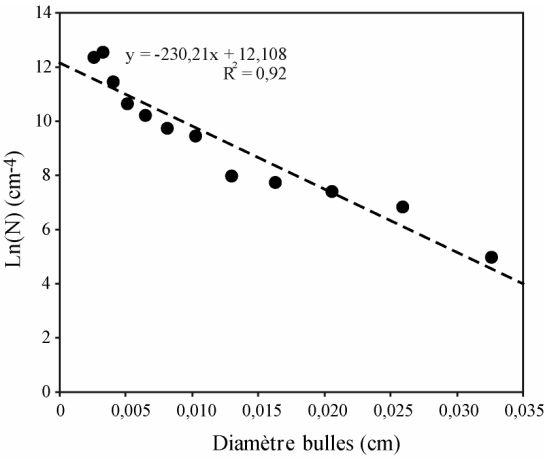
Aumale – XV^{ème} siècle

Descriptif :

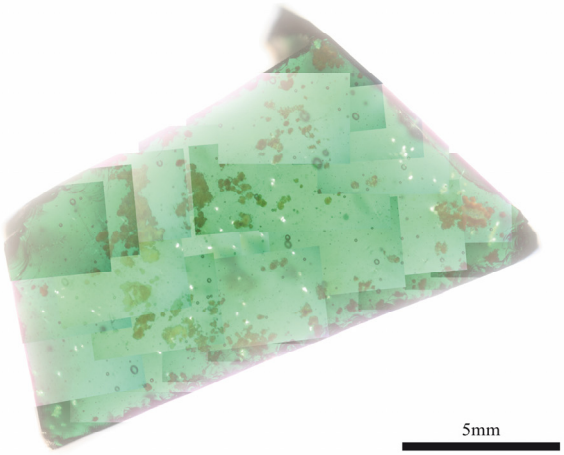
Surface : 0,93894 cm²

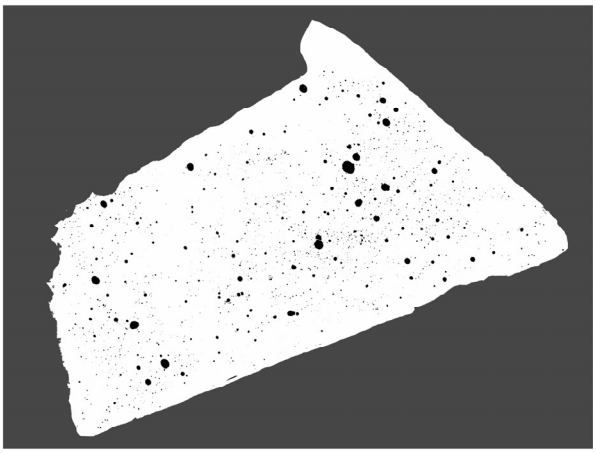
Couleur : vert

Type de verre : vitrail

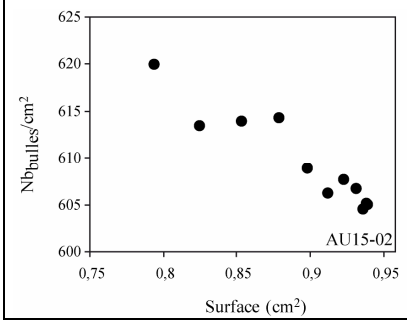


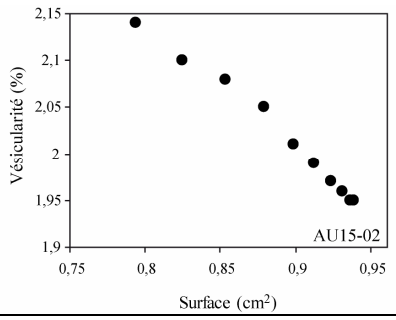
VSD :

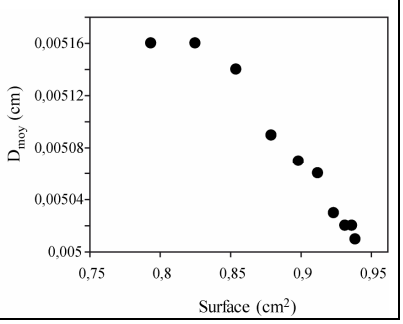




Représentativité :







Ly15-01ar

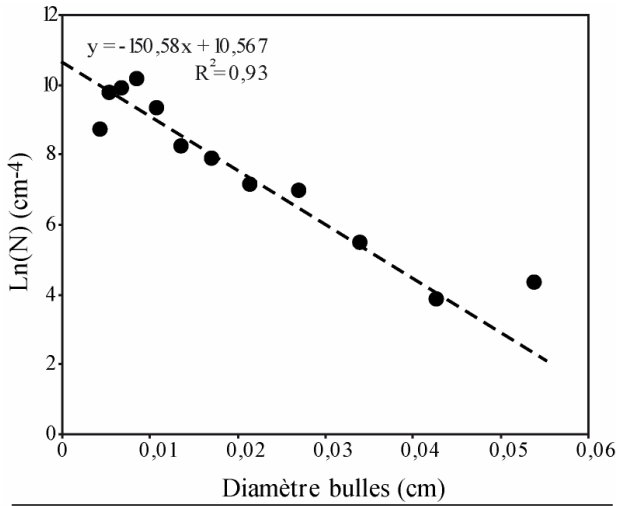
Lyon – XV^{ème} siècle

Descriptif :

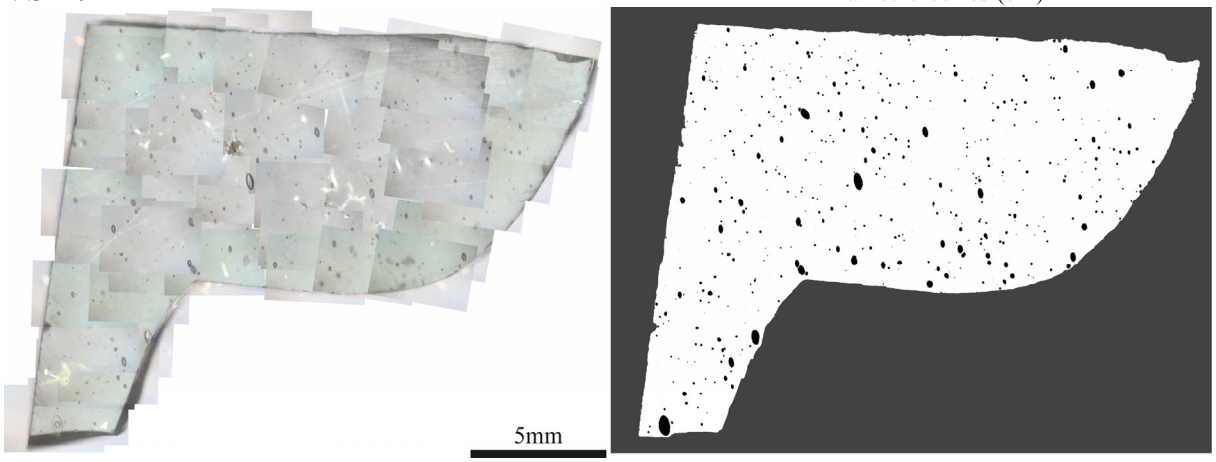
Surface : 2,14307 cm²

Couleur : incolore, plaqué rouge

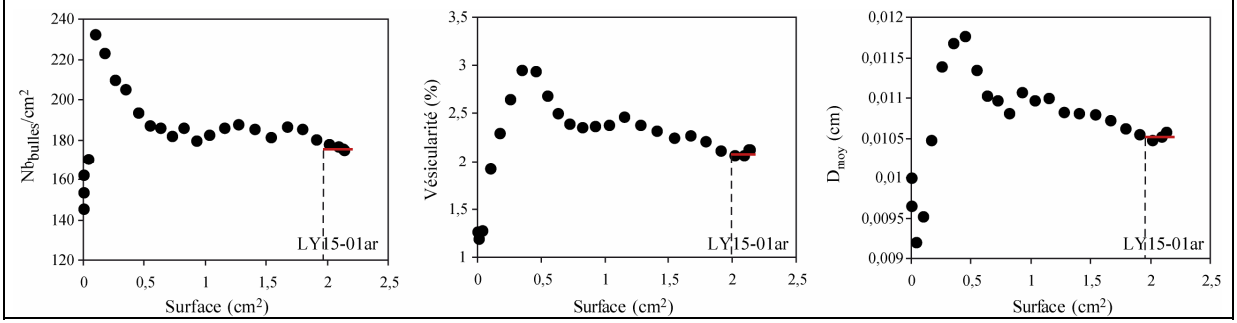
Type de verre : vitrail



VSD :



Représentativité :



FRA15-01m

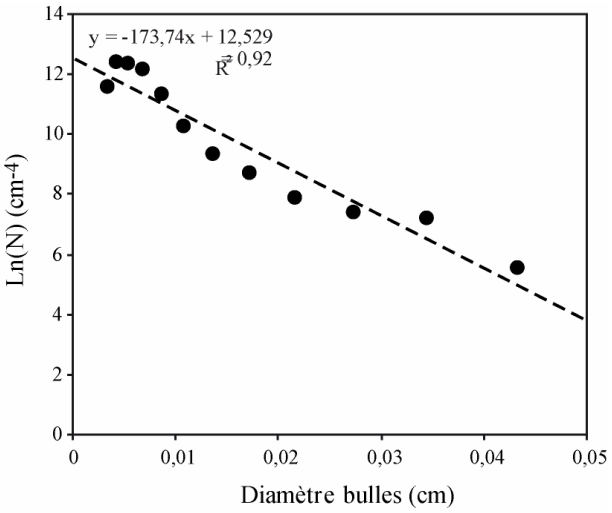
Franken – XV^{ème} siècle

Descriptif :

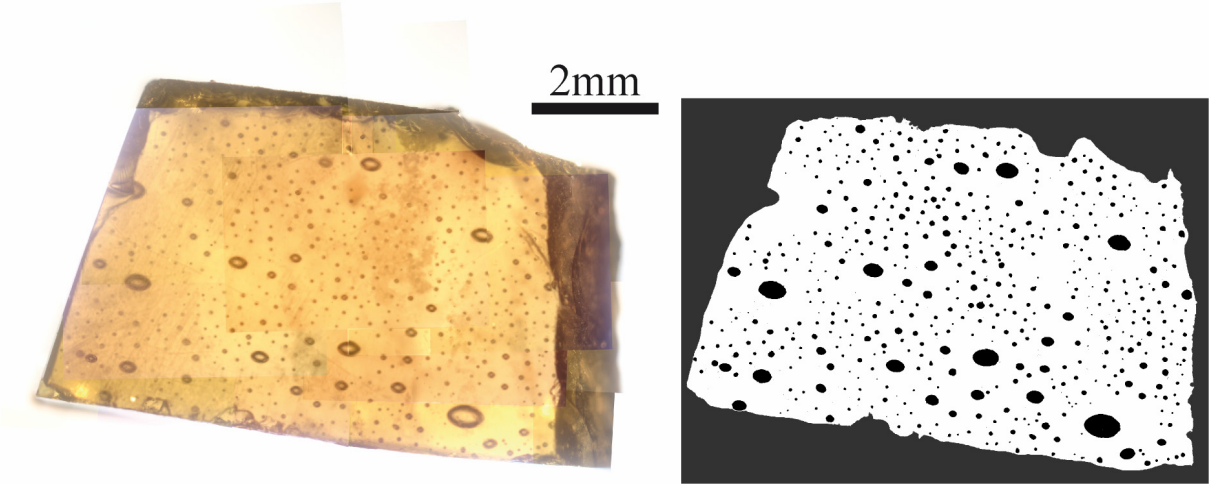
Surface : 0,3876 cm²

Couleur : marron rose

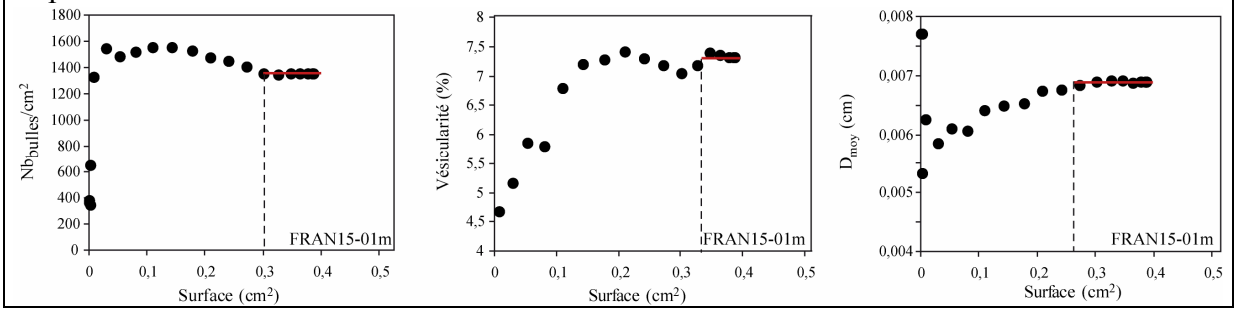
Type de verre : vitrail



VSD :



Représentativité :



FRA15-09

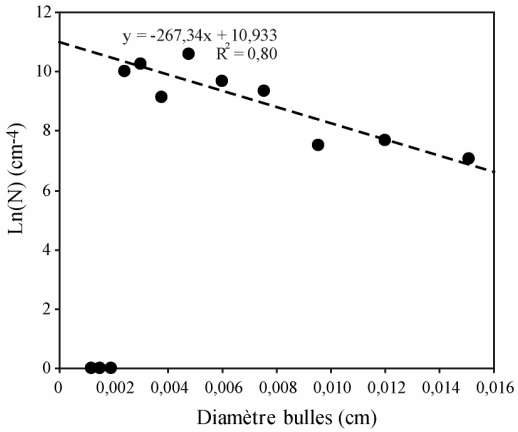
Franken – XV^{ème} siècle

Descriptif :

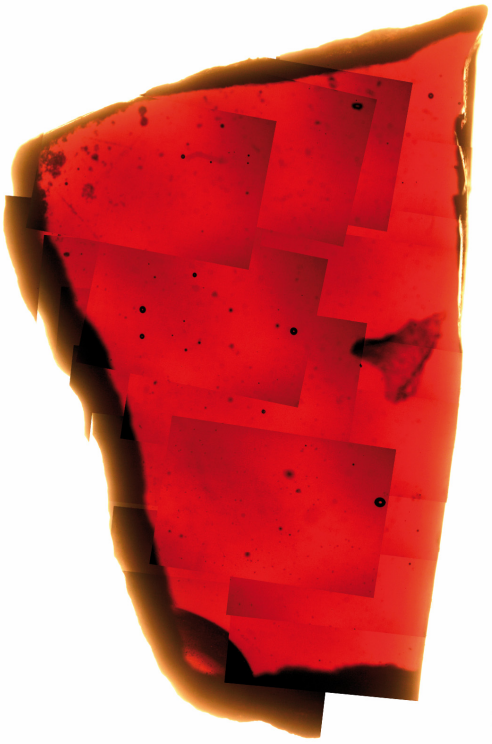
Surface : 0,50219cm²

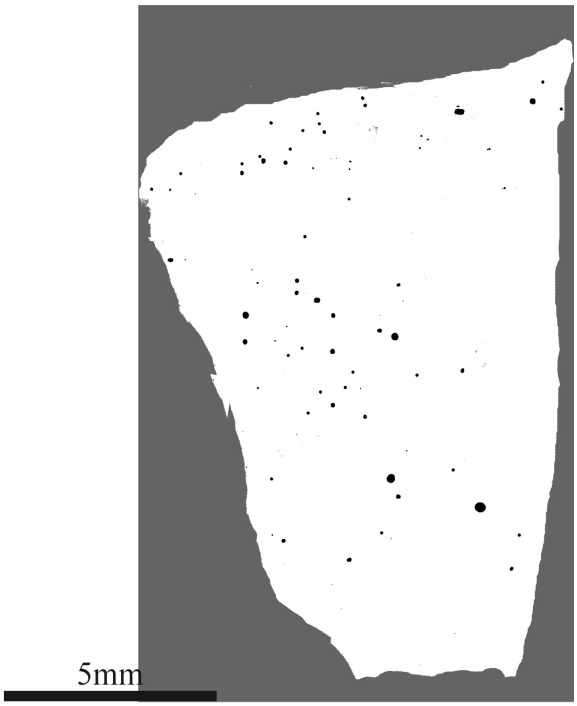
Couleur : violet rouge

Type de verre : vitrail

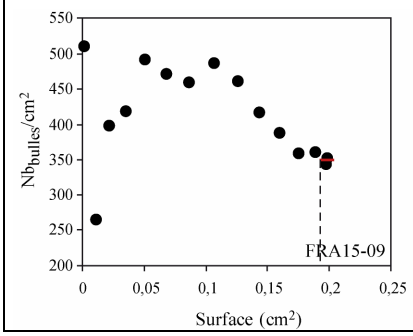


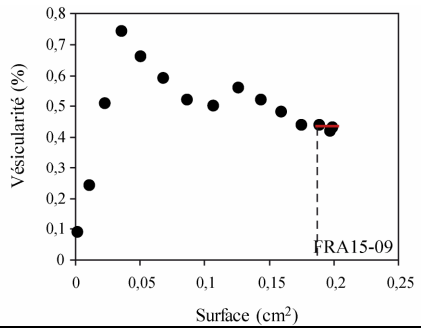
VSD :

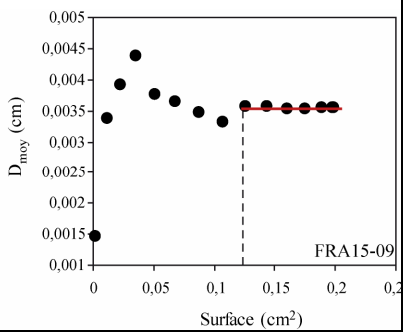




Représentativité :







FRA15-09b

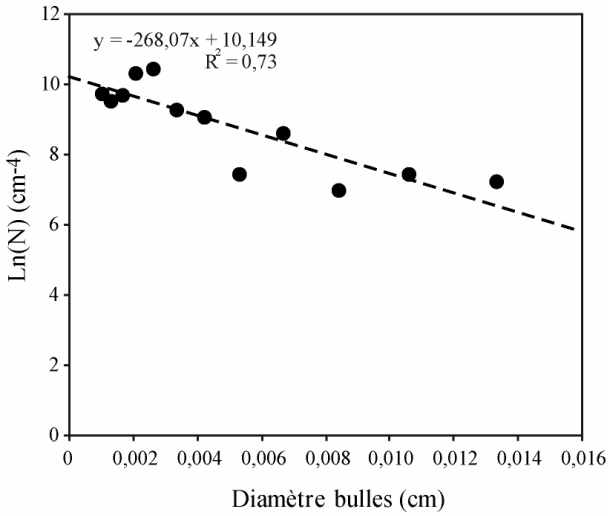
Franken – XV^{ème} siècle

Descriptif :

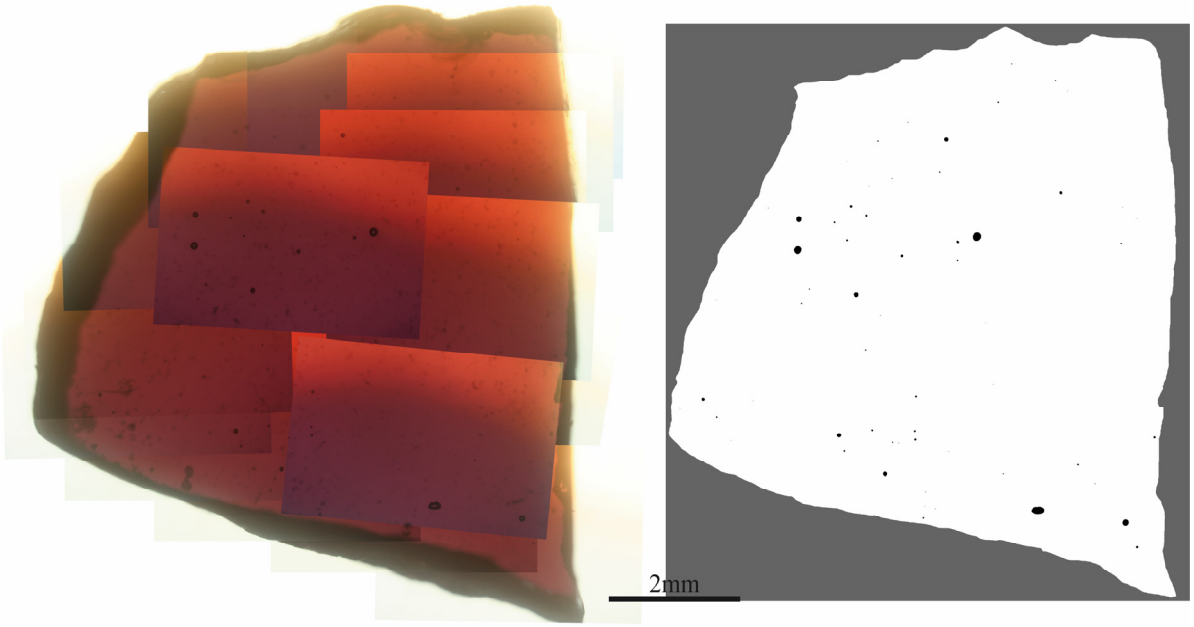
Surface : 0,49098 cm²

Couleur : violet rouge

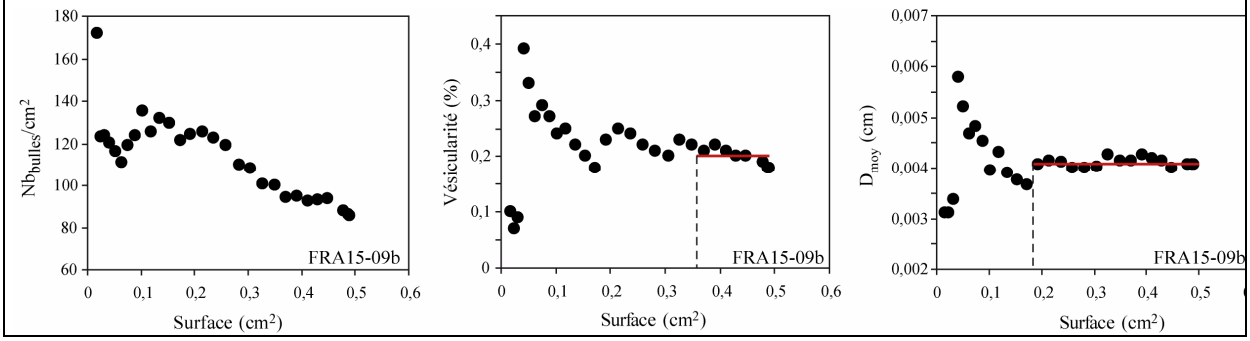
Type de verre : vitrail



VSD :



Représentativité :



Bru15-98

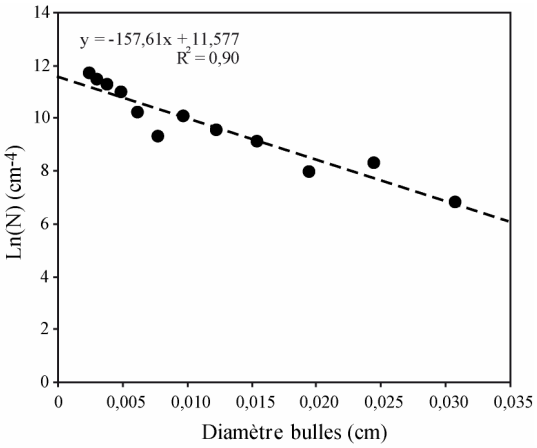
Epave de Brunei - XV^{ème} siècle

Descriptif :

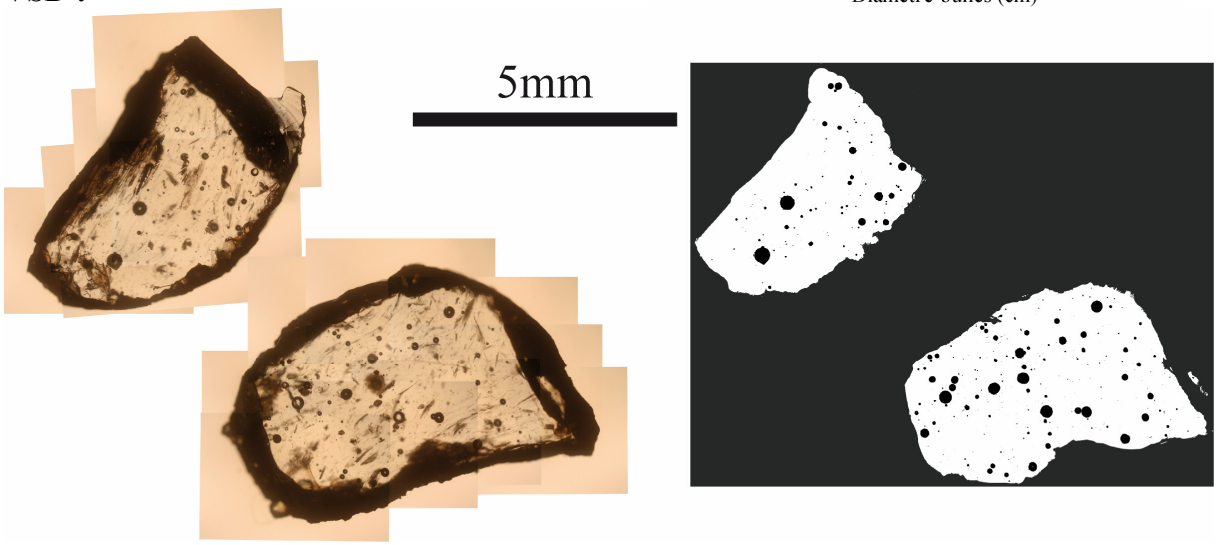
Surface : 0,30681cm²

Couleur : incolore jaunâtre

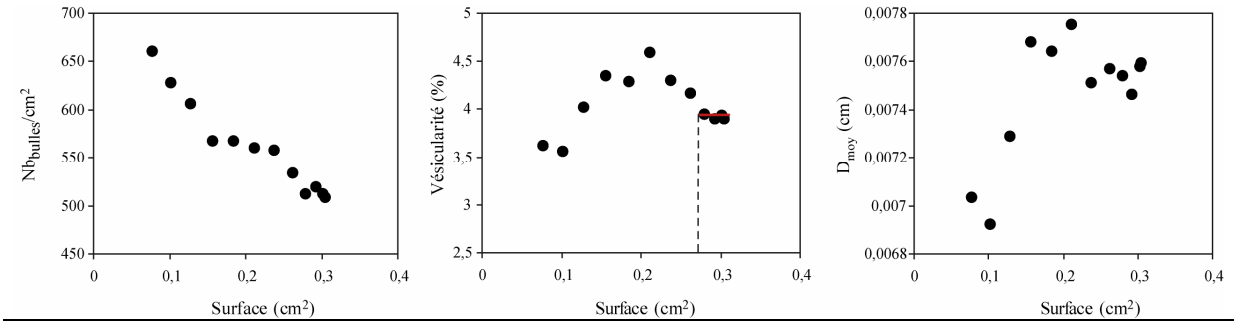
Type de verre : perle de verre



VSD :



Représentativité :



VerBR08-17

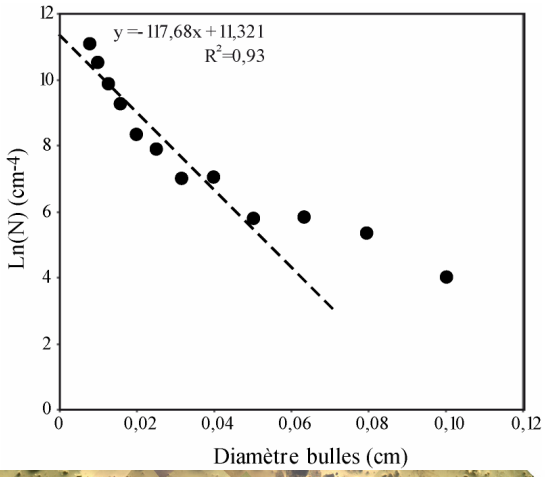
Versailles - XVII^{ème} siècle

Descriptif :

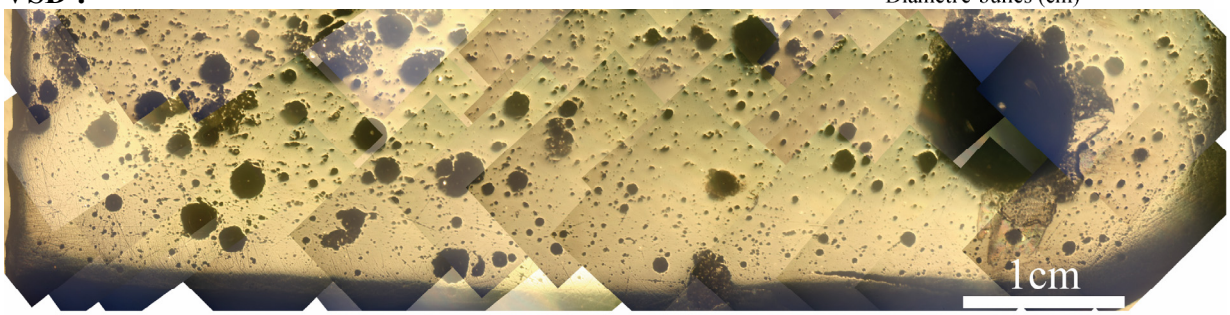
Surface : 1,61518cm²

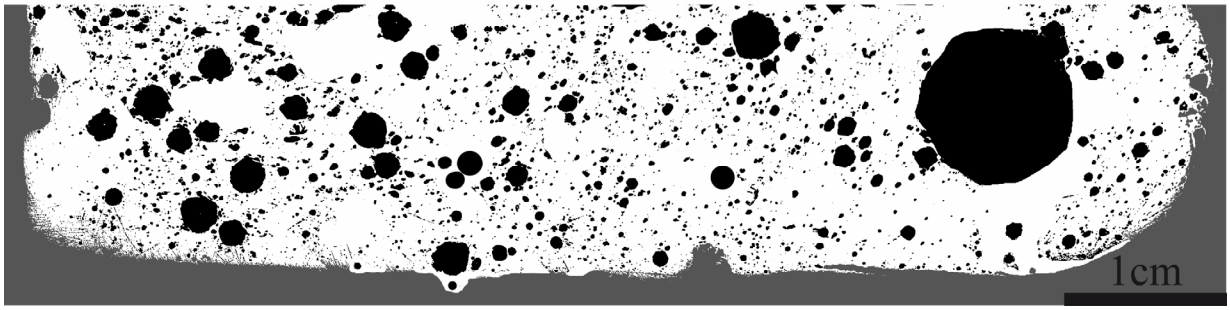
Couleur : bleu

Type de verre : résidu de fonderie

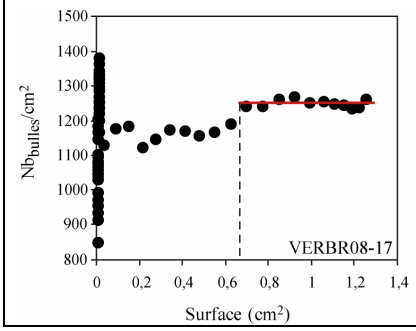


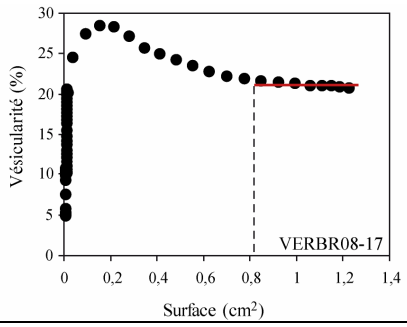
VSD :

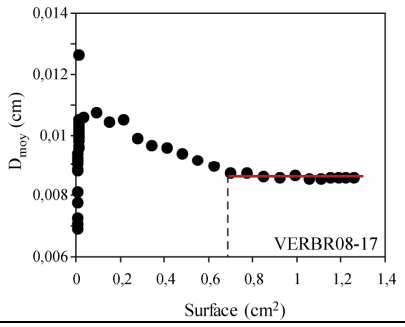




Représentativité :







Ar 0108

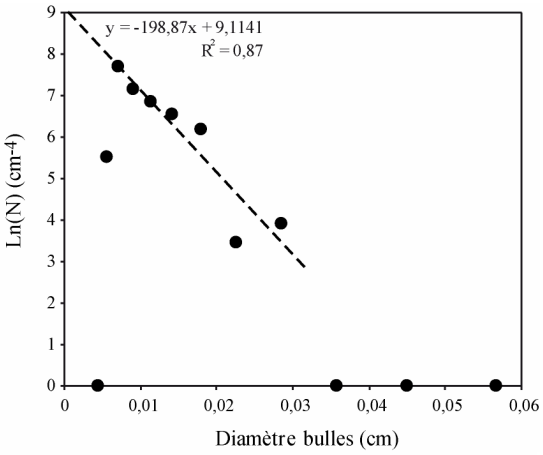
Vallée de l'Argonne - XVIII^{ème} - XIX^{ème} siècles

Descriptif :

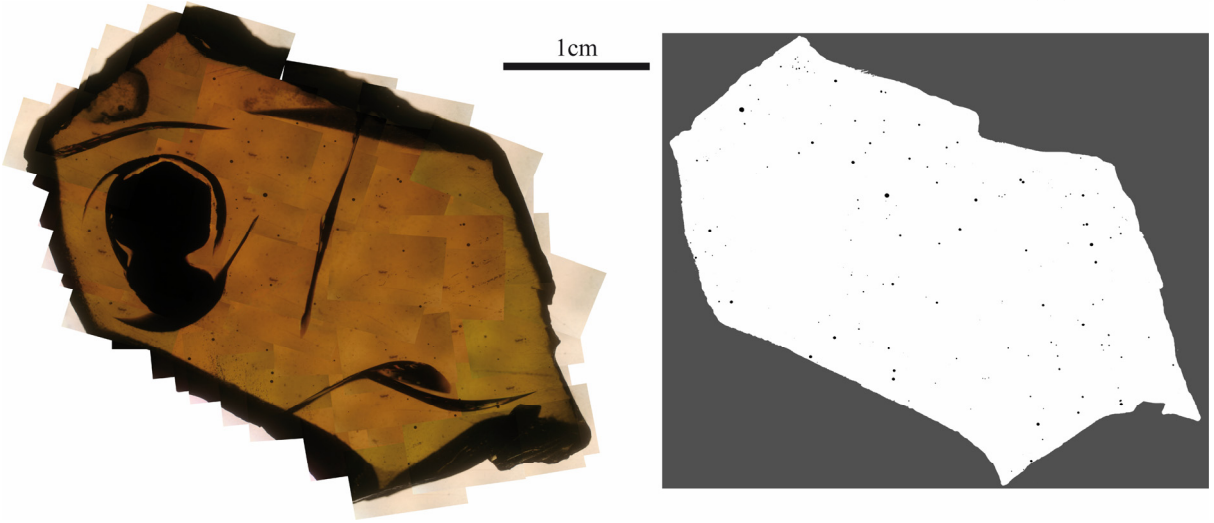
Surface : 6,10689cm²

Couleur : bleuté

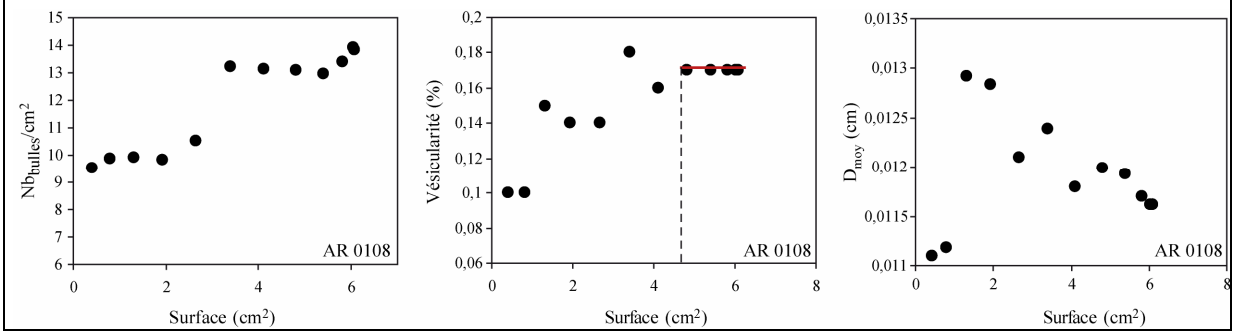
Type de verre : creux



VSD :



Représentativité :



Ar 0308

Vallée de l'Argonne - XVIII^{ème} - XIX^{ème} siècles

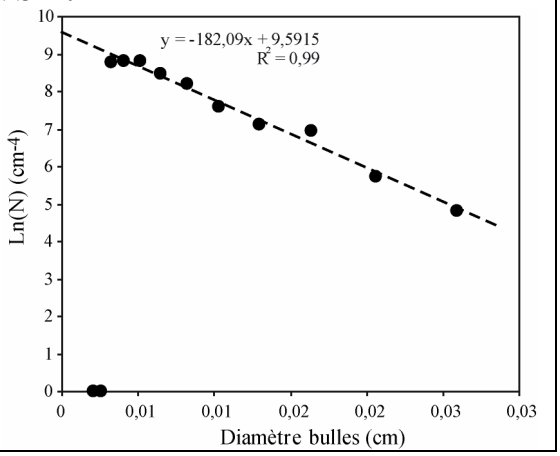
Descriptif :

Surface : 4,1016cm²

Couleur : bleuté

Type de verre : déchet de verrerie

VSD :



And 21-01

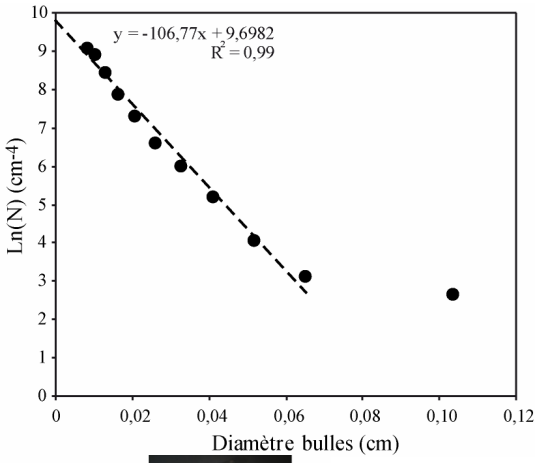
Andilly - XXI^{ème} siècle

Descriptif :

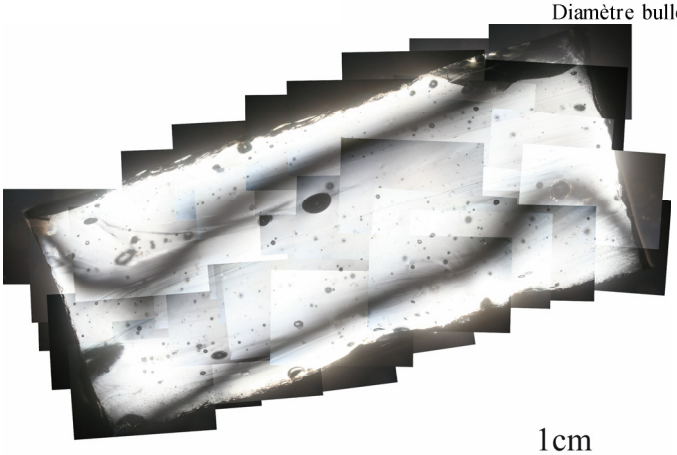
Surface : 2,98342cm²

Couleur : incolore

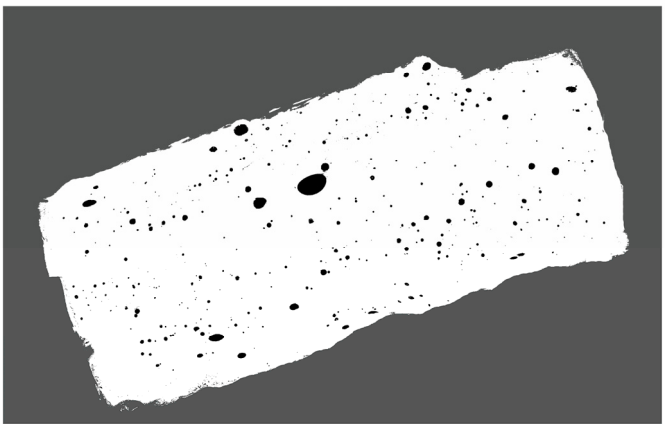
Type de verre : brut



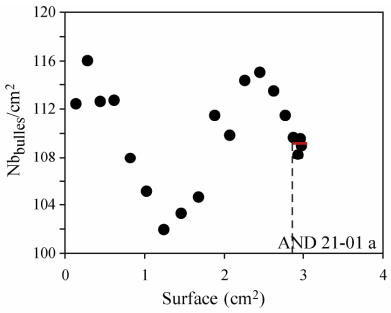
VSD :

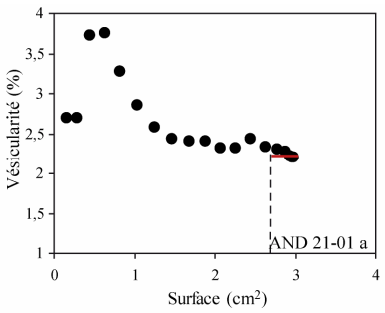


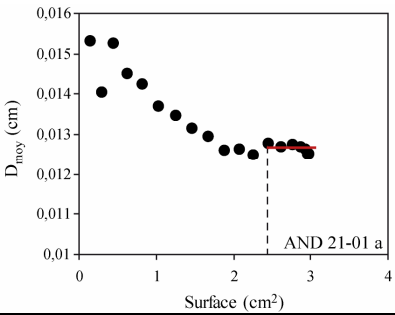
1cm



Représentativité :







And21-01bou

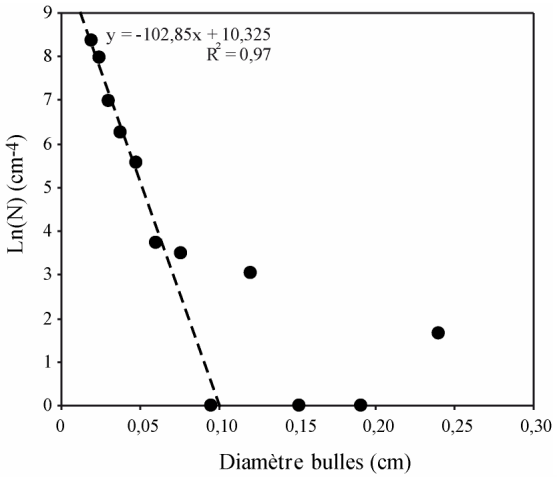
Andilly - XXI^{ème} siècle

Descriptif :

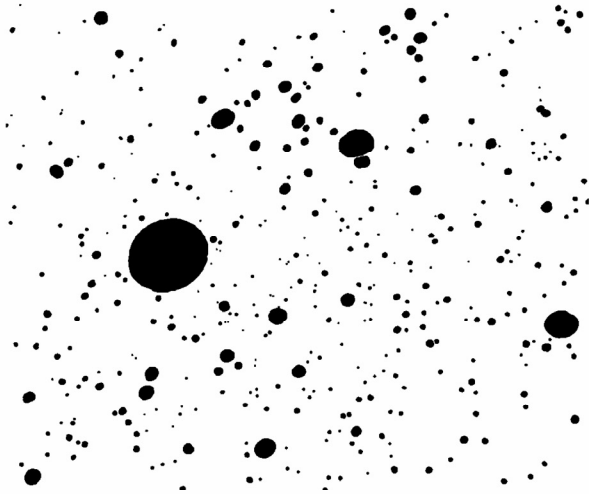
Surface : 3,46154 cm²

Couleur : incolore

Type de verre : creux



VSD :



1cm

Gui 0107

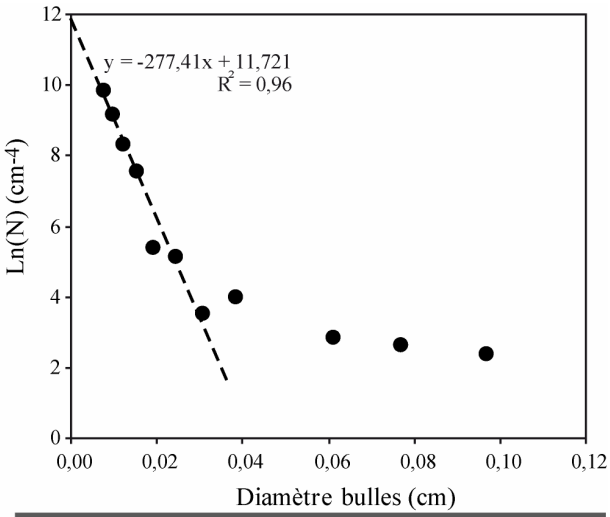
Mas d'Azil - XXI^{ème} siècle

Descriptif :

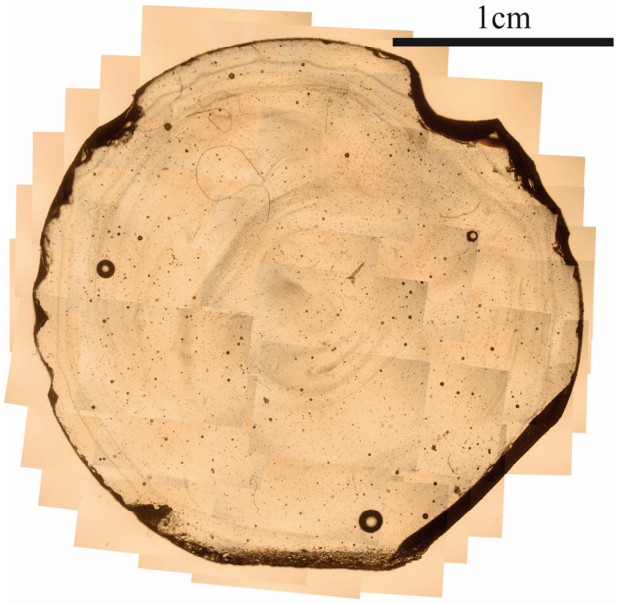
Surface : 4,14772cm²

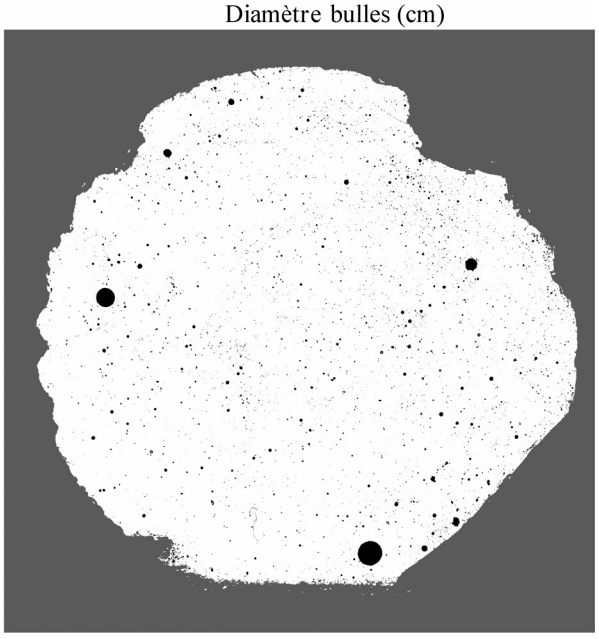
Couleur : incolore légèrement vert

Type de verre : goutte de verre

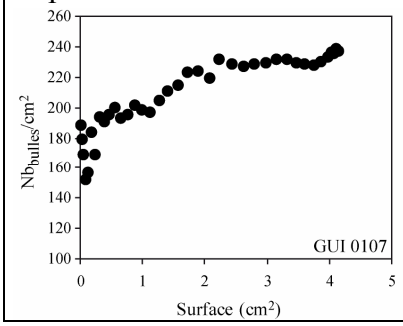


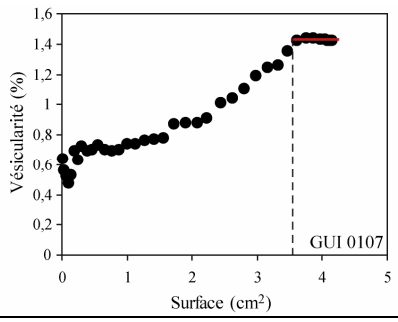
VSD :

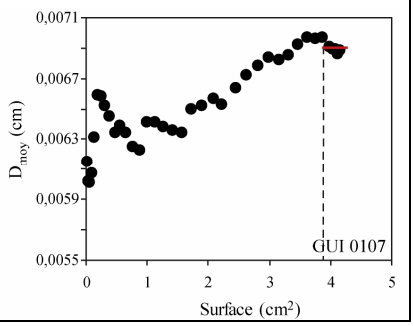




Représentativité :







HS0108

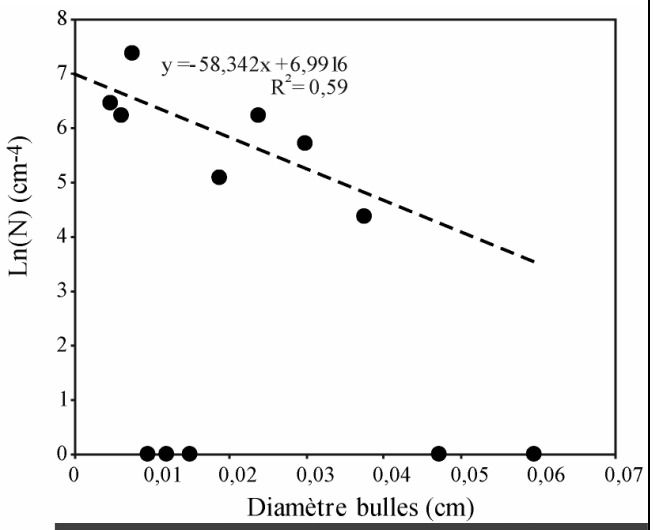
Inconnu – Inconnu

Descriptif :

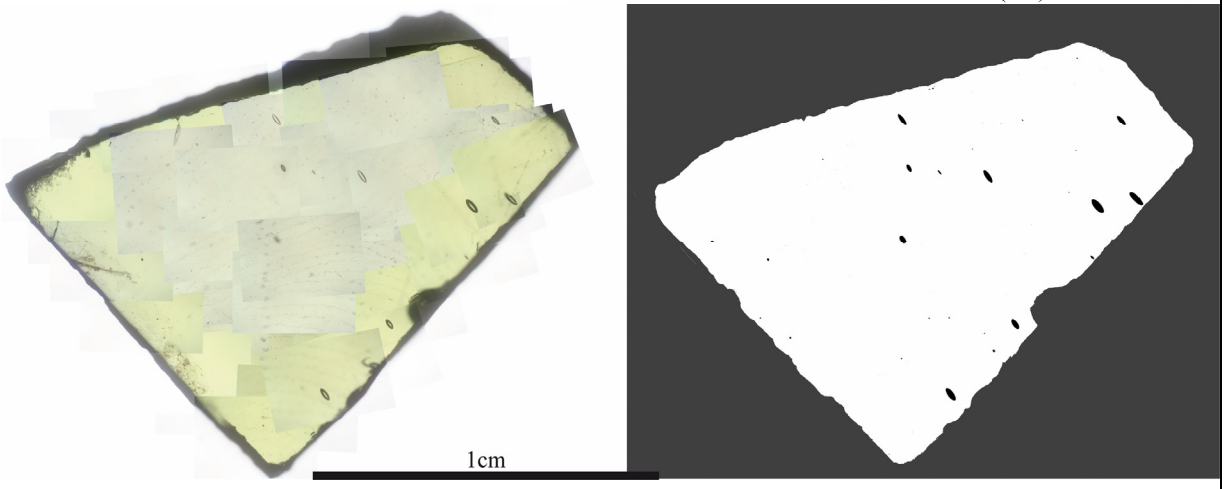
Surface : 1,44864cm²

Couleur : vert

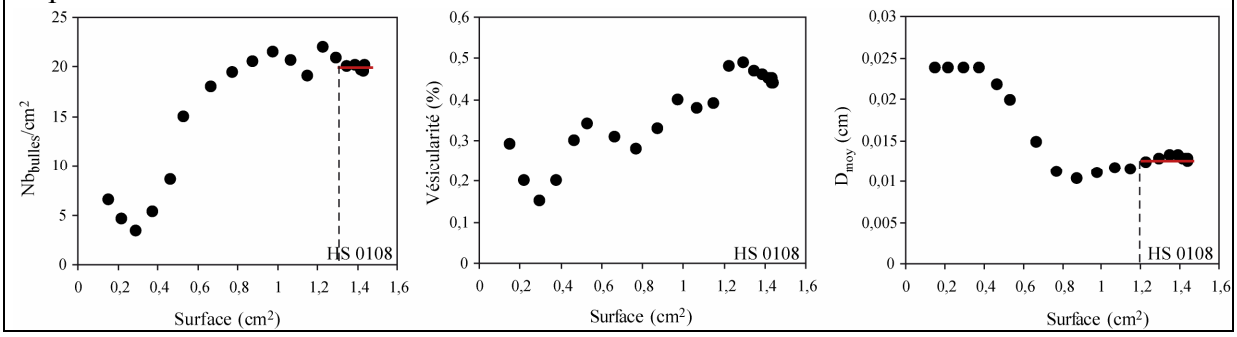
Type de verre : creux



VSD :



Représentativité :



HS0108-2

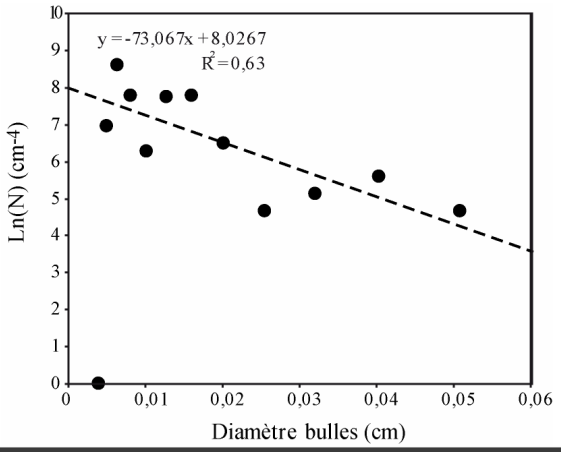
Inconnu – Inconnu

Descriptif :

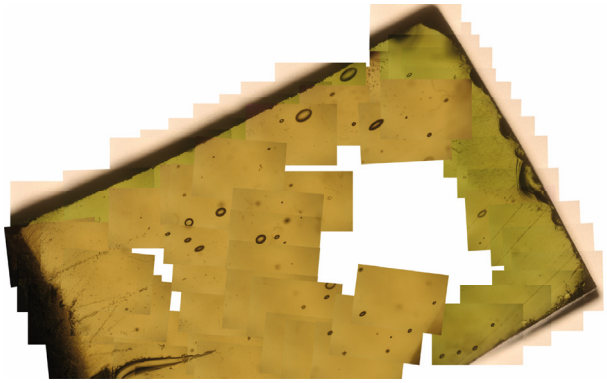
Surface : 1,61645 cm²

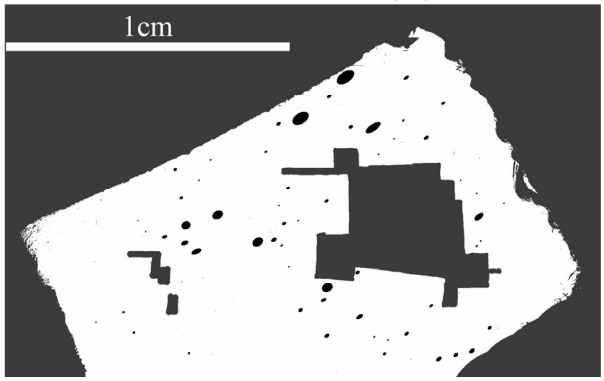
Couleur : vert

Type de verre : creux

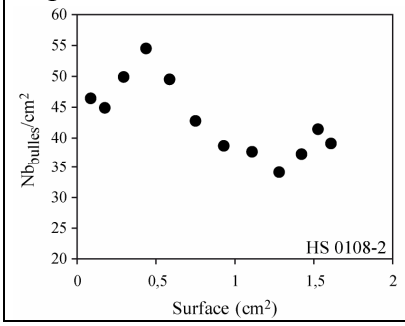


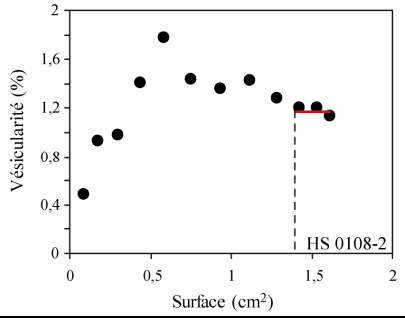
VSD :

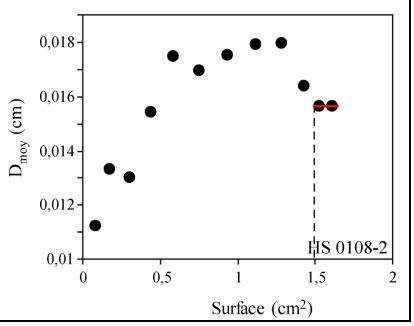




Représentativité :







Fla 01

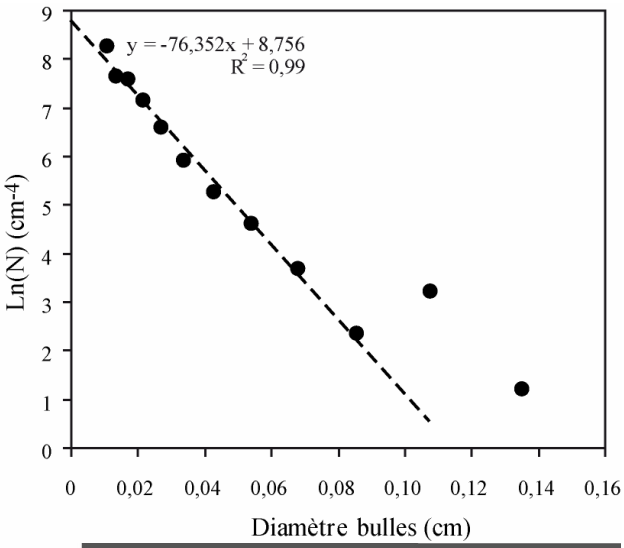
Inconnu – Epoque Romaine

Descriptif :

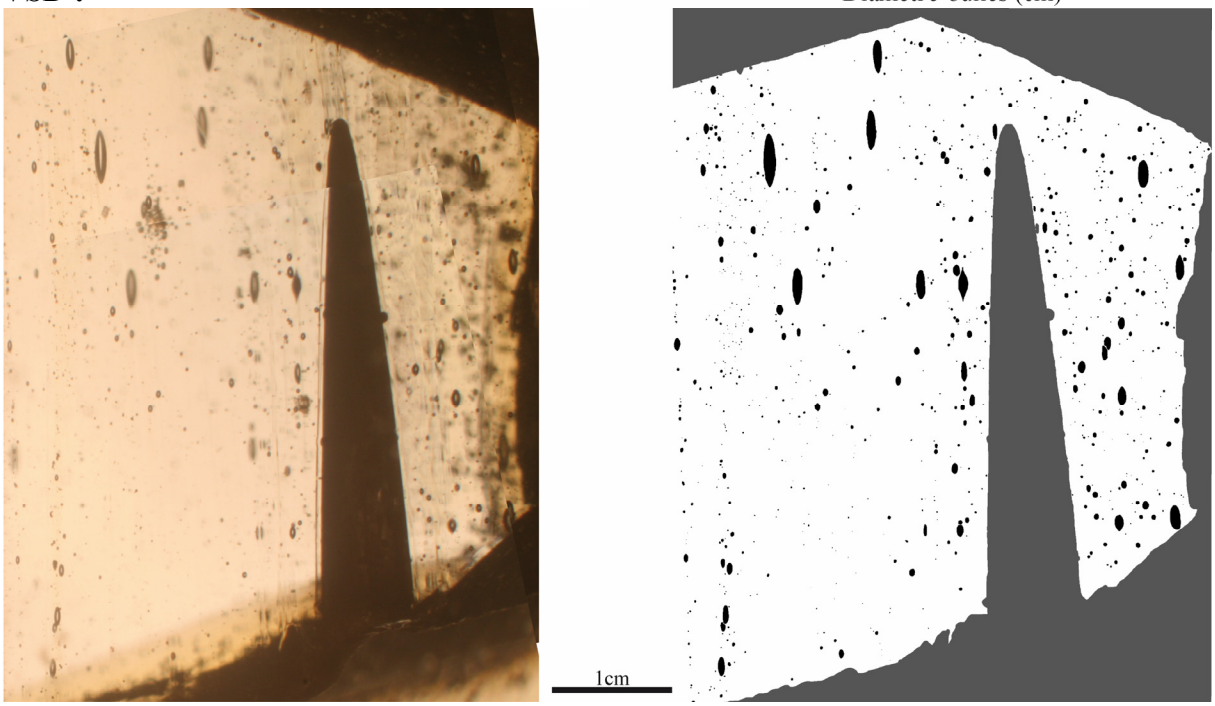
Surface : 9,65607cm²

Couleur : incolore

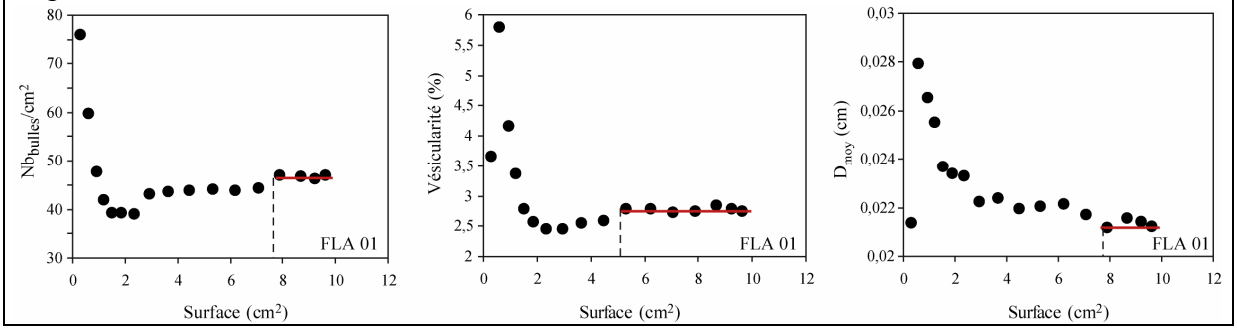
Type de verre : creux



VSD :



Représentativité :



OI13-01r

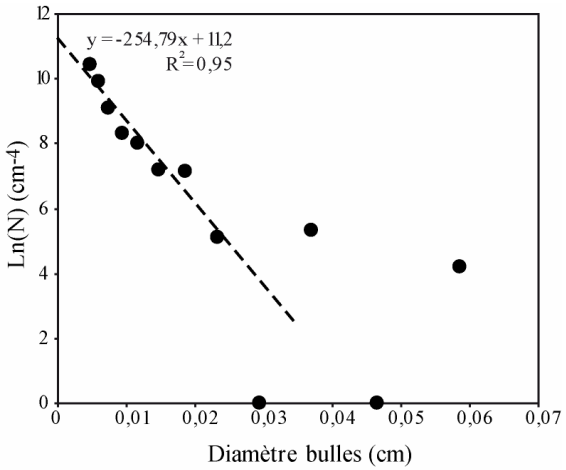
Inconnu - XIII^{ème} siècle

Descriptif :

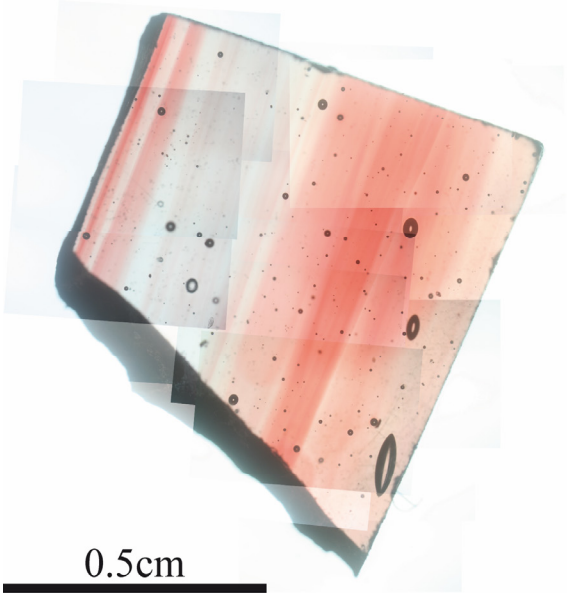
Surface : 1,12119 cm²

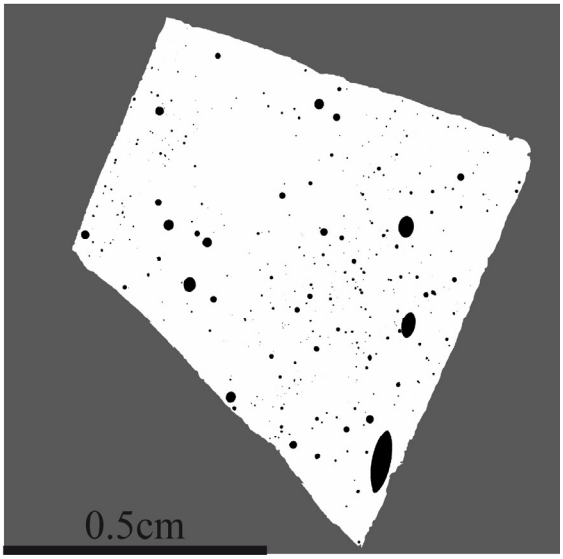
Couleur : rouge

Type de verre : vitrail

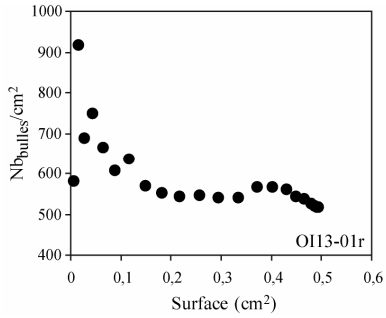


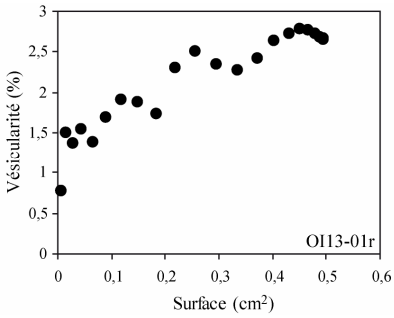
VSD :

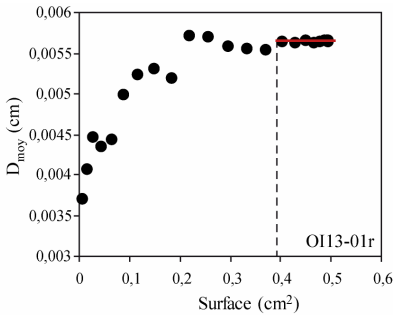




Représentativité :







OI13-02r

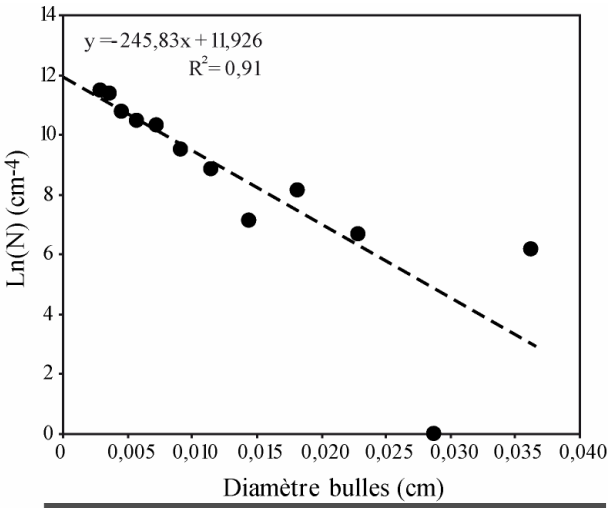
Inconnu - XIII^{ème} siècle

Descriptif :

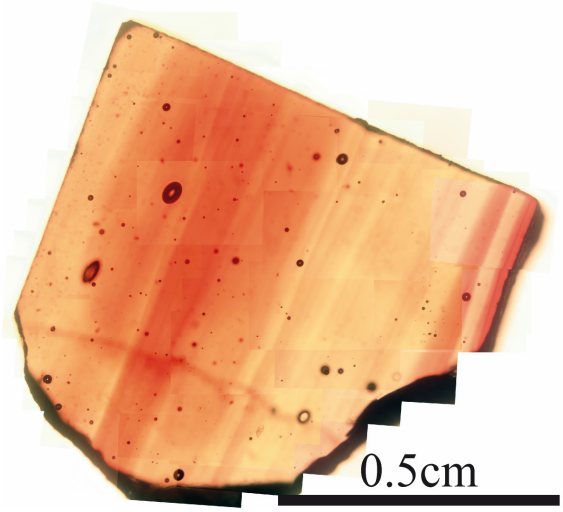
Surface : 0,49298cm²

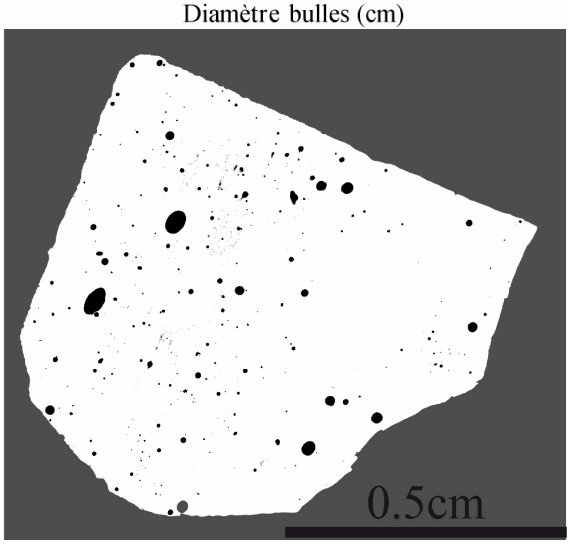
Couleur : rouge

Type de verre : vitrail

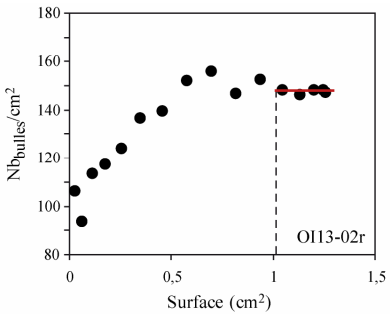


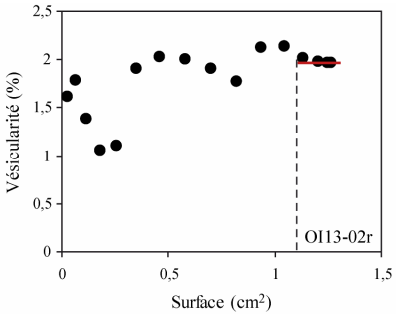
VSD :

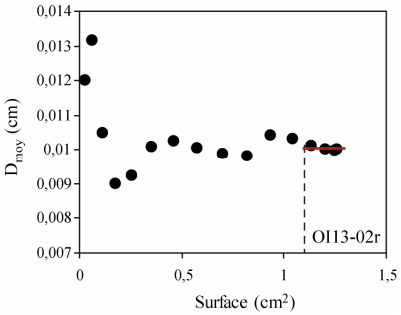




Représentativité :







Annexe 12

Chimie des bulles (Glass Service)

Epoque	Origine	Echantillons - n° bulle	Diamètre équivalent (mm)	Rapport de forme	Volume (ml)	Pression (kPa)	Composition chimique (%)									
							N_2	O_2	CO_2	Ar	SO_2	H_2S	COS	CO	CH_4	H_2
Epoque romaine	Inconnu	FLA 08A	0,13	5,29	1,08E-06	35,0	9,7		62,2					8,6		19,5
fin I^{er} - II^{ème}	Fos sur Mer	FOS 03 B	0,17	1,64	2,70E-06	29,5	30,8		68,9	0,3						
début III^{ème}	Embiez	EM 253A - 01	2,32	4,42	6,58E-03	32,5	82,6	0,7	15,7	1,0						
début III^{ème}	Embiez	EM 253A - 02	1,16	2,52	8,21E-04	24,0	80,8	0,1	18,2	0,9						
début III^{ème}	Embiez	EM 253A - 03	0,43	1,05	4,26E-05	30,5			100,0							
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -01	2,06	4,16	4,59E-03	15,5	80,6	0,4	18,0	1,0						
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -02	0,95	1,88	4,56E-04	17,0	77,5	traces	21,5	1,0						
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -03	1,12	2,13	7,37E-04	21,5	3,7		95,3	traces		traces	10			
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -04	0,41	1,23	3,55E-05	24,5	49,1		50,3	0,6						
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -05	0,33	1,00	1,88E-05	16,5	80,7		18,3	1,0						
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -05a	0,68	1,29	1,64E-04	36,5	4,1		94,6	traces		traces	1,3			
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -05b	0,32	1,03	1,77E-05	32,0	13,8		86,1	0,1						
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -05c	0,23	1,00	6,37E-06	25,5	0,3		97,8			traces	1,9			
début III^{ème}	Embiez	EM 253C -*cluster*	*cluster*	-	-	-	84,3		14,9	0,8						
900 AD	Lorsh	LO 10-02m - 12	0,29	5,90	1,30E-05	3,5	40,0		56,7	0,4		0,1	2,8			
900 AD	Lorsh	LO 10-02m - 13	0,19	4,50	3,62E-06	4,0	16,4		81,9				1,7			
900 AD	Lorsh	LO 10-02m - 14	0,12	2,50	1,01E-06	-			100,0							
XIII^{ème}	Amiens	AM13-09 - 15	0,19	5,88	3,35E-06	22,0	18,3		81,7							
XIII^{ème}	Amiens	AM13-09 - 16	0,15	4,00	1,74E-06	8,5			100,0							
XV^{ème}	Aumale	AU 15-02v -25	0,29	2,47	1,13E-05	31,5	2,7		97,3							
XV^{ème}	Aumale	AU 15-02v -26	0,14	5,50	1,35E-06	26,5	15,3		84,7							
XV^{ème}	Aumale	AU 15-02v -27	0,22	18,40	5,54E-06	28,5	20,6		79,4							
XV^{ème}	Aumale	AU 15-02v -28	0,38	3,44	2,92E-05	20,0	20,3		79,7							
XV^{ème}	Aumale	AU 15-02v -29	0,34	5,58	2,11E-05	6,0	28,6		71,4							
XV^{ème}	Aumale	AU 15-03v - 31	0,23	1,88	6,55E-06	23,0	87,6		11,3	1,1						

XV^{ème}	Aumale	AU 15-03v - 32	0,30	1,72	1,44E-05	18,0	27,1		72,8	0,1						
XV^{ème}	Aumale	AU 15-03v - 33	0,28	2,94	1,11E-05	13,5	11,3		88,7							
XV^{ème}	Lyon	LYA 15 - 21	0,30	2,18	1,41E-05	29,0	25,2		74,5	0,3						
XV^{ème}	Lyon	LY15 -01 ar- 22	0,13	1,80	1,13E-06	27,5	4,2		95,8							
XV^{ème}	Lyon	LY15 -01 ar - 23	0,23	3,30	6,44E-06	15,5	14,8		85,1	0,1						
XV^{ème}	Lyon	LY15 -01 ar - 24	0,24	3,60	7,04E-06	15,0	10,4		89,6							
XV^{ème}	Franken	FRA15-01m - 17	0,28	4,00	1,13E-05	16,5	6,4		93,6							
XV^{ème}	Franken	FRA15-01m - 18	0,22	3,17	5,49E-06	12,0	6,6		93,4							
XV^{ème}	Franken	FRA15-01m - 19	0,25	3,46	8,58E-06	20,5	6,4		93,6	traces						
XV^{ème}	Franken	FRA15-01m - 19a	*cluster*	-	-	-	0,4		99,6							
XV^{ème}	Franken	FRA15-01m - 20	*cluster*	-	-	-			100,0							
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0208 - A1	1,40	1,12	1,44E-03	29,0	traces		98,7			0,5	0,8			
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0208 - A2	1,26	1,09	1,04E-03	21,0	1,8	87,6	10,6							
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0208 - 01	0,74	1,08	2,15E-04	27,5			98,7			traces	1,3			
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0208 - 02	1,53	1,11	1,86E-03	30,5			36,2			0,4	0,3	54,5		8,6
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0208 - 04	0,74	1,08	2,12E-04	3,0	0,8		2,0		97,2		traces			
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0108 - 07	0,20	1,00	4,19E-06	13,0	36,3		63,4	0,3						
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0108 - 08	0,27	1,00	1,03E-05	18,0	55,8		43,6	0,6						
XVIII-XIX^{ème}	Argonne	AR 0108 - 10	0,22	1,00	5,58E-06	18,0	49,2		50,3	0,5						

Tab.A. 10 : Compositions chimiques des bulles de nos échantillons (mesures en concentration, exprimées en % volumiques), issues des analyses en spectrométrie de masse par Glass Service.

Annexe 13 :

Concentrations en gaz rares

	Ar0108_1			
($cm^3/g_{éch}$)	100 *crushes*	250 *crushes*	1250 *crushes*	**Somme**
^{4}He	$1{,}03^{.10\text{-}10} \pm 1{,}82.10^{-11}$	$1{,}07.10^{-10} \pm 1{,}73.10^{-11}$	$4{,}99.10^{-11} \pm 1{,}01.10^{-11}$	$\mathbf{2{,}60.10^{-10} \pm 2{,}71.10^{-11}}$
^{20}Ne	-	$1{,}05.10^{-10} \pm 5{,}67.10^{-13}$	$1{,}80.10^{-11} \pm 4{,}22.10^{-13}$	$\mathbf{1{,}23.10^{-10} \pm 7{,}06.10^{-13}}$
^{21}Ne	-	3,15.10-13 ± $1{,}20.10^{-14}$	$4{,}70.10^{-14} \pm 4{,}86.10^{-15}$	$\mathbf{3{,}62.10^{-13} \pm 1{,}29.10^{-14}}$
^{22}Ne	-	$1{,}07.10^{-11} \pm 8{,}49.10^{-14}$	$1{,}76.10^{-12} \pm 6{,}11.10^{-14}$	$\mathbf{1{,}24.10^{-11} \pm 1{,}05.10^{-13}}$
^{36}Ar	$7{,}50.10^{-12} \pm 6{,}58.10^{-13}$	$1{,}55.10^{-10} \pm 7{,}52.10^{-13}$	$1{,}63.10^{-11} \pm 7{,}20.10^{-13}$	$\mathbf{1{,}79.10^{-10} \pm 1{,}23.10^{-12}}$
^{38}Ar	$1{,}79.10^{-12} \pm 9{,}01.10^{-13}$	$2{,}93.10^{-11} \pm 7{,}80.10^{-13}$	$3{,}52.10^{-12} \pm 7{,}98.10^{-13}$	$\mathbf{3{,}46.10^{-11} \pm 1{,}43.10^{-12}}$
^{40}Ar	$2{,}70.10^{-09} \pm 1{,}19.10^{-1}1$	$4{,}64.10^{-08} \pm 1{,}03.10^{-10}$	$4{,}80.10^{-09} \pm 1{,}85.10^{-11}$	$\mathbf{5{,}39.10^{-08} \pm 1{,}05.10^{-10}}$
^{82}Kr	$4{,}71.10^{-14} \pm 2{,}31.10^{-15}$	$6{,}31.10^{-13} \pm 2{,}07.10^{-14}$	$9{,}54.10^{-14} \pm 3{,}23.10^{-15}$	$\mathbf{7{,}74.10^{-13} \pm 2{,}11.10^{-14}}$
^{84}Kr	$2{,}17.10^{-13} \pm 6{,}46.10^{-15}$	$3{,}12.10^{-12} \pm 4{,}63.10^{-14}$	$4{,}58.10^{-13} \pm 1{,}33.10^{-14}$	$\mathbf{3{,}80.10^{-12} \pm 4{,}86.10^{-14}}$
^{86}Kr	$6{,}95.10^{-14} \pm 2{,}80.10^{-15}$	$9{,}40.10^{-13} \pm 1{,}76.10^{-14}$	$1{,}34.10^{-13} \pm 5{,}28.10^{-15}$	$\mathbf{1{,}14.10^{-12} \pm 1{,}86.10^{-14}}$
^{129}Xe	$6{,}73.10^{-14} \pm 2{,}35.10^{-15}$	$1{,}67.10^{-13} \pm 6{,}34.10^{-15}$	$9{,}02.10^{-14} \pm 3{,}97.10^{-15}$	$\mathbf{3{,}25.10^{-13} \pm 7{,}84.10^{-15}}$
^{130}Xe	$9{,}98.10^{-15} \pm 7{,}43.10^{-16}$	$2{,}82.10^{-14} \pm 1{,}70.10^{-15}$	$1{,}09.10^{-14} \pm 1{,}71.10^{-15}$	$\mathbf{4{,}91.10^{-14} \pm 2{,}52.10^{-15}}$
^{132}Xe	$6{,}24.10^{-14} \pm 3{,}07.10^{-15}$	$1{,}73.10^{-13} \pm 4{,}30.10^{-15}$	$9{,}41.10^{-14} \pm 4{,}43.10^{-15}$	$\mathbf{3{,}29.10^{-13} \pm 6{,}89.10^{-15}}$

	Ar0108_2			
($cm^3/g_{éch}$)	100 *crushes*	700 *crushes*	1700 c*rushes*	**Somme**
^{4}He	$3{,}85.10^{-11} \pm 2{,}97.10^{-11}$	$1{,}81.10^{-11} \pm 2{,}04.10^{-11}$	$1{,}54.10^{-10} \pm 2{,}54.10^{-11}$	$\mathbf{2{,}10.10^{-10} \pm 4{,}40.10^{-11}}$
^{20}Ne	$3{,}15.10^{-11} \pm 2{,}33.10^{-12}$	-	$2{,}85.10^{-11} \pm 2{,}33.10^{-12}$	-
^{21}Ne	$9{,}18.10^{-14} \pm 1{,}17.10^{-14}$	$5{,}88.10^{-14} \pm 1{,}30.10^{-14}$	$7{,}10.10^{-14} \pm 8{,}16.10^{-15}$	$\mathbf{2{,}22.10^{-13} \pm 1{,}94.10^{-14}}$
^{22}Ne	$3{,}17.10^{-12} \pm 2{,}55.10^{-13}$	$2{,}20.10^{-12} \pm 1{,}92.10^{-13}$	$2{,}73.10^{-12} \pm 2{,}20.10^{-13}$	$\mathbf{8{,}09.10^{-12} \pm 3{,}87.10^{-13}}$
^{36}Ar	$6{,}70.10^{-11} \pm 1{,}44.10^{-12}$	$2{,}79.10^{-11} \pm 1{,}00.10^{-12}$	$1{,}71.10^{-11} \pm 1{,}56.10^{-12}$	$\mathbf{1{,}71.10^{-10} \pm 2{,}35.10^{-12}}$
^{38}Ar	$1{,}29.10^{-11} \pm 1{,}26.10^{-12}$	$5{,}78.10^{-12} \pm 7{,}82.10^{-14}$	$3{,}90.10^{-12} \pm 4{,}91.10^{-14}$	$\mathbf{2{,}26.10^{-11} \pm 1{,}56.10^{-13}}$
^{40}Ar	$1{,}93.10^{-08} \pm 8{,}77.10^{-11}$	$8{,}01.10^{-09} \pm 5{,}68.10^{-11}$	$5{,}20.10^{-09} \pm 2{,}80.10^{-11}$	$\mathbf{3{,}25.10^{-08} \pm 1{,}08.10^{-10}}$
^{82}Kr	$3{,}18.10^{-13} \pm 1{,}61.10^{-14}$	$1{,}44.10^{-13} \pm 1{,}15.10^{-14}$	$9{,}34.10^{-14} \pm 4{,}56.10^{-15}$	$\mathbf{5{,}56.10^{-13} \pm 2{,}03.10^{-14}}$
^{84}Kr	$1{,}59.10^{-12} \pm 7{,}28.10^{-14}$	$7{,}28.10^{-13} \pm 3{,}89.10^{-14}$	$4{,}58.10^{-13} \pm 2{,}21.10^{-14}$	$\mathbf{2{,}77.10^{-12} \pm 8{,}54.10^{-14}}$
^{86}Kr	$4{,}85.10^{-13} \pm 2{,}62.10^{-14}$	$2{,}23.10^{-13} \pm 1{,}17.10^{-14}$	$1{,}45.10^{-13} \pm 6{,}32.10^{-15}$	$\mathbf{8{,}53.10^{-13} \pm 2{,}94.10^{-14}}$
^{129}Xe	$9{,}54.10^{-14} \pm 5{,}56.10^{-15}$	$7{,}72.10^{-14} \pm 3{,}42.10^{-15}$	$9{,}01.10^{-14} \pm 3{,}69.10^{-15}$	$\mathbf{2{,}63.10^{-13} \pm 7{,}50.10^{-15}}$
^{130}Xe	$1{,}46.10^{-14} \pm 1{,}15.10^{-15}$	$1{,}27.10^{-14} \pm 1{,}37.10^{-15}$	$1{,}29.10^{-14} \pm 2{,}15.10^{-15}$	$\mathbf{4{,}01.10^{-14} \pm 2{,}79.10^{-15}}$
^{132}Xe	$9{,}78.10^{-14} \pm 6{,}79.10^{-15}$	$7{,}48.10^{-14} \pm 4{,}34.10^{-15}$	$9{,}29.10^{-14} \pm 8{,}24.10^{-15}$	$\mathbf{2{,}79.10^{-13} \pm 1{,}15.10^{-14}}$

			Em253C		
($cm^3/g_{éch}$)	200 *crushes*	700 *crushes*	1200 *crushes*	2700 c*rushes*	**Somme**
^{4}He	$2,41.10^{-09} \pm 2,09.10^{-11}$	$2,52.10^{-09} \pm 2,58.10^{-11}$	$5,62.10^{-10} \pm 1,87.10^{-11}$	$5,97.10^{-10} \pm 1,35.10^{-11}$	**$6,09.10^{-09} \pm 4,04.10^{-11}$**
^{20}Ne	$6,44.10^{-10} \pm 6,13.10^{-12}$	$1,21.10^{-09} \pm 1,14.10^{-11}$	$1,57.10^{-10} \pm 1,64.10^{-12}$	$1,43.10^{-10} \pm 1,70.10^{-12}$	**$2,16.10^{-09} \pm 1,31.10^{-11}$**
^{21}Ne	$1,88.10^{-12} \pm 5,22.10^{-14}$	$3,67.10^{-12} \pm 8,75.10^{-14}$	$4,43.10\text{-}13 \pm 1,53.10^{-14}$	$3,95.10^{-13} \pm 1,50.10^{-14}$	**$6,39.10^{-12} \pm 1,04.10^{-13}$**
^{22}Ne	$6,70.10^{-11} \pm 6,75.10^{-14}$	$1,29.10^{-10} \pm 1,29.10^{-12}$	$1,58.10^{-11} \pm 1,92.10^{-13}$	$1,43.10^{-11} \pm 1,80.10^{-13}$	**$2,26.10^{-10} \pm 1,48.10\text{-}^{12}$**
^{36}Ar	$6,90.10^{-10} \pm 2,66.10^{-12}$	$2,02.10^{-09} \pm 7,63.10^{-12}$	$1,05.10^{-10} \pm 9,23.10^{-13}$	$7,40.10^{-11} \pm 7,74.10^{-13}$	**$2,89.10^{-09} \pm 8,17.10^{-12}$**
^{38}Ar	$1,30.10^{-10} \pm 1,23.10^{-12}$	$3,79.10^{-10} \pm 3,51.10^{-12}$	$1,81.10^{-11} \pm 3,79.10^{-13}$	$1,21.10^{-11} \pm 6,87.10^{-13}$	**$5,39.10^{-10} \pm 3,80.10^{-12}$**
^{40}Ar	$2,04.10^{-07} \pm 6,50.10^{-10}$	$6,00.10^{-07} \pm 1,91.10^{-09}$	$3,16.10^{-08} \pm 1,03.10^{-10}$	$2,23.10^{-08} \pm 7,38.10^{-11}$	**$8,58.10^{-07} \pm 2,02.10^{-09}$**
^{82}Kr	$2,60.10^{-12} \pm 5,66.10^{-14}$	$8,41.10^{-12} \pm 1,89.10^{-13}$	$4,22.10^{-13} \pm 1,38.10^{-14}$	$3,22.10^{-13} \pm 1,31.10^{-14}$	**$1,18.10^{-11} \pm 1,98.10^{-13}$**
^{84}Kr	$1,27.10^{-11} \pm 2,27.10^{-14}$	$4,16.10^{-11} \pm 7,35.10^{-13}$	$2,14.10^{-12} \pm 5,52.10^{-14}$	$1,55.10^{-12} \pm 4,44.10^{-14}$	**$5,81.10^{-11} \pm 7,72.10^{-13}$**
^{86}Kr	$3,86.10^{-12} \pm 8,26.10^{-14}$	$1,28.10^{-11} \pm 2,57.10^{-13}$	$6,46.10^{-13} \pm 1,98.10^{-14}$	$4,65.10^{-13} \pm 1,20.10^{-14}$	**$1,77.10^{-11} \pm 2,71.10^{-13}$**
^{129}Xe	$5,45.10^{-13} \pm 1,52.10^{-14}$	$1,79.10^{-12} \pm 4,16.10^{-14}$	$1,21.10^{-13} \pm 6,15.10^{-15}$	$8,38.10^{-14} \pm 3,11.10^{-15}$	**$2,54.10^{-12} \pm 4,49.10^{-14}$**
^{130}Xe	$7,90.10^{-14} \pm 4,18.10^{-14}$	$2,73.10^{-13} \pm 1,21.10^{-14}$	$1,74.10^{-14} \pm 9,58.10^{-16}$	$1,16.10^{-14} \pm 1,07.10^{-15}$	**$3,81.10^{-13} \pm 1,29.10^{-14}$**
^{132}Xe	$5,49.10^{-13} \pm 1,66.10^{-14}$	$1,83.10^{-12} \pm 5,10.10^{-14}$	$1,19.10^{-13} \pm 5,22.10^{-15}$	$8,19.10^{-14} \pm 3,15.10^{-15}$	**$2,58.10^{-12} \pm 5,40.10^{-14}$**

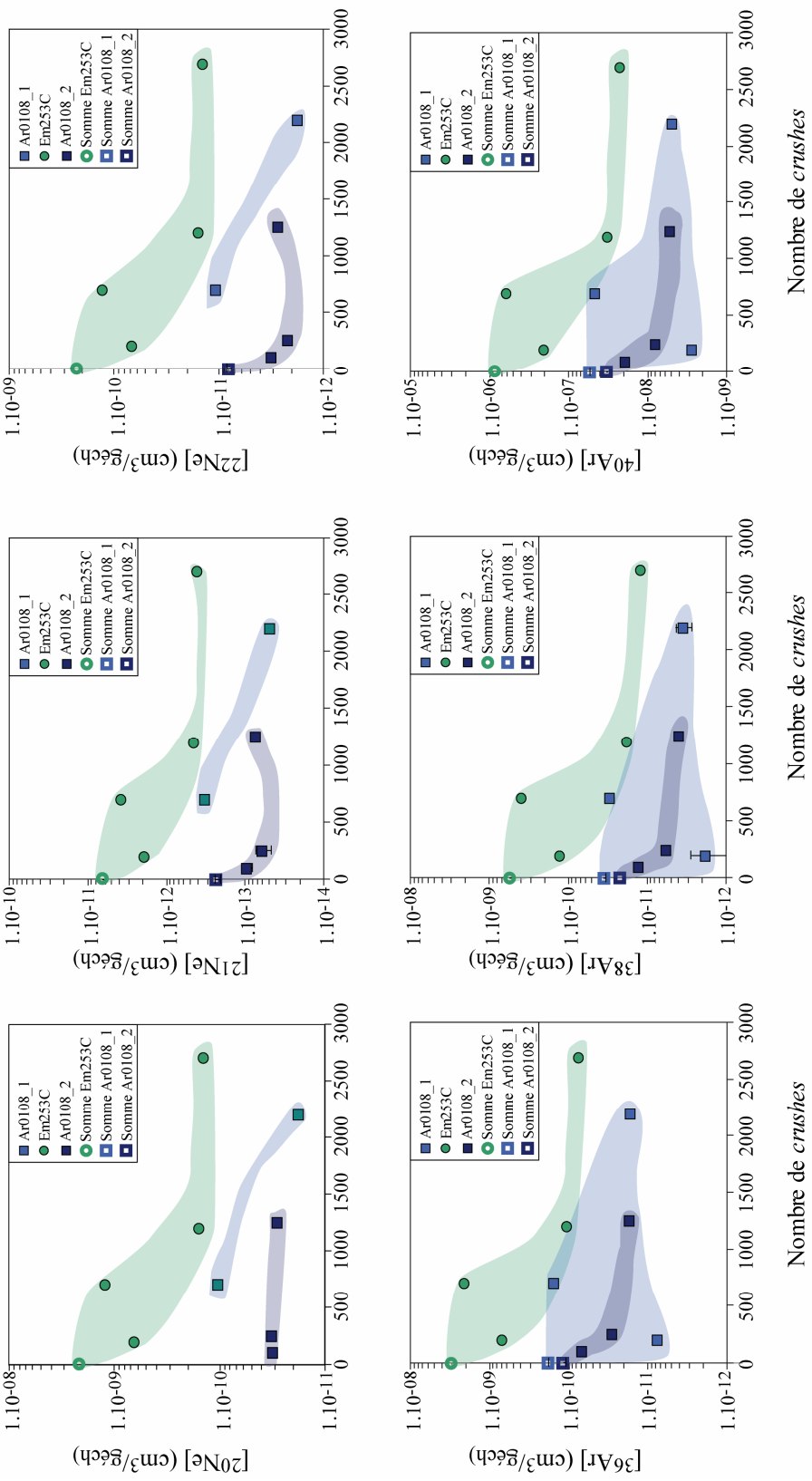


Fig.A. 22 : Evolutions des concentrations en gaz rares en fonction de l'intensité de broyage de l'échantillon.

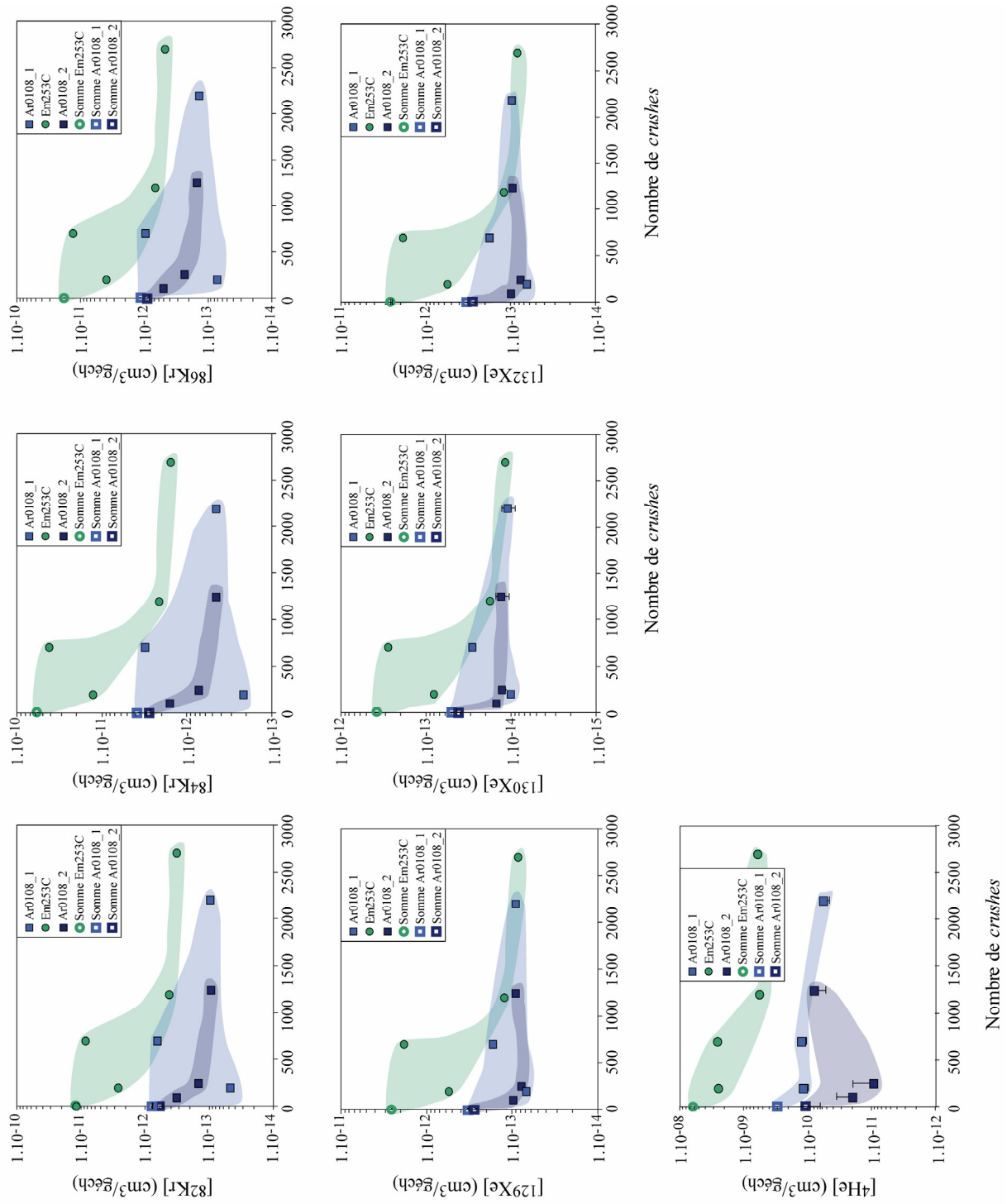


Fig.A. 23 : Evolutions des concentrations en gaz rares en fonction de l'intensité de broyage de l'échantillon.

Annexe 14 :

Rapports isotopiques des gaz rares

		Ar0108_1			
	Atmosphère actuelle	100 *crushes*	250 *crushes*	1250 *crushes*	**Somme**
$^{20}Ne/^{22}Ne$	9,80 ± 0,08	-	9,82 ±0,09	10,22 ±0,43	**9,88 ±0,10**
$^{21}Ne/^{22}Ne$	0,0290 ± 0,0003	-	0,0296 ±0,0011	0,0267 ±0,0029	**0,0292 ±0,0011**
$^{40}Ar/^{36}Ar$	295,5 ± 0,5	359,9 ±31,6	299,8 ±1,6	295,4 ±13,1	**301,9 ±2,2**
$^{38}Ar/^{36}Ar$	0,1880 ± 0,0004	0,2379 ±0,1220	0,1892 ±0,0051	0,2167 ±0,0500	**0,1938 ±0,0080**
$^{82}Kr/^{84}Kr$	0,20217 ± 0,00004	0,21694 ±0,01245	0,20198 ±0,00728	0,20859 ±0,00931	**0,20363 ±0,00614**
$^{86}Kr/^{84}Kr$	0,30524 ± 0,00025	0,32033 ±0,01607	0,30076 ±0,00719	0,29309 ±0,01434	**0,30096 ±0,00623**
$^{129}Xe/^{130}Xe$	0,650 ±0,009	6,748 ±0,555	5,931 ±0,422	8,263 ±1,345	**6,615 ±0,376**
$^{132}Xe/^{130}Xe$	6,6070 ± 0,0050	6,255 ±0,558	6,120 ±0,399	8,626 ±1,412	**6,704 ±0,372**

		Ar0108_2			
	Atmosphère actuelle	100 *crushes*	700 *crushes*	1700 *crushes*	**Somme**
$^{20}Ne/^{22}Ne$	9,80 ± 0,08	9,92 ± 1,08	-	10,46 ± 1,20	-
$^{21}Ne/^{22}Ne$	0,0290 ± 0,0003	0,0289 ± 0,0044	0,0268 ± 0,0064	0,0261 ± 0,0037	**0,0274 ± 0,0027**
$^{40}Ar/^{36}Ar$	295,5 ± 0,5	287,8 ± 6,3	287,5 ± 10,5	303,6 ± 27,7	**290,2 ± 6,2**
$^{38}Ar/^{36}Ar$	0,1880 ± 0,0004	0,1920 ± 0,0045	0,2075 ± 0,0080	0,2274 ± 0,0209	**0,2013 ± 0,0015**
$^{82}Kr/^{84}Kr$	0,20217 ± 0,00004	0,2003 ± 0,0137	0,1982 ± 0,0190	0,2040 ± 0,0140	**0,2003 ± 0,0096**
$^{86}Kr/^{84}Kr$	0,30524 ± 0,00025	0,3051 ± 0,0216	0,3068 ± 0,0230	0,3162 ± 0,0206	**0,3074 ± 0,0142**
$^{129}Xe/^{130}Xe$	0,650 ± 0,009	6,5283 ± 0,6408	6,0940 ± 0,7104	7,0046 ± 1,2034	**6,5437 ± 0,4921**
$^{132}Xe/^{130}Xe$	6,6070 ± 0,0050	6,6929 ± 0,7038	5,8994 ± 0,7224	7,2263 ± 1,3654	**6,6132 ± 0,5423**

		Em253C				
	Atmosphère actuelle	200 *crushes*	700 *crushes*	1200 *crushes*	2700 *crushes*	**Somme**
$^{20}Ne/^{22}Ne$	9,80 ± 0,08	9,61 ± 0,13	9,37 ± 0,13	9,93 ± 0,16	9,96 ± 0,17	**9,52 ± 0,09**
$^{21}Ne/^{22}Ne$	0,0290 ± 0,0003	0,0281 ± 0,0008	0,0283 ± 0,0007	0,0281 ± 0,0010	0,0276 ± 0,0011	**0,0282 ± 0,0005**
$^{40}Ar/^{36}Ar$	295,5 ± 0,5	295,8 ± 1,5	297,2 ± 1,5	300,0 ± 2,8	301,5 ± 3,3	**297,1 ± 1,1**
$^{38}Ar/^{36}Ar$	0,1880 ± 0,0004	0,1884 ± 0,0019	0,1877 ± 0,0019	0,1718 ± 0,0039	0,1631 ± 0,0094	**0,1867 ± 0,0014**
$^{82}Kr/^{84}Kr$	0,20217 ± 0,00004	0,20422 ± 0,00575	0,20195 ± 0,00576	0,19757 ± 0,00821	0,20805 ± 0,01035	**0,20245 ± 0,00434**
$^{86}Kr/^{84}Kr$	0,30524 ± 0,00025	0,30346 ± 0,00845	0,30642 ± 0,00821	0,30224 ± 0,01210	0,30054 ± 0,01160	**0,30546 ± 0,00619**
$^{129}Xe/^{130}Xe$	0,650 ± 0,009	6,900 ± 0,413	6,549 ± 0,327	6,986 ± 0,523	7,241 ± 0,719	**6,662 ± 0,254**
$^{132}Xe/^{130}Xe$	6,6070 ± 0,0050	6,9532 ± 0,4237	6,6967 ± 0,3500	6,8344 ± 0,4815	7,0773 ± 0,7064	**6,7676 ± 0,2687**

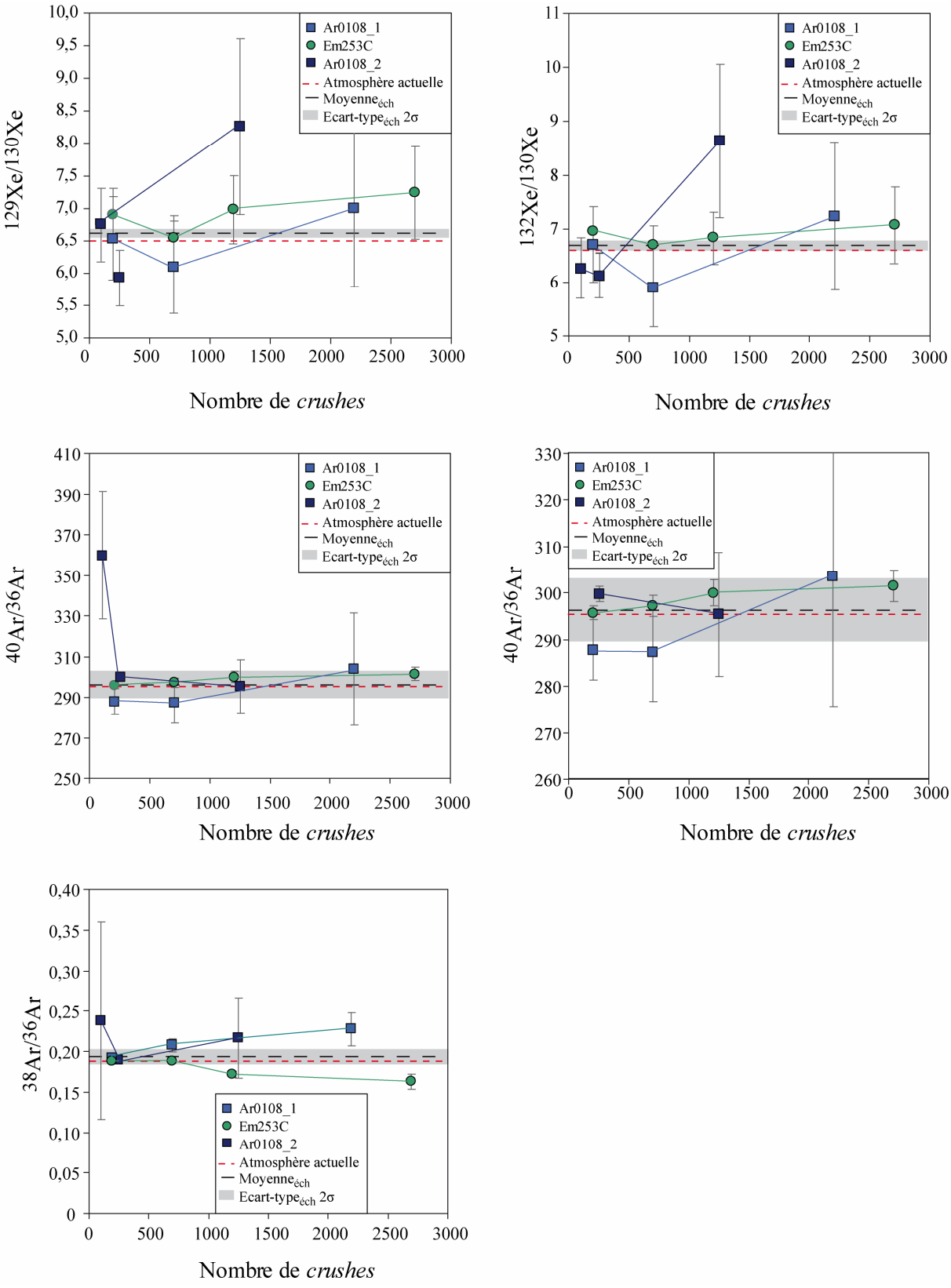


Fig.A. 24 : Evolutions des rapports isotopiques des gaz rares en fonction de l'intensité de broyage de l'échantillon.

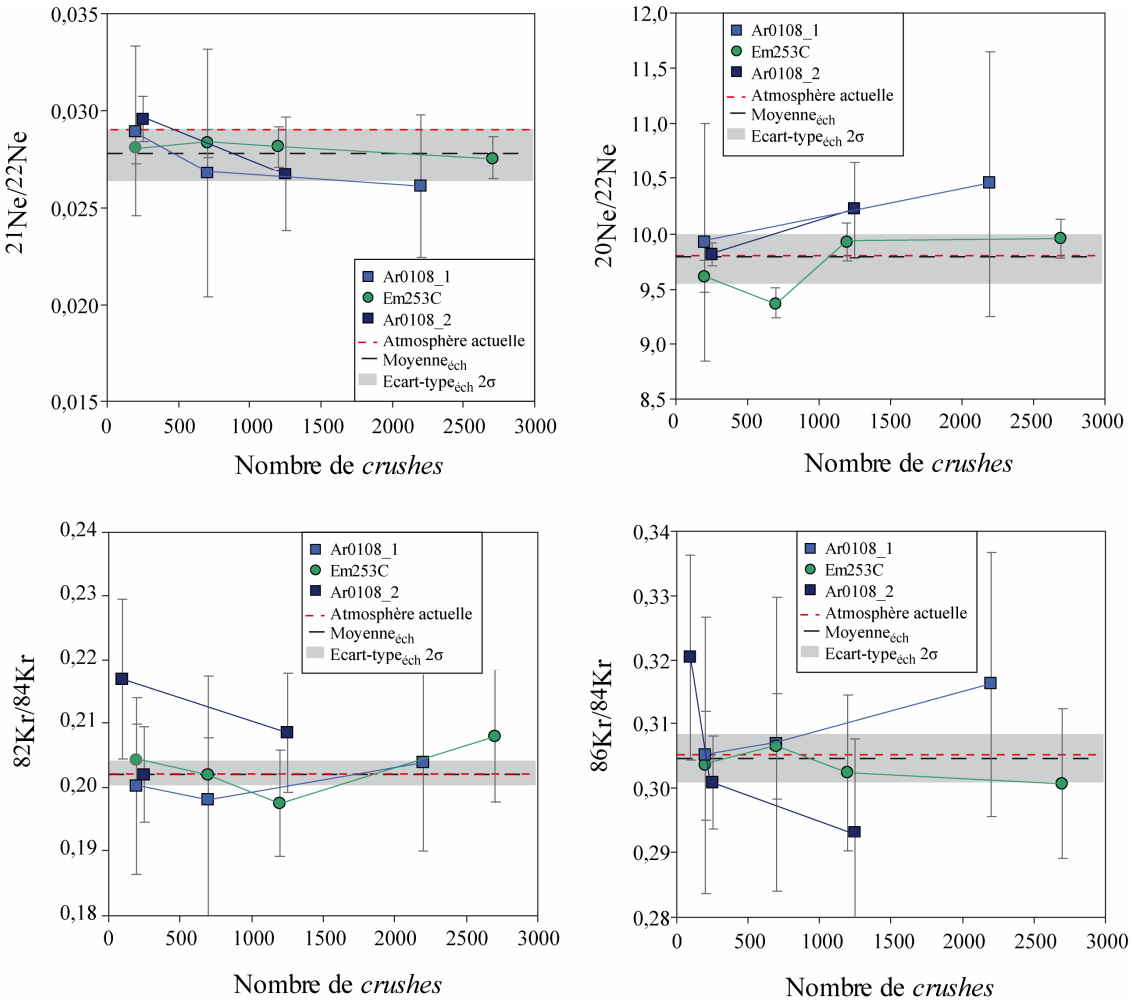


Fig.A. 25 : Evolutions des rapports isotopiques des gaz rares en fonction de l'intensité de broyage de l'échantillon.

La composition chimique des atmosphères anciennes est la plupart du temps étudiée et contrainte par les enregistrements des calottes polaires. Dans cette étude, nous proposons une méthode alternative, basée sur l'analyse des gaz atmosphériques piégés dans les bulles de verres archéologiques de l'Ouest de l'Europe, datés entre le I^{er} siècle et aujourd'hui. En effet, des bulles sont créées lors de la fabrication des verres anciens, soit par dégazage de la pâte de verre dans le four, soit par capture de l'air ambiant, lors de la mise en forme des objets. Notre approche géochimique, met en évidence, dans un premier temps, une évolution des paramètres physico-chimiques des verres au cours du temps, pouvant être liée à une évolution des technologies verrières. Dans un second temps, l'étude de la VSD montre des distributions de tailles de bulles, bimodales pour les verres plats et unimodales dans les autres cas. Les compositions en gaz majeurs des vésicules montrent une dichotomie compositionnelle entre ces deux populations de bulles : l'une étant de type dégazage (100%CO_2), l'autre étant de nature atmosphérique polluée. L'excès de CO_2, dans ce dernier cas, peut être expliqué, soit par des mélanges entre des gaz polluants et atmosphériques, soit par des réactions intrabulles avec des suies capturées (observées au MEB). Afin de s'affranchir de ces réactions et d'identifier des gaz atmosphériques, on propose alors une approche isotopique des gaz rares, espèces inertes chimiquement et présentes dans l'atmosphère. Leurs rapports isotopiques mettent en évidence un enregistrement probable d'une atmosphère ancienne dans les verres.

Mot clefs : Atmosphère, verres archéologiques, bulles, gaz, majeurs, gaz rares, VSD

The atmospheric components of past climatic changes are often constrained from ice records of polar ice sheets. In this study, we propose an alternative method based on analyses of atmospheric gases trapped in bubbles of archaeological glasses from the Western Europe and dated between the Ist century BC and the present. Indeed, during the shaping of ancient glasses, bubbles are created in glass paste (melting and glass-paste degassing), or from the step of glass working in open air, where the surrounding atmosphere could be trapped. In first time, our geochemical approach evidences the evolution in time of physical and chemical properties of archaeological glasses, linked with evolution of glassmaking processes. In second time, the study of VSD of these glasses show a bimodal size bubbles distribution in flat glasses and an unimodal in the other kind of glasses. Geochemical analyses of major gases included in bubbles in flat glasses, show a chemical dichotomy between two groups of bubbles, independent of chemical composition of glass paste. The smallest bubbles are exclusively composed of CO_2, whereas the largest are rich in N_2 (~80%), poor in CO_2 (~15%), contained Ar (~1%), and sometimes O_2, like-looking of an modified atmospheric composition. The excess of CO_2 could be explained by mixing between atmospheric trapped gases and furnace/combustion gases, and/or chemical reaction with particular soots (observed by SEM). So, a discrimination between the contaminants and ancient atmospheric gases could be proposed using isotopic measurements of insert species like noble gases. The archaeological glasses could appears like a new complex source of archeo-climatic recording.

Keywords : Atmosphere, archaeological glasses, bubble, major, gases, noble gases, VSD

Discipline : Sciences de la Terre