



Décoloration et recyclage du verre à l'époque romaine: classification par photoluminescence

Spécialité CHIMIE

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil [LSI](#)

Candidature avant le 22/03/2024

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact [OLLIER Nadege](#)

+33 1 69 33 45 18

nadege.ollier@polytechnique.edu

Résumé

Ce stage consiste à optimiser une méthode de tri de verres archéologiques décolorés basée sur une analyse par photoluminescence. Nous avons déjà montré qu'on pouvait séparer les verres décolorés à l'antimoine de ceux décolorés au manganèse et identifier également les verres recyclés. Nous affinerons la méthode en nous concentrant sur l'identification des éléments Pb et Cu (notamment en élaborant des verres de synthèse). Un volet du stage sera également consacré à l'impact du recyclage sur les propriétés du verre romain.

Sujet détaillé

Aujourd'hui, 87 ateliers secondaires de verriers datés du I^{er} au VI^e s. ap. J.-C. sont répertoriés sur l'ensemble du territoire – attestés par la présence d'un ou de plusieurs fours, ou par celle de déchets de fabrication caractéristiques [1]. Un grand pôle de production du verre est connu à Reims avec plusieurs ateliers de verriers en activité tout au long de la période romaine, mais plus particulièrement aux III^e et IV^e s. ap. J.-C. Les verres issus des fours de production à Reims sont divisés en deux groupes de composition : les verres obtenus par mélange entre des verres décolorés au manganèse, des verres décolorés à l'antimoine et des verres non décolorés, et les verres incolores obtenus à partir de verres décolorés par ajout d'antimoine pur. En résumé, qu'ils soient obtenus par recyclage ou par ajout d'oxydes, la majorité des verres produits dans les ateliers tardifs de Reims sont décolorés, et il est très difficile de catégoriser ces verres à l'œil nu.

En collaboration avec Aurore Louis de l'Inrap, nous chercherons donc à identifier les groupes de verres incolores en réalisant des analyses par photoluminescence (PL) au LSI. Pour ce faire, nous poursuivrons l'optimisation d'une méthode que nous avons mis au point basée sur la détection des ions Sb³⁺, Mn²⁺, et Fe³⁺ par PL et une semi quantification de ces espèces.

Nous nous concentrerons également sur les ions Pb²⁺ et Cu⁺ (indicateurs potentiels de verres recyclés). Pour une meilleure quantification des ions Pb²⁺ et Sb³⁺ qui ont des propriétés d'émission similaires, nous élaborerons et analyserons des verres modèles sodo-calciques contenant du plomb et de l'antimoine.

En parallèle, nous nous intéresserons également au recyclage et à son impact sur la coloration et la composition chimique du verre. Nous procéderons à des synthèses de verres et à leurs refontes au LSI en collaboration avec des verriers. Nous chercherons à comprendre en particulier l'impact des cycles de refonte (durée, température, type de four) sur le redox du fer et manganèse et la structure du verre par différentes techniques spectroscopiques (Raman, RPE et PL).

L'objectif final étant de classer les verres romains en différents groupes et de mieux comprendre le fonctionnement des différents ateliers de Reims à cette époque.

Le stagiaire devra avoir un gout prononcé pour le travail interdisciplinaire.

=====

Références :

[1] Foy D, Nenna M-D (2001) Tout feu, tout sable:Mille ans de verre antique dans le midi de la France. Musée d'Histoire de Marseille, Édisud, Aix-en-Provence

[2] Gliozzo E, Lepri B, Saguì L, Turbanti Memmi I (2015) Colourless glass from the Palatine and Esquiline hills in Rome (Italy). New data on antimony- and manganese-decoloured glass in the Roman period. *Archaeol Anthropol Sci*. doi:10.1007/s12520-015-0264-1

Mots clés

Verres, décoloration, verre archéologique, luminescence

Compétences

Synthèse de verres, photoluminescence, RPE, spectrométrie Raman

Logiciels

Langage python, Origin

Decolorization and recycling of glass in Roman times: classification by photoluminescence

Summary

Full description

Today, 87 secondary glass workshops dating from the 1st to 6th centuries AD have been identified throughout the country - attested by the presence of one or more furnaces, or by characteristic manufacturing waste [1]. Reims is known to have been a major centre of glass production, with several glassmakers' workshops in operation throughout the Roman period, but particularly in the 3rd and 4th centuries AD. Glass produced in Reims furnaces is divided into two compositional groups: glass obtained by mixing manganese discolored glass, antimony discolored glass and un-discolored glass, and colorless glass obtained from discolored glass by adding pure antimony. In short, whether obtained by recycling or by adding oxides, the majority of glasses produced in the late Reims workshops are discolored, and it is very difficult to categorize glass with the naked eye.

In collaboration with Aurore Louis from Inrap, we will be seeking to identify groups of colorless glasses by carrying out photoluminescence (PL) analyses at LSI. To this end, we will continue to optimize a method we have developed based on the detection of Sb^{3+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} ions by PL and a semi-quantification of these species.

We will also focus on Pb^{2+} and Cu^{+} ions (potential indicators of recycled glass). For better quantification of Pb^{2+} and Sb^{3+} ions, which have similar emission properties, we will develop and analyze soda-lime model glasses containing lead and antimony.

At the same time, we'll be looking at recycling and its impact on the coloring and chemical composition of glass. We will be synthesizing and remelting glass at LSI, in collaboration with glassmakers. In particular, we will seek to understand the impact of remelting cycles (duration, temperature, type of furnace) on iron and manganese redox and glass structure using various spectroscopic techniques (Raman, EPR and PL).

The ultimate aim is to classify Roman glass into different groups and gain a better understanding of the workings of the various workshops in Reims at the time.

The trainee should have a pronounced affinity for interdisciplinary work.

=====
References :

[1] Foy D, Nenna M-D (2001) Tout feu, tout sable: Mille ans de verre antique dans le midi de la France. Musée d'Histoire de Marseille, Édisud, Aix-en-Provence

[2] Gliozzo E, Lepri B, Saguì L, Turbanti Memmi I (2015) Colourless glass from the Palatine and Esquiline hills in Rome (Italy). New data on antimony- and manganese-decoloured glass in the Roman period. *Archaeol Anthropol Sci*. doi:10.1007/s12520-015-0264-1

Keywords

Glasses, fading, archaeological glass, luminescence

Skills

Glass synthesis, photoluminescence, EPR, Raman spectrometry

Softwares

Langage python, Origin