

Archéologia

N° 355 AVRIL 1999 / 38 FRANCS

Musée des Antiquités nationales

LES DIEUX GAULOIS

Musée du Moyen Age

TRÉSORS MACÉDONIENS

FRANCHE-COMTÉ
L'AQUEDUC ROMAIN
DE BESANÇON

LANGUEDOC
TOMBES OVALES DE L'ÂGE
DU BRONZE

JORDANIE
LEHUN
VILLAGE FORTIFIÉ DU DÉSERT

THAÏLANDE
LES STÈLES
BOUDDHIQUES



L 5959 - 355 - 38,00 F



NOUVELLES APPLICATIONS DE LA MICROSCOPIE RAMAN

LA microscopie Raman (MSR) est une méthode d'analyse des matériaux relativement récente dont l'origine remonte à 1928, avec la découverte de "l'effet Raman" par le physicien indien du même nom, Chandrasekhara Venkata Raman.

Basée sur le phénomène des vibrations des liaisons entre les atomes, et plus particulièrement sur la réponse de ces liaisons à une excitation lumineuse, la MSR fournit des spectres caractéristiques à chaque matériau. Le principe de l'identification des spectres obtenus consiste alors à comparer l'empreinte spectrale d'un matériau inconnu à celle d'échantillons "étaçons", ce qui suppose, bien sûr, de disposer d'une base de données suffisamment étoffée. Cette méthode présente de nombreux avantages : elle est tout d'abord non-destructive, et permet même de faire des analyses *in situ* ; elle ne nécessite aucune préparation avant analyse (polissage, pastillage, montage, etc.), ce qui est idéal pour l'étude de tout objet de valeur ou pour les objets archéologiques ; et comme elle n'utilise qu'une infime quantité d'échantillon, il est possible de cibler un seul cristal pour en déterminer la composition. Elle permet enfin l'étude de milieux non cristallisés tels que le verre, les liquides, les gaz ou toute autre matière organique (ex : charbon de bois).

La première étude que nous avons réalisée concerne une série de prélèvements effectués dans la région du Quercy (France, Lot), dans les trois grottes de Pergouset, des Fieux et des Merveilles. Il s'agit de pigments de peintures pariétales de couleur rouge ou noire, dont l'attribution culturelle

n'est pas encore bien définie : si on peut affirmer que la grotte des Merveilles correspond à la période gravétienne/solutréenne, il est plus hasardeux de trancher quant à la grotte de Pergouset (Magdalénien ou Aurignacien ?).

Notre but, lors de cette étude, fut d'identifier la composition de ces peintures, en dissociant les différents bio- ou géo-matériaux constitutifs des pigments utilisés par l'homme préhistorique.

Nous avons donc enrichi notre banque de données de quelques nouveaux spectres étaçons d'oxy-hydroxydes de fer (hématite, goethite, lépidocrocite), plomb et manganèse, et avons identifié la plupart des pigments prélevés sur les peintures pariétales étudiées. D'autre part, il s'avère que nous avons réussi à identifier des oxydes de manganèse dans les peintures préhistoriques. Ceci faisant suite à la caractérisation du carbone (charbon), on peut alors prétendre différencier – pour la première fois par microscopie Raman – le charbon des oxydes de manganèse par une méthode non destructive. Les pigments rouges sont quant à eux composés majoritairement d'hématite, et d'une nouvelle phase – minoritaire – (que nous appelons "goethite désordonnée"), qui semble être assez proche d'une goethite, mais qui diffère de cette dernière par un élargissement caractéristique de ses bandes Raman. Ainsi, à Pergouset, après avoir établi le spectre du carbone à partir des traces d'un morceau de charbon découvert en salle IV,

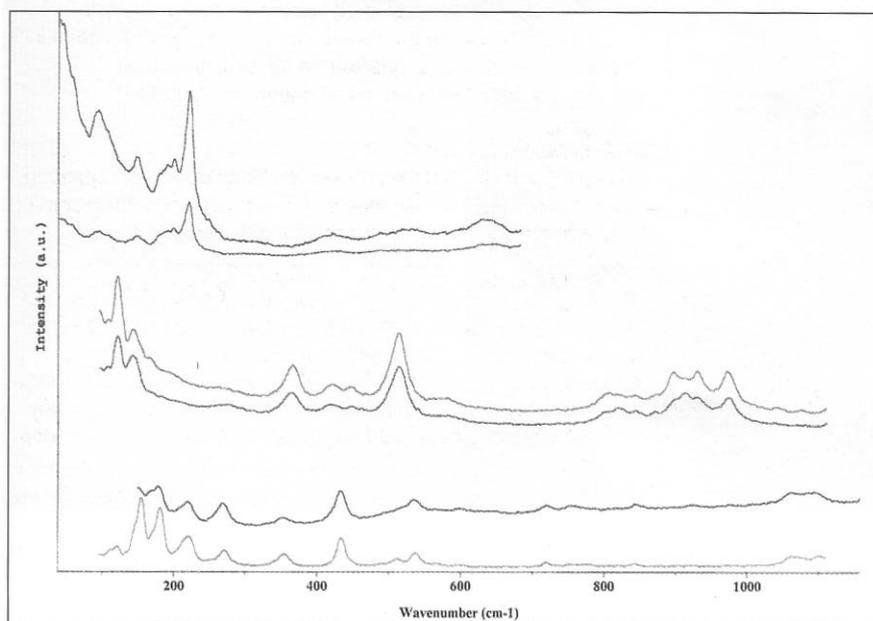


Le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman, inventeur de "l'effet Raman".

nous avons réussi à retrouver cette même empreinte spectrale sur un motif de couleur noire dans la même salle. Ce motif est fort probablement tracé à l'aide d'un crayon de charbon ; cette hypothèse est renforcée par le fait qu'aucun pigment de carbone n'a été trouvé dans l'échantillon de paroi prélevé à proximité (env. 10 cm) – comme cela serait le cas lors d'une application par "crachis" ou par "soufflet". Les pigments noirs de la grotte des Merveilles n'ont donné de résultats convaincants qu'après de nombreux essais. En effet, leur opacité complique l'analyse ; il a donc fallu opérer sous un film d'eau afin de dissiper la chaleur absorbée par l'échantillon. Ces derniers s'avèrent être constitués d'oxyde de manganèse (Mn_2O_3). Enfin, la présence paradoxale de cristaux d'oxydes de fer rouges, dans des pigments de couleur noire, nous amène à nous poser la question de savoir si l'on pourra un jour distinguer les deux types de cristaux d'hématite : les cristaux d'origine géologique propre à la paroi de la grotte, et les cristaux appliqués par la main de l'homme préhistorique, ceci en vue d'identifier d'éventuelles superpositions de motifs ou d'éventuels mélanges intentionnels de couleurs. Il sera également intéressant de distinguer par microscopie Raman l'hématite (rouge) naturelle – communément appelée ocre rouge – d'une hématite obtenue par chauffage d'une goethite (jaune), ce qui impliquerait une des premières modifications de la matière par l'homme préhistorique.

Notre deuxième étude a porté sur l'analyse des produits de corrosion des métaux par MSR. Diverses pièces de monnaies de compositions métalliques différentes ont ainsi été analysées : un drachme parthe (Drodes II, 57-38 av. J.-C., argent), un antoninianus d'Elagabale (218-222 ap. J.-C., argent), un petit bronze de Tétricus (270-273 ap. J.-C.,

Spectres Raman de 3 produits de corrosion du cuivre (archéologiques : dessus, et étaçons : dessous) : de haut en bas, la cuprite, l'atacamite, et la malachite.



Photographie de quelques pièces de monnaies analysées par spectrométrie Raman.

bronze), etc. Une étude parallèle a également été menée sur des objets archéologiques en fer fortement corrodés (pointe de flèche, clous, etc.).

Dans le cas des pièces en cuivre, on distingue plusieurs produits de corrosion, dont trois sont actuellement identifiés par leurs bandes Raman spécifiques : la cuprite (Cu_2O , de couleur rouge), la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, verte) et l'atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_3$, verte).

La MSR, particulièrement bien adaptée à ce genre d'analyse, combine les phénomènes physiques d'amplification du signal Raman (propres aux métaux nobles) aux avantages du microscope (agrandissement d'env. 1000 x), et à ceux du spectromètre, lequel, par l'analyse de très fines couches d'oxyde, permet de remonter dans le temps et de reconstituer l'histoire de la corrosion de l'objet en question. Ainsi, c'est surtout l'identification rapide de produits de corrosions dangereux (tels que les chlorures, impliquant une sauvegarde et une restauration urgente de la pièce en question) qui constitue une des plus intéressantes applications de la MSR. Celle-ci devient alors un outil de prévention et de conservation au service des matériaux altérés.

Michel Bouchard,
muséum national d'histoire naturelle

Remerciements : je tiens à remercier le Pr D.C. Smith, pour son aide et ses conseils, grâce auxquels cette étude a pu voir le jour.

SMITH D.C., BOUCHARD M. et LORBLANCHET M., *An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S.W. France*, dans *J. of Raman Spectrosc.*, Vol. 30, 1999 (sous presse).

BOUCHARD M. et SMITH D.C., *Corroded antique and modern coins studied by Raman Microscopy*, dans *Congrès GEORaman'99*, Vallalolid (sous presse).

Un des nombreux modèles de microscope Raman.

