

**DOSSIERS
d'ARCHEOLOGIE**

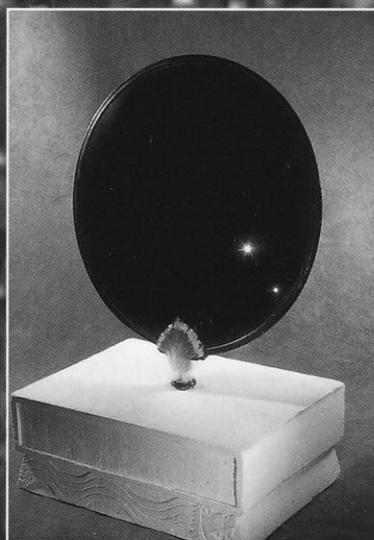
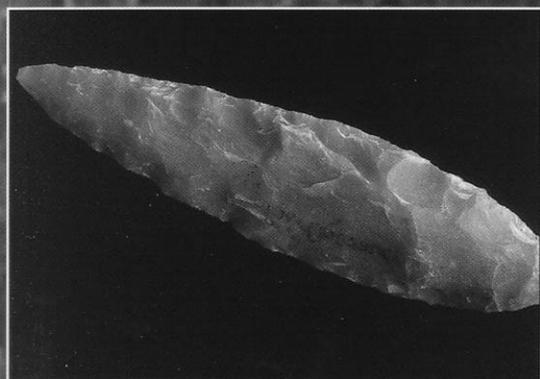
ARCHÉOMÉTRIE
N° 253-MAI 2000

ARCHEOMETRIE

LES SCIENCES APPLIQUÉES À L'ARCHÉOLOGIE



CARBONE 14
INFRAROUGE
MÉTHODE RAMAN
PALÉOGÉNÉTIQUE
CATHODOLUMINESCENCE
DENDROCHRONOLOGIE
THERMOLUMINESCENCE
CHROMATOGRAPHIE

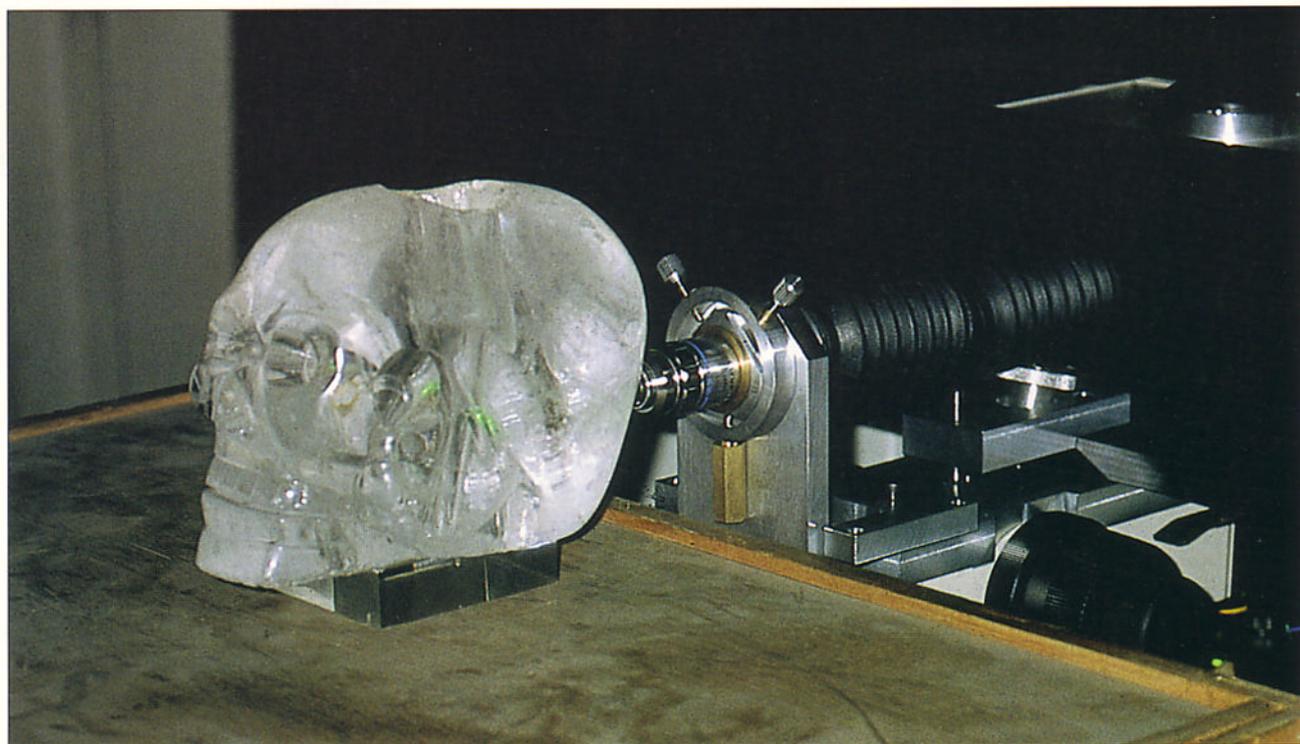


L 5957 - 253 - 48,00 F



Petroraman et Gemmoraman

Par David C. SMITH et Michel BOUCHARD



“Tête de mort” aztèque devant le microscope horizontal pour confirmer la structure de l'espèce quartz-alpha et donc de la variété “cristal de roche”, le laser vert arrivant derrière la tête. Cliché D. C. Smith.

La caractérisation physico-chimique non-destructive et micrométrique par Microscopie Raman des espèces de minéraux naturels est une méthode de choix dans de nombreux domaines de l'archéométrie pour identifier le type de roche ou de gemme dans des œuvres archéologiques taillées, sculptées, polies et/ou incrustées.

LA Microscopie Raman (MR), aussi connue comme Microspectrométrie Raman ou Microsonde Raman, sous forme “immobile” (MRI) ou “mobile” (MRM), est devenue une technique remarquable quand il s'agit d'analyser l'espèce minérale, c'est-à-dire la structure cristalline, en plus de la

composition chimique, des objets de valeur en pierre. En envoyant un faisceau laser de très faible puissance sur quelques micromètres carrés d'une œuvre, sans aucune préparation et sans même la toucher, la longueur d'onde initiale est modifiée par l'“Effet Raman” manifesté par les vibrations atomiques du cristal (ou des cristaux

dans le cas d'un mélange sub-micrométrique). Ces changements, présentés sous forme de spectre où chaque pic représente une vibration particulière (ex : liaisons AlO_6^{2-} , SiO_4^{4-} , O-H, Hg-S...), créent une empreinte unique qui permet d'identifier l'espèce par comparaison avec les spectres Raman étalons. Ces caractérisations peuvent



Ci-contre. Statue en "serpent à plumes" aztèque sous analyse. Une image de la surface analysée (derrière sa tête) agrandie 500 fois apparaît sur l'écran où le point blanc est l'image du faisceau laser, ce qui permet de positionner le laser au micron près.

En bas. Masque téotihuacân montrant des glyphes sous le laser rouge. Ces glyphes polis, ainsi que les parties grisâtres dépolies, sont tous de la calcite.

Clichés D.C. Smith.

CERAMORAMAN

Les artefacts en céramique d'une sorte ou d'une autre sont très nombreux en archéologie. Par définition, ils sont composés de minéraux créés ou modifiés par chauffage et, par conséquent, se présentent pour l'analyse comme des roches de grain fin ou très fin. Les spectres Raman de plusieurs phases coexistantes sont donc superposés dans le spectre acquis mais, généralement, on peut les distinguer.

Bien que cet article ne concerne que quelques exemples d'analyse de roches ou de gemmes, il est signalé que la plupart des géomatériaux ou biomatériaux, inorganiques ou organiques, peuvent être analysés par MRM ou MRI sous forme solide, liquide ou gazeuse. Évidemment l'étude des pigments (colorant et matrice) peut aussi tirer bénéfice de cette technique polyvalente.

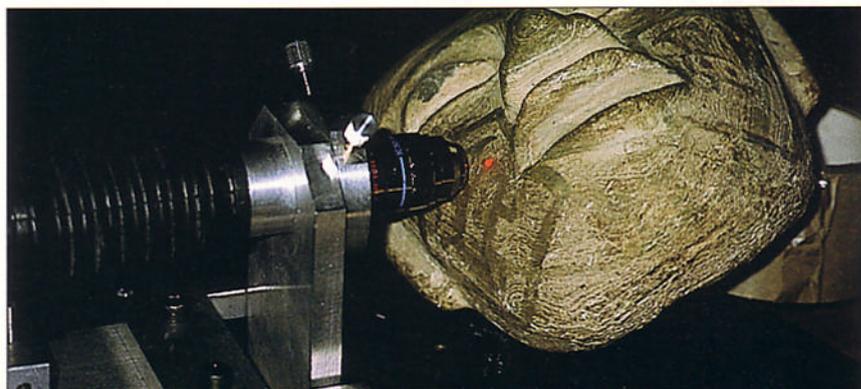
CONCERNANT LES ROCHES (PETRORAMAN)

Diverses œuvres méso-américaines ont été analysées *in situ* dans la Salle des Collections au Musée de l'Homme en mai 1999 avec une MRM apportée

grandement contribuer aux projets de restauration et de conservation des objets ou œuvres archéologiques, tout en fournissant des données essentielles sur leur nature originelle, leurs dégradations éventuelles et peut-être aussi leur provenance.

La mobilité de la technique se manifeste par la possibilité d'analyser *in situ* des grosses œuvres, des petites œuvres ou des gemmes de valeur inestimable soit dans leur site archéologique, soit dans leur laboratoire d'étude ou leur enceinte de sécurité dans un musée. Pour cela on peut employer un MR "transportable" (par quatre personnes) ou un autre modèle "portable" (par une personne). De plus, avec l'aide d'une fibre optique pouvant atteindre 500 m de long, on peut d'une part

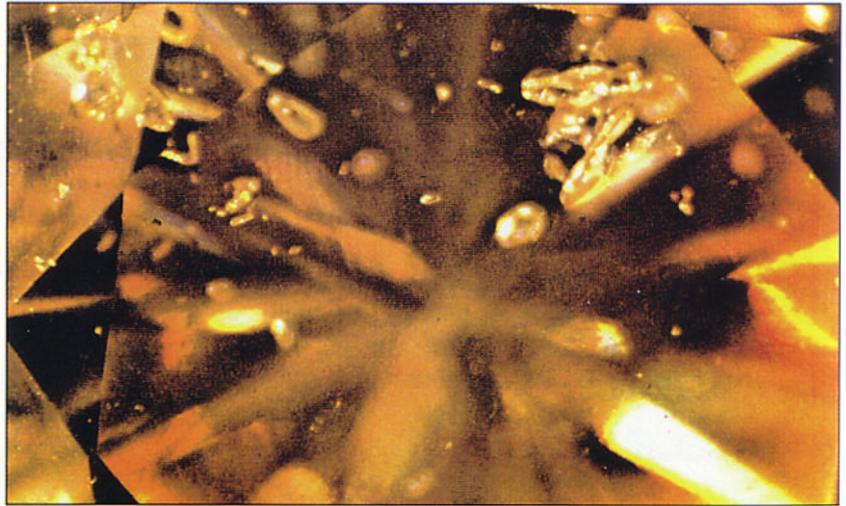
orienter le faisceau laser dans n'importe quelle direction et, d'autre part, analyser à distance du MR. L'archéométrie est donc maintenant dotée d'une technique non-destructive, mobile et fiable pour analyser un objet sous terre (dans des grottes), sous l'eau (car l'eau ne gêne pas la technique), sur les murs ou plafonds des églises ou temples, ou plus simplement à l'intérieur d'un tiroir de Musée, sans sortir l'objet de sa boîte de rangement.



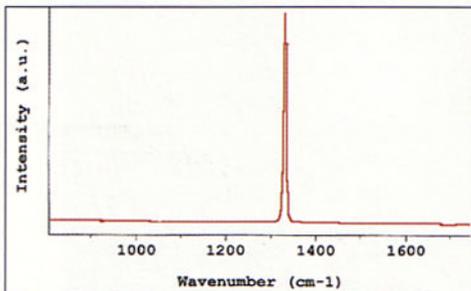
Caractérisation

RESINORAMAN

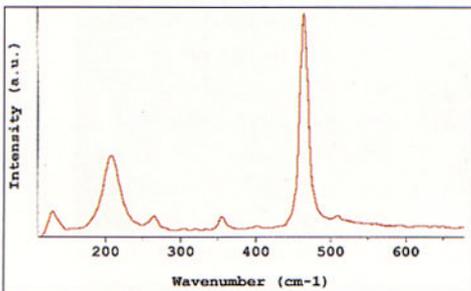
Les ambres, colles, cires, gommes, huiles et autres biomatériaux résineux fournissent un spectre Raman montrant le mélange des différentes molécules présentes. Si le mélange est souvent trop compliqué pour tout élucider, le spectre Raman constitue néanmoins une empreinte qui peut suffire pour distinguer des matériaux ou pour confirmer leur similarité.



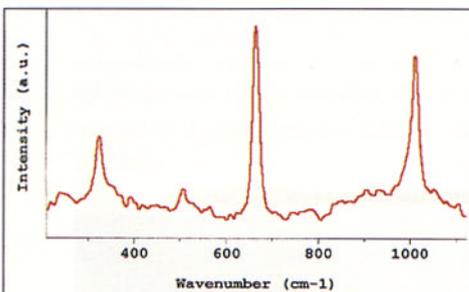
Microinclusions du diopside dans un diamant. Cliché H. J. Schubnel, avec permission.



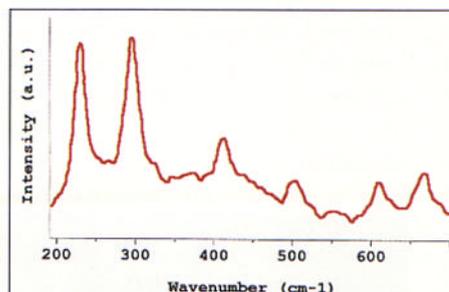
Spectre Raman de l'espèce diamant (C), ce spectre étant très caractéristique car il ne possède qu'un seul pic [classe éléments natifs].



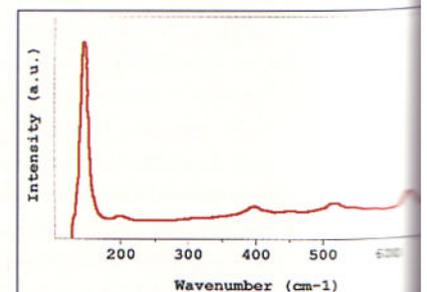
Spectre Raman de l'espèce quartz-alpha (SiO₂) de la "tête de mort" aztèque [classe tectosilicate].



Spectre Raman de l'espèce diopside (CaMgSi₂O₆) de la statue "serpent à plumes" aztèque [groupe pyroxène, classe inosilicate].



Spectre Raman de l'espèce hématite (Fe₂O₃) de la statue "serpent à plumes" aztèque [classe oxyde].



Spectre Raman de l'espèce anatase (TiO₂) d'une "pierre à trois pointes" taïno [classe oxyde].

sur place. Une partie des résultats est signalée ici comme exemples de l'étude par MRM de roches sculptées et/ou polies. Les photographies montrent les œuvres installées devant l'objectif du microscope horizontal de la MR ; cette configuration exceptionnelle permet l'analyse de microvolumes sur la surface d'œuvres de plusieurs mètres de haut ou de large, ou trop lourdes pour être placées sur le porte-échantillon (c'est-à-dire impossible à placer sous le microscope vertical fourni en standard).

La première caractérisation était la confirmation de l'espèce du quartz, sous-espèce quartz-alpha (variété "cristal de roche") (SiO₂), dans la célèbre "tête de mort" en monocristal sculpté et poli ; bien que l'attribution au quartz ait été faite depuis longtemps, celle-ci n'était pas vraiment évidente parce que d'autres espèces minérales, et verres lourds artificiels riches en plomb, peuvent être transparents et durs. Cette

confirmation est donc utile afin d'écartier tout doute. Il convient de noter que la MR a immédiatement identifié par son empreinte spectrale la structure du quartz-alpha et donc aussi sa composition (SiO₂) ; ainsi cette technique contraste avec d'autres techniques non-destructives en archéométrie comme la PIXE qui a récemment identifié le silicium quantitativement dans le célèbre "œil du scribe" égyptien au Louvre, mais sans toutefois faire preuve de sa structure quartz-alpha qui seule autorise l'attribution des noms quartz et "cristal de roche".

Le diopside (CaMgSi₂O₆) a été trouvé dans deux œuvres : une ceinture verdâtre totonaque et une statue en "serpents à plumes" rougeâtre aztèque. Faute de temps pour compléter l'analyse, toutes les autres espèces minérales

présentes n'ont pas pu être caractérisées ; pourtant la seule présence du diopside rend très douteux les deux noms de roche proposés auparavant (respectivement diorite et porphyre) parce que normalement ces types de roches naturelles ne contiennent pas de diopside, minéral ferromagnésien typique d'un gabbro ou d'un skarn.

La calcite (CaCO_3) a été reconnue comme constituant majeur de deux œuvres, un masque téotihuacán et une ceinture taíno, ce qui soutient l'idée que ces roches sont des marbres. D'autres minéraux comme l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), l'anatase (TiO_2), le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ont été facilement identifiés dans différentes œuvres.

D'autres études effectuées avec une MRI ont confirmé la nature de la roche éclogite qui compose une hache polie trouvée sur l'île Cozumel au Mexique, car le grenat ferromagnésien ($[\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) et le pyroxène sodioalcalique-magnésioalumineux ($[\text{Na}, \text{Ca}][\text{Mg}, \text{Al}]\text{Si}_2\text{O}_6$) reconnus par leurs spectres Raman constituent une association minérale qui est spécifique pour la roche éclogite. La titanite (CaTiSiO_5) a aussi été identifiée dans cette hache.

Plusieurs haches polies ou bracelets (de France, du Guatemala...) ont été confirmés comme étant

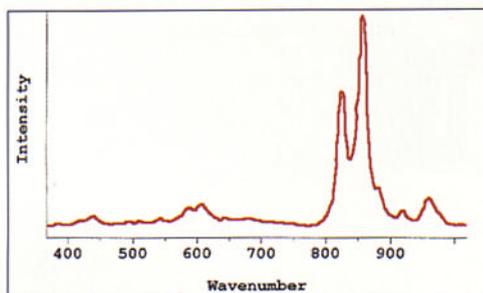
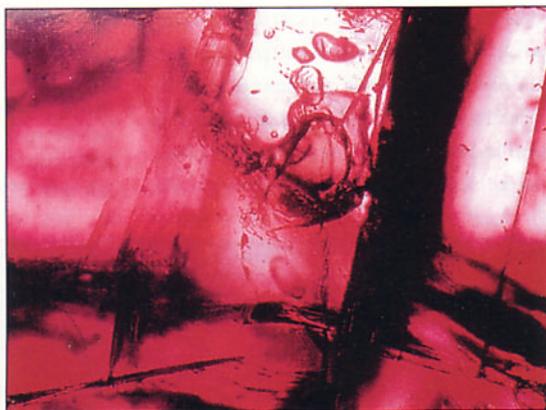
constitués de jade jadéitique ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). En effet la MR est extraordinairement efficace dans ces cas car le spectre du jade est très influencé par des variations de concentration en Na, Ca, Mg et Al de sorte qu'on peut établir la proportion du pôle pur de la jadéite avec une bonne certitude (mieux que $\pm 5\%$ mol.). Aussi la distinction du jade néphritique est rapide et simple, comme l'est la distinction de toutes les espèces minérales employées comme faux "jades". Par exemple un soi-disant "jade lilas" sculpté s'est avéré être une banale améthyste ; bien qu'un géologue ou un gemmologue aurait pu le soupçonner par d'autres examens, la MR est très pratique pour analyser "en rafale" des séries d'objets comme celui-ci.

Des petites intailles vertes gallo-romaines de Lutèce ont été identifiées comme étant constituées du quartz-

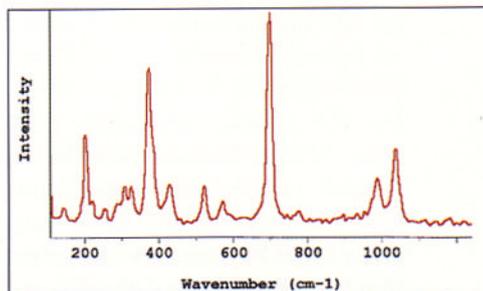
alpha, sous-espèce calcedoine (variété chrysoprase). Les spectres Raman ont démontré aussi la coexistence d'un autre polymorphe de SiO_2 , la moganite, ce qui n'est pas possible avec d'autres techniques analytiques qui déterminent les concentrations d'éléments chimiques.

Les autres applications de la MR en archéométrie des roches incluent l'analyse de colonnes de construction, de meules, de murs vitrifiés, de mosaïques...

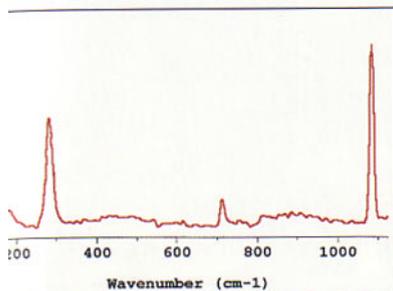
Microinclusions de la pargasite et de la zoisite dans un corindon (variété rubis). Cliché H. J. Schubnel, avec permission.



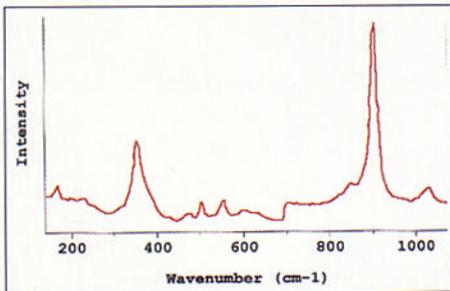
Spectre Raman de l'espèce forsterite (Mg_2SiO_4) [groupe olivine, classe néosilicate].



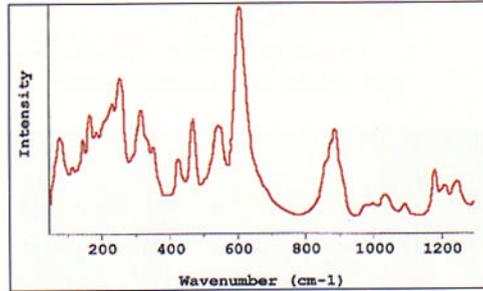
Spectre Raman de l'espèce jadéite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) (jade-jadéite) d'une hache polie du Guatemala [groupe pyroxène, classe inosilicate].



Spectre Raman de l'espèce calcite (CaCO_3) du masque téotihuacán [classe carbonate].



Spectre Raman du minéral du groupe grenat ($[\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) d'une hache polie du Mexique [classe néosilicate].



Spectre Raman de l'espèce titanite (CaTiSiO_5) d'une hache polie du Mexique [classe néosilicate].



CONCERNANT LES GEMMES (SENSU LATO) (GEMMORAMAN)

Qu'il s'agisse de simples pierres colorées venant d'une époque préhistorique ou qu'il s'agisse d'un montage historique de bijoux (comme par exemple une couronne royale), la MR est devenue la technique de choix pour l'authentification de l'espèce minérale. En effet, plusieurs laboratoires européens officiels d'authentification des gemmes sont en train d'abandonner leurs méthodes traditionnelles pour passer toutes leurs gemmes sous le faisceau laser d'un MR afin d'obtenir des résultats plus sûrs et plus rapides. Ainsi on peut vérifier de façon routinière une série de gemmes pour confirmer ou infirmer qu'elles sont réellement composées de diamant, émeraude, rubis, péridot, tourmaline etc...

Le premier avantage est l'identification rapide, sans (micro)prélèvement,

de la classe, du groupe et de l'espèce minérale d'une gemme, ce qui fournit sa structure cristalline et sa composition chimique (semi-quantitative car les éléments en traces ne peuvent pas être mis en évidence à cause de leur trop faible concentration). Ainsi la MR trouve toujours l'espèce béryl pour toutes ses variétés : émeraude, aquamarine,morganite, héliodor... De la même manière la MR ne distingue pas les variétés de l'espèce corindon que sont le rubis et le saphir, mais peu importe car, en général, il est plus important de confirmer

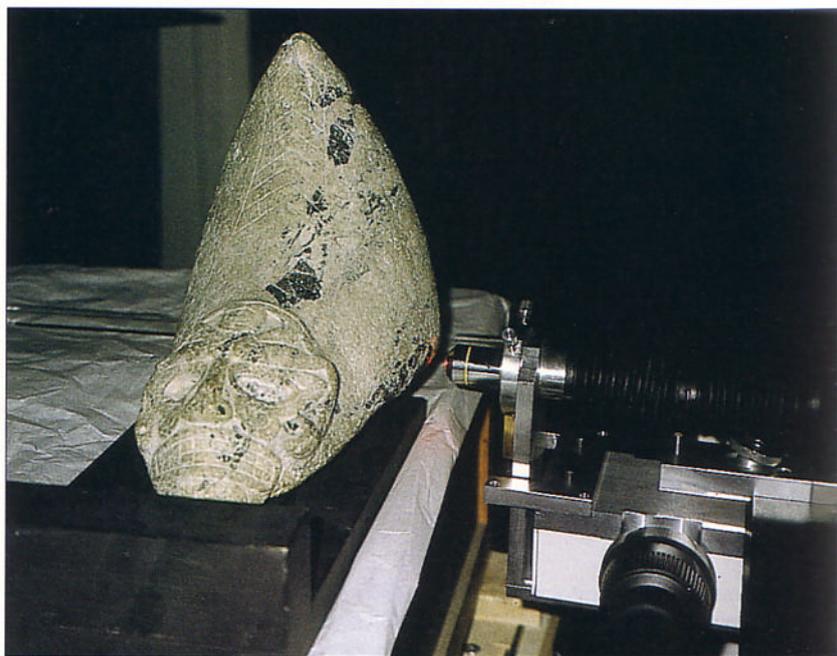
TISSURAMAN

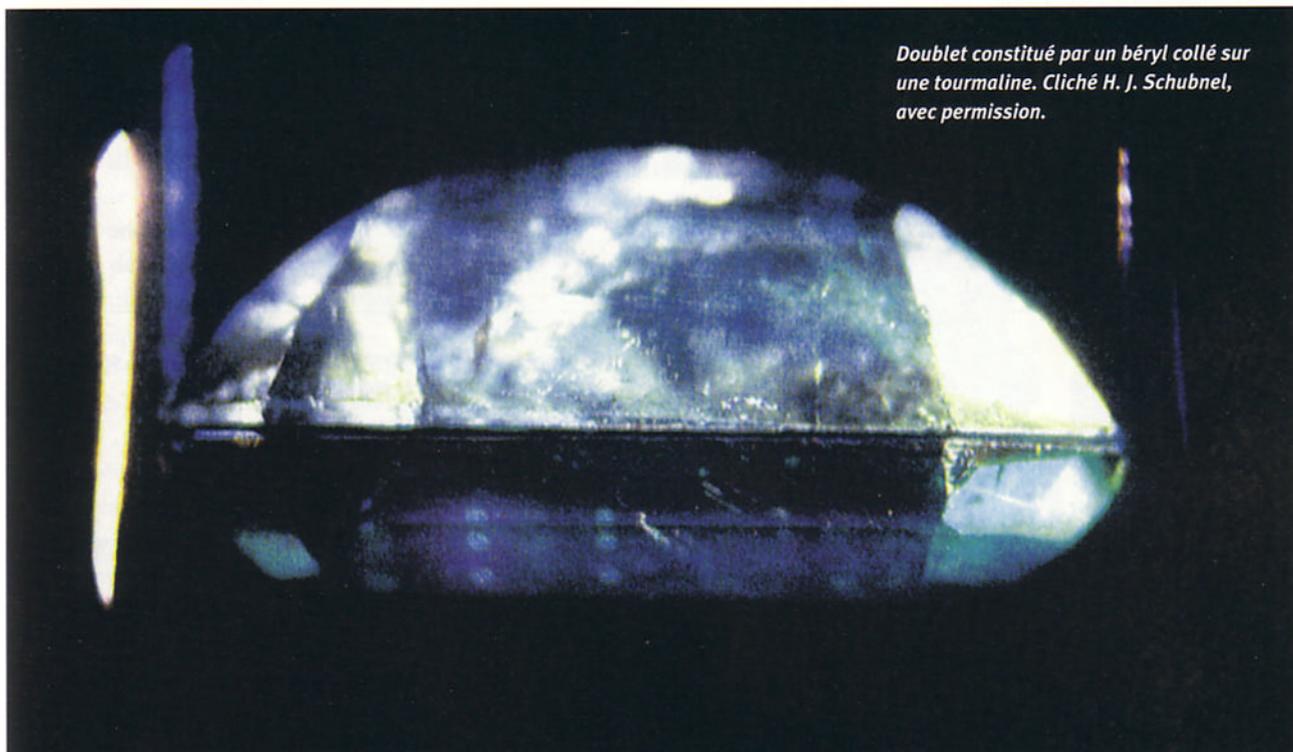
Les tissus, qu'ils soient d'origine végétale (coton, lin...) ou animale (cheveu, dent, peau, plume, ongle, os...), sont plus courant que les résines parmi les vestiges bioarchéologiques de toute culture. Etant composé de cellules mortes, leur complexité est énorme. Néanmoins des études publiées ont démontré qu'on peut tirer des informations très utiles sur leur origine, leurs traitements et/ou leurs dégradations climatologiques. Sans oublier les papyri et les ivoires, les momies figurent ici en tête car on peut analyser la peau ainsi que le textile dans lequel le corps a été enrobé.

En haut. Tête totonaque sous analyse. Entre autres, la présence de l'albite a été mise en évidence. Cliché D. C. Smith.

En bas, à gauche. Microinclusion contenant CO₂ liquide et CO₂ gazeux dans un béryl (variété émeraude). Cliché H. J. Schubnel, avec permission.

Ci-dessous. "Pierre à trois pointes", dont deux points représentent des têtes. La matrice blanche montre de la calcite accompagnée de gypse mais les gros amas noirs sont riches en anatase. Cliché D. C. Smith.





Doublet constitué par un béryl collé sur une tourmaline. Cliché H. J. Schubnel, avec permission.

que c'est l'un ou l'autre plutôt que ni l'un ni l'autre !

Le deuxième avantage est qu'il est aussi facile d'identifier une gemme sous forme brute, taillée ou montée/sertie. Il est donc possible d'installer une MRM sur le site d'exploitation d'un gisement de gemmes ou sur un site archéologique afin d'identifier les bijoux qui viennent d'être découverts, ou encore dans une cathédrale pour analyser une par une chaque pierre montée d'un trésor, tel un autel ou une croix en or incrustés de pierres colorées.

Le troisième avantage est qu'on

VITRORAMAN

La structure amorphe des verres, y compris les glaçures et les émaux, fournit un spectre Raman, mais est parfois plus difficile à caractériser que celle d'une espèce cristalline. Cependant les colorants chauffés utilisés dans les vitraux et autres artefacts vitreux fournissent des spectres qui peuvent déterminer les pigments initiaux et leurs produits de réaction par chauffage.

peut analyser les petites roches sculptées et/ou polies telles des camées et intailles, ou encore les pierres constituant des meubles en marqueterie, c'est-à-dire des associations à une petite échelle de plusieurs espèces minérales.

Le quatrième avantage est qu'on peut analyser les microinclusions solides, liquides et/ou gazeuses au sein des gemmes, ce qui peut contribuer énormément à la compréhension du paléo-environnement géologique, et peut-être aussi de la provenance géographique de la gemme.

Le cinquième avantage est qu'on peut parfois étudier les traitements anthropiques qu'a subi une gemme ; il peut s'agir d'un chauffage qui a modifié ses microinclusions ou d'un remplissage par une résine afin de cacher des défauts de croissance cristalline.

Il en ressort de tous ces avantages que la MR permet de détecter des faux avec une facilité et une certitude inconnue jusqu'alors, par exemple parce que l'espèce trouvée ne correspond pas à celle de la gemme supposée ou parce qu'on trouve deux cristaux différents collés l'un à l'autre afin de simuler une plus grosse pierre de valeur supérieure.

Concernant les gemmes de synthèse, on trouve souvent que leurs microinclusions ne correspondent pas à des minéraux naturels mais à des résidus de fondant (ces fondants sont généralement composés de borates, molybdates, tungstates ou vanadates, d'éléments alcalins tel que le lithium ou le sodium). En effet, une gemme synthétique d'une parfaite cristallinité aura exactement la même structure qu'une belle gemme naturelle pure et donnera par conséquent un spectre Raman identique ; ses inclusions seules permettraient de faire la différence. ■

BIBLIOGRAPHIE

- SCHUBNEL, H.-J., *Une méthode moderne d'identification et d'authentification des gemmes*, Chap. I, p. 5-10, 1992 ; PINET, M., SMITH, D. C. et LASNIER, B., *Utilité de la Microsonde Raman pour l'identification non-destructive des gemmes, avec une sélection représentative de leurs spectres Raman* (Chap. II, p.11-61) dans *La Microsonde Raman en Gemmologie*, eds. SCHUBNEL, H.J. et SMITH, D.C., Revue de Gemmologie, n° spécial hors série 1992, Association Française de Gemmologie, 61 pp, 1992.
- SMITH, D.C. et EDWARDS, H.G.M., *A wave-number-searchable tabular indexed catalogue for "ARCHAEORAMAN" : Raman spectra of geo-materials and biomaterials of interest in Archaeology* (sensu lato), p. 510-511 dans *ICORS Capetown' 98*, ed. A.M. Heyns, John Wiley, Chichester, 92pp, 1998.