

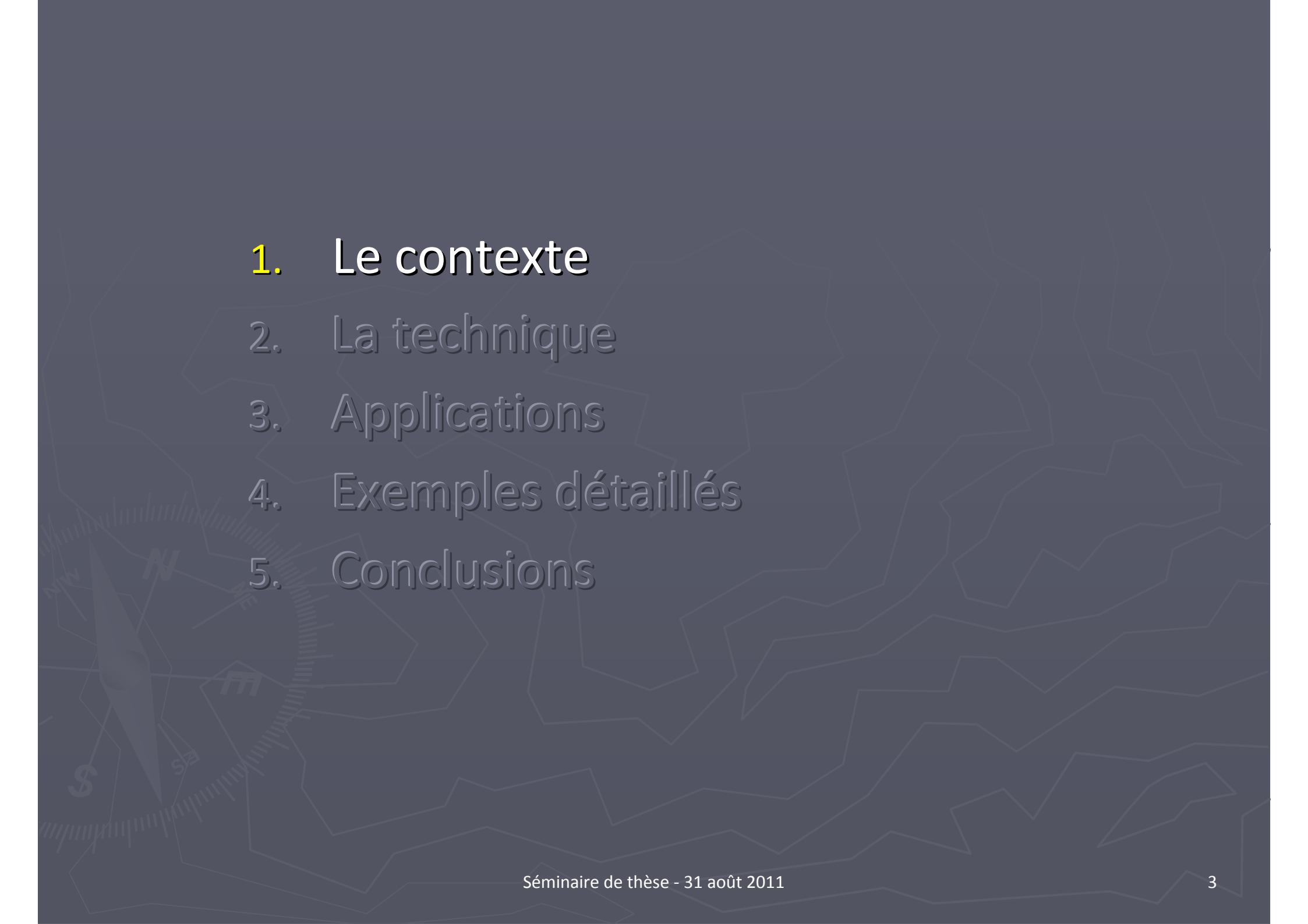
Séminaire de thèse

# La spectroscopie Raman au service de l'archéométrie

Laurent LEPORT

# Plan de l'exposé

1. Le contexte
2. La technique
3. Applications
4. Exemples détaillés
5. Conclusions

- 
- 1. Le contexte**
  - 2. La technique**
  - 3. Applications**
  - 4. Exemples détaillés**
  - 5. Conclusions**

# 1. Le contexte



## *Archéométrie*

Discipline scientifique mettant en œuvre des méthodes physiques ou chimiques pour les études archéologiques.

Ces méthodes comprennent des études de sédimentologie, botanique, archéozoologie, anthropologie, analyses des matériaux dans un objectif de datation des objets et sites archéologiques.

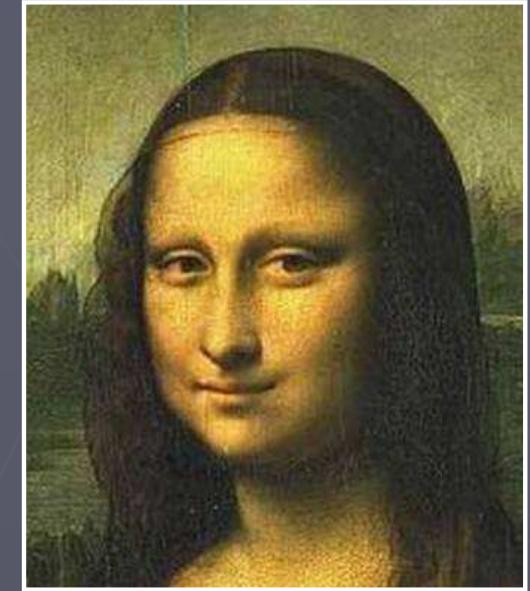
Le centre européen de l'archéométrie est situé à Liège, en Belgique, et dépend directement de l'ULg

(source Wikipedia)

# 1. Le contexte

Exigences des archéologues?

- une analyse non destructive



# 1. Le contexte

Exigences des archéologues?

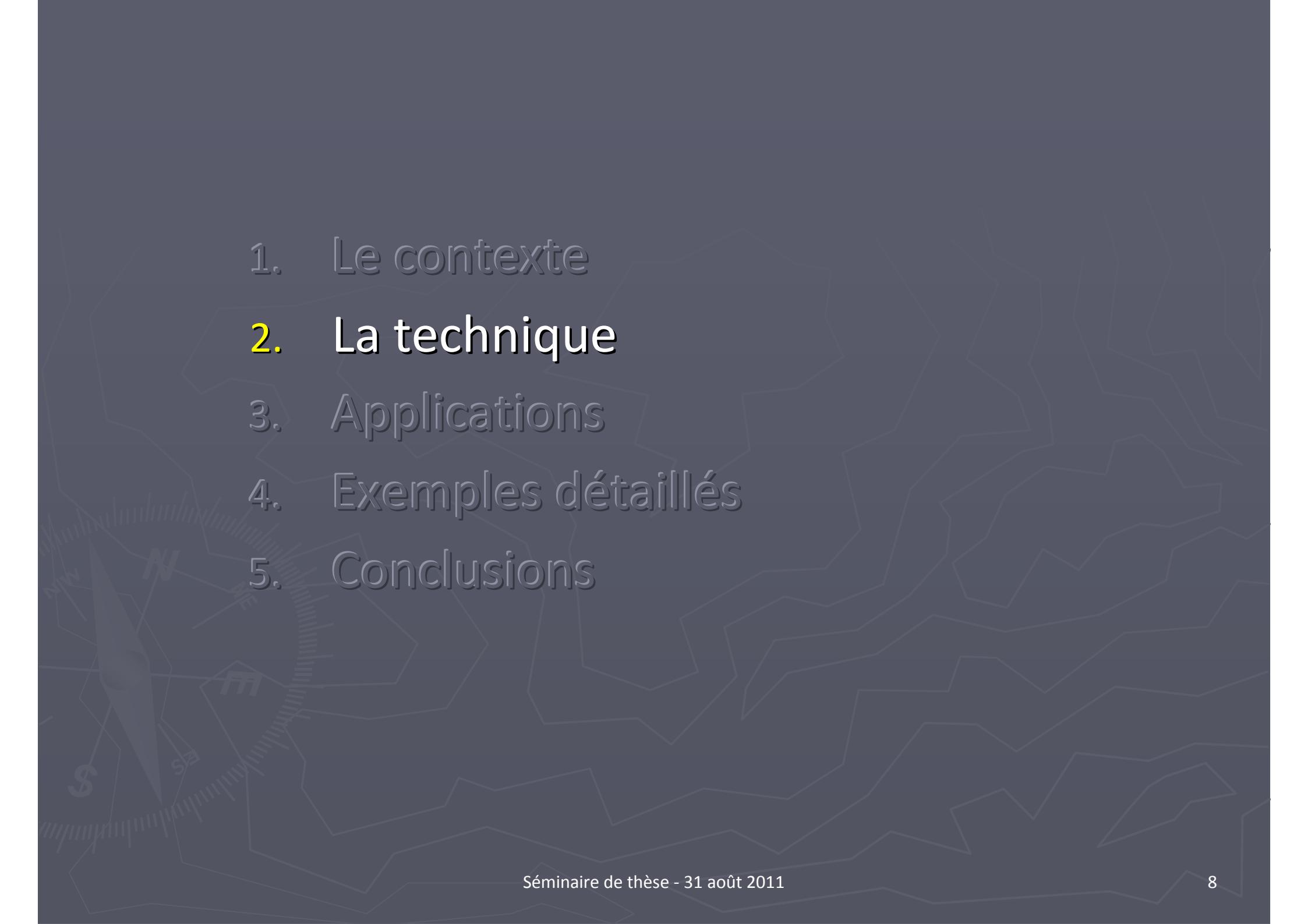
- une analyse non destructive
  - analyse *in situ*
  - micro- ou macro-échantillon



# 1. Le contexte

## Exigences des archéologues?

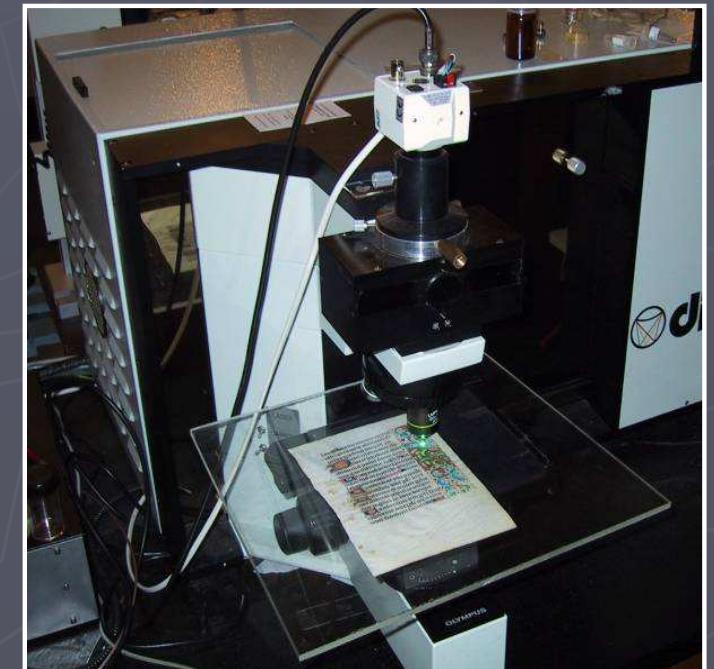
- une analyse non destructive
- analyse *in situ*
- micro- ou macro-analyse
- information sur objet
- identification

- 
- 1. Le contexte**
  - 2. La technique**
  - 3. Applications**
  - 4. Exemples détaillés**
  - 5. Conclusions**

## 2. La technique

La spectroscopie Raman offre:

- une analyse non destructive

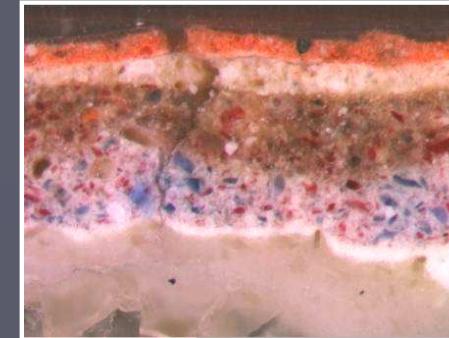


© ULg - CAE

## 2. La technique

La spectroscopie Raman offre:

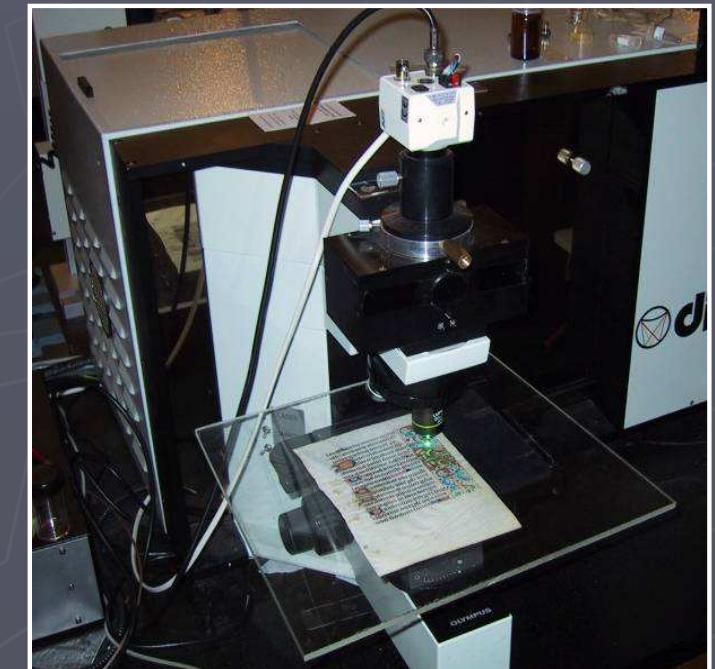
- une analyse non destructive
- une grande versatilité d'analyse



© KIK-IRPA



© KIK-IRPA

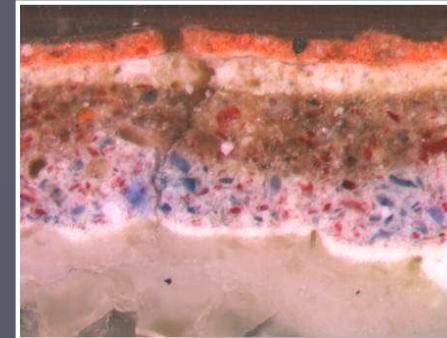


© ULg - CAE

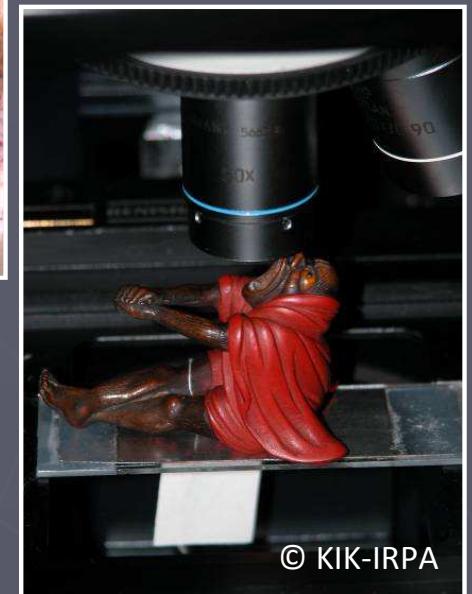
## 2. La technique

La spectroscopie Raman offre:

- une analyse non destructive
- une grande versatilité d'analyse



© KIK-IRPA



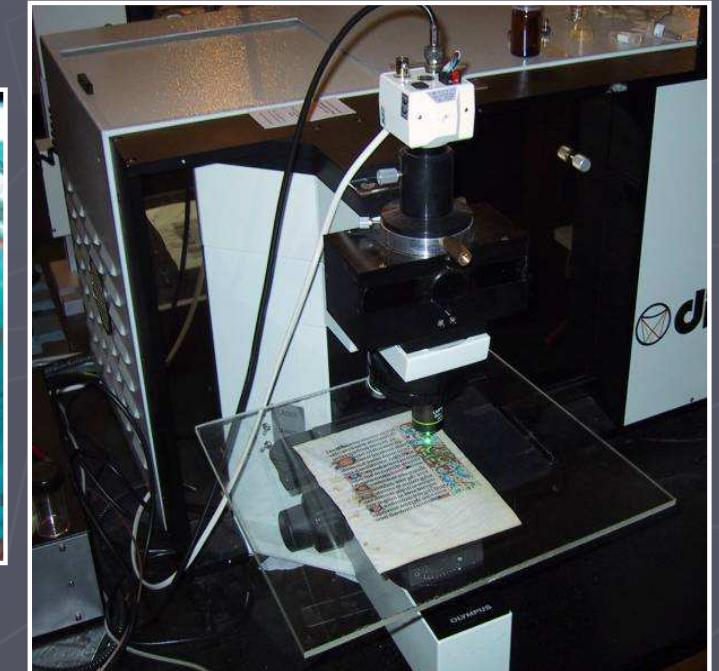
© KIK-IRPA



© UGent – Vakgroep Archeologie



© KIK-IRPA



© ULg - CAE

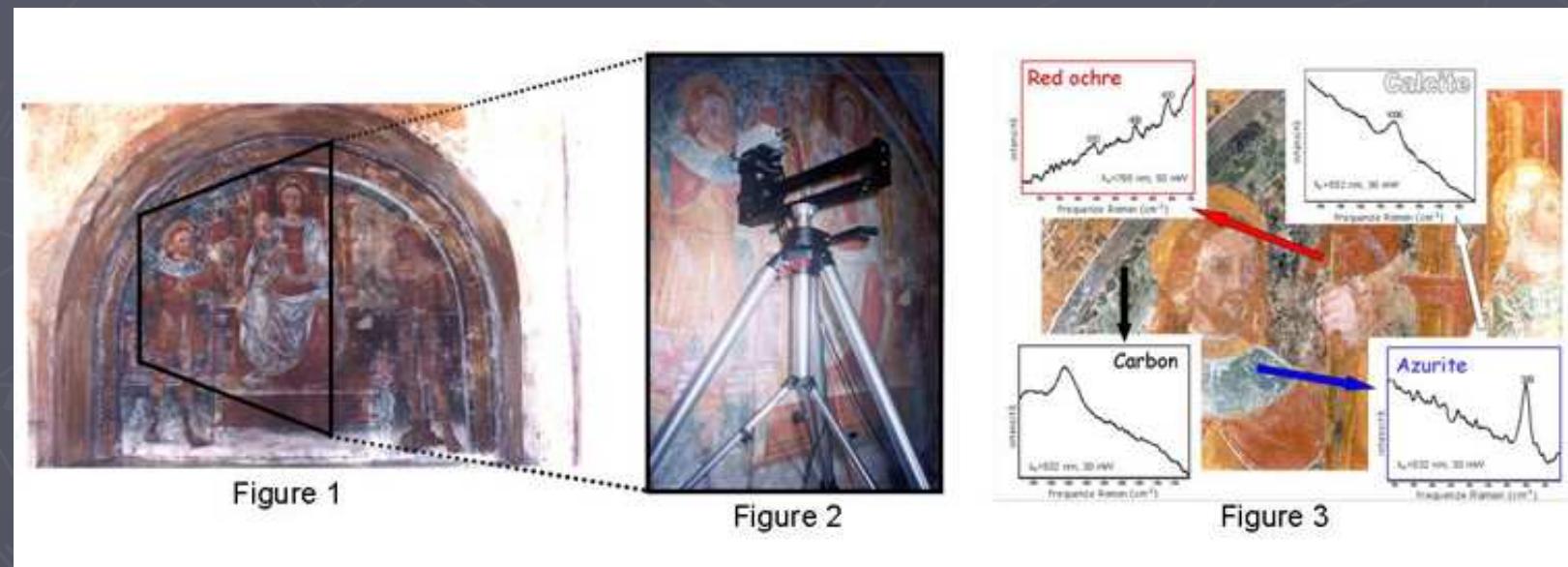
## 2. La technique

La spectroscopie Raman offre:

- une analyse non destructive
- une grande versatilité d'analyse



© UGent – Vakgroep Archeologie

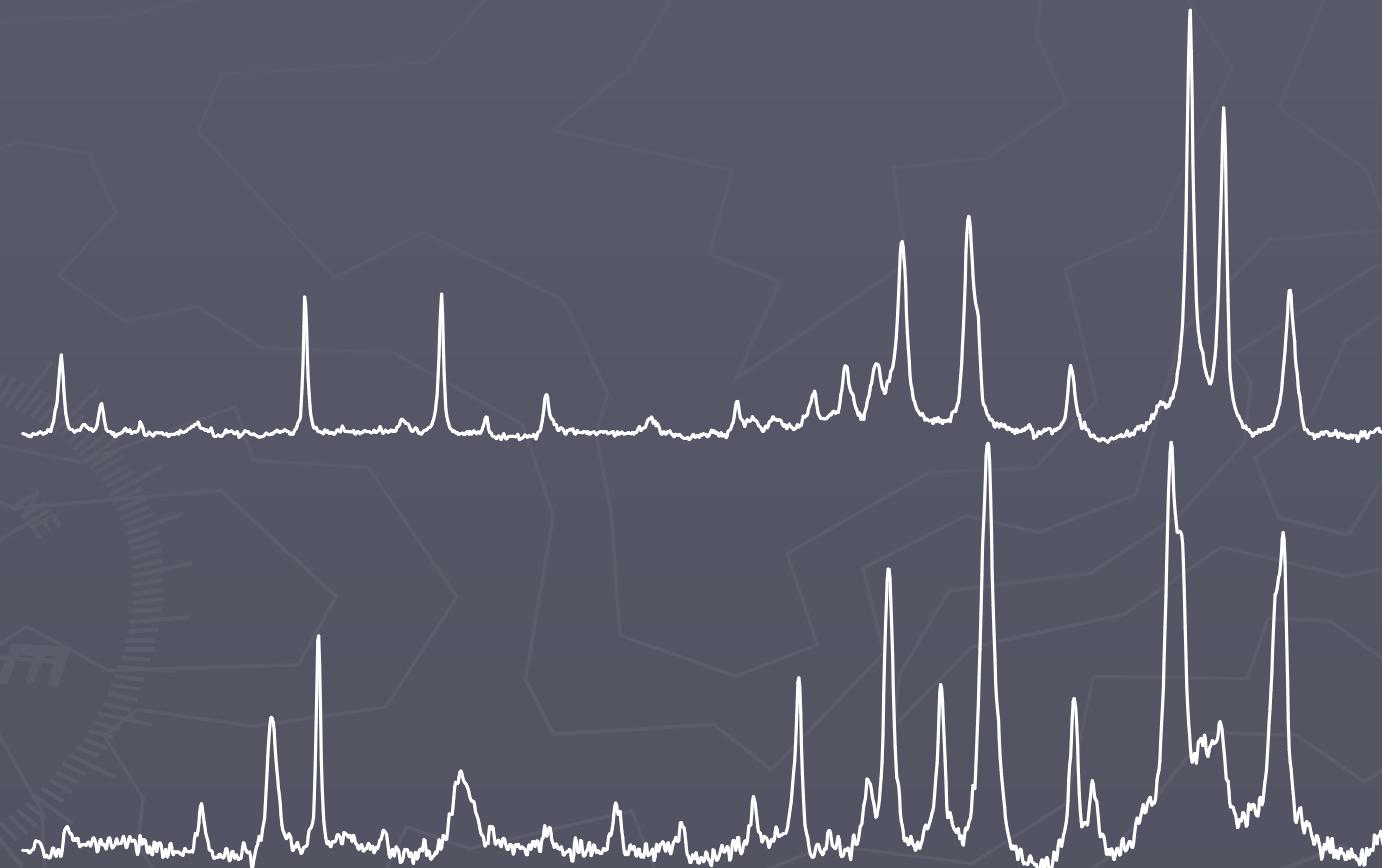


© JASCO Analytical instruments

## 2. La technique

La spectroscopie Raman offre:

- information chimique moléculaire spécifique

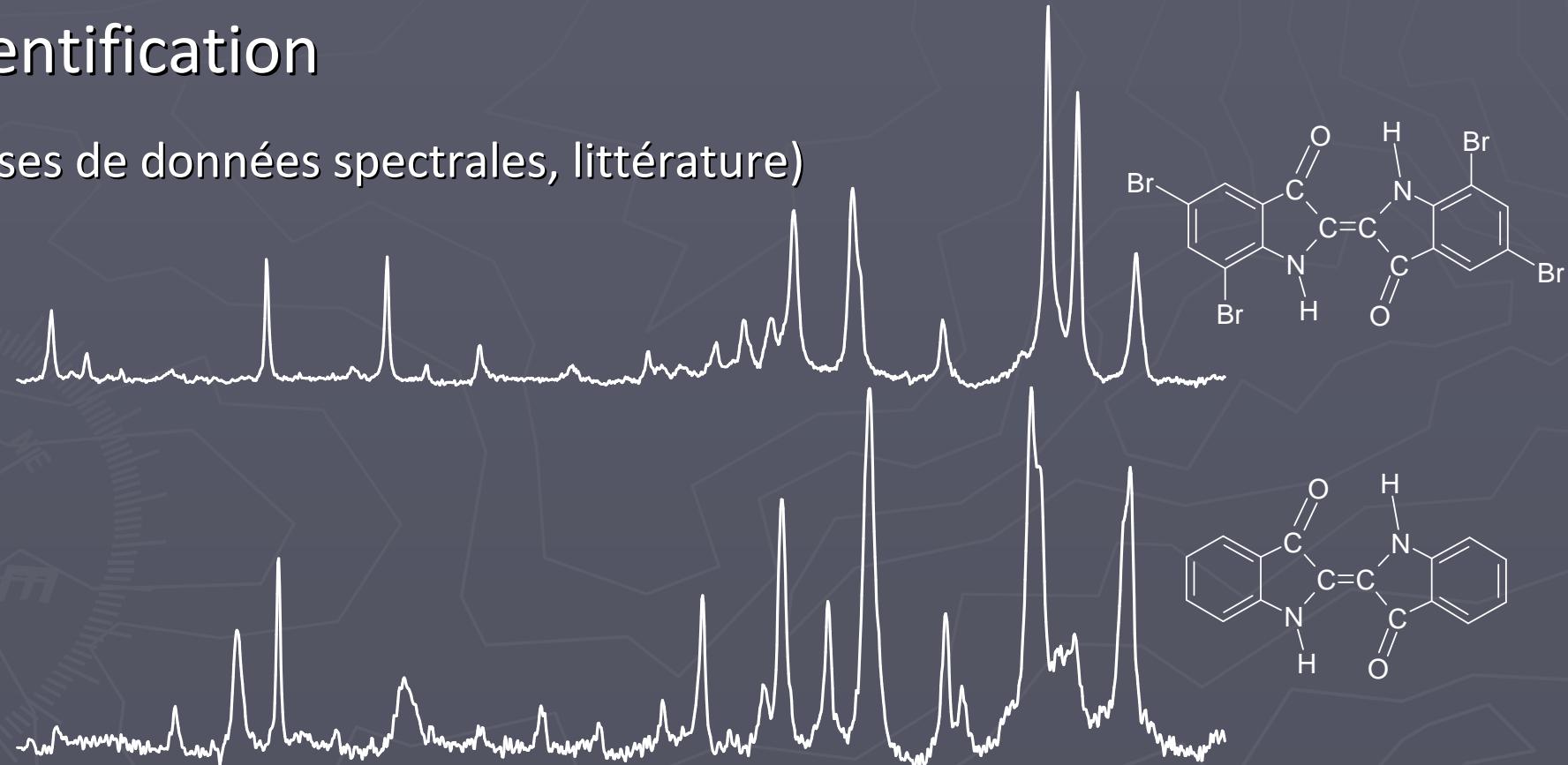


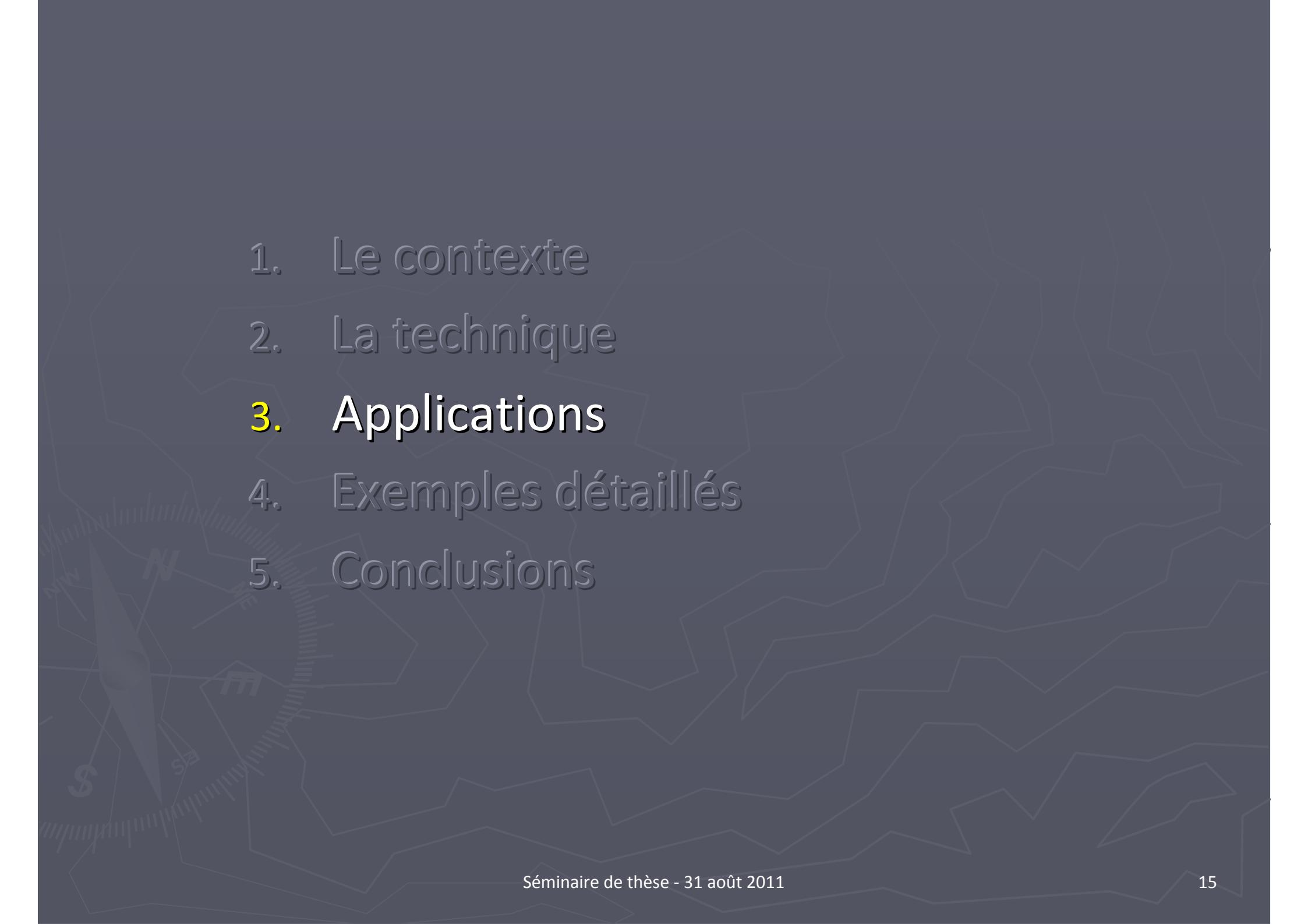
## 2. La technique

La spectroscopie Raman offre:

- information chimique moléculaire spécifique
- identification

(bases de données spectrales, littérature)



- 
1. Le contexte
  2. La technique
  3. Applications
  4. Exemples détaillés
  5. Conclusions

# 3. Applications

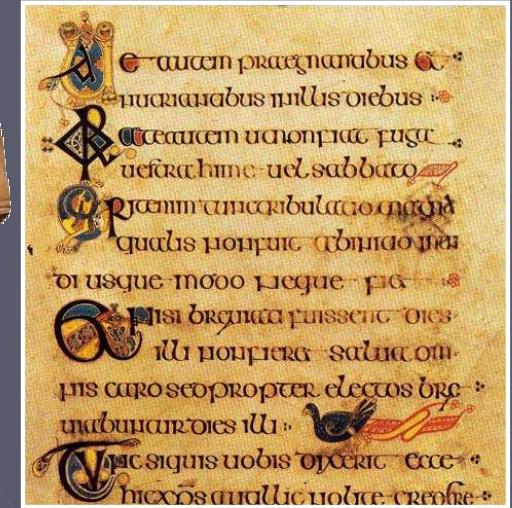
## a) Analyse de pigments

- identification des pigments

# 3. Applications

## a) Analyse de pigments

- identification des pigments
  - datation



© Trinity College – The Book of Kells

Datation: ~ 800 AC

Bioletti, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1043.

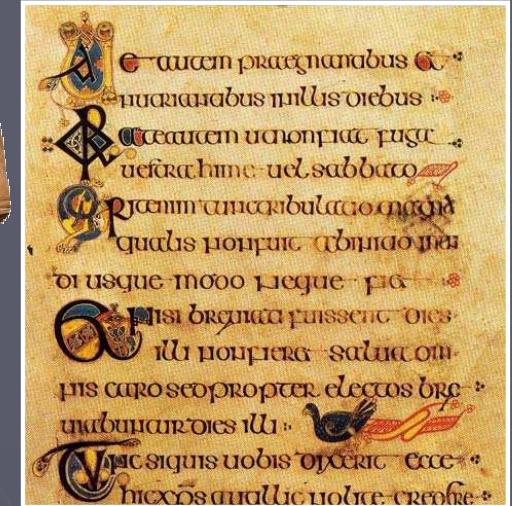
# 3. Applications

## a) Analyse de pigments

- identification des pigments

- datation

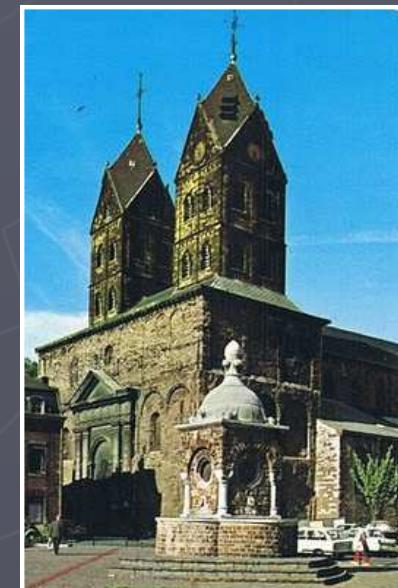
- restauration



© Trinity College – The Book of Kells

Datation: ~ 800 AC

Bioletti, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 1043.



Liège – Eglise Saint-Barthélemy

# 3. Applications

## a) Analyse de pigments

- identification des pigments

- datation

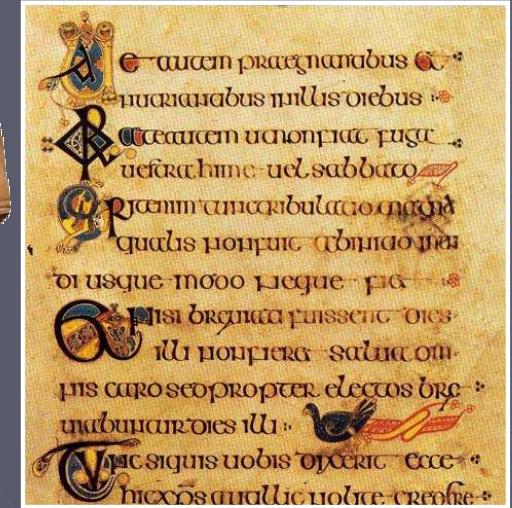
- restauration

- « palette » de l'artiste



Illustrations de manuscrits de J. Bourdichon

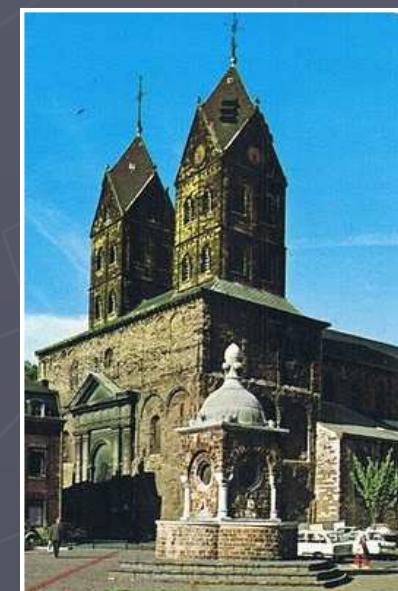
Trentelman, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 577.



© Trinity College – The Book of Kells

Datation: ~ 800 AC

Bioletti, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 1043.



Liège – Eglise Saint-Barthélémy

# 3. Applications

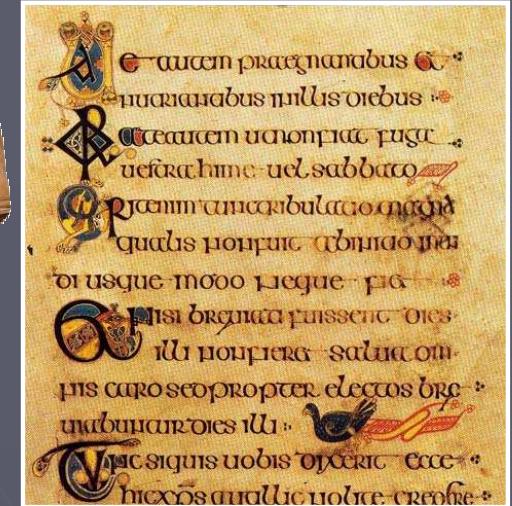
## a) Analyse de pigments

- identification des pigments
  - datation
  - restauration
  - « palette » de l'artiste
  - détection de faux



Illustrations de manuscrits de J. Bourdichon

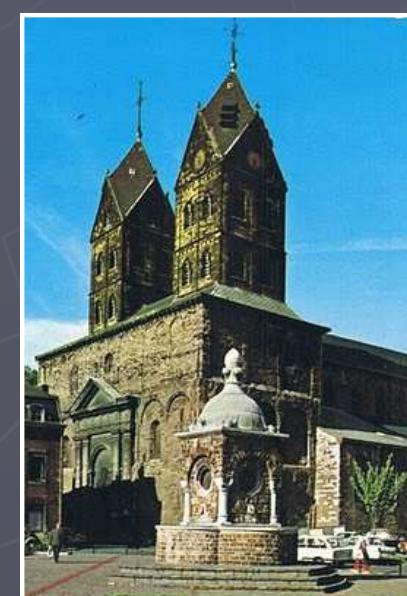
Trentelman, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 577.



© Trinity College – The Book of Kells

Datation: ~ 800 AC

Bioletti, *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 1043.



Liège – Eglise Saint-Barthélémy

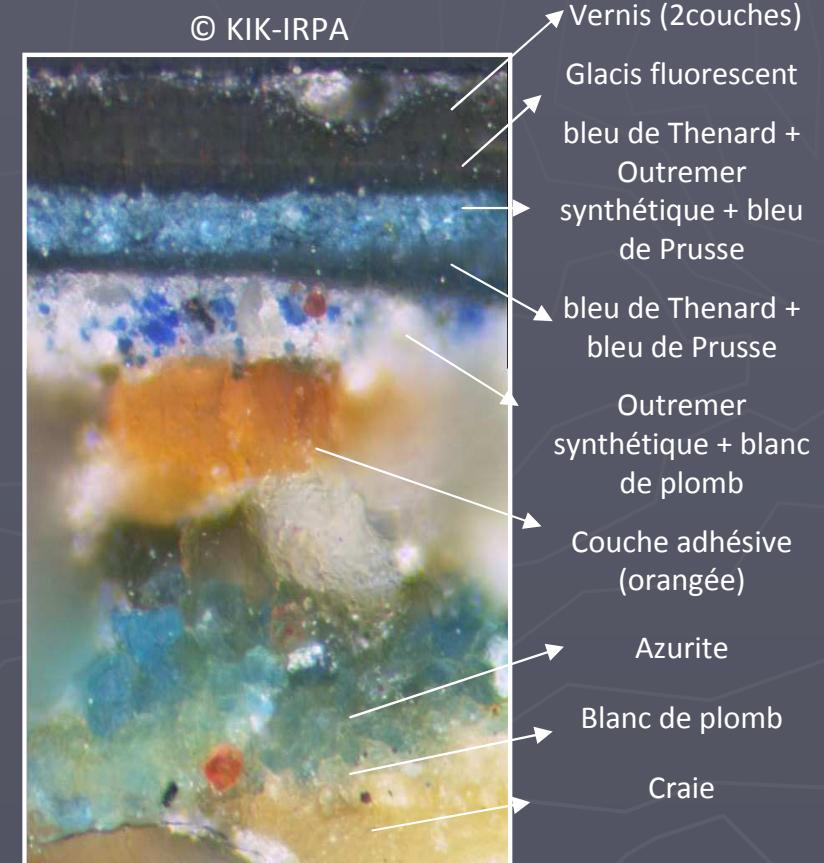
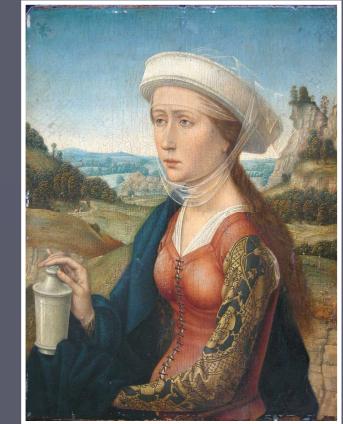
# 3. Applications

## b) Analyse de molécules organiques

# 3. Applications

## b) Analyse de molécules organiques

- liants et vernis
- colorants naturels



# 3. Applications

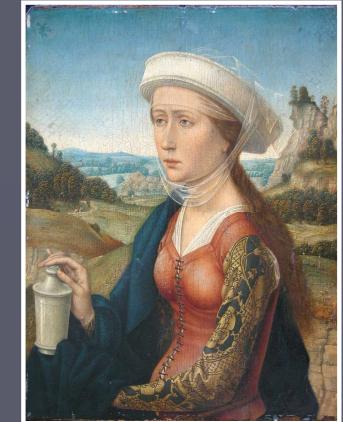
## b) Analyse de molécules organiques

- liants et vernis
- colorants naturels
- ivoires
- etc.



Ivoires travaillés

Edwards, *Spectrochim. Acta A* 1997, 53, 2403.



# 3. Applications

## c) Produits de corrosion

# 3. Applications

## c) Produits de corrosion

- statues
- armes
- monnaies
- *etc.*



© Musée Royal Mariemont –  
Les Bourgeois de Calais

# 3. Applications

## c) Produits de corrosion

- statues

- armes

- monnaies

- etc.

Antlerite

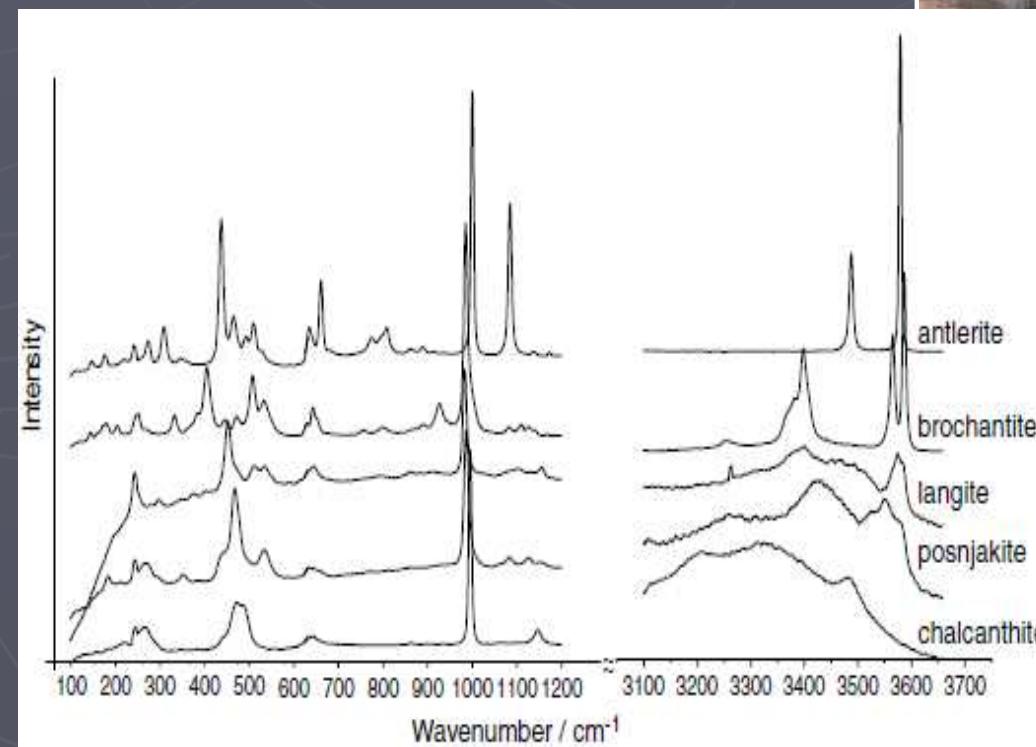
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$

Brochantite

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$

Chalcanthite

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



© Musée Royal Mariemont –  
Les Bourgeois de Calais

Hayez, J. *Raman Spectrosc.*  
2004, 35, 732.

# 3. Applications

## d) Minéraux et gemmes

# 3. Applications

## d) Minéraux et gemmes ■ orfèvrerie



Reiche, *J. Raman Spectrosc.* 2004, 35, 719.

# 3. Applications

## d) Minéraux et gemmes

□ orfèvrerie

- minéralogie
- etc.



Reiche, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 719.

© Musée du quai Branly, Paris – Crâne de cristal sculpté dans une seul cristal de roche ( $\alpha$ -quartz)  
Smith, *J. Archeol. Sci.* **2004**, 31, 1137.

# 3. Applications

## e) Sources bibliographiques

- Vandenabeele, *Chemical Reviews* 2007, 107, 675.
- Smith & Clark, *J. Archeol. Sci.* 2004, 31, 1137.
- Edwards, *Spectroscopy* 2002, 17, 16.

# Plan de l'exposé

1. Le contexte
2. La technique
3. Applications
- 4. Exemples détaillés**
5. Conclusions

# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai



- 134 m de long
- Un des plus beaux édifices religieux de Belgique
- Patrimoine mondial Unesco en 2000

Son apparence a été influencée par les styles:

- Roman (parties les plus anciennes: nef et transept)
- Gothique (chœur)
- Renaissance (porche occidental)

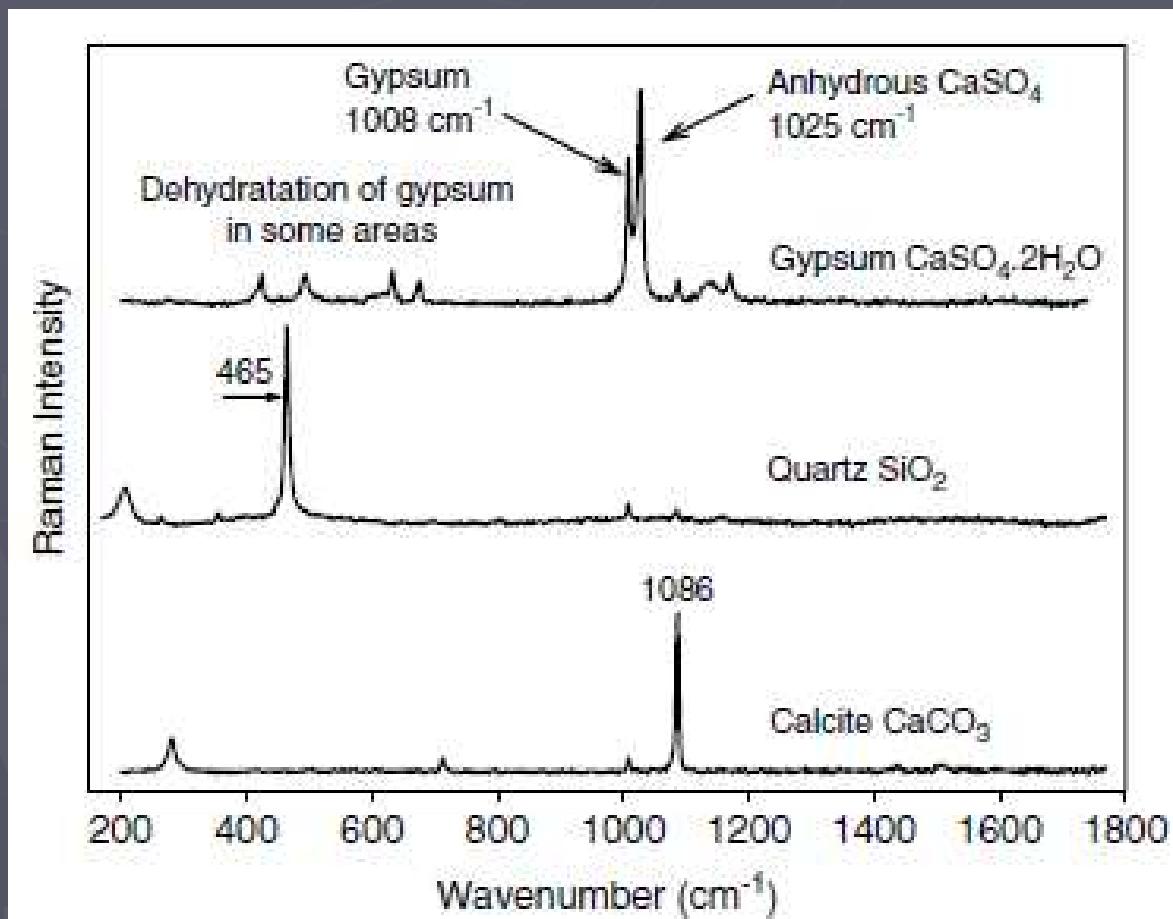
# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai



- ~ 100 prélèvements
  - micro-fragments
  - poudre

# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai

## a) Recouvrement des murs



Lepot, J. Raman Spectrosc. 2006, 37, 1098.

### Recouvrement

- gypse
- calcite
- quartz

= couche de préparation  
(intérieur)

= couche de protection  
ou décoration (extérieur)

- oxydes Fe
- Carbone

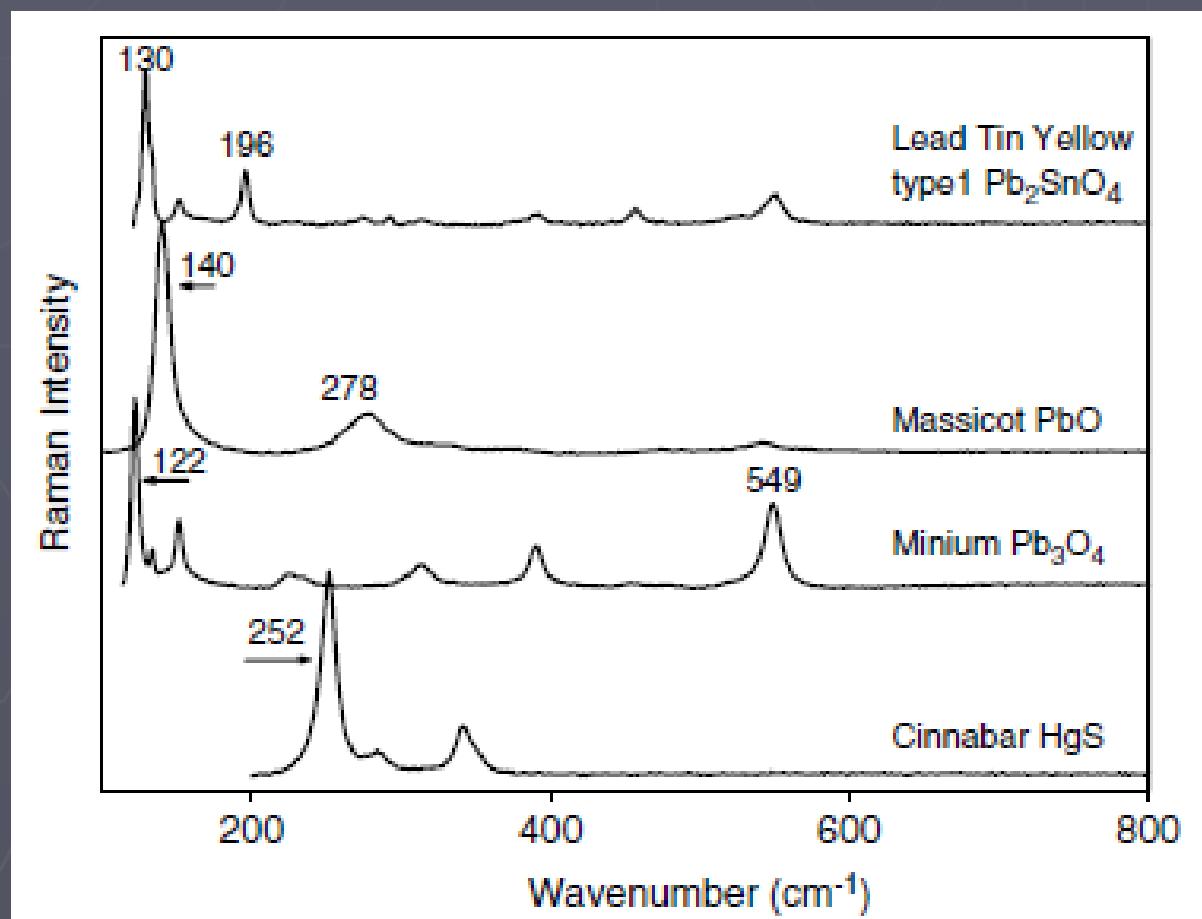
# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai

## b) Etude des pigments: jaune, orange, rouge



Mélange

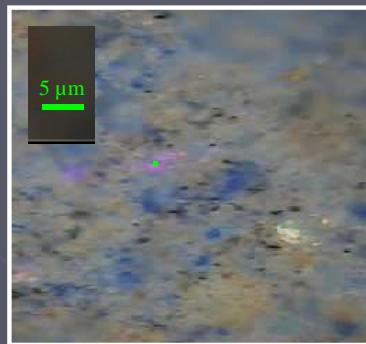
- Cinabre  $\text{HgS}$
- Minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$



Lepot, J. Raman Spectrosc. 2006, 37, 1098.

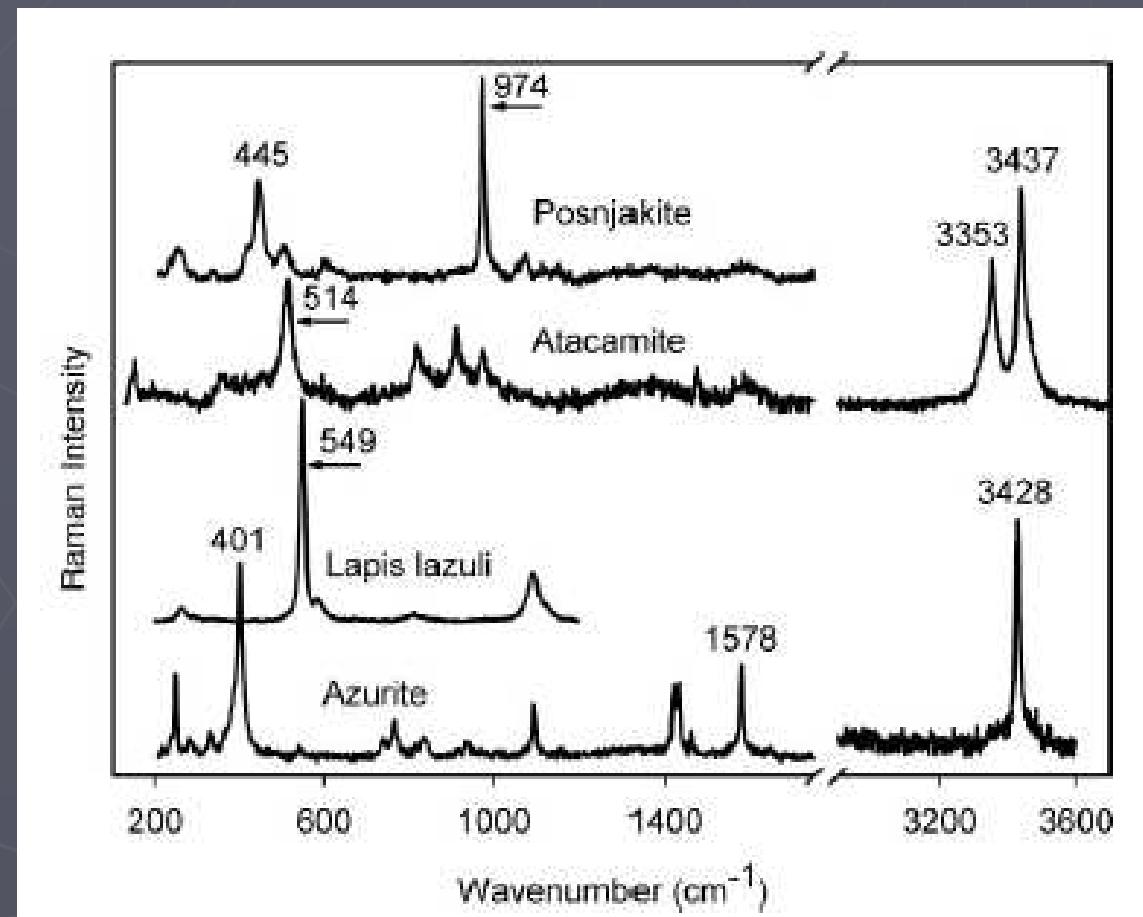
# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai

## b) Etude des pigments: bleus et verts



Pigment bleu

- lapis lazuli
  - + inclusions hématite et noir de carbone



Lepot, *J. Raman Spectrosc.* 2006, 37, 1098.

# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai

## b) Etude des pigments: palette

	Période Romane	Période Gothique
<b>Jaune</b>	Lead Yellow ( $\text{PbO}$ ) Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe(OH)}_3$ )	Lead tin yellow I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe(OH)}_3$ )
<b>Orange</b>	Minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	/
<b>Rouge</b>	Cinnabar ( $\text{HgS}$ ) Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Cinnabar ( $\text{HgS}$ )
<b>Vert</b>	Posnjakite ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) Atacamite ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ )	/
<b>Bleu</b>	Lapis lazuli ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]S_n$ ) Azurite (?) ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )	Azurite ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) Lapis lazuli ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]S_n$ )
<b>Blanc</b>	Lead white ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )	Lead white ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )
<b>Noir</b>	Carbon black	Carbon black

# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai

## c) Détection de molécules organiques

Cire d'abeille

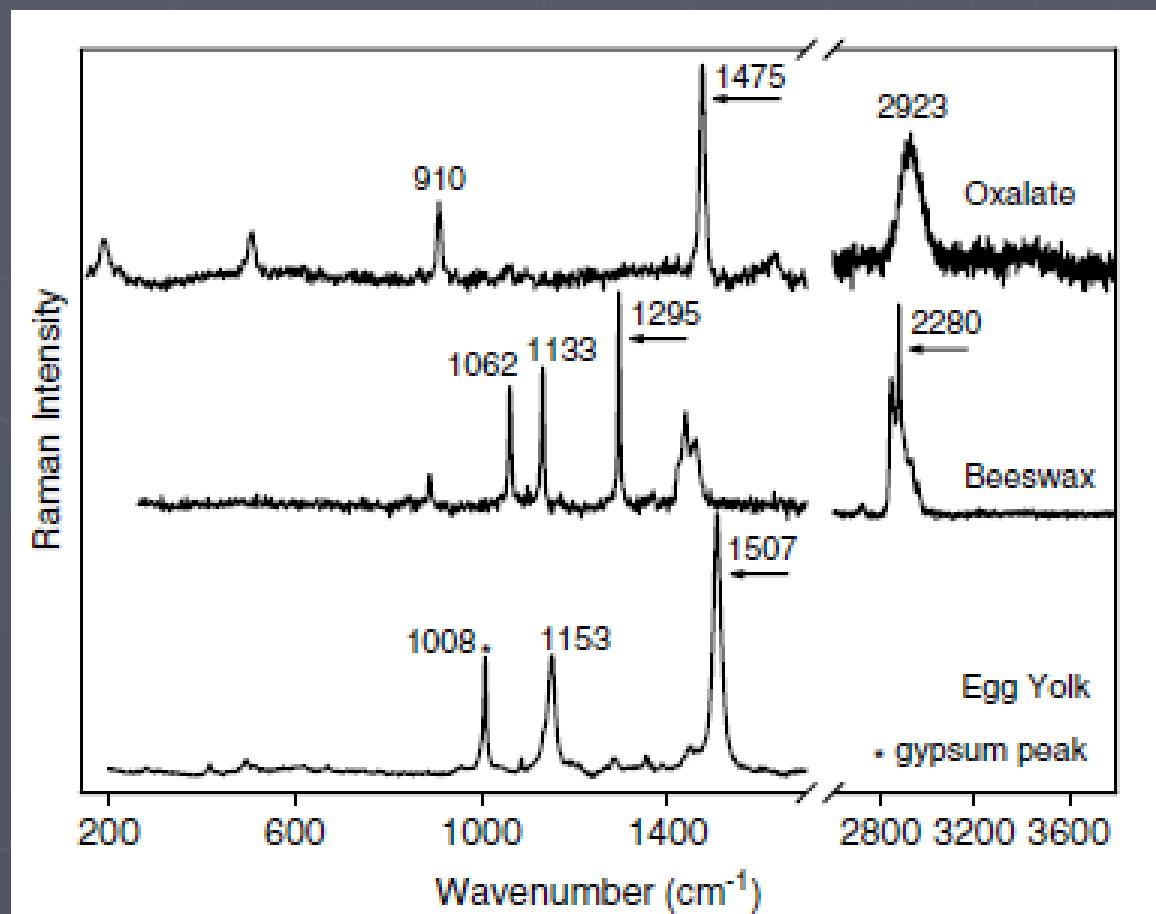
- (bougies)
- protection

Jaune d'œuf

- liant
- broyage

Oxalate de Ca

- lichens



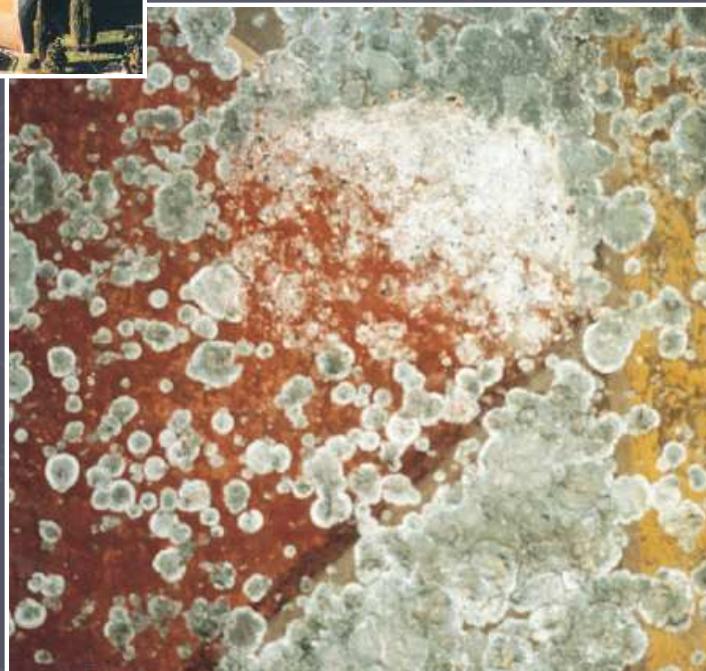
Lepot, J. Raman Spectrosc. 2006, 37, 1098.

# 4. Etude des peintures murales de la cathédrale de Tournai

## d) Détérioration de la couche picturale



Palazzo Farnese, Caprarola, Italie



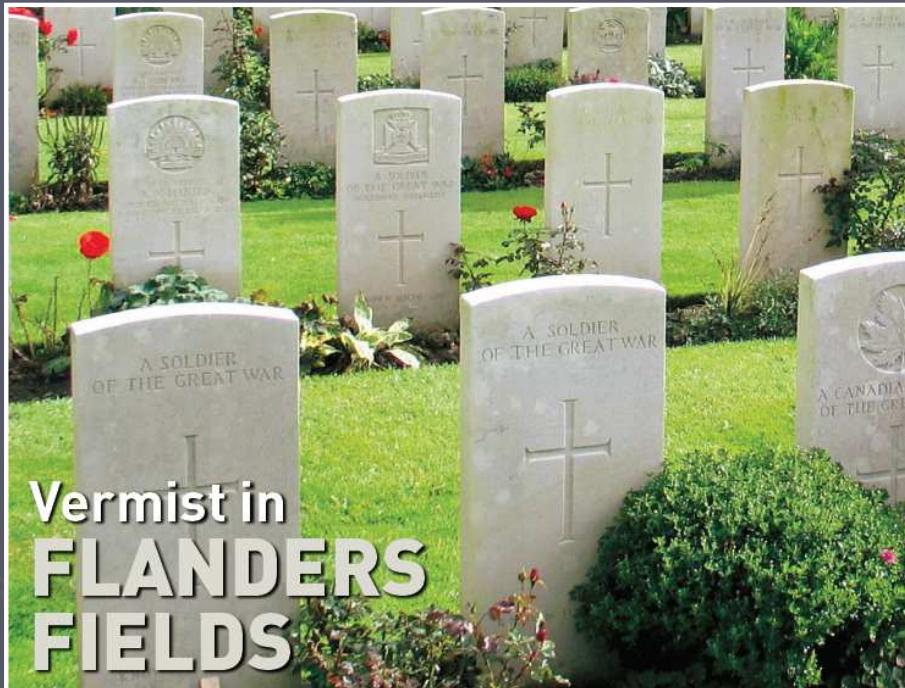
Fresques sur les balcons

### Colonies de lichens

- production acide oxalique
- réaction avec la calcite
- formation oxalate de Ca  
(en présence de HgS)

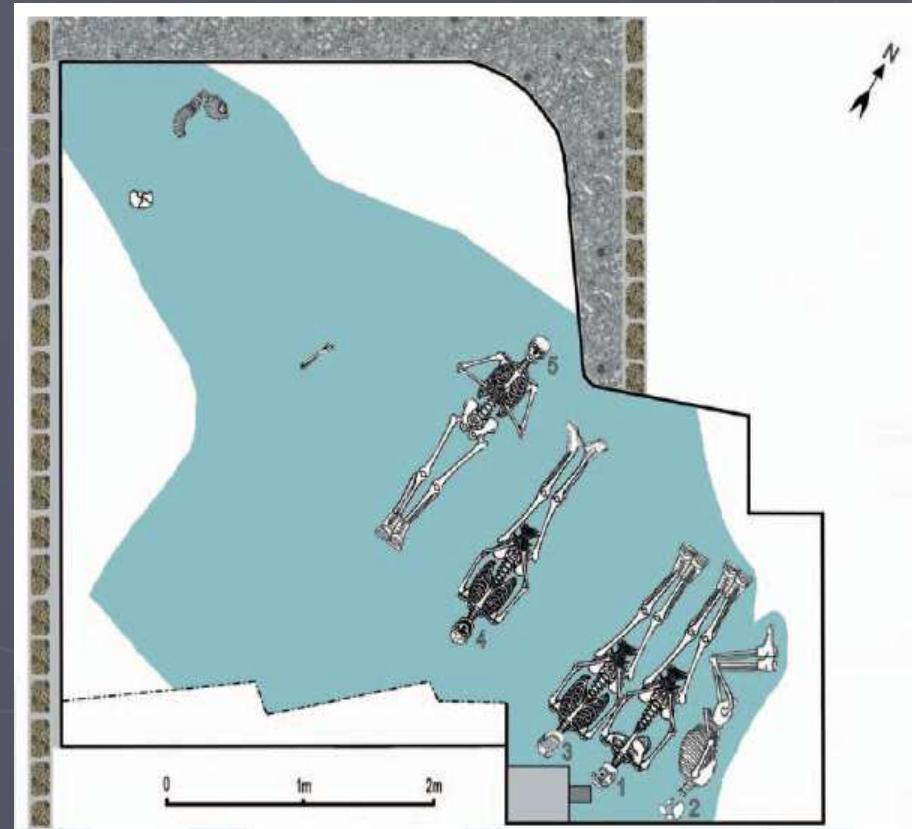
Edwards, *Spectroscopy* 2002, 17, 16.

# 4. Etude des restes d'un badge coloré



50<sup>e</sup> Bataillon des forces Australiennes , près de Zonnebeke, 1917

# 4. Etude des restes d'un badge coloré



Travaux à Zonnebeke

- 5 dépouilles
- région de Passendale

Bostyn & Blieck, *Memorial Museum Passchendaele* 2006

# 4. Etude des restes d'un badge coloré



Dépouilles de soldats de la WW1  
■ restes d'uniformes  
■ insignes métalliques

Bostyn & Blieck, Memorial Museum Passchendaele 2006

## 4. Etude des restes d'un badge coloré

Par le travail des archéologues et historiens:

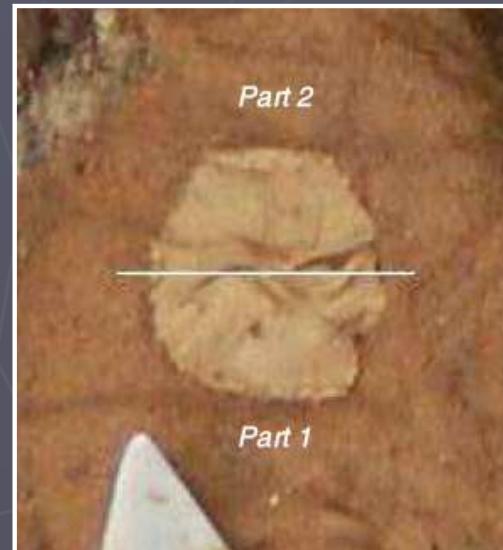
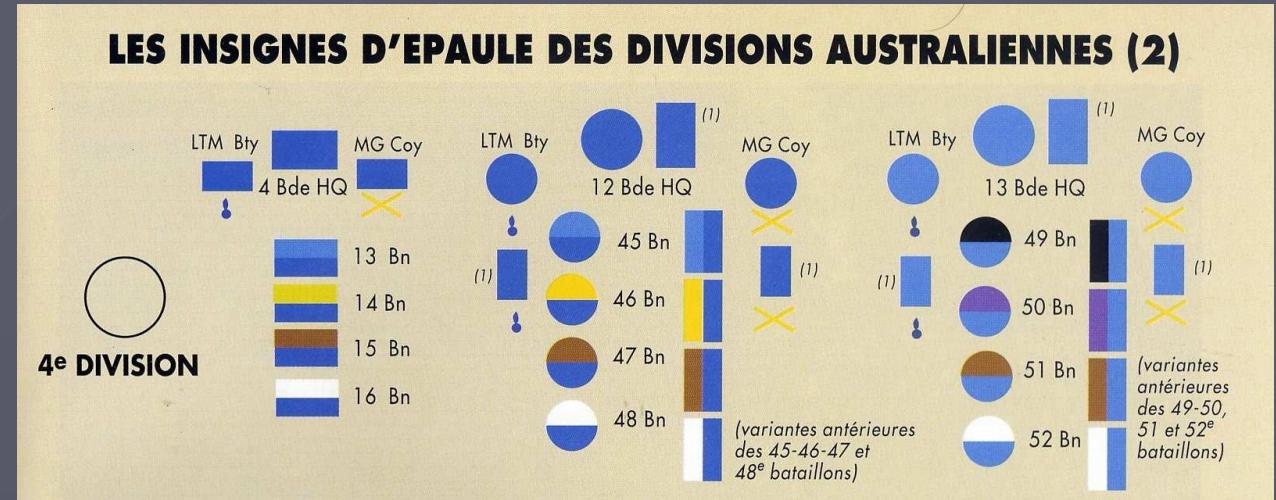
- analyse des données sur la bataille
- AU Forces 4<sup>e</sup> Division: 12<sup>e</sup> et 13<sup>e</sup> Brigades
- parmi lesquelles les Bataillons 45 à 52
- 136 noms de soldats disparus avec majorité dans les Bataillons 49 (27), 50 (29) et 51 (32)
- 25 des 29 soldats disparus du 50<sup>e</sup> Bataillon sont répertoriés comme enterrés dans une zone qui s'étend à ~ 50 m de lieu de découverte

# 4. Etude des restes d'un badge coloré

90 ans dans le sol

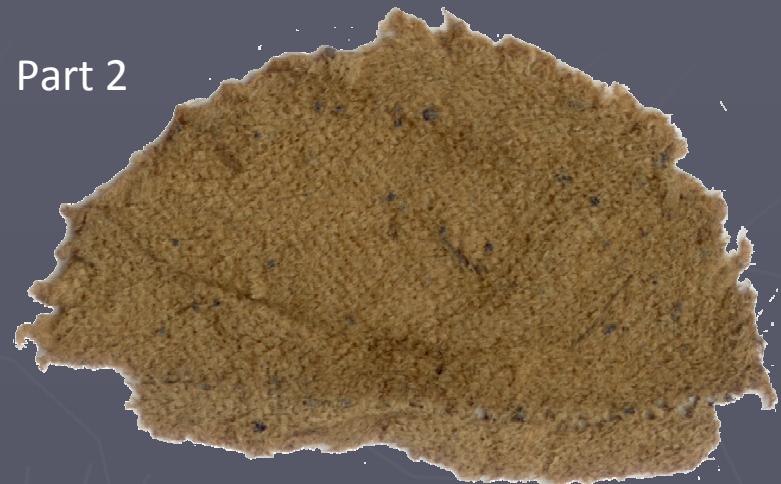


Bostyn & Blieck, Memorial Museum Passchendaele 2006



Badge rond  
+ séparation horizontale:  
compatible avec les  
12<sup>e</sup> et 13<sup>e</sup> Brigade  
de la 4<sup>e</sup> Division

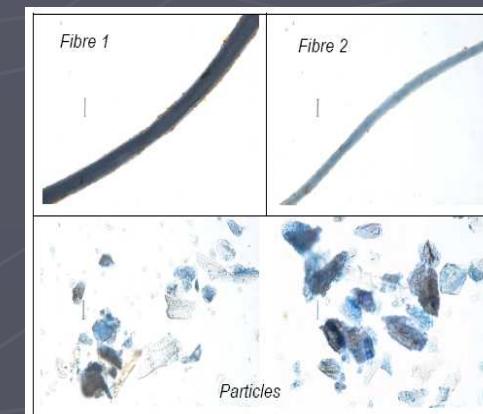
# 4. Etude des restes d'un badge coloré



De Wael & Lepot, INCC - ULg 2007

## Microscopie optique

- étoffes de laine
- particules bleu-noir
- 2-3 fibres de laine colorées en bleu
- petites particules rouges

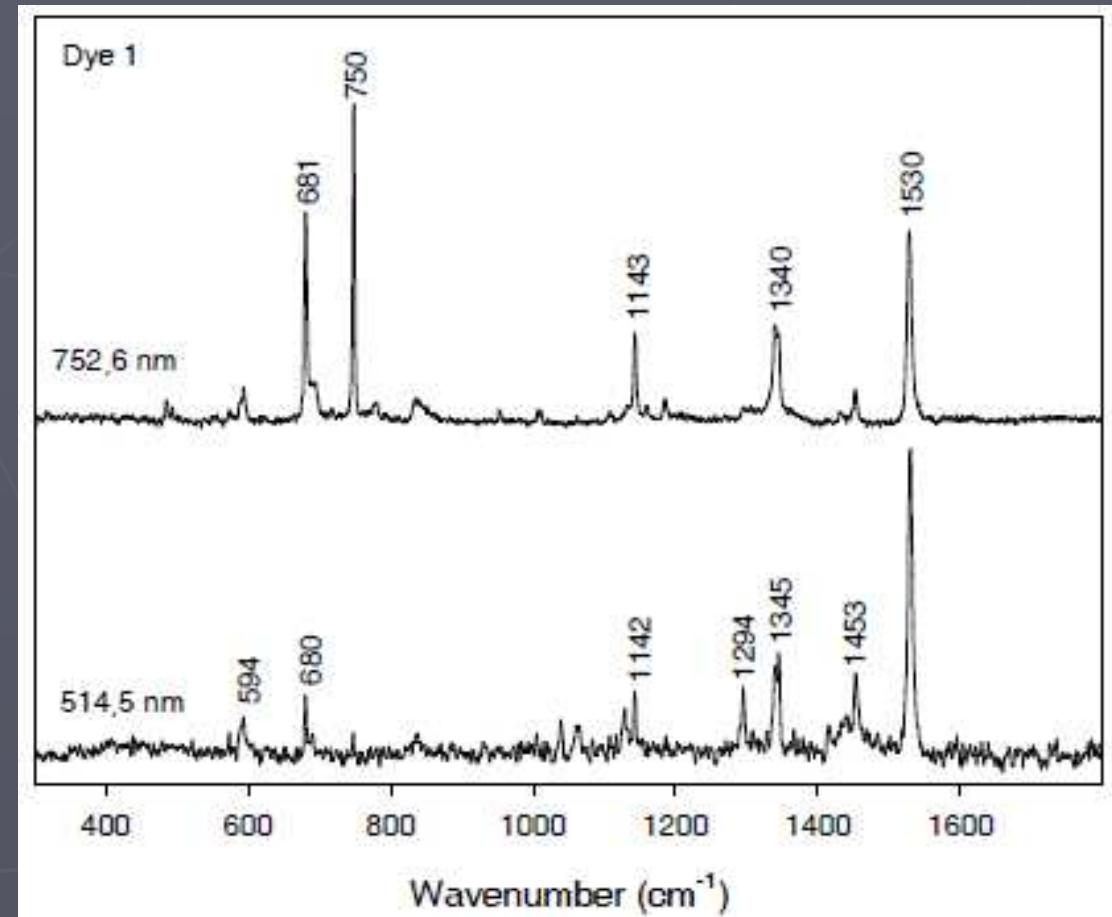


# 4. Etude des restes d'un badge coloré

Part 1



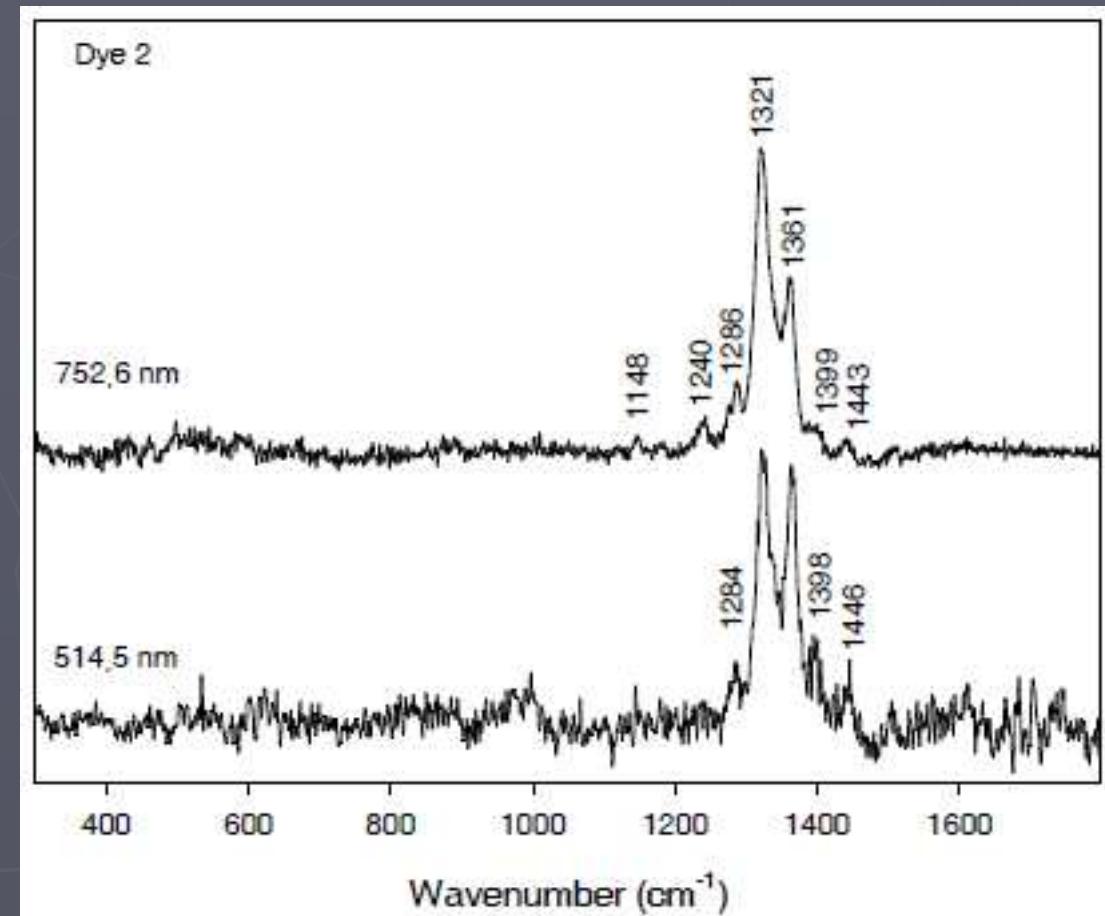
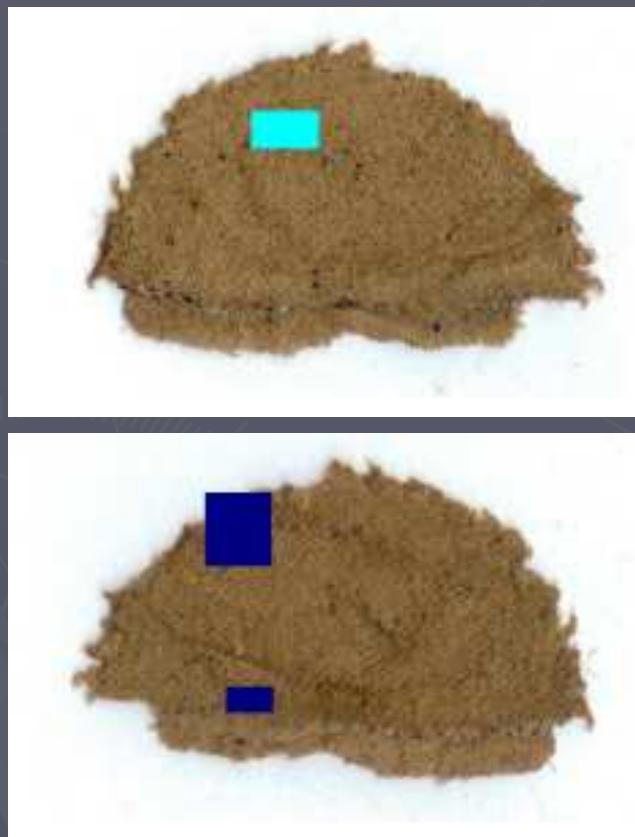
De Wael & Lepot, INCC - ULg 2007



Dye 1 = Cyanine Blue (C.I. 74160)

# 4. Etude des restes d'un badge coloré

Part 2



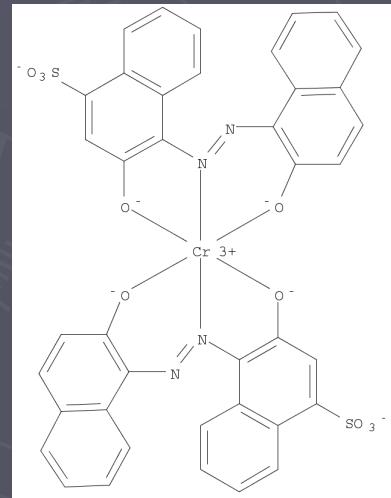
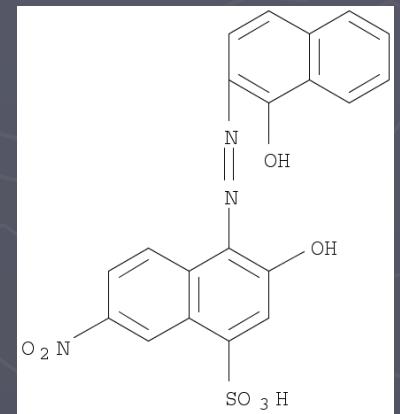
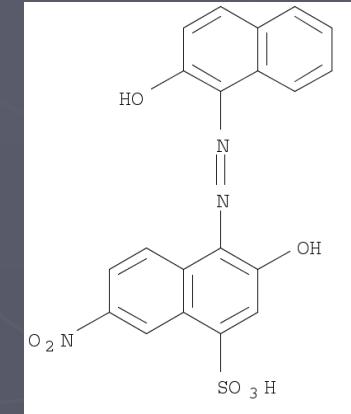
De Wael & Lepot, INCC - ULg 2007

Dye 2 : Non identifié

# 4. Etude des restes d'un badge coloré

Pour tenter d'identifier Dye 2:

- analyse d'étoffes en laine bleu-noir
- spectres Raman similaires avec:
  - Eriochrome Black A (Mordant Black 1)
  - Alizarine Chrome Black PT (Mordant Black 11)
  - Neutrilan Navy M-BR (Acid Blue 193)



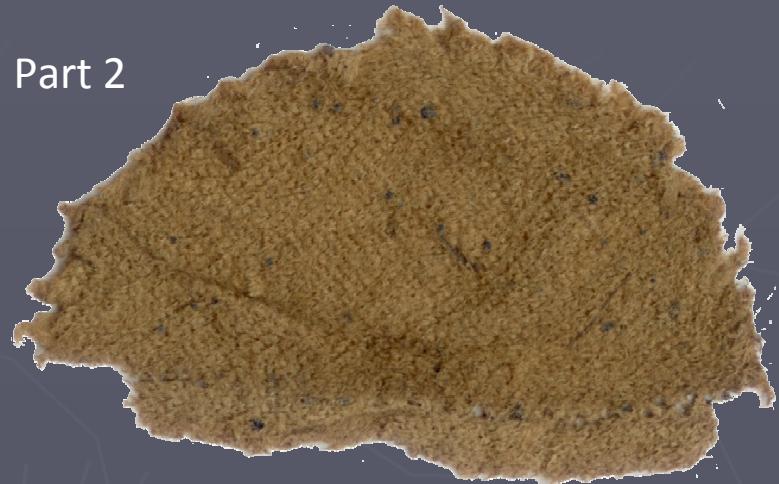
## 4. Etude des restes d'un badge coloré

Mais:

- une précédente étude du badge a détecté la présence d'Alizarine rouge en HPLC après extraction par hydrolyse  
(Van den Berghe, KIK-IRPA, 2006)
- une étude de vieillissement d'uniformes militaires en laine enterrés dans un sol « bio-actif » démontre une décoloration et une dégradation plus rapide des étoffes brunes que bleues  
(Was-Gubbala, *Sci. Justice* 2000, 40, 15)

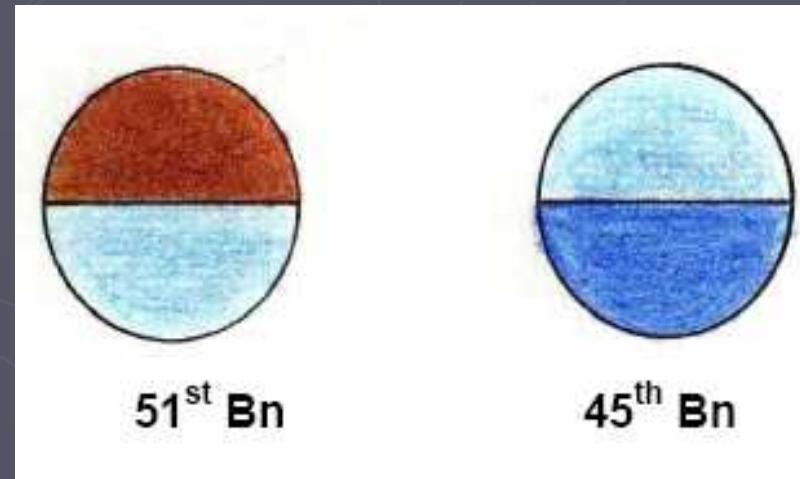
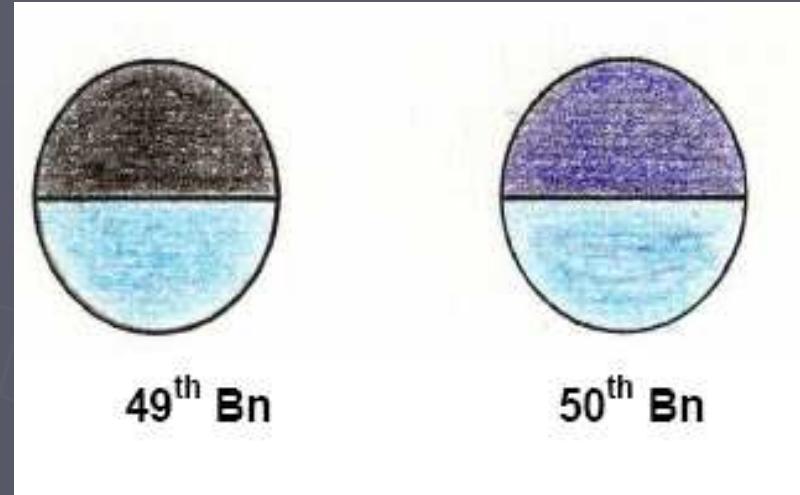
## 4. Etude des restes d'un badge coloré

Part 2



Part 1

De Wael & Lepot, INCC - ULg 2007



# 4. Etude des restes d'un badge coloré

## Epilogue...

After extensive investigation of the find and other facts by Belgian and Australian authorities, the search for their possible identities came up with two possibilities. These were confirmed via DNA and this is the first time DNA has been used as a means to identify the remains of World War I Australian soldiers. One was a Queenslander, Private 3504 John Hunter of the 49th Battalion AIF. An additional piece of evidence confirming his identity revealed it was his younger brother who wrapped him so carefully in the groundsheet. The other soldier was a West Australian, Sergeant George Calder of the 51st Battalion AIF. The remaining three are still unidentified.

*Sydney Morning Herald*, November 11 2007

1. Le contexte
2. La technique
3. Applications
4. Exemples détaillés
5. Conclusions

# 5. Conclusions

La spectroscopie Raman se révèle un outil précieux en archéométrie:

- analyse de tous types d'objets archéologiques
- identification des substances
- résultats rapides
- *in situ* et non destructif dans la plupart des cas
- étape systématique



Merci de votre attention