



HAL
open science

De la source aux techniques. Méthodologies d'analyses élémentaires et structurales et physico-chimie de matériaux du patrimoine culturel

Ludovic Bellot-Gurlet

► **To cite this version:**

Ludovic Bellot-Gurlet. De la source aux techniques. Méthodologies d'analyses élémentaires et structurales et physico-chimie de matériaux du patrimoine culturel. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. tel-00540472

HAL Id: tel-00540472

<https://theses.hal.science/tel-00540472>

Submitted on 26 Nov 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches

présentée par Ludovic Bellot-Gurlet

De la source aux techniques.

Méthodologies d'analyses élémentaires et structurales
et physico-chimie de matériaux du patrimoine culturel

Date de soutenance : 4 octobre 2010

Composition du Jury

Rapporteurs :

Robert Carles, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Jérôme Rose, DR CNRS, Aix-en-Provence

Vincent Serneels, Professeur, Université de Fribourg, Suisse

Examineurs :

Marie-Paule Pileni, Professeur, UPMC Université Paris 6 (présidente)

Philippe Colomban, DR CNRS, Thiais

Peter Vandenabeele, Professeur, Université de Ghent, Belgique

Marius Vendrell, Professeur, Université de Barcelone, Espagne

Philippe Walter, DR CNRS, Paris

Invité :

Gérard Poupeau, CR CNRS, Bordeaux

UPMC - Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)
Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité
LADIR - UMR 7075 CNRS-UPMC

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Présentation des travaux et activités | 1 |
| Activités d'enseignement | 1 |
| Résumé des responsabilités pédagogiques | 6 |
| Résumé des activités de recherche | 6 |
| <i>Avant et pendant le doctorat</i> | |
| <i>Après le doctorat</i> | |
| Production scientifique | 14 |
| <i>Édition</i> | 14 |
| <i>Articles</i> | 14 |
| <i>Revue ou actes de colloques avec comité de lecture</i> | |
| <i>Actes de colloques</i> | |
| <i>Ouvrages ou revues spécialisées</i> | |
| <i>Participation en congrès</i> | 19 |
| <i>Conférences invitées</i> | |
| <i>Communications orales</i> | |
| <i>Contribution à des communications orales</i> | |
| <i>Affiches</i> | |
| <i>Séminaires</i> | 26 |
| Activités d'encadrement | 27 |
| Contributions à des écoles thématiques | 29 |
| Participation à l'organisation de congrès | 29 |
| Responsabilités administratives | 30 |
| Divers | 30 |
| Curriculum vitae | 31 |
| <i>État civil</i> | |
| <i>Carrière professionnelle</i> | |
| <i>Cursus universitaire</i> | |
| | |
| I. Introduction générale | 33 |
| | |
| II. Physico-chimie d'un verre naturel : l'obsidienne, un marqueur des réseaux d'échange | 37 |
| II.1. Introduction : matériau et contexte | 37 |
| II.2. Caractérisation par la composition élémentaire | 38 |
| II.2.1. <i>Les régions d'étude</i> | 40 |
| II.2.1.1. <i>Proche-Orient</i> | 40 |
| II.2.1.2. <i>Méditerranée occidentale : sud de la France et Corse</i> | 49 |
| II.2.1.3. <i>Domaine égéen : Palais de Malia (Crète)</i> | 54 |
| II.2.1.4. <i>Amérique andine</i> | 55 |
| II.2.2. <i>Aspects méthodologiques : les comparaisons/complémentarités entre méthodes d'analyses : ICP-AES/-MS et PIXE</i> | 77 |
| II.3. Caractérisation structurale | 78 |
| II.3.1. <i>Introduction</i> | 78 |
| II.3.2. <i>Application à la Méditerranée occidentale</i> | 80 |
| II.3.3. <i>Bilan</i> | 89 |
| II.3. Conclusions | 90 |
| <i>Bibliographie</i> | 92 |

| | |
|---|-----------|
| III. Produits de corrosion des métaux ferreux : de la caractérisation structurale des analogues aux mécanismes et à la prévision de l'altération | 97 |
| III.1. Introduction : corrosion et analogues | 97 |
| III.2. Spectroscopie Raman et produits de corrosion du fer | 99 |
| III.3. Corrosion dans les sols | 103 |
| <i>III.3.1. Les faciès de corrosion en milieu anoxique et en milieu aéré</i> | 103 |
| <i>III.3.2 Phases chlorées et corrosion active</i> | 113 |
| III.4. Corrosion des armatures des bétons armés | 117 |
| III.5. Corrosion atmosphérique | 119 |
| III.6. Bilan et conclusions | 136 |
| <i>Bibliographie</i> | 138 |

| | |
|--|------------|
| IV. Projets en développement : les substances naturelles organiques issues d'objets du patrimoine | 141 |
| IV.1. Introduction : matériaux et problématiques | 141 |
| IV.2. Les ingrédients des vernis sur bois : première approche | 142 |
| IV.3. Les résines archéologiques : un premier exemple | 153 |
| IV.4. Pigments et coloration de vernis d'instruments de musique | 155 |
| IV.5. Bilan et perspectives | 156 |
| <i>Bibliographie</i> | 159 |

| | |
|---|------------|
| V. Conclusion générale et perspectives | 161 |
|---|------------|

Présentation des travaux et activités

Activités d'enseignement

Depuis mon recrutement comme maître de conférences en 2001, mes activités d'enseignement sont réalisées à l'UFR de Chimie de l'UPMC-Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Les filières et unités d'enseignements dans lesquelles je suis intervenu au cours de ces neuf années universitaires sont détaillées dans le tableau 1. D'une façon générale ces enseignements sont soit, généralistes en chimie ou chimie-physique soit, en relation avec mes activités de recherche. Pour ces derniers, ils sont essentiellement en rapport avec les spectroscopies vibrationnelles, au travers de travaux pratiques d'absorption infrarouge ou de cours d'imagerie Raman et infrarouge. Mais ce sont aussi des cours généralistes de première année sur "Chimie et Patrimoine", ou des cours spécialisés sur les techniques d'analyses multivariées (chimométrie).

La mise en place de l'organisation Licence-Master-Doctorat (LMD) à la rentrée universitaire 2004 a modifié une grande partie de mes enseignements, seules mes interventions en première année du Premier Cycle des Études Médicales (PCEM1) n'ont pas été affectées par cette restructuration des enseignements. La rentrée 2009 est celle de la mise en place des secondes maquettes LMD. Seule la licence 1 n'a pas été affectée par cette refonte des enseignements, ce qui implique à nouveau une large transformation des mes interventions, en particulier dans le Master.

Ce sont les premières maquettes du LMD qui m'ont donné l'occasion d'intervenir sur le thème "Chimie et Patrimoine", avec des cours en Licence 1 dans une unité d'enseignement "Chimie et Société" (LC103). Ces thèmes ont aussi été repris par une unité d'enseignement "Chimie : des concepts aux applications" (LS106) du parcours "double cursus" de Licence de Sciences et Technologies "Sciences et Sciences Sociales" organisé en partenariat entre l'UPMC-Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et l'Institut d'Études Politiques de Paris (Sciences Po).

En 2009, la modification des offres d'enseignement des nouvelles maquettes a entraîné mon intervention dans d'autres filières. En particulier pour des travaux pratiques de spectroscopie infrarouge dans les License 2 pro "Vers les métiers en biologie-santé-environnement" et License 2 pro LIQUAL "Licence professionnelle qualité et gestion des risques dans les bio-industries" de l'UFR Sciences de la Vie.

| <i>Filières</i> | <i>Années</i> | 2001- 2002 | 2002- 2003 | 2003- 2004 | 2004- 2005 | 2005- 2006 | 2006- 2007 | 2007- 2008 | 2008- 2009 | 2009- 2010 |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Premier cycle | | | | | | | | | Demi service | |
| PCEM 1 TD-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| PCEM 1 TD-Chim. orga. | | | | | | | | | | |
| DEUG SCVT TD-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| DEUG SCVT TP-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| CNED TP DEUG SCVT-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| Second cycle | | | | | | | | | | |
| DESS ASCOB TP-Spectro. IR | | | | | | | | | | |
| TEP Licence | | | | | | | | | | |
| Licence | | | | | | | | | | |
| LC 101 TP-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| LC 103 Cours-Chim. et patrimoine | | | | | | | | | | |
| LC 103 TP-Chim. et patrimoine | | | | | | | | | | |
| LS 106 Cours-Chim. et patrimoine | | | | | | | | | | |
| LS 106 TP-Chim. et patrimoine | | | | | | | | | | |
| CNED TP LC 101-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| CNED TP LC 102-Chim. géné. | | | | | | | | | | |
| Licence Pro 2 bio-santé-env. TP-IR | | | | | | | | | | |
| Licence Pro 2 LIQUAL TP-IR | | | | | | | | | | |
| Master | | | | | | | | | | |
| Chim 403 TP-Spectro. IR et UV | | | | | | | | | | |
| Chim 525 cours-Chimiometrie | | | | | | | | | | |
| Chim 525 TP-Chimiometrie | | | | | | | | | | |
| Chim 529 cours-Imageries Raman, IR | | | | | | | | | | |
| Chim 529 TP-Imageries Raman, IR | | | | | | | | | | |
| CAPT NC827 cours-Imageries vibra. | | | | | | | | | | |
| CAPT NC827 TP-Imageries Raman-IR | | | | | | | | | | |
| UFR927 SDV Cours-UV, IR, Raman | | | | | | | | | | |

*Tableau 1 : Répartition de mes activités d'enseignement
à l' UPMC-Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).*

La première maquette LMD a été mise en place en 2004-2005, la seconde en 2009-2010.

Détail des UE sur : http://www.upmc.fr/fr/formations/diplomes/sciences_et_technologies2.html

Au cours de ces neuf années, la répartition de mon service entre travaux pratiques (TP), travaux encadrés (TE ou travaux dirigés) et cours a évolué (figure 2), avec notamment depuis 2004 la réalisation de cours en Licence et Master. C'est aussi la proportion entre premier et second cycle (figure 3) qui s'est modifiée, avec des interventions en Master qui ont presque disparu lors de la mise en place du LMD, pour ré-augmenter progressivement avant de chuter à nouveau en 2009 avec le renouvellement des maquettes. Cette dernière baisse est principalement liée à la disparition de travaux pratiques de spectroscopie infrarouge et UV-visible en Master 1.

La délégation au CNRS à mi-temps obtenue en 2008-2009 (réalisation d'un demi service d'enseignement) m'a permis d'assurer la continuité d'une partie de mes enseignements, en particulier des cours, dans le cadre de la dernière année de fonctionnement de la première maquette LMD.

Plus généralement mes activités d'enseignement ont continuellement évoluées, que ce soit au niveau des filières concernées, des types d'interventions, ou de leurs volumes horaires respectifs, en m'offrant ainsi une transformation régulière de ma contribution à l'enseignement.

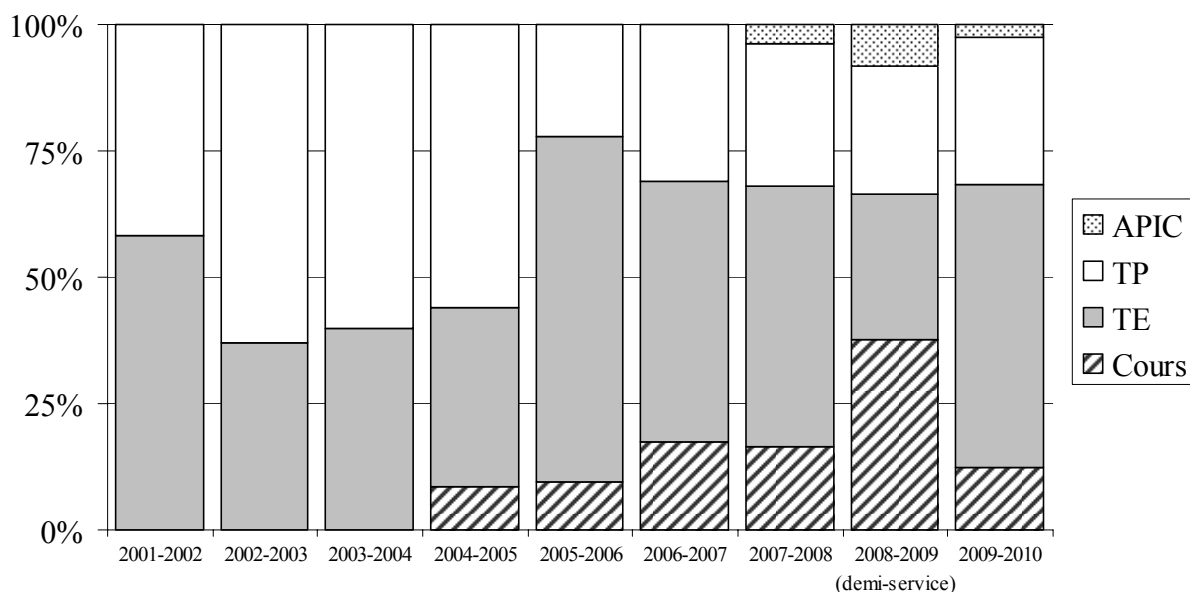


Figure 1 : Proportions entre types d'activités d'enseignement (TP, TE, cours, APIC-Activité Pédagogique et d'Intérêt Collectif) réalisés à l'UPMC-Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

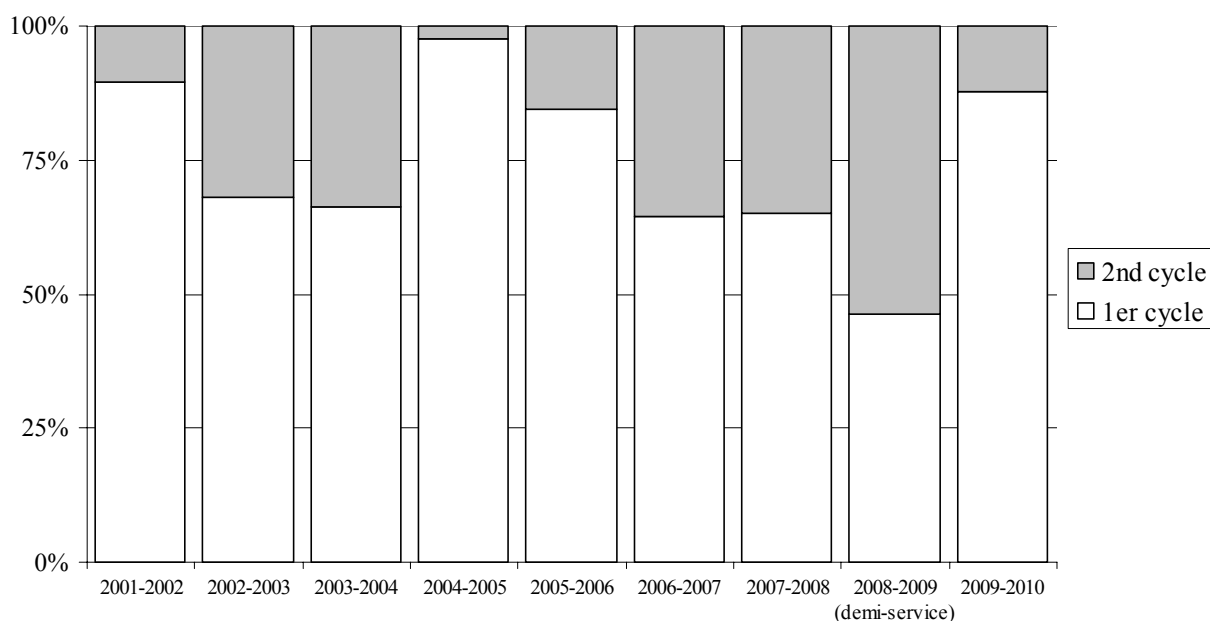


Figure 2 : Proportions entre les enseignements en premier et en second cycle réalisés à l'UPMC-Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

Du côté de mes implications dans l'organisation des enseignements, j'ai assuré entre 2007 et 2009 la coordination des travaux pratiques de spectroscopie infrarouge et UV-visible du module 403 du Master 1. En 2007/2008, j'ai participé au groupe de travail "Chimie Analytique Physique Théorique" pour élaborer le projet du Master de Chimie 2009-2013, et proposer le projet d'une unité d'enseignement sur les approches "imageries physico-chimiques".

Ce "Master de Chimie de Paris Centre" a été mis en place à la rentrée 2009. Au sein de la spécialisation "Chimie Analytique, Physique et Théorique" qui propose onze unités d'enseignements, je suis responsable et coordinateur de l'UE NC 827 intitulée "Caractérisation et imagerie des systèmes complexes ou formulés" (6 ECTS). Les enseignements proposés dans cette UE sont composés d'une partie commune de cours généralistes, suivie de deux parties de spécialisation. Celles-ci sont proposées au choix, en fonction du projet/parcours des étudiants, parmi quatre thèmes construits en fonction des champs d'applications de certaines familles de techniques. Les quatre axes proposés s'articulent autour de : l'IRM ; la diffusion/diffraction des rayons X et des neutrons ; les spectrométries de masse, infrarouge et Raman ; la microscopie optique, électronique et les techniques de luminescence (temps résolu, excitations sélectives,...). Après une première année de fonctionnement et l'essentiel des cours qui sont proposés pour la première fois, l'enjeu est maintenant de renforcer l'illustration des complémentarités entre les différents thèmes présentés (par des séminaires par exemple), et de réussir à continuer de proposer des travaux pratiques en laboratoire. Cet aspect particulièrement important pour l'illustration des techniques abordées demande des efforts particuliers d'organisation, avec des étudiants nombreux (23 cette année), et un cadrage de calendrier particulièrement serré. L'offre de cette UE sur des thématiques de caractérisation de systèmes diversifiés a permis d'attirer des étudiants de la spécialisation "Chimie Analytique, Physique et Théorique", mais aussi de la spécialisation "Chimie et physico-chimie des matériaux" et de l'ENSCP.

Cours invités depuis 2001

Les contacts noués par mes activités de recherche m'ont conduit à donner des enseignements spécialisés à l'extérieur de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC Paris 6).

- Université de Catane (Sicile), Master 2 "*Sciences et technologies avancées appliquées à la conservation et à la restauration des œuvres du patrimoine*", octobre 2006, 8h sur la caractérisation des verres naturels et l'altération des métaux ferreux.
- Université des Sciences et Technologies de Lille, Master européen "*Advanced Spectroscopy in Chemistry*", UE "*Spectroscopy for Art and Archaeology*", de 2007 à 2010, 2h, "*Iron metallurgy: from production to conservation*".

- Université de Paris 1 Sorbonne, DEA d'Archéologie, puis Master 2 d'Archéologie, séminaire de 2h "Archéométrie de l'obsidienne, une illustration d'étude de provenance", de 2002 à 2004 et de 2006 à 2010.
- Université de Paris 1 Sorbonne, Licence d'Archéologie, séminaire de 2h "Circulation des matières premières lithiques : un exemple l'obsidienne", mars 2002.

Années 1999/2000 : Poste d'ATER, section 35

A l'UFR des Sciences de la Terre de Université Claude Bernard (Lyon I), service de 96 heures équivalent TD. Enseignements de travaux dirigés de Minéralogie-Cristallographie en Licence et cours de Mathématiques en Maîtrise (mentions "Sciences de la Terre et de l'Univers"). En première année du DEUG "Sciences et technologies" mention "Sciences de la Terre et de l'Univers" prise en charge des travaux dirigés de Physique du second semestre avec la mise en place de nouvelles expériences pour les travaux pratiques de Physique (ondes et optique). En deuxième année du Magistère Rhône-Alpes Auvergne des Sciences de la Terre (ENS Lyon), réalisation d'un cours sur les méthodes de caractérisation des matériaux et d'un cycle de travaux pratiques en laboratoire de recherche (absorption UV-Visible, microscopie électronique, micro-spectrométrie Raman).

Années 1998/1999 : Poste d'ATER, section 28

A l'UFR de Physique de l'Université Joseph Fourier (Grenoble I), service de 96 heures équivalent TD (144h de TP). Prise en charge de cycles de travaux pratiques de Physique en Licence de Science-Physique, Licence de Chimie-Physique, première année d'Ingénieur en Informatique Industrielle et Instrumentation (3I) et Ingénieur en Prévention des Risques Industriels "Hygiène-Sécurité-Environnement" (PRIHSE). Diverses expériences sont réalisées sur des thèmes d'électronique, oscillations, thermodynamique et électrotechnique.

Vacations

Au cours de l'année 2001, cours sur les méthodes de datations en archéologie : U-Th, K-Ar, ^{39}Ar - ^{40}Ar et traces de fission, dans le cadre de "l'Université ouverte" (Lyon).

A l'IUT I (Grenoble) pendant la dernière année de thèse (année universitaire 1997/1998), enseignements annuels en deuxième année de DUT "Chimie" de 144 heures de travaux pratiques. Encadrement de l'ensemble du cycle de travaux pratiques de physique, dix groupes d'une douzaine d'étudiants sur des expériences d'optique (géométrie, diffraction, polarisation), d'électricité, et d'électrotechnique.

Résumé des responsabilités pédagogiques

Coordination travaux pratiques spectroscopie IR et UV-visible de l'UE 403 "Spectroscopie et chimie analytique", Master de Chimie Fondamentale et Appliquée, année M1, 2007-2009.

Membre du groupe de travail pour le pôle "Chimie analytique, physique et théorique" pour la construction de la maquette de la deuxième année (M2) du Master de Chimie Paris Centre, 2007-2008.

Personne contact pour le programme SOCRATES/ERASMUS (2009-2012) entre l'UPMC-Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et l'Università degli Studi di Parma (Italie) pour l'échange d'étudiants de Licence et Master dans le domaine de la chimie.

Responsable et coordinateur de l'UE NC827 "Caractérisation et imagerie des systèmes complexes ou formulés", Master de Chimie de Paris centre, Spécialité Chimie Analytique, Physique et Théorique (CAPT), année M2, 2009-2013.

Résumé des activités de recherche

Avant et pendant le doctorat

Depuis un stage "ERASMUS" en Maîtrise, réalisé en Grèce au *Laboratory of Archaeometry du National Center for Scientific Research "Demokritos"* (Athènes), mes activités de recherche s'articulent autour de la physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel. Ce travail de recherche en laboratoire portait sur la caractérisation de marbres grecs par thermoluminescence, dans le but de tester les potentialités de cette approche pour l'authentification des objets en marbre. Au cours de mes stages de DESS et de DEA, j'ai abordé la problématique des études de provenance de l'obsidienne par des caractérisations élémentaires, réalisées avec différentes méthodes destructives ou non destructives : activation neutronique (INAA), fluorescence-X (XRF), microsonde électronique, PIGE (*Particle Induced Gamma-Ray Emission*).

Ces thématiques sur les études de provenance ont été développées au cours de ma thèse en Science et Structure des Matériaux à Grenoble. Les méthodes sélectionnées pour la caractérisation de l'obsidienne sont d'une part, en mode destructif, l'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) et l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) et d'autre part, en mode non destructif, une analyse par faisceau d'ions : le PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*). Ces approches ont été développées avec une finalité "étude de provenance" : d'où viennent les "objets" trouvés dans les sites archéologiques ? Et

par-delà quels étaient leurs modes de production et leurs systèmes d'échange. Ceci a été appliqué à l'étude de deux grandes régions culturelles : la Colombie et l'Équateur préhispaniques, et le Proche-Orient néolithique.

Après le doctorat

Ces travaux sur la provenance de l'obsidienne ont été poursuivis à Grenoble au cours d'un contrat d'ATER (1998-1999), avec essentiellement des études sur le Proche-Orient, dans le cadre d'un programme financé par la région Rhône-Alpes (Agence Rhône-Alpes des Sciences Sociales et Humaines, ARASSH). Au-delà des collections issues de programmes des Affaires Étrangères au Proche-Orient, de nouvelles collaborations ont été mises en place : Universités de Tokyo (Y. Nishiaki) et de Barcelone (M. Molist). Des mesures se sont aussi poursuivies sur la Colombie et l'Équateur, avec des compléments d'échantillonnages des sources de la région. Les contextes géographiques abordés se sont aussi élargis, avec de premières analyses sur des pièces issues de sites du sud-est de la France et de Corse.

L'installation en 1999 au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML UMR 5620, Lyon) pour un poste d'ATER à l'Université Claude Bernard Lyon I a permis une ouverture vers d'autres méthodes, avec l'utilisation de la micro-spectroscopie Raman et de la micro-spectroscopie infrarouge (IR). Les verres naturels sont alors étudiés sous l'angle de leur structure d'une part, pour examiner les relations composition chimique/histoire thermique et d'autre part, pour s'intéresser aux phénomènes de dévitrification par des simulations en laboratoire.

Des vacances réalisées en 2001 au LPCML, en collaboration avec le service de pneumologie de l'hôpital St Joseph-St Luc, ont concerné l'évaluation de l'utilisation de la micro-spectroscopie Raman pour la caractérisation d'empoussièrement pulmonaires, à partir d'échantillons standards et de biopsies.

Depuis mon intégration au LADIR en septembre 2001, mes activités de recherche s'articulent autour de la mise en œuvre et du développement de techniques d'analyses physico-chimiques consacrées à l'étude des matériaux du patrimoine culturel. Les travaux s'organisent alors selon deux axes thématiques complémentaires :

- "**Archéomatériaux**" avec "*l'obsidienne : un marqueur des réseaux d'échange*" et "*matières organiques d'origine naturelle*"
- "**Vieillessement et altérations** - *corrosion des métaux ferreux : analogues, mécanismes et prévision de l'altération*".

Les différents projets associés sont énumérés de façon synthétique ci-après.

Thème : Archéomatériaux - L'obsidienne : un marqueur des réseaux d'échange

Les activités se partagent entre les aspects méthodologiques de la caractérisation de l'obsidienne et les applications à différents champs de la recherche archéologique.

Aspects méthodologiques

Collaborations : F. X. Lebourdonnec, G. Poupeau (CRP2A-IRAMAT UMR5060, Bordeaux), équipe AGLAÉ (LC2RMF UMR171, Paris), GdR 3174 "ChimARC", Ph. Dillmann (LAPA, SIS2M UMR3299 CNRS-CEA et IRAMAT UMR5060, Saclay), C. Luglié (Univ. Cagliari, Sardaigne)

Les méthodologies doivent d'un côté, s'adapter pour chercher à répondre de façon la plus pertinente possible aux problèmes posés et d'un autre côté, s'orienter vers des analyses rapides et/ou non-destructives. Dans le cadre de l'approche "classique" par la caractérisation géochimique, nous avons réalisé des inter-comparaisons de résultats entre des analyses réalisées sur prélèvement (10-200 mg) par ICP-AES/-MS et non-destructives par PIXE. Les concordances obtenues sur les éléments mesurés par les deux approches (Bellot-Gurlet *et al.*, 2005) montrent que dans les contextes où les éléments mesurés permettent une discrimination des sources, l'une et/ou l'autre méthode peut être utilisée (Bellot-Gurlet *et al.*, 2008).

En raison de certaines limites de l'approche géochimique "classique" et pour la recherche de stratégies analytiques complémentaires et/ou alternatives, j'ai exploré la pertinence de la caractérisation structurale des verres naturels par micro-spectroscopie Raman. Une première approche sur les sources d'obsidienne de Méditerranée occidentale a montré que les signatures structurales obtenues étaient cohérentes au sein d'une source et spécifiques de chacune d'entre elles (Bellot-Gurlet *et al.*, 2004). La spectrométrie Raman pourrait donc s'affirmer comme une alternative ou une méthode complémentaire dans les stratégies analytiques d'études de provenance d'obsidiennes archéologiques, particulièrement attractive par sa mise en œuvre et le fait qu'elle opère en mode non-destructif.

Actuellement en relation avec le projet "Méditerranée occidentale" une approche utilisant la fluorescence X portable est testée sur des sites corses. Les mesures sont alors réalisées directement sur le lieu de stockage des échantillons, en parallèle d'une détermination visuelle de provenance (C. Luglié). Une fois maîtrisées les questions d'étalonnage des mesures, il semblerait possible de déterminer ainsi la provenance d'une très large majorité des pièces. Le recours limité aux autres techniques d'analyses pourrait permettre d'établir la provenance de l'ensemble des collections abordées.

Projet “Méditerranée occidentale”

Collaborations : F. X. Lebourdonnec, G. Poupeau (CRP2A-IRAMAT UMR5060, Bordeaux), C. Bressy (ESEP UMR6636, Aix-en-Provence), GdR 3174 “ChimARC”, équipe AGLAÉ (LC2RMF UMR171)

Afin de contribuer à une meilleure connaissance de l’appropriation des territoires insulaires et de l’instauration d’échanges à l’échelle régionale de cette ressource naturelle, des analyses élémentaires non destructives par PIXE (faisceau extrait AGLAÉ) d’artefacts de sites du Néolithique ancien à moyen en France méridionale (Poupeau *et al.*, 2000) et en Corse ont été réalisées. Ceci a notamment permis de mettre en évidence la plus lointaine diffusion d’une obsidienne de Lipari (site de Saint-Michel-du-Touch, Toulouse, collaboration CRPPM UMR5608) et de déterminer des provenances sur des collections bien datées en France (Perrin *et al.*, 2006 ; Vaquer *et al.*, 2006) et en Corse pour contribuer à la redéfinition des modèles de circulation au cours du Néolithique (Bressy *et al.*, 2003, 2007, 2008).

Le projet est actuellement poursuivi, essentiellement en Corse, au travers d’un Programme Collectif de Recherche (PCR Ministère de la Culture et de la Communication) : “Matières premières lithiques en Corse : territoires et interactions culturelles au Néolithique” (responsables : C. Bressy et F.-X. Le Bourdonnec). Il s’agit, pour l’obsidienne, de préciser les modalités de diffusion au Néolithique ancien et moyen, sur la base des sites ayant récemment livré des collections d’obsidiennes chronologiquement bien contextualisées.

Projet “Andes”

Collaborations : G. Poupeau, O. Dorighel (CRP2A-IRAMAT UMR5060, Bordeaux), N. Guillaume-Gentil (Institut de Préhistoire, Université de Neuchâtel-Laténium, Suisse).

Faisant suite au travail de thèse, ce programme a permis d’une part, une révision de la caractérisation géochimique (ICP-AES/-MS et PIXE) des sources de Colombie et d’Équateur (Bellot-Gurlet *et al.*, 2008) et d’autre part, l’étude d’une collection spécifique issue du site de La Maná-Quevedo (Équateur). L’échantillonnage étudié représente des niveaux datés entre 2280 et 1450 av. J.-C., et constitue la plus importante collection d’obsidienne de la culture Valdivia analysée (Valdivia 3500-1800 av. J.-C. au sein de la période Formative définie entre 3500 et 500 av. J.-C.). Ces données ont permis de souligner dès 2300 av. J.-C. (Formatif ancien) les relations inter-régionales côte/sierra auparavant uniquement avérées pour le Formatif Moyen et Final.

Projet “Mer Égée”

Collaborations : Michel Sfériadès (UMR 6566, Rennes), Olivier Pelon (Université Lumière-Lyon II et École Française d'Athènes).

Le domaine égéen est un des secteurs importants de la diffusion de l'obsidienne sur le bassin méditerranéen, entre l'Anatolie et la Méditerranée occidentale. Des sources d'obsidiennes y sont connues sur les îles de Mélos et Yali. Les fouilles réalisées par l'École Française d'Athènes sur le palais de Malia (Crète) ont mis au jour d'importantes collections d'obsidiennes (collaboration École Française d'Athènes et CREA AH UMR6566). L'analyse d'une sélection de 58 artefacts a montré l'utilisation des îles égéennes de Mélos et Giali, mais aussi des provenances plus lointaines et originales depuis la Cappadoce, avec les sources du Göllü Dağ et du Nenezi Dağ. Il s'agit de la première présence avérée d'une obsidienne du Nenezi Dağ, en Crète et plus généralement en Grèce (Bellot-Gurlet *et al.*, 2008). Le Göllü Dağ ayant lui déjà été signalé sur le site de Knossos en Crète ou sur le site de Sitagroi au Nord de la Grèce. Ces matériaux cappadociens du site de Malia pourraient avoir été utilisés pour des produits particuliers (débitages laminaires).

Thème : Archéomatériaux - Matières organiques d'origine naturelle

Collaborations : Anne-Solenn Le Hô (LC2RMF, UMR171, Paris), Jean-Philippe Échard (Laboratoire de Recherche et de Restauration du Musée de la Musique, Paris), Martine Regert (CEPAM, UMR6130, Nice).

Les matières organiques d'origine naturelle (résines, huiles, colles, gommes,...) sont présentes dans de nombreux objets du patrimoine culturel. Les spectroscopies vibrationnelles, Raman et Infrarouge, sont particulièrement adaptées pour la caractérisation structurale de ces matériaux avec l'avantage de pouvoir être rapides, sans préparations spécifiques des échantillons et totalement non destructives. Elles pourraient donc offrir une approche complémentaire voire alternative aux stratégies analytiques actuelles utilisant les méthodes séparatives. Nos approches expérimentales sont développées sur deux champs d'applications potentielles : les composants des vernis d'instruments de musique et les résines retrouvées en contexte archéologiques.

Ce projet est en cours de développement et fait l'objet d'une thèse débutée au LADIR en septembre 2009. Des premiers résultats ont déjà souligné les capacités des spectroscopies vibrationnelles à identifier certains produits ou familles de composés (Daher *et al.*, 2010). Les études actuelles visent d'un côté, à préciser les protocoles expérimentaux permettant d'obtenir une caractérisation vibrationnelle effective de ces matériaux (FT-Raman, SERS, micro-ATR-IR, ...), et d'étudier l'organisation micrométrique de systèmes multicouches. D'un autre côté, il s'agit d'améliorer par spectroscopie vibrationnelle la connaissance et la description physico-chimique de ces matériaux, pour assurer les critères de

reconnaissance proposés et aussi de chercher à renseigner des états de conservation. Au travers de ce dernier point ce projet ouvre un axe transversal entre le thème “Archéomatériaux” et “Vieillessement et altérations”.

Thème : Vieillessement et altérations - Corrosion des métaux ferreux : analogues, mécanismes et prévision de l'altération

Ces travaux se sont développés autour d'une étroite collaboration avec l'équipe de Philippe Dillmann (Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération - LAPA, SIS2M UMR3299 CNRS-CEA, Saclay et Laboratoire Métallurgies et Cultures IRAMAT UMR 5060) pour apporter à différents programmes de recherche la compétence des caractérisations par spectroscopie Raman des produits de corrosion.

Corrosion dans les sols

Collaborations : Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération - LAPA, SIS2M UMR3299 CNRS-CEA, Saclay (ex-laboratoire Pierre Süe) ; Laboratoire Métallurgies et Cultures, IRAMAT UMR5060, Saclay-Belfort ; ANDRA.

Ces études d'objets archéologiques servant d'analogie ont tout d'abord eu pour objectif de définir une méthodologie permettant de décrire et caractériser l'ensemble du système de corrosion, depuis l'objet jusqu'au milieu environnant, pour ensuite réaliser une modélisation des phénomènes. Ceci a été l'objet de la thèse de Delphine Neff (2000-2003, collaboration laboratoire Pierre Süe). Avec l'étude sur coupe transversale d'une quarantaine d'objets prélevés en mottes provenant de cinq sites datés (2^{ème}-16^{ème} siècle), il a été possible d'observer pour chaque échantillon l'ensemble du système matériau/produits de corrosion/milieu. Une organisation des couches de corrosion en deux domaines a été proposée. Les Couches de Produits Denses de corrosion (CPD) en contact avec le métal, et le Milieu Transformé (MT) constitué des produits de corrosion formés autour des minéraux du milieu. L'utilisation de techniques microfaisceaux (diffraction X et spectroscopie Raman) a permis d'identifier les différentes phases constitutives de ces couches (Neff *et al.*, 2004). En fonction du milieu, aéré ou désaéré, deux types de faciès ont été reconnus. Grâce à ces résultats il a été possible de hiérarchiser les différents paramètres mis en jeu dans le système (Neff *et al.*, 2005) pour proposer des hypothèses sur les mécanismes de corrosion.

Corrosion atmosphérique

Collaborations : Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération - LAPA, SIS2M UMR3299 CNRS-CEA, Saclay (ex-laboratoire Pierre Süe) ; Laboratoire Métallurgies et Cultures, IRAMAT UMR5060, Saclay-Belfort ; ICMPE UMR7182, Thiais ; Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, LAMBE UMR 8587 CNRS et Université d'Évry, Évry ; Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs sur Marne ; Laboratoire de l'Étude de la Corrosion Aqueuse (LECA), CEA, Saclay.

Étude en partie financée par un Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel du Ministère de la Culture et de la Communication, 2004-2005, "Mise en place d'une méthode de diagnostic pour la prévision de la corrosion atmosphérique des objets ferreux du patrimoine".

Thème dans lequel s'est inscrit le post-doc CNRS SC 38 (2004-2005) de Delphine Neff "Mécanismes de corrosion atmosphérique des matériaux ferreux du patrimoine culturel : caractérisation/localisation/quantification des produits d'altération".

La finalité de ce projet de recherche sur la corrosion du fer est de proposer aux professionnels du patrimoine une méthode de diagnostic et de prédiction phénoménologique de la dégradation des matériaux ferreux conservés dans des conditions environnementales non contrôlées et donc soumis à la corrosion atmosphérique. Il serait alors possible d'évaluer plus précisément les risques liés à cette corrosion, pour établir une politique optimisée des questions d'entretien/maintenance/traitements de restauration.

La combinaison de différentes techniques d'analyse, avec en particulier l'imagerie Raman, a permis à l'issue de cette étude de préciser de manière importante la nature et la localisation des phases constitutives de la couche de produits de corrosion. Ceci a notamment conduit à écarter le rapport lépidocrocite/goethite, qui ne peut être utilisé pour déterminer la réactivité de la couche de rouille (Neff *et al.*, 2006).

Pour la thèse de Judith Monnier (2005-2008, collaboration LAPA et ICMPE) les études ont été concentré sur un seul site : la cathédrale d'Amiens, et son chaînage de renfort en fer (Monnier *et al.*, 2008). La spectroscopie Raman a permis de proposer une caractérisation structurale de l'ensemble des échantillons (Monnier *et al.*, 2010) pour appréhender l'hétérogénéité du corpus. Une sélection représentative a ainsi été réalisée pour effectuer des analyses complémentaires par diffraction et absorption des rayons X (XRD et XAS : *X-ray Absorption Spectroscopy*). Au-delà, il était nécessaire d'obtenir une évaluation quantitative des proportions des phases présentes dans les couches de corrosion pour proposer des indices diagnostics de leur réactivité. Un protocole de traitement des cartographies Raman a été proposé pour obtenir des imageries quantitatives de la répartition des phases et une proportion globale sur les surfaces mesurées (Monnier *et al.*, 2011 accepté). Grâce à la détection de l'ensemble des phases présentes (même les moins cristallisées) et la souplesse de mise en œuvre des mesures Raman, les protocoles proposés seraient une approche exploitable dans des stratégies de diagnostic d'objets du patrimoine.

Corrosion dans les liants hydrauliques (bétons armés)

Collaborations : Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération - LAPA, SIS2M UMR3299 CNRS-CEA, Saclay (ex-laboratoire Pierre Süe) ; Laboratoire Métallurgies et Cultures, IRAMAT UMR5060, Saclay-Belfort ; Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs sur Marne ; Laboratoire d'Étude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA), CEA, Saclay.

Étude en partie financée par un Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel du Ministère de la Culture et de la Communication, 2005-2007, "Diagnostic et préviation de la dégradation des Monuments Historiques sous l'effet de la corrosion des renforts métalliques".

La corrosion des armatures est la principale source de dégradation des monuments historiques en béton armé. Généralement induite par une carbonatation du béton, elle génère, du fait de l'expansion liée à la transformation du métal en oxydes, une fissuration du béton, puis des épaufrures. Dans le cas des bâtiments, au-delà de l'aspect inesthétique de ces épaufrures, lorsque les pertes de section des aciers sont trop importantes, les performances mécaniques de la structure peuvent être altérées.

Sur quelques bâtiments de référence ("La grande soufflerie" ONERA, Meudon, 50 ans ; "Maison du Brésil", Cité Universitaire, Paris, 50 ans ; "Bourse du Travail", Bordeaux, 80 ans) sont associés des mesures électrochimiques *in-situ* (classiquement utilisées en diagnostic, collaboration LRMH) et des prélèvements pour la caractérisation physico-chimique du système fer/produits de corrosion/béton. Essentiellement à partir de caractérisations effectuées par spectroscopie Raman, seulement trois types de faciès de corrosion ont été reconnus sur l'ensemble des échantillons (L'Hostis *et al.*, 2009). Les premières constatations ne permettent pas de faire des corrélations évidentes entre le faciès et l'état de carbonatation du béton (imposant le pH et un milieu passivant ou actif) et les mesures électrochimiques *in situ*. L'état de la microstructure du béton autour des armatures est elle souvent en relation avec les types de faciès de corrosion constatés.

Phases chlorées et corrosion active : objets archéologiques extraits du sol

Collaborations : Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération - LAPA, SIS2M UMR3299 CNRS-CEA, Saclay (ex-laboratoire Pierre Süe) ; Laboratoire Métallurgies et Cultures, IRAMAT UMR5060, Saclay-Belfort ; Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs sur Marne ; synchrotron SOLEIL, division expériences - ligne DIFFABS, Saint Aubin.

Lorsque les objets archéologiques ferreux sont extraits de leur milieu d'enfouissement, des phénomènes de corrosion accélérée, conduisant à la dégradation rapide de nombreux vestiges du patrimoine archéologique, sont fréquemment observés. Ces phénomènes sont imputés aux phases chlorées, qui peuvent réagir chimiquement du fait de l'accroissement de la pression partielle d'oxygène en libérant leurs anions Cl⁻, en provoquant ainsi une augmentation des cinétiques de corrosion. Pour résoudre ce problème, les objets ferreux issus de

fouilles archéologiques sont placés dans des bains chimiques alcalins afin d'en extraire le chlore. Ces "traitements de déchloruration" assurent la sauvegarde des objets ferreux archéologiques sur le long terme. Si les traitements actuels de conservation-restauration des objets métalliques du patrimoine permettent de ralentir les processus de corrosion, ils s'avèrent non optimisés dans bien des cas. Les limites des traitements sont dues en grande partie au fait que les produits de corrosion chlorés développés sur les objets archéologiques et les mécanismes à l'origine de leur formation, mettant en jeu le chlore, sont mal connus.

Au cours de la thèse de Solenn Réguer (2003-2005, collaboration laboratoire Pierre Süe), la spectroscopie Raman a été utilisée en complémentarité d'études par diffraction et absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron pour localiser et caractériser les phases chlorées (Réguer *et al.*, 2005 et 2007).

Principalement deux phases cristallines différentes ont été identifiées. D'un côté, l'oxyhydroxyde akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$), qui est un composé couramment présent dans les produits de corrosion d'objets exposés à un environnement chloré. D'un autre côté, l'étude a révélé la présence d'une phase plus fortement chlorée, l'hydroxychlorure $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ce résultat est particulièrement important car cette phase n'avait jamais été observée sur des échantillons archéologiques, or elle est présente en proportion non négligeable pour tous les échantillons où de l'akaganéite a été identifiée. La détermination de leur localisation a permis de proposer des mécanismes de formation des phases, en fonction des conditions du milieu d'enfouissement. Ceci devra donc être pris en considération pour l'amélioration des méthodes de traitement des objets métalliques du patrimoine.

Production scientifique

Édition

Co-éditeur invité d'un numéro spécial du *Journal of Raman Spectroscopy* : "Raman Spectroscopy in Art and Archaeology II", volume 37, N°10 (octobre 2006), 34 articles, pp. 305.

Articles

Revues ou actes de colloques avec comité de lecture

1. Vatin-Perignon N., Poupeau G., Oliver R. A., Labrin E., Keller F. et **Bellot-Gurlet L.** (1996). Trace and rare-earth element characteristics of acidic tuffs from southern Peru and northern Bolivia and a fission-track age for the sillar of Arequipa, *Journal of South American Earth Science*, **9**, 91-109.

2. Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Bouchard J.-F. et Widemann F. (1996). Premiers résultats sur la provenance des artefacts en obsidienne de quelques sites archéologiques côtiers de Colombie et d'Équateur, *Revue d'Archéométrie (supplément)*, 59-64.
3. Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O., Calligaro Th., Dran J.-C. et Salomon J. (1996). PIXE et traces de fission : une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Équateur), *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, série IIa, **323**, 443-450.
4. Dorighel O., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Labrin E. (1998). Fission track dating and provenience of archaeological obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, dans : "Advances in Fission Track Dating", Eds. P. Van den Haute et F. De Corte, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 313-324.
5. **Bellot-Gurlet L.**, Bigazzi G., Dorighel O., Oddone M., Poupeau G. et Yegingil Z. (1999). The fission-track analysis : an alternative technique for provenance studies of prehistoric obsidian artefacts, *Radiation Measurements*, **31**, 639-644.
6. Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.** et Poupeau G. (1999). Caracterización de artefactos en obsidiana mediante PIXE y trazas de fisión. Un enfoque sobre las fuentes de materia prima utilizadas en Ecuador y Colombia entre 9000 AC y 1500 AD, *Arqueología del Área Intermedia*, **1**, 121-144.
7. **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Dorighel O., Calligaro Th., Dran J.-C. et Salomon J. (1999). A PIXE/Fission-Track Dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, *Journal of Archaeological Science*, **26**, 855-860.
8. Poupeau G., Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.** et Scorzelli R. B. (1999). Les méthodes de caractérisation de l'obsidienne : datations par traces de fission et circulation de l'obsidienne dans l'Aire Septentrionale Andine préhispanique, *Journal de la Société Suisse des Américanistes*, **63**, 97-110.
9. **Bellot-Gurlet L.**, Calligaro Th., Dorighel O., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J. (1999). PIXE analysis and fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures (Colombia, Ecuador), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **150**, 616-621.
10. Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Brisotto V. et Dorighel O. (2000). Nouvelles données sur la provenance de l'obsidienne des sites néolithiques du Sud-Est de la France, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, série IIa, **330**, 297-303.
11. Salotti M., **Bellot-Gurlet L.**, Courtois J.-Y., Dubois J.-N., Louchart A., Mourer-Chauviré C., Oberlin C., Peireira E., Poupeau G. et Tramoní P. (2000). La fin du Pléistocène supérieur et le début de l'Holocène en corse : apports paléontologique et archéologique du site de Castiglione (Oletta, Haute-Corse), *Quaternaire*, **11**, 219-230.
12. Abbès F., **Bellot-Gurlet L.**, Bressy C., Cauvin M.-C., Gratuze B. et Poupeau G. (2001). Nouvelles recherches sur l'obsidienne de Cheikh Hassan (Vallée de l'Euphrate, Syrie) au Néolithique : PPNA et PPNB ancien, *Syria*, **78**, 5-17.
13. **Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O., Poupeau G., Keller F. et Scorzelli R. B. (2002). First characterization of obsidian from Colombian and Ecuadorian sources using ICP-AES and ICP-MS, dans : "Proceedings of the 31th International Symposium on Archaeometry", Eds. J. Erzsébet et K. T. Biró, *BAR Archaeolingua Central European Series*, **1**, Oxford-Budapest, 677-684.
14. Abbès F., **Bellot-Gurlet L.**, Cauvin M.-C., Delerue S., Dubernet S., Poupeau G. et Stordeur D. (2003). Provenance of the Jerf el Ahmar (Middle Euphrates Valley, Syria) obsidians, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 162-166.
15. Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G. et Monzier M. (2003). L'obsidienne équatorienne : caractérisation géochimique et diffusion anthropique préhispanique, "Les matières premières lithiques en préhistoire", *Préhistoire du Sud-Ouest (supplément N°5)*, 145-150.
16. Bressy C., **Bellot-Gurlet L.**, D'Anna A., Pelletier D. et Tramoní P. (2003). Provenance et gestion des matières premières lithiques du site néolithique ancien cardial de Renaghju (Sartène, Corse-du-Sud), "Les matières premières lithiques en préhistoire", *Préhistoire du Sud-Ouest (supplément N°5)*, 71-79.

17. Milleville A., **Bellot-Gurlet L.**, Champagnon B. et Santallier D. (2003). La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance ?, *Revue d'Archéométrie*, **27**, 123-130.
18. Neff D., Réguer S., **Bellot-Gurlet L.**, Dillmann P. et Bertholon R. (2004). Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 739-745.
19. **Bellot-Gurlet L.**, Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G. et Dubernet S. (2004). Raman micro-spectroscopy of Western Mediterranean obsidian glass: one step toward provenance studies?, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 671-677.
20. Neff D., Dillmann P., **Bellot-Gurlet L.** et Béranger G. (2005). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, **47**, 515-535.
21. Réguer S., Dillmann P., Mirambet F. et **Bellot-Gurlet L.** (2005). Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ XANES, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **240**, 500-504.
22. **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Salomon J., Calligaro Th., Moignard B., Barrat J.-A. et Pichon L. (2005). Obsidian provenance studies in archaeology: a comparison between PIXE and ICP, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **240**, 583-588.
23. Colomban Ph., Tournié A. et **Bellot-Gurlet L.** (2006). Raman identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewellery: a tentative differentiation guide, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 841-852.
24. **Bellot-Gurlet L.**, Pagès-Camagna S. et Couprie C. (2006). Raman spectroscopy in Art and Archaeology, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 962-965.
25. Neff D., **Bellot-Gurlet L.**, Dillmann P., Réguer S. et Legrand L. (2006). Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 1228-1237.
26. Réguer S., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann P. (2007). Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 389-397.
27. **Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O. et Poupeau G. (2008). Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited, *Journal of Archaeological Science*, **35**, 272-289.
28. Bressy C., D'Anna A., Poupeau G., Le Bourdonnec F.-X., **Bellot-Gurlet L.**, Léandri F., Tramoni P. et Demouche F. (2008). Chert and obsidian procurement of three Corsican sites during the VIth and Vth Millenium BC, *Comptes Rendus Palevol*, **7**, 237-248.
29. Monnier J., Legrand L., **Bellot-Gurlet L.**, Foy E., Réguer S., Rocca E., Dillmann P., Neff D., Mirambet F., Perrin S. et Guillot I. (2008). Study of archaeological artefacts to refine the model of iron long-term indoor atmospheric corrosion, *Journal of Nuclear Materials*, **379**, 105-111.
30. **Bellot-Gurlet L.**, Pelon O. et Sfériadès M. L. (2008). Provenance study of some obsidians from the Malia Minoan palace (Crete), *Comptes Rendus Palevol*, **7**, 419-427.
31. Saheb M., Neff D., Dillmann P., Matthiesen H., Foy E. et **Bellot-Gurlet L.** (2009). Multiseccular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts, *Materials and Corrosion*, **60**, 99-105.
32. L'Hostis V., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann P. (2009). Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes from French Historical Buildings aged from 50 to 80 years, *Materials and Corrosion*, **60**, 93-98.

33. **Bellot-Gurlet L.**, Neff D., Réguer S., Monnier J., Saheb M. et Dillmann Ph. (2009). Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media, *Journal of Nano Research (Special Issue: Cultural Heritage Materials)*, **8**, 147-156.
34. Échard J.-P., Bertrand L., von Bohlen A., Le Hô A.-S., Paris C., **Bellot-Gurlet L.**, Soulier B., Lattuati-Derieux A., Thao S., Robinet L., Lavédrine B. et Vaiedelich S. (2010). Nature of the extraordinary finish of Stradivari's instruments, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 197-201.
35. Monnier J., Neff D., Réguer S., Dillmann Ph., **Bellot-Gurlet L.**, Leroy E., Foy E. et Guillot I. (2010). A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques, *Corrosion Science*, **52**, 695-710.
36. Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., **Bellot-Gurlet L.** et Échard J.-P. (2010). A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1204-1209.
37. Monnier J., Baron D., **Bellot-Gurlet L.**, Neff D., Guillot I. et Dillmann Ph. (2010). A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.2765 sous presse.

Actes de colloques

1. Vatin-Perignon N., Poupeau G., Oliver R. A., **Bellot-Gurlet L.**, Labrin E., Keller F. et Salas G. A. (1993). Geochemical characterization and fission track ages of historical ignimbrite flows: the sillar of Arequipa (Western Cordillera, Southern Peru), dans "*Géodynamique andine*", Ed. ORSTOM, Paris, 461-464.
2. Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Bouchard J.-F., Calligaro Th., Dran J.-C. et Salomon J. (1996). L'obsidienne des sites archéologiques côtiers préhispaniques de la région nord Équateur-Sud Colombie : caractérisation par PIXE, traces de fission et provenance, *Proceedings of the XIIIth UISPP Congress*, **1**, 157-161.
3. Scorzelli R. B., Petrick S., Rossi A. M., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Bigazzi G. (1999). Mössbauer spectroscopy and electron spin resonance of Mediterranean obsidians for archaeological artefact provenance identification, "*Proceedings of the 6th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*", Euroma, Rome (Italie), **3**, 1895-1906.
4. Poupeau G., Scorzelli R. B., Villeneuve G., Duttine M., Dubernet S., Stewart S., **Bellot-Gurlet L.**, Fröhlich F., Le Bourdonnec F.-X. et Delerue S. (2003). Obsidian characterization from structural properties and provenance studies. The case of the Monte Arci (Sardinia, Italia) obsidians, dans "*L'ossidiana del Monte Arci nel Mediterraneo: recupero dei valori di un territorio*" *Atti del Convegno Internazionale*, Ghilarza, Tipografia Ghilarzese, Oristano, 29 novembre-1^{er} décembre 2002, 98-106.
5. Surmely F., **Bellot-Gurlet L.** et Servelle C. (2004). La diffusion des haches en cinérite en Auvergne, "*Actes des 5^{èmes} Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente*", *Préhistoire du Sud-Ouest (supplément N°9)*, 177-182.
6. Vaquer J., Vergely H., Gandelin M., Bressy C., **Bellot-Gurlet L.** et Plisson H. (2006). Place et rôle des composantes allochtones dans les industries lithiques taillées du site de Mourral (Trèbes, Aude), "*Actes des 6^{èmes} Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente*" (*Périgueux 14-16 octobre 2004*), *Préhistoire du Sud-Ouest (supplément N°11)*, 347-364.
7. Perrin T., **Bellot-Gurlet L.** et Jedikian-Cap G. (2006). Les productions laminaires du gisement chasséen de Saint-Michel-du-Touch (Toulouse - Haute-Garonne) - premières réflexions, dans "*La fin de l'Âge de Pierre en Europe du Sud*", Actes de la table-ronde internationale de Carcassonne, septembre 2003, J. Vaquer et F. Briois Dir., Éditions des Archives Préhistoriques, Toulouse, 85-103.
8. Bressy C., **Bellot-Gurlet L.**, Convertini F., D'Anna A., Guendon J.-L., Pelletier D. et Tramonì P. (2007). Matières premières et circulation des matériaux dans le Néolithique ancien de Renaghju (Sartène, Corse-du-Sud), *Actes du 128^{ième} Congrès National des Sociétés Historiques et Scientifiques "Corse et Sardaigne*

préhistoriques : relations et échanges dans le contexte méditerranéen (Bastia, avril 2003), J. Cesari, A. D'Anna, L. Ogel et J. Vaquer Eds, éditions du CTHS, Paris, 89-100.

9. Neff D., Vega E., Dillmann Ph., Beranger G., **Bellot-Gurlet L.** et Descostes M. (2007). Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in steel, dans : *"Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour"*, EFC 48, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 41-76.
10. Dillmann P., Monnier J., Mirambet F., Neff D. et **Bellot Gurlet L.** (2008). Vers un diagnostic de l'altération des métaux ferreux du patrimoine. Le cas de la corrosion atmosphérique, *Actes du Colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel, Technè (hors série)*, 136-140.
11. Dillmann P., Marie-Victoire E., Texier A., Chitty W.-J., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et L'Hostis V. (2008). Caractérisation *in et ex situ*, mécanismes et modélisation pour la corrosion des armatures métalliques des bétons armés dans les monuments du patrimoine, *Actes du Colloque Science des Matériaux du Patrimoine Culturel, Technè (hors série)*, 159.
12. Neff D., Vincent L., Marie-Victoire E., L'Hostis V., Texier A., Cailleux E., **Bellot-Gurlet L.**, Mirambet F. et Dillmann Ph. (2008). Preservation of historical buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete, *Proceedings of "Metal 2007" ICOM-CC Conference, C. Degryny et R. van Langh Eds*, Vol. 2 "Innovative investigation of metal artefacts", Amsterdam, 17-21 septembre 2007, 30-35.
13. Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Legrand L., Dillmann P., Réguer S., Neff D. et Guillot I. (2008). The long term indoor atmospheric corrosion of iron: rust layer characterisation and electrochemical study, *Proceedings of "Metal 2007" ICOM-CC Conference, C. Degryny et R. van Langh Eds*, Vol. 2 "Innovative investigation of metal artefacts", Amsterdam, 17-21 septembre 2007, 47-54.
14. Chadeaux C., Le Hô A.-S., **Bellot-Gurlet L.** et Reiche I. (2009). Micro-ATR-FT-IR and micro-FT-Raman studies on archaeological bone materials from the lake site of Chalain (France), *Proceedings of the 8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG 2008)*, M. Schreiner Ed, e-PRESERVATIONScience (<http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/>), **6**, 129-137.
15. Perrin T., avec la collaboration de **Bellot-Gurlet L.**, Bonnardin S., Bouby L., Bressy C., Chevillot P., Convertini F., Figueiral I., Forest V., Manen C., Martin S., Sejalon P., Thirault E. et Wattez J. (2009). Le Mas de Vignoles X (Nîmes, Gard) : un habitat de plein air du Néolithique ancien, *Actes des 8^{èmes} Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente*, Marseille 7-8 novembre 2008, sous-presse.

Ouvrages ou revues spécialisées

1. Poupeau G., Dorigel O., **Bellot-Gurlet L.** et Toro G. (1995). La datación por huellas de fisión de vidrios naturales y artificiales. Aplicaciones en arqueología, *Revista Ingeominas*, Colombie, **5**, 37-58.
2. **Bellot-Gurlet L.**, Calligaro Th., Dorigel O., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J. (1996). On the coupling of PIXE and Fission Track Dating for obsidian sourcing, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, **16**, 3-7.
3. Poupeau G., Dorigel O. et **Bellot-Gurlet L.** (1997). La datation par traces de fission des verres naturels et artificiels. Applications en archéologie, dans : *"Essays on Interdisciplinary Topics in Natural Sciences"*, R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo et E. Baggio Saitovitch Eds, Editions Nouvelles Frontières, Paris, 85-110.
4. Yegingil Y., Bigazzi G., Poupeau G. et **Bellot-Gurlet L.** (1998). Provenance studies of obsidian artefacts in Anatolia: the contribution of the fission track analyses, dans : *"Light on Top of the Black Hill"*, *Studies presented to Halet Cambel*, G. Arsebük, M. J. Mellink et W. Schirmer Eds, Ege Yayinlari Publications, Istanbul, 823-844.
5. Poupeau G., Bigazzi G., **Bellot-Gurlet L.** et Dorigel O. (1998). Fission-track dating of obsidians and archaeology, dans : *"L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil"*, M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner Eds, BAR International Series, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 53-67.

6. Bigazzi G., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Yegingil Z. (1998). Provenance studies of obsidian artefacts in Anatolia using the fission-track dating method: an overview, dans : *“L’obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l’outil”*, M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner Eds, BAR International Series, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 69-89.
7. Gnecco C., Patiño D., Doriguel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G. et Glascock M. (1998). La articulación prehispánica costa-Andes en el Suroccidente de Colombia, vista a través de las redes de circulación de obsidiana, dans *“Intercambio y comercio entre costa, andes y selva : arqueología y ethnohistoria de Suramérica”*, F. Cardenas et T. Bray Eds, Universidad de los Andes, Bogotá (Colombie), 49-66.
8. **Bellot-Gurlet L.**, Keller F. et Poupeau G. (1999). Description of the procedures for ICP-AES and ICP-MS analysis at Grenoble, France ; et **Bellot-Gurlet L.**, Calligaro Th., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J. (1999). Description of the procedures for PIXE analysis at AGLAE, France, dans *“An Inter-Laboratory Comparison of Element Compositions for Two Obsidian Sources”* par Michael D. Glascock, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, **23**, 13-25.
9. **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G. et Bressy C. (2003). Element contents determined by ICP-AES and ICP-MS at Grenoble on nine obsidian artifacts from Tell Kosak Shamali: Results and inferences on provenance, dans : *“Tell Kosak Shamali, Vol. 2 : The archaeological investigations on the upper Euphrates, Syria”*, Y. Nishiaki et T. Matsutani Eds, UMUT Monograph, University Museum-University of Tokyo, 113-119.
10. Poupeau G., Delerue S., Carter T., Pereira C.E. de B., Miekeley N. et **Bellot-Gurlet L.** (2005). How homogeneous is the “East Göllü Dağ” (Cappadocia, Turkey) obsidian “source” composition?, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, **32**, 3-8.
11. Morin A., avec la participation scientifique de : Picavet R., **Bellot-Gurlet L.**, avec la collaboration de : Faure H., James C., Bertocchio P., Chaffenet G., Sivan O., Maximin M., Richaume O., Abert R., Barbier C., Verlinden F., Renault S., Boutterin C., Guilcher A., Nouvi M. (2005). Préhistoire dans le massif du Dévoluy, la vallée du Buëch et les Baronnies (Hautes-Alpes) : année 2004 (5^{ème} année, document final de synthèse) : prospection Serrois-Rosanaïs, Grenoble, ESEP (UMR 6636), pp. 123.
12. Gouadec G., **Bellot-Gurlet L.**, Baron D. et Colomban Ph. (2010). Chapter 4: Raman mapping for the investigation of nano-phased materials, dans : *“Raman imaging”*, Springer-Verlag, sous presse.

Participation en congrès

Conférences invitées

- Bellot-Gurlet L.** (1995). Méthodes physiques de caractérisation des verres naturels, *séminaire Franco-Colombien : Análisis y prevención de riesgos naturales por los métodos de la Arqueología y de las Ciencias de la Tierra*, Manizales (Colombie), 11-13 septembre 1995.
- Bellot-Gurlet L.** et Poupeau G. (2006). Towards a non-destructive multi-step analytical methodology for the provenance determination of archaeological obsidian tools, *Young Chemists’ Workshop on Chemistry in the conservation of Cultural Heritage: present and future perspective*, Chairmen of the European Research Councils’ Chemistry Committees CERC 3, Pérouse (Italie), 19-22 mars 2006.
- Bellot-Gurlet L.**, Neff D., Reguer S., Monnier J. et Dillmann P. (2008). Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media. From characterisation to imaging and quantification, *E-MRS Fall Meeting, Symposium A “Raman scattering in materials science”*, Varsovie, 15-19 septembre 2008.
- Bellot-Gurlet L.**, Le Bourdonnec F.-X. et Poupeau G. (2009). PIXE and obsidian circulation in Andean America and Western Mediterranean, *Workshop AGLAE 20th anniversary: Ion beam analysis and cultural heritage*, Paris, 29-30 janvier 2009.
- Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Neff D., Baron D. et Dillmann P. (2009). Raman microspectroscopy for characterisation, imaging and quantification of iron corrosion products: information to document mechanisms of long term indoor atmospheric corrosion, *Workshop “Ancient metallurgy and analytical developments in the field of archaeology and cultural heritage”*, Paris, 14-15 mai 2009.

Bellot-Gurlet L., Colomban Ph. et Neff D. (2010). Si-O glasses and Fe-O nano-structured phases in cultural heritage materials: insight from Raman procedures, *9th International Conference on Raman spectroscopy applied to the Earth Sciences "GeoRaman"*, Sydney, 28 juin-2 juillet 2010.

Communications orales

Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Poupeau G., Calligaro Th., Salomon J. - Coupling of fission-track dating and PIXE analysis for provenance study of archaeological artefacts in Colombia and Ecuador, "*International Symposium on Archaeometry*", Urbana (U.S.A.), 20-24 mai 1996.

Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Poupeau G., Labrin E., Tulasne S., Calligaro Th., Dran J.-C. et Salomon J. - Caractérisation d'artefacts en obsidienne de sites archéologiques préhispaniques andins : recherche des sources par l'analyse "PIXE/traces de fission", "*Archéométrie 97*", Rennes, 16-19 avril 1997.

Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Poupeau G., Calligaro Th., Dran J.-C., Salomon J., Scorzelli R. B. et Rossi A. M. - Characterization of Colombian and Ecuadorian obsidian sources and prehispanic obsidian trading, "*31th International Symposium on Archaeometry*", Budapest (Hongrie), 27 avril-1^{er} mai 1998.

Bellot-Gurlet L., Poupeau G. et Dorighel O. - Characterization and origin of obsidians from Colombian and Ecuadorian archaeological sites, "*European Union of Geosciences 10th Meeting*", EUG10, Strasbourg, 28 mars-1^{er} avril 1999, *Journal of Conference Abstracts*, **4**, Publications House, Cambridge, résumé p. 535.

Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Cauvin M.-C., Chataigner C., Coqueugniot E. et Keller F. - L'approvisionnement en obsidienne des sites néolithiques de la moyenne vallée de l'Euphrate entre 9.000 et 8.600 ans av. J.-C., "*Archéométrie 99*", Lyon, 21-24 avril 1999.

Bellot-Gurlet L., Milleville A. et Champagnon B. - Obsidian characterisation by Raman micro-spectrometry. Glass structural properties as a possible signature for provenance studies of prehistoric artefacts, "*Natural Glasses 4: Glasses in Geoscience, Environmental Sciences and Archaeometry*", Lyon, 29-31 août 2002, *Bull. Liaison SFMC*, **14**, résumé p. 3.

Bellot-Gurlet L., Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G. et Dubernet S. - La caractérisation structurale des obsidiennes par spectroscopie Raman pour la réalisation d'études de provenance, *Colloque du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle "Spectroscopies vibrationnelles appliquées à la matière minérale : des gemmes aux verres et céramiques d'hier et de demain"*, Paris, 26-28 novembre 2003.

Bellot-Gurlet L. et Poupeau G. - L'Homme et l'obsidienne, "*Chimie, Art et Archéologie*" journées scientifiques du GdR ChimArt, Paris, 25-26 janvier 2006.

Monnier J., Baron D., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann Ph. - Caractérisation des couches de corrosion formées sur des barres métalliques anciennes en alliages ferreux : vers une estimation semi-quantitative des phases en présence ?, *Colloque du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle "Matière désorganisée : comment extraire l'information à partir des spectroscopies vibrationnelles"*, Lyon, 25-27 juin 2007.

Monnier J., Baron D., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann Ph. - Studying long term indoor atmospheric corrosion mechanisms on archaeological iron artefacts. Insight by Raman imaging and towards a semi-quantitative composition of rust layers, *IVth International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Modena (Italie), 5-8 septembre 2007.

Monnier J., Baron D., **Bellot-Gurlet L.**, Neff D., Dillmann Ph. et Guillot I. - Phase quantification and imaging of ancient rust scale by Raman spectroscopy. Insight for long term indoor atmospheric corrosion mechanisms, *8th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences "GeoRaman08"*, Ghent, 2-6 juin 2008.

Colomban C., **Bellot-Gurlet L.** et Tournié A. - Raman structural characterisation of ancient glasses: from lab and on-site measurements to SR beam line experiments?, *Synchrotron Radiation in Art and Archaeology (SR2A) 2008*, Barcelone, 22-24 octobre 2008.

Contribution à des communications orales

- Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.** et Poupeau G. - Caracterización de artefactos en obsidiana mediante PIXE y trazas de fisión : un enfoque sobre las fuentes de materia prima utilizada en Ecuador y Colombia entre 3500 AC y 1500 AD, “49^{ème} Congrès des Américanistes”, Quito (Équateur), 7-11 juillet 1997.
- Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Patiño D. et Poupeau G. - Analysis de obsidians y comercio prehispanico en Tumaco, Colombia, “49^{ème} Congrès des Américanistes”, Quito (Équateur), 7-11 juillet 1997.
- Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O., Gnecco-Valencia C. et Poupeau G. - Primeros datos sobre la circulación de la obsidiana en el Valle del Cauca, Colombia, “49^{ème} Congrès des Américanistes”, Quito (Équateur), 7-11 juillet 1997.
- Bartolomé E., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Dorighel O. - Procedencia de artefactos de obsidiana de algunos sitios prehispánicos en Ecuador y Colombia mediante caracterización doble por análisis PIXE y datación por trazas de fisión, “II Congreso Nacional de Arqueometria”, Saragosse (Espagne), 16-19 septembre 1997.
- Poupeau G., Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.** et Scorzelli R. B. - L'archéométrie de l'obsidienne andine : cinq ans de coopération multilatérale, “Workshop PACT sur la création d'un réseau Europe-Amérique du Sud en Archéométrie”, Trujillo (Pérou), 29 janvier- 4 février 2000.
- Scorzelli R. B., Petrick S., Rossi A. M., Cernicchiaro G., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Bigazzi G. - Obsidian provenance studies: an approach by Mössbauer spectroscopy, Electron Spin Resonance and magnetization, “32th International Symposium on Archaeometry”, Mexico, 15-19 mai 2000.
- Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.** et Poupeau G. - Les caldéras de Palétara et Chacana : sources principales de l'obsidienne et circulation de la matière première en Colombie et Équateur. Une approche par l'analyse des traces de fisión, “Archéométrie 2001”, La Rochelle, 24-28 avril 2001.
- Bressy C., D'Anna A., Pelletier D., Tramoni P. et **Bellot-Gurlet L.** - Provenance et gestion des matières premières lithiques du site néolithique ancien de Renaghju (Sartène, Corse-du-Sud), *Table ronde internationale “Les matières premières lithiques en préhistoire”*, Aurillac, 20-22 juin 2002.
- Bressy C., **Bellot-Gurlet L.**, Convertini F., D'Anna A., Tramoni P. et Pelletier D. - Origine des matières premières dans le Néolithique ancien de Renaghju (Sartène, Corse du sud), *Congrès National des Sociétés Historiques et Scientifiques “Relations, échanges et coopération en Méditerranée”*, Bastia, 14-21 avril 2003.
- Gratuze B., Boucetta S., Binder D., **Bellot-Gurlet L.**, Mouralis D. et Balkan-Atli N. - New investigations of the Göllü-Dağ obsidian lava flows system: a multidisciplinary approach, “International specialized workshop: Recent advances in obsidian dating and characterization”, Mélos (Grèce), 3-6 juillet 2003.
- Neff D., Réguer S., **Bellot-Gurlet L.**, Dillmann P. et Bertholon R. - Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion typologies, *International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Ghent (Belgique), 3-6 septembre 2003.
- Neff D., Dillmann P., **Bellot-Gurlet L.**, Réguer S., Vega E. et Bertholon R. - Identification et localisation par micro-spectrométrie Raman des produits de corrosion développés sur les analogues archéologiques, *Colloque du Groupe Français de Spectroscopie Vibratoire “Spectroscopies vibrationnelles appliquées à la matière minérale : des gemmes aux verres et céramiques d'hier et de demain”*, Paris, 26-28 novembre 2003.
- Poupeau G., Lebourdonnec F.-X., Scorzelli R. B., Dubernet S., Duttine M., Villeneuve G., **Bellot-Gurlet L.**, Fröhlich F., Moretto Ph., Souza Azevedo I., López A. et Stewart S. - The Monte Arci obsidian: new fingerprinting approaches in provenance studies, *Second International Congresso “Monte Arci obsidian in the Mediterranean”*, Pau (Sardaigne), 28-30 novembre 2003.
- Bressy C., Tramoni P., D'Anna A. et **Bellot-Gurlet L.** - Lithic procurement in the Corsican Neolithic: Origin, management and diachronic evolution of Renaghju (Sartène) and Vasculacciu (Figari) siliceous raw materials, *European Association of Archaeologists (EAA) Xth Annual Congress*, Lyon, 5-12 septembre 2004.

- Réguer S., Dillmann P., Mirambet F. et **Bellot-Gurlet L.** - Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ XANES, *8th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART)*, Paris, 20-24 septembre 2004.
- Neff D., Réguer S., Guillaume P., Dillmann P., **Bellot-Gurlet L.** et Mirambet F. - Utilisation de l'imagerie spectrale pour l'étude des mécanismes de corrosion à long terme des alliages ferreux exposés à l'air, *Colloque du Groupe Français de Spectroscopie Vibratoire "Imagerie et cartographie en Spectroscopie Vibratoire : état de l'art, innovations et perspectives"*, Les Houches, 26-28 janvier 2005.
- Réguer S., Neff D., Dillmann P., Mirambet F. et **Bellot-Gurlet L.** - Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on chlorinated phases, *3rd International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Paris, 31 août-3 septembre 2005.
- Neff D., **Bellot-Gurlet L.**, Réguer S., Dillmann P. et Mirambet F. - Long term atmospheric corrosion mechanisms: characterization of ancient rust scales on archaeological iron artefacts, *3rd International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Paris, 31 août-3 septembre 2005.
- Colomban Ph., Tournié A. et **Bellot-Gurlet L.** - Raman identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewellery: a tentative atlas and differentiation guide, *3rd International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Paris, 31 août-3 septembre 2005.
- Neff D., Réguer S., Dillmann P., Mirambet F., **Bellot-Gurlet L.**, Antony H. et Legrand L. - Long term atmospheric corrosion mechanisms: characterization of ancient rust scales on archaeological iron artefacts, *European Corrosion Congress "EUROCORR 2005"*, Lisbonne, Portugal, 4-8 septembre 2005.
- Poupeau G., Le Bourdonnec F.-X., Delerue S., Duttine M., Dubernet S., Villeneuve G., **Bellot-Gurlet L.**, Calligaro T., Moretto P., Frohlich F., Bohn M., Pearce N. J. G. et Scorzelli R. B. - Obsidian characterization for raw material provenance studies: some alternatives, *"International Union for Prehistoric and Protohistoric Sciences - IUSPP XVth congress"*, Lisbonne, Portugal, 4-9 Septembre 2006.
- Monnier J., Neff D., Bellot-Gurlet L., Legrand L., Dillmann Ph. et Guillot I. - The long term atmospheric corrosion of iron: influence of constitutive phases of the corrosion layers, *European Corrosion Congress "EUROCORR 2006"*, Maastricht, Pays-Bas, 24-28 septembre 2006.
- Monnier J., Neff D., **Bellot-Gurlet L.**, Leroy E., Legrand L., Dillmann Ph. et Guillot I. - Étude cristallographique et microstructurale des phases de corrosion développées sur des objets ferreux anciens, *"Matériaux 2006"*, Dijon, 13-17 novembre 2006.
- Dillmann P., Desaulty A.-M., Leroy S., Arranda R., Lechevallier G., Neff D., Teregeol F., Arribet-Deroin D. et **Bellot-Gurlet L.** - Early Walloon refining process: first experimental restitution and metallographic analyses, *2nd International Conference Archaeometallurgy in Europe*, Aquileia, Italie, 17-21 juin 2007.
- Bressy C., D'Anna A., Léandri F., **Bellot-Gurlet L.**, Le Bourdonnec F.-X., Federzoni N. et Poupeau G. - Provenance des matières premières lithiques taillées en Corse : comparaison des approvisionnements de trois sites néolithiques, *"Archéométrie 2007"*, Aix-en-Provence, 18- 21 avril 2007.
- Pagès-Camagna S., Georgelin Th. et **Bellot-Gurlet L.** - Alteration processes of vitreous phases of Egyptian pigments enlightening by Raman spectrometry, *IVth International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Modena (Italie), 5-8 septembre 2007.
- L'Hostis V., Vincent L., Praca V., Neff D. et **Bellot-Gurlet L.** - Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes from French Historical Buildings aged from 50 to 80 years, *European Corrosion Congress "EUROCORR 2007"*, Freiburg, Allemagne, 9-13 Septembre 2007.
- Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Legrand L., Réguer S., Rocca E., Dillmann P., Neff D., Guillot I. et Mirambet F. - The long term atmospheric corrosion of iron: influence of constitutive phases of the corrosion layers, *European Corrosion Congress "EUROCORR 2007"*, Freiburg, Allemagne, 9-13 Septembre 2007.
- Échard J.-P., Cotte M., Le Hô A.-S., **Bellot-Gurlet L.** - Spatial distribution of organic materials in varnishes cross-sections of historical musical instruments using microspectrofluorimetry, micro-Raman, micro-FTIR and SR-micro-FTIR, *Eu-ARTECH International Workshop: Characterisation of organic materials (binding media, varnishes, pigments) in paint cross-sections*, Bologne (Italie), 20-21 septembre 2007.

Neff D., Vincent L., Marie Victoire E., L'Hostis V., Texier A., Cailleux E., **Bellot-Gurlet L.**, Mirambet F. et Dillmann Ph. - Preservation of cultural heritage buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete to set up on site diagnosis method, "*Metal 2007*" ICOM-CC Conference, Amsterdam, 17-21 septembre 2007.

Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Legrand L., Dillmann P., Réguer S., Neff D. et Guillot I. - The long term indoor atmospheric corrosion of iron: rust layer characterisation: Amiens cathedral chains case, "*Metal 2007*" ICOM-CC Conference, Amsterdam, 17-21 septembre 2007.

Dillmann Ph., Mirambet F., Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Maréchal L., Neff D., Perrin S., Wattiau A., Texier A. et Chevallier B. - Vers un diagnostic de la corrosion atmosphérique des matériaux ferreux du patrimoine, *colloque des programmes PNRG du Ministère de la Culture "Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel"*, Paris, 6-7 décembre 2007.

Chadefaux C., Le Hô A.-S., **Bellot-Gurlet L.** et Reiche I. - Micro-Raman and FTIR study of effects of diagenesis and consolidation treatments on archaeological bone material, *8th International Conference of the Infrared and Raman Users' Group "IRUG 2008"*, Vienne (Autriche), 26-29 mars 2008.

Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., **Bellot-Gurlet L.** and Échard J.-P. - Raman and infrared spectroscopies for the discrimination of natural organic media used in ancient vanishes, *5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology "RAA2009"*, Bilbao (Espagne), 14-18 septembre 2009.

Poupeau G., Le Bourdonnec F.-X., **Bellot-Gurlet L.**, Bressy C., D'Anna A. et Lugliè C. - Cinquante ans d'études de provenance de l'obsidienne préhistorique en Méditerranée, *Colloque "Archéologie des rivages méditerranéens : 50 ans de recherche"*, Arles, 28-30 octobre 2009.

Echard J.-P., Le Hô A.-S., Robinet L., Sandt C., Dumas P., **Bellot-Gurlet L.**, Paris C. et Bertrand L. - Synchrotron analyses of varnishes of historical musical instruments, *Synchrotron Radiation in Art and Archaeology (SR2A) 2010*, Amsterdam, 7-10 novembre 2010.

Affiches

Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O., Riou L., Senut B., Pickford M., Bouchard J.-F., Cauvin M.-C. et Chataigner C. - Volcanisme et préhistoire : obsidiennes, téphras, "*15^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*", Nancy 26-28 avril 1994, Forum 1 : "Géologie et Archéologie", résumé p. 150, Ed. Soc. Géol. Fr., Paris.

Bellot-Gurlet L., Riou L., Dorighel O., Poupeau G., Labrin E., Cauvin M.-C. et Chataigner C. - Caractérisation et datation par traces de fission d'obsidiennes de la région de Bingöl (Anatolie Orientale, Turquie), "*Archéométrie 95*", Périgueux, 26-29 avril 1995.

Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Widemann F., Bouchard J.-F. et Labrin E. - Recherches sur l'origine des artefacts en obsidienne de sites archéologiques préhispaniques de Colombie et d'Équateur. Résultats préliminaires, "*Archéométrie 95*", Périgueux, 27-29 avril 1995.

Calligaro Th., Salomon J., **Bellot-Gurlet L.**, Dran J.-C. et Poupeau G. - Geochemical characterization by PIXE and provenance studies of obsidian archaeological artefacts, "*4th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART 4)*", Zurich (Suisse), 29 août-2 septembre 1995.

Dorighel O., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Labrin E. - Fission Track Dating of obsidians and obsidian archaeological artefacts sourcing studies. A case study in Colombia and Ecuador, "*International Workshop on Fission-Track Dating*", Gent (Belgique), 26-30 août 1996.

Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G. et Bouchard J.-F. - Caractérisation géochimique et datation d'artefacts en obsidienne de sites archéologiques préhispaniques de Colombie et d'Équateur : provenance de la matière première, "*XIII^{ème} Congrès de l'Union Internationale des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques (UISPP)*", Forlì (Italie), 8-14 septembre 1996.

Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O. et Martinetto P. - Verres naturels et préhistoire : caractérisation et origine de l'obsidienne des sites archéologiques, "*Journées de la Société Française de Minéralogie et de*

Cristallographie : les verres des matériaux pour le troisième millénaire”, Lyon, 18-19 mai 1998, *Bull. Liaison SFMC*, **10**, résumé p. 20.

Bellot-Gurlet L., Calligaro Th., Dorighel O., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J. - PIXE and the diffusion of obsidian among South American prehispanic cultures, “*8th International Conference on Particle-Induced X-ray Emission and its Analytical Applications*”, Lund (Suède), 14-18 juin 1998.

Bellot-Gurlet L., Bigazzi G., Dorighel O., Oddone M., Poupeau G. et Yegingil Z. - The fission track analysis: an alternative technic for provenance studies of prehistoric obsidian Artefacts, “*19th International Conference on Nuclear Tracks in Solids*”, Besançon (France), 30 août-4 septembre 1998.

Dorighel O., Poupeau G. et **Bellot-Gurlet L.** - L'analyse des traces de fission dans l'obsidienne : une alternative pour les études de provenance des artefacts en obsidienne dans l'aire septentrionale andine ?, “*Archéométrie 99*”, Lyon, 21-24 avril 1999.

Scorzelli R. B., Petrick S., Rossi A. M., Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.** et Bigazzi G. - Mössbauer spectroscopy and electron spin resonance of Mediterranean obsidians for archaeological artefact provenance identification, “*6th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*”, Rome (Italie), 17-20 mai 1999.

Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O., Scorzelli R. B., Rossi A. M., Cernichiaro G. R. C., Petrick S. et Bressy C. - Archaeometry of obsidian: characterization methods in provenance studies, *Colloque du réseau européen PACT (sciences et techniques appliquées à l'archéologie) “Preservation of cultural heritage. A glance towards the XXIst century”*, Strasbourg, 23-24 septembre 1999.

Cauvin M.-C., Chataigner C., Poupeau G. et **Bellot-Gurlet L.** - L'obsidienne du Proche et Moyen Orient : du volcan à l'outil. Les sites néolithiques de la moyenne vallée de l'Euphrate entre 10.200 et 5.600 av. J.-C., *Colloque du réseau européen PACT (sciences et techniques appliquées à l'archéologie) “Preservation of cultural heritage. A glance towards the XXIst century”*, Strasbourg, 23-24 septembre 1999.

Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Scorzelli R. B., Rossi A. M. et Brisotto V. - Archéométrie des obsidiennes de Méditerranée occidentale. Une approche par PIXE, ICP, spectrométrie Mössbauer et RPE, “*Journées de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Le verre : matériau du XXI^{ème} siècle*”, Montpellier, 29-30 novembre 1999, *Bull. Liaison SFMC*, **11**, résumé p. 164.

Bellot-Gurlet L., Ollier N., Champagnon B. et Panczer G. - La micro-spectrométrie Raman en temps résolu pour l'analyse Raman de matériaux luminescents, “*18^{ème} Réunion des Sciences de la Terre*”, Paris, 17-20 avril 2000.

Bellot-Gurlet L., Bressy C., Poupeau G., Cauvin M.-C., Chataigner C. et Keller F. - Obsidian in Near-Eastern Neolithic sites. From workshop to human settlements, “*32th International Symposium on Archaeometry*”, Mexico, 15-19 mai 2000.

Bellot-Gurlet L., Chazallon B. et Champagnon B. - Matériaux à forte instabilité thermique et analyses micro-Raman, “*Spectrométries Raman : innovations et perspectives*”, réunion de l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT), Paris, 4-5 décembre 2000.

Milleville A., **Bellot-Gurlet L.**, Champagnon B. et Santallier D. - Étude structurale des obsidiennes par micro-spectrométrie Raman : impact des traitements thermiques, “*Archéométrie 2001*”, La Rochelle, 24-28 avril 2001.

Bellot-Gurlet L., Poupeau G., N. Balkan-Atli, D. Binder, Cauvin M.-C. et Ozbasaran M. - La diffusion de l'obsidienne au Proche-Orient : de l'atelier de taille aux habitats néolithiques, “*Archéométrie 2001*”, la Rochelle, 24-28 avril 2001.

Champagnon B., Panczer G., Boudeulle M., Leparc R., Ollier N., Chemarin C., Milleville A. et **Bellot-Gurlet L.** - Short and medium range order structure of amorphous solids: micro-Raman spectroscopy, “*Mineralogy and Spectroscopy: 4th European Conference*”, Paris, 10-14 septembre 2001.

Coupry C., Froment F. et **Bellot-Gurlet L.** (2001) Contribution of Raman microspectrometry to the study of wall paintings, “*33th International Symposium on Archaeometry*”, Amsterdam, 22-26 avril 2002.

- Bellot-Gurlet L.**, Milleville A. et Champagnon B. - Micro-structural characterisation of obsidians by Raman spectroscopy. Glass stability and test for provenance studies of prehistoric stone tools, "*Georaman 2002 - 5th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences*", Prague, 12-15 juin 2002.
- Dorighel O., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G. et Monzier M. - L'obsidienne de Colombie et d'Équateur. Contexte volcanique et caractérisation multiparamétrique des sources, *Table ronde internationale "Les matières premières lithiques en préhistoire"*, Aurillac, 20-22 juin 2002.
- Abbès F., **Bellot-Gurlet L.**, Cauvin M.-C., Delerue S., Dubernet S., Poupeau G. et Stordeur D. - Jerf el Ahmar (Euphrate Valley, Syria): obsidian industry and provenance, "*Natural Glasses 4: Glasses in Geoscience, Environmental Sciences and Archaeometry*", Lyon, 29-31 août 2002, *Bull. Liaison SFMC*, **14**, résumé p. 2.
- Bellot-Gurlet L.**, Servelle C. et Surmely F. - La diffusion des haches en cinérite en Auvergne, "*5^{èmes} Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente*", Clermont-Ferrand, 8-9 novembre 2002.
- Dorighel O., Guillaume-Gentil N., **Bellot-Gurlet L.** et Poupeau G. - Le mobilier en obsidienne de la culture Valdivia, (env. 3.500 à 1.500 av. J.-C.). Contexte archéologique et détermination de provenance en Équateur, "*Archéométrie 2003*", Bordeaux, 16-19 avril 2003.
- Neff D., Dillmann P., **Bellot-Gurlet L.** et Bertholon R. - Description d'un faciès de corrosion d'un objet en fer forgé. Complémentarité des approches macro et microscopique, des observations et analyses, des évaluations et mesures, "*Archéométrie 2003*", Bordeaux, 16-19 avril 2003.
- Bellot-Gurlet L.**, Dubernet S., Lebourdonnec F.-X. et Poupeau G. - La spectroscopie Raman peut-elle donner des signatures structurales utilisables pour les études de provenance d'obsidiennes ?, "*Archéométrie 2003*", Bordeaux, 16-19 avril 2003.
- Bertholon R. Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann P. - Comprehensive approaches of corroded conditions of archaeological iron artefacts: filling the gap between macroscopic observation and microanalysis for conservation diagnosis, "*International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*", Ghent (Belgique), 3-6 septembre 2003.
- Bellot-Gurlet L.**, Dubernet S., Lebourdonnec F.-X. et Poupeau G. - Raman micro-spectroscopy of Western Mediterranean obsidian glass: one step toward provenance studies ?, "*International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*", Ghent (Belgique), 3-6 septembre 2003.
- Lebourdonnec F.-X., **Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Fröhlich F. et Dubernet S. - Infrared and Raman spectroscopies: alternatives in neolithic artefacts provenance studies ? The case of western Mediterranean obsidians, "*Archaeometry 2004*", Saragosse (Espagne), 3-7 mai 2004.
- Dorighel O., Guillaume-Gentil N., **Bellot-Gurlet L.** et Poupeau G. - Early anthropic circulation of obsidian in Ecuador: evidences from the la Maná-Quevedo (Cotopaxi province) Valdivia cultural levels, "*Archaeometry 2004*", Saragosse (Espagne), 3-7 mai 2004.
- Bellot-Gurlet L.**, Poupeau G., Salomon J., Calligaro T. et Barrat J.-A. - Obsidian provenance studies in archaeology: a comparison between PIXE and ICP, "*8th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART)*", Paris, 20-24 septembre 2004.
- Paris C., Coupry C., Lecomte S. et **Bellot-Gurlet L.** - Développement de méthodologies analytiques pour l'étude de matériaux protéiques d'objets du patrimoine de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle, "*Archéométrie 2005*", Saclay, 19-23 avril 2005.
- Colomban Ph, **Bellot-Gurlet L.** et Tournié A. - Identification par spectrométrie Raman de la composition des silicates vitreux. Vers une classification des verres et émaux, "*Archéométrie 2005*", Saclay, 19-23 avril 2005.
- Neff D., Réguer S., Guillaume P., Dillmann P., **Bellot-Gurlet L.** et Mirambet F. - Étude de la corrosion atmosphérique d'objets archéologiques ferreux, "*Archéométrie 2005*", Saclay, 19-23 avril 2005.
- Neff D., Monnier J., Réguer S., **Bellot-Gurlet L.**, Legrand L., Mirambet F. et Dillmann Ph. - Long term corrosion mechanisms of iron in atmosphere - X-Ray absorption analyses of archaeological corrosion layers, "*European Conference on X-Ray Spectrometry - EXRS*", Paris, 19-23 juin 2006.

- Réguer S., Neff D., Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Mirambet F. et Dillmann Ph. - Étude de la corrosion à très long terme des matériaux ferreux Apport des techniques d'analyses de rayons X sous faisceau synchrotron micro focalisé, "SOLEIL users meeting", Palaiseau, 17-18 janvier 2007.
- Bellot-Gurlet L.**, Dorighel O. et Poupeau G. - Circulation préhispanique de l'obsidienne en Colombie et en Équateur : de la recherche des sources à l'étude de la diffusion de 3500 BC à 500 AD, "Archéométrie 2007", Aix-en-Provence, 18- 21 avril 2007.
- Dillmann Ph., Marie-Victoire E., Texier A., Chitty W.-J., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et L'Hostis V. - Caractérisation *in et ex situ*, mécanismes et modélisation pour la corrosion des armatures métalliques des bétons armés dans les monuments du patrimoine, *colloque des programmes PNRC du Ministère de la Culture "Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel"*, Paris, 6-7 décembre 2007.
- Bressy C., D'Anna A., Lugliè, C., **Bellot-Gurlet L.**, Lebourdonnec F.-X., Leandri F., Poupeau G. et Tramonì P. - Obsidian and chert procurement in Corsica. New insight from four Neolithic sites, "37th International Symposium on Archaeometry", Sienna (Italie), 12-16 mai 2008.
- Lebourdonnec F.-X., **Bellot-Gurlet L.**, Bressy C., D'Anna A., Lugliè C., Poupeau G. et Tramonì P. - Provenance et gestion des matières premières allochtones du site néolithique ancien cardial de Renaghju (Sartène, Corse du Sud), "Archéométrie 2009", Montpellier, 6-9 avril 2009.
- Dejoie C., Van Elslande E., Martinetto P., Dooryhée E., Walter Ph., Garcia-Moreno R., Paris C. et **Bellot-Gurlet L.** - Raman description of indigoid hybrid colorants, 5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology "RAA2009", Bilbao (Espagne), 14-18 septembre 2009.
- Paris C., **Bellot-Gurlet L.**, Van Elslande E. et Échard J.-P. - Evaluation of micro-Raman for imaging of lake pigment distribution in varnish, 5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology "RAA2009", Bilbao (Espagne), 14-18 septembre 2009.
- Bressy C., Lebourdonnec F.-X., **Bellot-Gurlet L.**, Colonna A., D'Anna A., Errera M., Federzoni N., Lugliè, Poupeau G. et Tramonì P. - Matières premières lithiques de la Corse : réseaux de diffusion méditerranéens, territoires et interactions culturelles au Néolithique, *Colloque "Archéologie des rivages méditerranéens : 50 ans de recherche"*, Arles, 28-30 octobre 2009.
- Echard J.-P., Le Hô A.-S., Robinet L., Sandt C., Dumas P., **Bellot-Gurlet L.**, Paris C. et Bertrand L. - Discriminating between varnishing techniques of musical instruments using synchrotron FTIR microscopy, 5th SOLEIL users meeting, Palaiseau, 20-21 janvier 2010.

Séminaires

- Bellot-Gurlet L.** (2001). Les obsidiennes au Moyen Orient : une approche par la composition chimique, *CRP2A, Maison de l'Archéologie, Université Bordeaux 3*, 25 septembre 2001.
- Bellot-Gurlet L.** et Dorighel O. (2003). "Archéométrie de l'obsidienne" Retrouver les réseaux d'échanges d'une matière première, *Département de Géosciences Minéralogie et Pétrographie, Université de Fribourg (Suisse)*, 13 janvier 2003.
- Dorighel O. et **Bellot-Gurlet L.** (2003). Caractérisation et étude de provenance de l'obsidienne. Un exemple d'approche régionale : les cultures préhispaniques des Andes équatoriales (Colombie, Équateur), *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) - UMR171*, Paris, 21 mars 2003.
- Paris C. et **Bellot-Gurlet L.** (2004). Développement de méthodologies spectroscopiques pour la caractérisation des matériaux du patrimoine, *journée de l'Institut des Sciences Chimiques Seine Amont, Thiais*, 1^{er} avril 2004.
- Bellot-Gurlet L.** (2006). La spectroscopie Raman : principes, instrumentations, *Laboratoire Pierre Süe - UMR 9956, Saclay*, 28 juin 2006.

Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Baron D., Neff D. et Dillmann Ph (2008). Corrosion atmosphérique des métaux ferreux : analogues, mécanismes et prévision de l'altération, *journée de la fédération SMART*, Paris, 31 janvier 2008.

Daher C., Paris C., Le Hô A.-S. et **Bellot-Gurlet L.** (2009). Potentialités des spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge) pour l'étude des résines végétales actuelles et archéologiques, *Chimie et archéologie des résines et cires : bilan des recherches, Journée scientifique organisée par le GdR 3174 ChimARC et l'UMR 6130 (CEPAM)*, Sophia Antipolis (Valbonne), 22 juin 2009.

Activités d'encadrement

Encadrement de Post-doc :

Post-doc CNRS, 2004-2005, SC 38, Delphine Neff. Sujet : Mécanismes de corrosion atmosphérique des matériaux ferreux du patrimoine culturel : caractérisation/localisation/quantification des produits d'altération.

Participation à l'encadrement de doctorants :

Dans le cadre de la collaboration avec l'équipe de Philippe Dillmann (groupe "Archéomatériaux et prévision de l'altération", Laboratoire Pierre Süe, UMR 9956 CNRS-CEA, Saclay et Laboratoire Métallurgies et Cultures, IRAMAT UMR5060) sur la corrosion des métaux ferreux, une part importante (>30%) du travail de trois doctorants a été réalisée sous ma responsabilité autour des caractérisations par spectroscopie Raman et de leur intégration dans les problématiques de recherche. Il s'agit des thèses de Delphine Neff (2000-2003, Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols), Solenn Réguer (2002-2005, Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation) et Judith Monnier (2005-2008, Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation).

Encadrement de doctorant :

Depuis septembre 2009, j'encadre la thèse de Céline Daher au LADIR (directeur de thèse Claude Pepe, ED 388) sur le sujet "Vers une caractérisation spectroscopique non-destructive des substances naturelles organiques issues d'objets du patrimoine".

Encadrement d'étudiants :

Stage bénévole première année DEUG Science de la Matière, Paris 7, Florent Gomez, août **2004**.

Thème du stage : Spectroscopie Raman de matériaux du patrimoine culturel.

Stage du "Master de Chimie Fondamentale et Appliquée", Spécialité Chimie Physique et Théorique, année M2, Paris 6, Émilie Klecha, février-juin **2005**. Sujet : Les interfaces verre/produit de corrosion du fer dans les scories métallurgiques anciennes.

Stage ERASMUS, "Tesi di Laurea" - Licence 3, Università Degli Studi di Milano et Université Paris 6, Stefano Rendine, février-juin **2006**. Sujet : Studio di provenienza di ossidiane del vulcano Göllü Dag (Turchia) mediante spettroscopia Raman.

Stage Licence 3, Université Paris 12, 15 avril-30 juin **2007**, Lucie Delamare. Sujet : Caractérisation de la couche de rouille développée en corrosion atmosphérique sous abris à très long terme.

Stage bénévole, Licence 2 "Chimie", Université Pierre et Marie Curie Paris 6, Emeline Germaine, juillet **2007**. Thème du stage : Spectroscopie Raman d'obsidiennes de Cappadoce.

Stage du "Master de Chimie Fondamentale et Appliquée", année M1, UPMC-Paris 6, Céline Daher, avril-juin **2008**. Sujet : Caractérisation par spectroscopies vibrationnelles des matériaux naturels utilisés pour les vernis d'instruments de musique.

Stage du "Master de Chimie Fondamentale et Appliquée", Spécialité Chimie Physique et Théorique, année M2, UPMC-Paris 6, Céline Daher, février-juin **2009**. Sujet : Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle de substances naturelles organiques. Application aux résines archéologiques.

Dans le cadre du poste d'ATER 1999/2000 à l'Université Claude Bernard Lyon I : un étudiant du DEA "Archéomatériaux" (Bordeaux).

Au cours du doctorat : un étudiant du DEA "Histoire, Civilisation, Archéologie des Mondes Antiques" (Bordeaux), un étudiant du DESS "Méthodes Physiques en Archéologie et Muséographie" (Bordeaux), un étudiant "ERASMUS" (Maîtrise de Physique, Université de Saragosse, Espagne).

Contributions à des écoles thématiques

Membre du comité d'organisation et intervenant à l'école thématique interdisciplinaire "Physico-Chimie des Matériaux du Patrimoine Culturel - MAPAC", formation permanente du CNRS, Délégation Paris A - Ministère de la Culture et GdR 2114 ChimArt2, 3-8 juin 2007, Agelonde - La Londe Les Maures (Var). Travaux pratiques sur spectromètre transportable pour l'analyse micro-Raman.

Intervenant - École thématique interdisciplinaire "Traitement des données d'imagerie spectroscopique", formation permanente du CNRS et synchrotron SOLEIL, 26-29 mai 2008, SOLEIL, Saint Aubin (91). Travaux pratiques sur ordinateur pour le traitement des images Raman d'objets du patrimoine.

Intervenant - École thématique interdisciplinaire Franco-Brésilienne "Caractérisation et datation des matériaux du patrimoine culturel" - CADAPAC, dans le cadre de l'année de la France au Brésil, 25-31 octobre 2009, São João del Rei (MG), Brésil. Travaux pratiques sur spectromètre portable pour l'analyse micro-Raman *in-situ*.

Intervenant - École thématique interdisciplinaire "Traitement des données d'imagerie spectroscopique", formation permanente du CNRS et synchrotron SOLEIL, 18-22 octobre 2010, SOLEIL, Saint Aubin (91). Travaux pratiques sur ordinateur. Approches et méthodologies pour le traitement des images Raman d'objets du patrimoine.

Participation à l'organisation de congrès

Membre du comité local d'organisation du congrès international "*Natural Glasses 4: Glasses in Geosciences, Environmental Sciences and Archaeometry*", Université Lyon I, Lyon, 29-31 août 2002 (<http://natglasses.univ-lyon1.fr>), 80 participants.

Co-organisateur du 16^{ième} congrès du GMPCA (Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie) "*Archéométrie 2005*", organisé à l'INSTN, Saclay, 19-22 avril 2005 (<http://www.ladir.cnrs.fr/GMPCA2005/>), 220 participants.

Co-organisateur du congrès international "*3rd International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*", Campus Jussieu, Paris, 31 août - 3 septembre 2005 (<http://www.ladir.cnrs.fr/ArtRaman2005/>), 120 participants.

Membre du comité local d'organisation "International ArBoCo workshop: Towards a better understanding and preservation of archaeological and historical bone material", colloque

de clôture de l'ANR JC ArBoCo coordonnée par I. Reiche, LC2RMF Palais du Louvre, Paris, 1-3 décembre 2010, ~80 participants.

Responsabilités administratives

Membre élu (représentant B) au conseil de laboratoire du LADIR, 2005-2013.

Membre élu (représentant B) au conseil scientifique de la fédération de recherche UPMC-CNRS "Spectroscopie, MATière et rayonnement, Réactivité et Théorie" (SMART) FR2622, depuis 2005.

Membre du conseil de groupement du GdR 2114 CNRS "ChimArt 2", 2003-2007.

Membre du conseil de groupement du GdR 3174 CNRS "ChimARC", 2008-2012.

Membre du groupe de travail Archéologie/Archéométrie pour la mise en place de la plateforme IPANEMA au synchrotron SOLEIL, 2008-2010.

Membre nommé au Conseil scientifique du Programme National sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel, Ministère de la Culture et de la Communication, 2008-2012.

Divers

Bellot-Gurlet L. (2006) participation au documentaire "L'obsidienne : or noir du Néolithique", 52 min, réalisateur Renaud Donche, Y. N Productions et France 3 Corse, diffusion France 3 national 26 mai 2006.

Referee pour les revues suivantes :

Analytical and Bioanalytical Chemistry, Springer.

Applied Physics A: Materials Science & Processing, Springer.

Applied Spectroscopy, Society for Applied Spectroscopy.

ArcheoSciences - Revue d'Archéométrie, GMPCA.

Comptes Rendus Palevol, Académie des Sciences (Elsevier).

Comptes Rendus Geosciences, Académie des Sciences (Elsevier).

Corrosion Science, Elsevier.

Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier.

Journal of Raman Spectroscopy, Wiley.

Latin American Antiquity, Society for American Archaeology.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Elsevier.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Elsevier.

Curriculum vitae

État civil

Ludovic BELLOT-GURLET

Né le 5-5-1970, à Chambéry (73)

Maître de Conférence, UPMC - Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), section 31

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité - LADIR

UMR 7075 CNRS - UPMC Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais

E-mail : Bellot-Gurlet@glvt-cnrs.fr

Tél. : 33 (0)1 49 78 11 14 - Fax : 33 (0)1 49 78 11 18

Carrière professionnelle

2008-2009 : Délégation à mi-temps au CNRS (demi-service d'enseignement) en section 13 du CN, affectation au LADIR UMR 7075 CNRS et UPMC Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

Depuis 2001 : Maître de Conférence, UPMC - Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), section 31. LADIR UMR 7075 CNRS et UPMC Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

2000-2001 : Vacations de recherche, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (UMR 5620 CNRS et Université Claude Bernard, Lyon I) et Hôpital St. Joseph-St. Luc (Lyon).

1999-2000 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER), section 35, UFR des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, Lyon I. Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - UMR 5620 CNRS et Université Claude Bernard, Lyon I.

1998-1999 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER), section 28, UFR de Physique, Université Joseph Fourier, Grenoble I. "Groupe de Géophysique Nucléaire", Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines - UMR 5025 CNRS et Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

1997/1998 : Vacations à l'IUT I (Université Joseph Fourier, Grenoble) en DUT "Chimie".

1996-1997 : Service national.

1994-1996/1997-1998 : Allocataire MESR, doctorat spécialité Physique, "Science et Structure des Matériaux", Université Joseph Fourier, Grenoble. "Groupe de Géophysique Nucléaire", Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines - UMR 5025 CNRS et Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Cursus universitaire

Doctorat spécialité Physique, “Science et Structure des Matériaux”, 1994-1996/1997-1998.

Université Joseph Fourier, Grenoble, mention très honorable.

Titre : Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne. Applications à l'étude de provenance d'objets archéologiques.

Date de soutenance : 17 décembre 1998.

DEA “Science et Structure des Matériaux”, 1994, mention B, Université Joseph Fourier, Grenoble. Stage de quatre mois au Groupe de Géophysique Nucléaire (Institut Dolomieu, Université Joseph Fourier, Grenoble) et au Centre Ernest Babelon (Orléans).

DESS “Méthodes Physiques en Archéologie et Muséographie”, 1993, mention AB, Université Bordeaux III. Stage de six mois au Groupe de Géophysique Nucléaire (Institut Dolomieu, Université Joseph Fourier) et à l'Institut Laüe-Langevin (ILL, Grenoble).

Maîtrise de Physique-Recherche, 1992, Université Joseph Fourier. Stage de cinq mois dans le cadre du programme “ERASMUS” au Laboratory of Archaeometry, National Center for Scientific Research “Demokritos” (Athènes, Grèce).

Licence de Physique-Recherche, 1991, Université Joseph Fourier.

DEUG-A “Sciences des Structures et de la Matière”, 1990, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Baccalauréat, série C, 1988, mention passable, Lycée Pierre du Terrail Pontcharra (38).

I. Introduction générale

Les matériaux du patrimoine culturel renferment de nombreuses informations qui peuvent contribuer à la connaissance des sociétés anciennes. Ils renferment des indications sur les actions humaines dans lesquelles ils ont été impliqués au travers de leur sélection, leur transport, leurs transformations, leurs usages et jusqu'à leur abandon. De plus, les vestiges qui nous sont parvenus ont subi des dégradations, qu'il faut parfois connaître pour mieux comprendre les objets, mais dont il faut surtout appréhender les mécanismes pour contrôler leur progression et assurer la préservation de cet héritage culturel.

L'étude de la physico-chimie de ces matériaux du patrimoine peut donc contribuer aux champs de l'archéologie, de l'histoire des techniques et des problématiques de la conservation. Une autre spécificité est le lien actuellement créé entre les objets archéologiques et la technologie par les "matériaux analogues" (matériaux anciens dont le comportement avec l'âge est considéré comme comparable à celui de matériaux actuels). En effet, la particularité d'être confronté à des échelles de temps longues offre la possibilité d'étudier le comportement des matériaux sur de larges périodes.

Des informations sur la nature et l'origine des matériaux, les techniques de transformation, les mécanismes d'altérations, sont potentiellement enregistrées dans la matière à l'échelle élémentaire, isotopique ou structurale (moléculaire et/ou cristalline). Des approches analytiques sont donc développées pour en extraire les paramètres appropriés, en fonction des problématiques abordées par cette science des matériaux anciens. Par ailleurs, les objets concernés posent des contraintes spécifiques, comme le besoin d'analyses non invasives ou non destructives ou le recours nécessaire aux micro-caractérisations pour en appréhender la complexité, ce qui conduit à l'élaboration de méthodologies originales.

Mes activités de recherche sont développées autour de la physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel. Ce manuscrit présente celles réalisées depuis le doctorat, une période au cours de laquelle les questions abordées se sont diversifiées. Elles s'articulent actuellement autour de trois axes : "archéométrie", avec les études de provenance et l'histoire des techniques ; "conservation", avec l'étude et le diagnostic des dégradations ; et "analogues", avec les mécanismes d'altérations à long terme. Les approches analytiques mises en œuvre se sont élargies, en partant des analyses élémentaires pour ensuite aborder puis développer les caractérisations structurales à l'aide des spectroscopies vibrationnelles. Ces évolutions s'inscrivent dans les savoir-faire acquis au sein des équipes qui m'ont accueilli (à Grenoble,

Lyon puis Paris) et au travers des nombreuses relations et collaborations qui ont pu être développées dans les milieux de l'archéométrie, de la conservation-restauration et de la physico-chimie. Le positionnement au sein de la communauté travaillant sur les matériaux du patrimoine s'est aussi établi avec l'organisation de congrès nationaux et internationaux, l'organisation et des interventions à des écoles thématiques, la réalisation de cours ou séminaires spécialisés, la participation au conseil de groupement du GdR "ChimArt 2" puis "ChimARC" et au conseil scientifique du Programme National sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel du Ministère de la Culture et de la Communication (voir le détail dans la présentation des travaux et activités).

Mon intégration au LADIR m'a offert l'opportunité de poursuivre les recherches précédemment développées sur les études de provenance de l'obsidienne tout en ouvrant de nouvelles thématiques exploitant les potentialités des spectroscopies vibrationnelles. Le savoir-faire historique du laboratoire sur ces techniques et l'environnement instrumental offert ont été des ressources exceptionnelles pour permettre et soutenir ces développements.

La conjoncture s'est aussi avérée favorable à l'expansion de l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'étude des matériaux anciens. Les progrès instrumentaux réalisés sur les appareillages ont repoussé les limites sur l'étude des matériaux sensibles à l'irradiation laser et allégé les conditions de mise en œuvre des analyses, jusqu'à la disponibilité de systèmes portables. Comme les mesures sont réalisées sans préparation spécifique des échantillons, de façon totalement non-destructive, sans contact avec les objets, elles sont particulièrement adaptées aux contraintes prescrites par les objets du patrimoine. Les micro-caractérisations structurales ainsi effectuées pouvant s'avérer pertinentes dans de nombreuses situations, les études utilisant la spectroscopie Raman se sont donc multipliées dans le domaine des matériaux anciens (Bellot-Gurlet *et al.*, 2006¹).

Les travaux présentés dans ce manuscrit vont suivre les évolutions des sujets de recherche et les savoir-faire acquis. La première partie : "Physico-chimie d'un verre naturel : l'obsidienne, un marqueur des réseaux d'échange", va rendre compte des travaux effectués sur les études de provenance de l'obsidienne avec des approches fondées sur leurs compositions élémentaires ou leurs propriétés structurales. La seconde : "Produits de corrosion des métaux ferreux : de la caractérisation structurale des analogues aux mécanismes et à la prévision de l'altération", expose les méthodologies introduites avec la spectroscopie Raman pour caractériser les produits de corrosion. Les informations fournies sont destinées à faire évoluer les

¹ Bellot-Gurlet L., Pagès-Camagna S. et Coupry C. (2006). Raman spectroscopy in Art and Archaeology, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 962-965.

mécanismes envisagés et proposer des éléments de diagnostic pour la conservation et la restauration. La dernière partie : “Projets en développement : les substances naturelles organiques issues d’objets du patrimoine” présente les premiers résultats obtenus sur un axe de recherche récemment ouvert. Une nouvelle famille de matériaux est abordée avec l’association de la spectroscopie Raman et infrarouge. Il s’agit de contribuer à une reconnaissance des produits utilisés, soit bruts, soit transformés, soit mis en œuvre dans des vernis sur bois, pour des problématiques de circulation des matières premières, d’histoire des techniques ou de conservation. C’est sur ce dernier volet que sont actuellement concentrées les principales perspectives de recherches.

Pour chacune des parties, un rappel du contexte et des objectifs est présenté. Les travaux effectués sont ensuite résumés, avec le détail des collaborations ou projets dans lesquels ils ont été réalisés et l’indication des publications qui ont pu en découler. Certaines d’entre elles, cinq au total, sont présentées ici en intégralité. Trois sont publiées (Bellot-Gurlet *et al.*, 2004² et 2008³ ; Neff *et al.*, 2004⁴), une est sous presse (Daher *et al.*, 2010⁵) et une dernière a récemment été acceptée pour publication (Monnier *et al.*, 2010⁶). Des bilans et des perspectives sont avancés pour chacun des thèmes abordés au fur et à mesure de leur présentation. Une conclusion générale propose une revue synthétique des résultats présentés et retrace les grandes lignes des perspectives de recherches initiées ou envisagées.

² Bellot-Gurlet L., Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G. et Dubernet S. (2004). Raman micro-spectroscopy of western Mediterranean obsidian glass: one step towards provenance studies?, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 671-677.

³ Bellot-Gurlet L., Doriguel O. et Poupeau G. (2008). Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited, *Journal of Archaeological Science*, **35**, 272-289.

⁴ Neff D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P. et Bertholon R. (2004). Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 739-745.

⁵ Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., Bellot-Gurlet L. et Échard J.-P. (2010). A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1204-1209.

⁶ Monnier J., Bellot-Gurlet L., Baron D., Neff D., Guillot I. et Dillmann P. (2010). A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.2765 sous presse.

II. Physico-chimie d'un verre naturel : l'obsidienne, un marqueur des réseaux d'échange

II.1. Introduction : matériau et contexte

L'obsidienne, verre naturel d'origine volcanique, possède la particularité d'avoir été intensivement utilisée par les hommes préhistoriques et diffusée jusqu'à de très grandes distances de ses sources naturelles. Ce matériau est donc un remarquable marqueur des contacts entre les hommes sur de vastes régions. Pour reconstituer les réseaux de diffusion il est nécessaire de circonscrire la géographie des sources naturelles et d'être capable de les reconnaître et les différencier sur les collections de pièces archéologiques. L'obsidienne est un matériau de choix pour ces études de provenance, puisque les sources sont généralement peu étendues (surtout par rapport aux distances de diffusion) et qu'il est possible de la caractériser par de très nombreuses méthodes physico-chimiques pour obtenir des signatures spécifiques de chacune des sources. De plus comme il s'agit d'un verre, il possède l'avantage de présenter des propriétés relativement homogènes à l'échelle de la source, et qui vont être suffisamment stables sur les périodes considérées. Ceci va permettre de faire aisément la comparaison et le lien entre un échantillonnage actuel des gisements et les pièces archéologiques.

En archéologie, la problématique de "l'étude de la provenance" de l'obsidienne a été initiée au cours du 18^e siècle pour être complètement en place dans les années 1950 (voir l'historique dans Cauvin, 1998). C'est alors que les progrès des techniques d'analyse vont permettre la reconnaissance des sources. Les premières approches physico-chimiques utilisées pour retrouver la source d'artefacts en obsidienne reposent sur sa composition chimique (Cann et Renfrew, 1964) et concernent le bassin méditerranéen. Le constat alors réalisé d'une signature élémentaire (principalement en éléments trace) homogène et spécifique de chacune des sources va s'imposer comme le moyen communément utilisé pour la recherche de la provenance des obsidiennes. Les contextes archéologiques et les régions d'études se sont multipliés, ne faisant apparaître que dans quelques rares cas une convergence de composition chimique posant un problème de définition de provenance (notamment dans l'Est de l'Anatolie avec les sources peralcalines de Bingöl et du Nemrut Dağ, voir par exemple : Chataigner *et al.*, 1998 ; Poidevin, 1998). Le recours à d'autres paramètres discriminants, comme l'âge de formation ou des propriétés physiques, est alors nécessaire. Par ailleurs, des cas d'hétérogénéités

compositionnelles de sources ont été constatés, mais ceux-ci sont restés exceptionnels (notamment : États-Unis : Bowman *et al.*, 1973 ; Équateur : Asaro *et al.*, 1994 ; Guatemala : Braswell et Glascock, 1998), et ils n'entraînent pas de limitations importantes pour les déterminations de provenance.

Les techniques utilisées pour caractériser les obsidiennes sont qualifiées par les paramètres qu'elles mesurent (pondérés par leur pertinence dans le contexte d'étude), leur impact sur les pièces analysées (destructive ou non, et selon la quantité de matière requise), ainsi que par leurs spécificités de mise en œuvre : simplicité, rapidité, disponibilité, difficulté d'interprétation des résultats. Les recherches méthodologiques destinées à s'adapter au mieux à la situation sont toujours d'actualité pour l'archéomètre. Au-delà des développements technologiques et leurs nouvelles performances, les approches doivent s'ajuster selon les régions abordées et les questions posées (notamment le degré de définition géographique d'une provenance). De plus, actuellement en archéologie les études de provenance sont intégrées dans la problématique plus large des chaînes opératoires et de l'économie des matières premières. Ceci nécessite donc l'étude exhaustive de séries lithiques et le besoin d'élaborer des stratégies analytiques pour traiter de grands nombres d'objets.

Le travail effectué sur l'obsidienne utilise, d'une part une caractérisation fondée sur l'analyse élémentaire élaborée lors de ma thèse à Grenoble et exploitée depuis, d'autre part une approche par la caractérisation structurale en spectroscopie Raman initiée au cours de mon deuxième ATER à l'université Claude Bernard Lyon I et poursuivie au sein du LADIR.

Ce chapitre sur la physico-chimie de l'obsidienne va s'organiser selon ces deux axes, en commençant par l'étude des signatures compositionnelles, suivie de celle des propriétés structurales, appliqué aux études de provenances dans différents contextes géographiques et chrono-culturels.

II.2. Caractérisation par la composition élémentaire

Cette approche éprouvée depuis une cinquantaine d'années représente l'essentiel des analyses sur l'obsidienne en archéologie. En raison des spécificités du matériau, homogénéité et possibilité de discriminer certaines sources avec peu d'éléments, la plupart des techniques d'analyses élémentaires ont été testées ou appliquées à des problématiques de recherche de provenance d'obsidiennes. Rapidement après les premières analyses réalisées par spectroscopie d'émission optique (Cann et Renfrew, 1964), les autres méthodes disponibles sont aussi

expérimentées, dont la fluorescence X (Parks et Tieh, 1966), l'activation neutronique (Gordus *et al.*, 1967), l'analyse par faisceau d'ions (*Proton Induced Gamma Emission-PIGE, Particle Induced X-ray Emission-PIXE*, Coote *et al.*, 1972). Ces différentes méthodes ont montrées leurs capacités à répondre aux questions posées au fur et à mesure de leur mise en pratique dans de nombreuses régions (Amérique du nord : Gordus *et al.*, 1967, Griffin *et al.*, 1969 ; Amérique centrale : Cobean *et al.*, 1971, Hammond, 1972 ; Pacifique : Green *et al.*, 1967, Key, 1968 ; Méditerranée : Aspinall *et al.*, 1972, Hallam *et al.*, 1976 ; Afrique : Muir *et al.*, 1976 ; Japon : Osawa *et al.*, 1977). Sur le plan analytique les études ont suivi les progrès technologiques, l'extension du nombre d'éléments dosés, les précisions, ... Les problématiques se sont alors plutôt articulées autour des questions et des contextes archéologiques avec l'utilisation des méthodes adaptées et disponibles, pour connaître ensuite des développements divers selon les régions d'étude.

Dans les années 1990, de nouvelles possibilités techniques sont apparues avec les méthodes basées sur les plasmas couplés par induction (*ICP-Inductively Coupled Plasma*) combinées soit à la spectrométrie d'émission atomique (*ICP-AES-Atomic Emission Spectrometry*) (Dahl *et al.*, 1990 ; Kilikoglou V. *et al.*, 1997), soit à la spectrométrie de masse (*ICP-MS-Mass Spectrometry*) (Tykot et Young, 1996), parfois associé à une ablation laser (*Laser Ablation-LA-ICP-MS*) (Gratuze, 1999). Les années 1990 ont aussi marqué le début d'un renouvellement des approches autour des études de provenance de l'obsidienne, renouvellement développé en lien particulièrement étroit avec les stratégies d'études de l'industrie lithique. Ceci s'est notamment manifesté au Proche-Orient avec les travaux entrepris sur les ateliers de taille d'obsidienne en Cappadoce (Balkan-Atli *et al.*, 1998 ; Balkan-Atli *et al.*, 1999) et une synthèse des études à l'échelle régionale (Cauvin *et al.*, 1998) qui ont illustré l'intérêt d'une intégration des informations depuis la source, l'atelier jusqu'à l'ensemble des sites récepteurs.

Les recherches autour des études de provenance de l'obsidienne effectuées au cours de ma thèse et celles auxquelles j'ai participé depuis, s'incluent dans ce paysage d'une prise en considération d'ensemble de l'économie de la matière première et de définition de la chaîne opératoire. Ces contextes seront précisés pour chacune des régions d'étude.

Lors de ma thèse (Bellot-Gurlet, 1998), sur un plan méthodologique la question était d'évaluer les apports d'une part, de techniques nécessitant de faibles prélèvements et récemment disponibles : couplage ICP-AES et ICP-MS et d'autre part, d'une méthode non destructive d'analyse par faisceau d'ions nouvellement accessible en France : le PIXE. Deux contextes avaient été abordés : l'Amérique andine préhispanique (Colombie, Équateur) et le Proche-Orient néolithique (Turquie, Syrie). Pour la diffusion de l'obsidienne les enjeux étaient différents, avec une région où peu d'études avaient été développées (Amérique andine) et une où les

connaissances déjà nombreuses appelaient à préciser certaines évolutions diachroniques (Proche-Orient).

A la suite de la thèse, les travaux sur l'analyse élémentaire se sont tout d'abord continués à Grenoble sur les mêmes espaces géographiques (Amérique andine et Proche-Orient) mais aussi avec de premières ouvertures sur la Méditerranée occidentale. Par la suite ces études se sont poursuivies et étendues à d'autres régions, en bénéficiant d'accès continus à l'accélérateur AGLAÉ (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire, LC2RMF UMR 171 CNRS et MCC) et en tirant profit des protocoles qui y ont été développés.

Dans la partie du manuscrit à suivre, les travaux réalisés depuis la thèse sur différentes régions vont être développés : Proche-Orient, Méditerranée occidentale, mer Égée, avec ensuite sur les sources d'Amérique andine la présentation devenue possible d'une synthèse régionale.

Le dernier aspect qui sera présenté et qui a été finalisé à la suite de la thèse est l'étude de la compatibilité des mesures obtenues par le couplage ICP-AES/-MS et l'analyse PIXE.

II.2.1. Les régions d'étude

II.2.1.1. Proche-Orient

Dans la continuité des travaux de thèse, lors d'une première année d'ATER réalisée à l'Université Joseph Fourier Grenoble I, les mesures sur le Proche-Orient Néolithique ont été poursuivies en utilisant les protocoles développés sur le couplage ICP-AES / ICP-MS dans le cadre d'un financement de la région Rhône-Alpes (Agence Rhône-Alpes des Sciences Sociales et Humaines, ARASSH).

Tout d'abord un complément a été apporté à l'étude de la diffusion de l'obsidienne à grande distance de ses sources sur la moyenne vallée de l'Euphrate (Syrie). Sur le site de Jerf el Ahmar des analyses additionnelles ont été réalisées et sur le site de Kosak Shamali, qui n'avait pas encore fait l'objet de déterminations de provenances, une sélection de pièces a été étudiée.

Un contexte complémentaire a été abordé, celui de la diffusion de l'obsidienne dans le voisinage immédiat des sources en Cappadoce. Cette région est non seulement à l'origine de la majorité des pièces diffusées au Proche-Orient (Chataigner, 1998), mais elle présente aussi différentes sources dans un périmètre restreint (figure II-1), des sites néolithiques fouillés et des

ateliers de tailles, dont ceux très importants de Kaletepe sur le Göllü Dağ (Balkan-Atli *et al.*, 1999). Les analyses ont été réalisées sur une sélection de pièces des sites d'Aşıklı, de Musular et des fouilles de l'atelier de Kaletepe.

Sur cette région du Proche-Orient, à la suite des travaux que j'ai pu réaliser à Grenoble entre 1993 et 2000, c'est sous l'impulsion de Gérard Poupeau et après son installation à Bordeaux (CRP2A, IRAMAT UMR 5060) que les études se sont poursuivies par la maîtrise, le DEA puis la thèse de Sarah Delerue (Delerue, 2007). Dans cette partie ne seront donc commentées que les mesures que j'ai réalisées entre 1998 et 2000, un bilan incrémenté et mis à jour des recherches sur la région est disponible dans la thèse de Sarah Delerue (Delerue, 2007).

Les sources d'obsidienne seront ici désignées par les noms des groupes compositionnels auxquels elles appartiennent, tels qu'ils ont été définis par Poidevin (1998) puis repris pour ma thèse et les travaux ultérieurs.

Diffusion sur la moyenne vallée de l'Euphrate

Le site de Jerf el Ahmar (fouille franco-syrienne codirigée par Danielle Stordeur et Bassam Jammous) présente des occupations de la fin du X^e au début du IX^e millénaire calibré BC, essentiellement attribuées à la période PPNA (*Pre-Pottery Neolithic A*), avec pour ses derniers niveaux une transition PPNA-PPNB (Stordeur *et al.*, 1997 ; Stordeur et Abbès, 2002). Comme le PPNA est la période à partir de laquelle des sources d'obsidienne autres que la cappadocienne du Göllü Dağ Est sont retrouvées sur la moyenne vallée de l'Euphrate (Cauvin et Chataigner, 1998), il s'agit de préciser le contexte de l'arrivée des autres sources et d'évaluer leur contribution initiale.

Huit pièces issues de la campagne de fouille de 1998 ont été analysées par ICP-AES/-MS (en complément des 15 analysées pour la thèse) et 20 (une pièce des fouilles de 1997, 19 des fouilles de 1999) par PIXE et MEB-EDS (DEA et thèse Sarah Delerue). L'ensemble de ces résultats est commenté dans :

Provenance of the Jerf el Ahmar (Middle Euphrates Valley, Syria) obsidians.
Abbès F., **Bellot-Gurlet L.**, Cauvin M.-C., Delerue S. Dubernet S., Poupeau G. et Stordeur D. (2003)
Journal of Non-Crystalline Solids, **323**, 162-166.

Pour ce site où une seule analyse (par activation neutronique) avait été précédemment réalisée (Pernicka *et al.*, 1997), sur les 44 provenances disponibles, 42 ont été attribuées au Göllü Dağ Est et deux aux sources de Bingöl calco-alkalin. Ces deux échantillons en provenance de l'Est de l'Anatolie sont issus de contextes datés de la fin du PPNA. Ces données soulignent la prédominance des sources cappadociennes et de l'exclusivité du Göllü Dağ Est avec une apparition très limitée des sources Est anatoliennes.

Le deuxième site abordé sur la moyenne vallée de l'Euphrate est le tell de Kosak Shamali fouillé sous la direction de Toshio Matsutani puis Yoshihiro Nishiaki. Une sélection de neuf échantillons des niveaux Obeid (5400-4400 cal. BC) nous a été confiée. Cette série permet d'étendre sur le même secteur géographique l'intervalle chronologique couvert par les cinq sites abordés en thèse (Mureybet, Jerf el Ahmar, Cheikh Hassan, D'Jade, Halula), dont la phase la plus récente était le Halaf (6400-5800 cal. BC) pour Halula. L'influence des sources de l'Est de l'Anatolie est alors importante avec une seule pièce du Göllü Dağ Est. Au-delà des deux pièces attribuées au groupe Bingöl calco-alkalin, la spécificité de cette série est de contenir six échantillons présentant une composition peralcaline qui peut donc correspondre soit aux sources de Bingöl peralcalin (Bingöl A) soit aux sources du volcan Nemrut Dağ. Un seul artefact de cette composition est présent dans le corpus analysé en thèse (Bellot-Gurlet, 1998). Ces six pièces de Kosak Shamali ont donc offert la possibilité de tester, sur des données issues d'un même protocole de mesure, les discriminations entre ces systèmes volcaniques proposées par Poidevin (1998). Le diagramme faisant intervenir le fer et l'aluminium (Fe_2O_3 vs. Al_2O_3) semble plus discriminant que celui basé sur le caractère peralcalin $((Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$ vs. $(Na_2O+K_2O+CaO)/Al_2O_3$) affecté par une dispersion importante des mesures. En effet les possibles altérations de surface affectant les teneurs en éléments alcalins pourraient rendre difficile l'exploitation des critères les utilisant, notamment dans le cas rencontré ici de petites parties de lamelles où la sélection pour analyse de fragments internes est délicate. Au bilan, quatre pièces sont attribuables au flanc sud du Nemrut Dağ et deux sont compatibles avec les affleurements de Bingöl peralcalin ou de la caldeira du Nemrut Dağ. Sur le plan analytique l'ambiguïté entre ces deux dernières provenances pourrait être levée par le seul critère absolu actuellement défini : la datation de la formation de l'obsidienne (région de Bingöl : 4-6 Ma; Nemrut Dağ : ~ 40000 ans). Les résultats sur Kosak Shamali sont détaillés dans la monographie du site :

Element contents determined by ICP-AES and ICP-MS at Grenoble on nine obsidian artifacts from Tell Kosak Shamali: Results and inferences on provenance.

Bellot-Gurlet L., Poupeau G. et Bressy C. (2003) dans : *"Tell Kosak Shamali, Vol. 2 : The archaeological investigations on the upper Euphrates, Syria"*, Eds. Y. Nishiaki et T. Matsutani, UMUT Monograph, University Museum-University of Tokyo, 113-119.

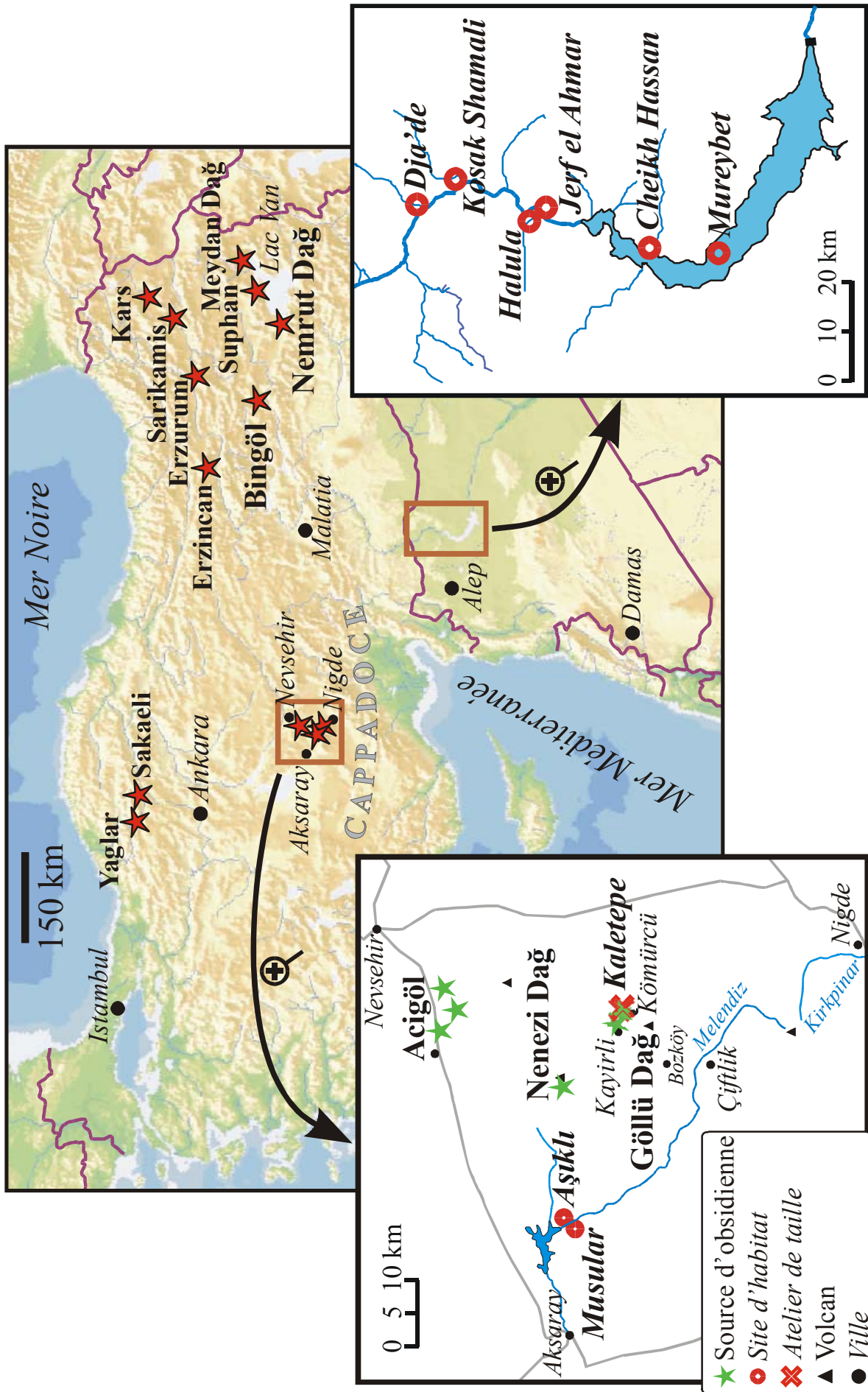


Figure II-1 : Localisation des sources d'obsidienne d'Anatolie et des sites archéologiques mentionnés dans le texte.

Diffusion à proximité des sources de Cappadoce

Le constat d'une représentation des sources de Cappadoce dominée par les obsidiennes du Göllü Dağ Est pour la diffusion à grande distance (Levant, Djezireh) (Chataigner, 1998) conduit à s'interroger sur les systèmes de diffusion à proximité immédiate des sources de Cappadoce (figure II-1). Pour cela nous avons analysé des pièces issues de deux sites : Aşıklı (fouilles dirigées par Ufuk Esin) daté du VIII^e millénaire calibré BC, et des niveaux néolithiques acéramiques contemporains de Musular (fouilles dirigées par Mihribran Özbaşaran). Une autre question s'est posée avec les fouilles de l'atelier de Kaletepe (direction Nur Balkan-Atli et Didier Binder) situé sur les affleurements de Kömürcü du Göllü Dağ Est. Lors des campagnes de fouilles de 1997 et 1998, quelques artefacts d'obsidiennes excavés sont apparus à œil exercé de certains archéologues comme différant de l'aspect des matériaux des affleurements locaux. Il s'agissait alors de vérifier les provenances de ces pièces.

Le site d'Aşıklı a fait l'objet d'analyses depuis les années 1960 (Renfrew *et al.*, 1968). Un bilan a pu être établi grâce aux informations fournies par Christine Chataigner (UMR5133 Archéorient, Lyon), notamment pour les données détaillées de Gerwulf Schneider (Berlin) et leur interprétation (tableaux II-1 et II-2). Quatre laboratoires ont réalisés des analyses sur des pièces d'Aşıklı. Les premières ont été effectuées par le laboratoire de Cambridge (Renfrew *et al.*, 1968) avec trois échantillons analysés par spectrométrie d'émission optique. Ensuite le laboratoire d'Orléans a réalisé l'analyse de 14 échantillons (Al Isa, 1990 ; Gratuze *et al.*, 1993) par activation avec des neutrons rapides de cyclotron (ANRC). Vingt-quatre autres échantillons ont été analysés par fluorescence X (XRF) au laboratoire de Berlin (Schneider, 1994). Pour finir ce sont 17 échantillons qui ont été analysés à Grenoble par spectrométrie associée à une torche à plasma (ICP-AES/-MS).

Les résultats montrent que 43 des 58 pièces d'Aşıklı analysées se rattachent au groupe compositionnel Göllü Dağ Est, c'est-à-dire proviennent des affleurements de Kayirli Est ou de Kömürcü (Poidevin, 1998). Ces 43 pièces se répartissent (tableaux II-1 et II-2) en :

- 20 échantillons attribués par G. Schneider, qui les divise en deux sous groupes en raison de teneurs en baryum plus faibles pour trois d'entre eux.
- 12 échantillons attribués par B. Gratuze au "groupe 3" (Gratuze *et al.*, 1993), identifié depuis au Göllü Dağ Est.
- huit échantillons analysés à Grenoble.
- trois échantillons analysés à Cambridge et attribués au groupe 2b, actuellement rattaché au groupe Göllü Dağ Est.

Le second groupe numériquement le plus représenté, correspond à 12 pièces attribuées au volcan Nenezi Dağ. Elles correspondent à :

- huit échantillons analysés à Grenoble.
- deux échantillons attribués par G. Schneider.
- deux échantillons attribués par B. Gratuze au “groupe 5” (Gratuze *et al.*, 1993), correspondant au Nenezi Dağ.

La région d'Acigöl a aussi été identifiée avec :

- deux échantillons de provenance imprécise, mais soupçonnés par G. Schneider de provenir de la région d'Acigöl et plus précisément des affleurements des White Tuffs Hotamis Dağ (WTHD) dont les obsidiennes sont rattachées au groupe compositionnel “Acigöl Est anté-Caldeira”.
- un échantillon analysé à Grenoble identifié comme présentant une composition du type “Acigöl Est anté-Caldeira”, donc pouvant provenir d'un des affleurements suivants : White Tuffs Hotamis Dağ, Bogazköy, Kartal Tepe, Tuluze Tepe et Taskesiktepe (Poidevin, 1998).

A Musular neuf analyses réalisées à Grenoble sont disponibles (tableaux II-1 et II-2). Les provenances se répartissent entre le Göllü Dağ Est (trois pièces) et le Nenezi Dağ (six pièces).

Les compositions chimiques des différents groupes sont représentées sur le diagramme de la figure II-2 par les analyses effectuées à Grenoble sur les sites d'Aşıklı, Musular et Kaletepe. Les provenances déterminées sur ces deux sites illustrent l'exploitation des différents gisements d'obsidienne de la région avec les sources du groupe Acigöl Est anté-Caldeira au Nord (pour Aşıklı seulement), Nenezi Dağ au centre et Göllü Dağ Est au sud. La surreprésentation de l'une d'entre elle n'est pas flagrante au regard des collections lithiques et des échantillonnages analysés qui les représentent. L'interprétation est surtout à faire au niveau des différentes chaînes opératoires qui mettent en lumière la relation entre certaines technologies de taille et des ateliers / des gîtes / des matières premières spécifiques (voir par exemple : Balkan-Atli *et al.*, 2001).

Pour Kaletepe la sélection des huit pièces pour analyse s'est faite sur les aspects des matériaux (tableau II-3) qui semblaient parfois différents de ceux autochtones. Trois sont d'un aspect rouge, rare mais ubiquiste sur les différentes sources de Cappadoce, et l'une d'elles présente une forte ressemblance avec des faciès d'obsidiennes repérés sur le volcan Nenezi Dağ. Les résultats (tableau II-3) ont montré que les trois pièces de couleur rouge sont attribuées au Nenezi Dağ, tout comme la pièce dont l'apparence visuelle avait suggéré cette source.

| Groupe compositionnel | Göllü Dağ-Est | Nenezi Dağ | Acigöl Est anté-caldeira | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------------|---------|
| | | | Acigöl WTHD ? | |
| Aşıklı <i>Laboratoire :</i> | | | | |
| Berlin | O43, O46, O47, O48, O49, O50, O52, O55, O56, O57, O58, O60, O61, O62, O63, O64, O65 | O53, O54 | O59, O66 | |
| Grenoble | AS98 B1, AS98 B2, AS98 D1, AS98 D3, AS98 F1, AS98 F5, AS98 G1, AS98 K1 | AS98 C2, AS98 C3, AS98 E1, AS98 H1, AS98 J2, AS98 L2, AS98 M2, AS92 N1 | | AS98 A1 |
| Orléans | Asikli 86-1, Asikli 86-3, Asikli 86-18, Asikli 86-20, Asikli 1A, Asikli 1B, Asikli 2B, Asikli 2C, Asikli 5B, Asikli 6A, Asikli 6C, Asikli 7 | Asikli 6B, Asikli 5A | | |
| Cambridge | n° 365, n° 366, n° 367 | | | |
| Musular Grenoble | MU98-12, MU98-10, MU98-7 | MU98-15, MU98-9, MU98-18, MU98-5, MU98-4, MU98-17 | | |

Tableau II-1 : Bilan des échantillons d'Aşıklı et Musular analysés (avec leurs références) classés par laboratoire et selon les groupes compositionnels auxquels ils sont rattachés.

| Groupe Compositionnel | Göllü Dağ Est | Nenezi Dağ | Acigöl Est anté-caldeira | | Total |
|---------------------------------------|---------------|------------|--------------------------|----------|-----------|
| | | | Acigöl WTHD ? | | |
| Aşıklı <i>Laboratoire :</i> | | | | | |
| Berlin | 20 | 2 | 2 | | 24 |
| Grenoble | 8 | 8 | | 1 | 17 |
| Orléans | 12 | 2 | | | 14 |
| Cambridge | 3 | | | | 3 |
| <i>Total :</i> | 43 | 12 | 2 | 1 | 58 |
| Musular Grenoble | 3 | 6 | | | 9 |

Tableau II-2 : Bilan synthétique des attributions compositionnelles des échantillons d'Aşıklı et Musular analysés.

| Référence analyse | Référence site | Aspect | Provenance |
|-------------------|--|-----------------------|---------------------|
| KT98 P1 | KT98 P1A C4, 30 | Gris chiné irrégulier | Göllü Dağ Est (LBa) |
| KT98 BY | KT98 BY 153C couche 3-4 | Opaque lisse, Nenezi | Nenezi Dağ |
| KT98 BB33a | KT 1997, 11/9/98, carré BB124, couche 3.3? | Transparent | Göllü Dağ Est (HBa) |
| KT98 BB33b | KT 1997, 11/9/98, carré BB124, couche 3.3? | Transparent | Göllü Dağ Est (LBa) |
| KT98 XX | KT 98-XX | Transparent foncé | Göllü Dağ Est (HBa) |
| KT97 BB34a | KT 1997, BB-124, couche 3-4 | Rouge | Nenezi Dağ |
| KT97 BB34b | KT 1997, BB-124, couche 3-4 | Rouge | Nenezi Dağ |
| KT97 BB31 | KT 1997, BB-124, couche 3-1 | Rouge | Nenezi Dağ |

Tableau II-3 : Échantillons de Kaletepe analysés : références, aspects et provenances.

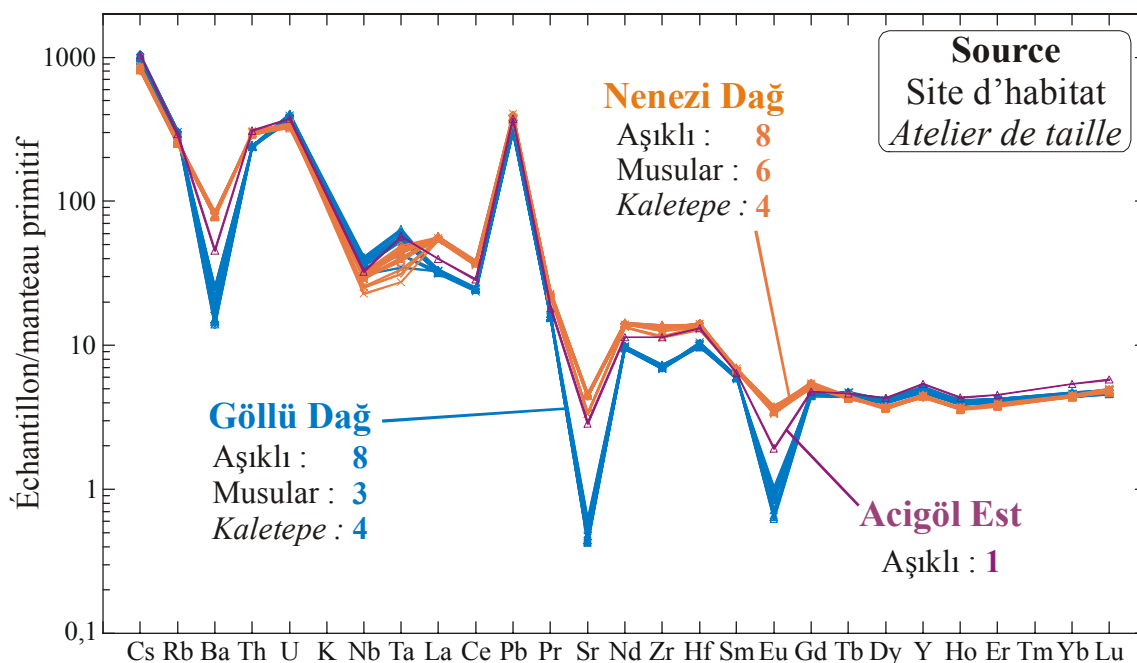


Figure II-2 : Diagramme normalisé au manteau primitif

(valeurs d'après Sun et McDonough, 1989) des compositions chimiques des échantillons analysés d'Aşıklı, Musular et Kaletepe (analyses ICP-MS).

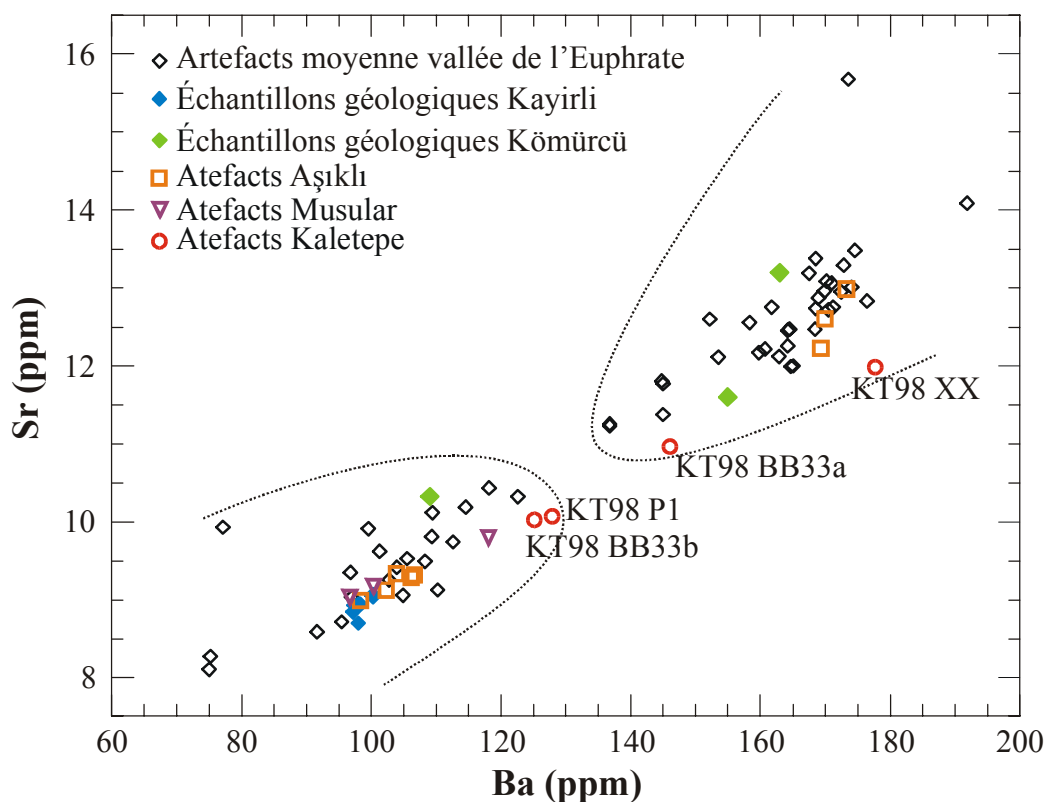


Figure II-3 : Représentation des compositions des artefacts d'Aşıklı, Musular et Kaletepe par rapport aux sous-groupes compositionnels du Göllü Dağ Est. Ces groupes sont définis par les valeurs des échantillons géologiques et des artefacts de la moyenne vallée de l'Euphrate (Syrie) attribués au Göllü Dağ Est issues de Bellot-Gurlet (1998).

Les quatre autres artefacts présentent une composition chimique Göllü Dağ Est qui peut se diviser en deux sous-groupes essentiellement en fonction des teneurs en baryum et strontium (figure II-3). Les valeurs hautes en baryum (et strontium) sont repérées ici par la mention “HBa”, les valeurs basses par “LBa”.

Ces faibles hétérogénéités de composition ont été proposées pour différencier les affleurements du massif volcanique du Göllü Dağ, dont certains sont associés à des ateliers de taille spécifiques (notamment le secteur de Kömürçü avec les ateliers de Kaletepe et le secteur de Kayirli Est avec les ateliers de Birtlikeler et Ekinlik). Les données actuelles (Gratuze *et al.*, 2003) définissent le groupe Göllü Dağ Est LBa comme correspondant aux affleurements de : Birtlikeler, Ekinlik et Kaletepe dere 3 upper upstream ; le groupe Göllü Dağ Est HBa aux affleurements de : Kaletepe dere 2, Kaletepe dere 3 (downstream et lower upstream) et Erikli dere (secteur de Kömürçü). Autrement dit, sur le plan de l’analyse élémentaire un affleurement du secteur de Kömürçü (Kaletepe dere 3 upper upstream) présente des caractéristiques similaires aux affleurements du secteur de Kayirli Est (Birtlikeler, Ekinlik). D’autres données issues des études géomorphologiques de Damase Mouralis (Mouralis, 2003) sont alors à considérer. Elles suggèrent que les affleurements de Kaletepe dere 3 upper upstream n’étaient pas accessibles à la période Néolithique. Ceci conduirait à considérer que les artefacts Néolithiques attribués au groupe Göllü Dağ Est LBa ne pourraient provenir que des affleurements du secteur de Kayirli Est (Gratuze *et al.*, 2003).

Sur les quatre pièces de Kaletepe attribuées au groupe Göllü Dağ Est, la matière première de deux d’entre elles (groupe LBa) n’aurait pas été collectée sur les affleurements environnants du secteur de Kömürçü, mais devrait provenir des affleurements du secteur de Kayirli Est.

La présence sur l’atelier de Kaletepe de matériaux taillés provenant d’autres gîtes du massif du Göllü Dağ (Kayirli Est) ou du volcan voisin du Nenezi Dağ est à mettre en regard avec les questions autour des modes de fréquentation de ces différents affleurements/ateliers par les Néolithiques.

Bilan

Dans cette région, comme souligné par la thèse de Sarah Delerue (Delerue, 2007), selon les territoires étudiés et les périodes chronologiques, l’éventail des sources d’obsidiennes potentielles qu’il est nécessaire de discriminer est variable. Les méthodes d’analyse à mettre en œuvre peuvent donc aussi s’adapter en fonction des panels d’éléments chimiques à mesurer et la possibilité d’échantillonner ou préserver les pièces.

Les analyses par ICP-AES/-MS évoquées ici offrent des performances optimales pour la reconnaissance des groupes compositionnels (des sources) et même la définition de sous-groupes au sein d'un même complexe volcanique pour spécifier les affleurements exploités en relation avec des ateliers de taille (comme sur le Göllü Dağ). Les données obtenues sur le moyen Euphrate permettent de continuer à documenter les approvisionnements à différentes périodes : la charnière PPNA-PPNB, ou plus récente Obeid. Pour les périodes PPN en Cappadoce, à proximité des sources, c'est une contribution à l'évaluation des stratégies de gestion des ressources locales qui est apporté, avec des éléments pour des sites d'habitat et pour un atelier de taille.

C'est maintenant l'intégration de ces analyses à l'échelle régionale dans les études de "l'économie de l'obsidienne" (Delerue, 2007) qui permet de proposer des hypothèses sur le rôle et les modes de diffusion de l'obsidienne au sein de ces sociétés Néolithiques (Binder et Balkan-Atli, 2001 ; Binder, 2002 ; Ibáñez et Urquijo, 2006).

II.2.1.2. Méditerranée occidentale : sud de la France et Corse

Sur la partie occidentale du bassin méditerranéen, les sources d'obsidiennes sont peu nombreuses malgré le volcanisme important de la région, et toutes insulaires : Sardaigne, Lipari, Pantelleria et Palmarola. Les verres naturels issus de ces îles ont été exploités puis diffusés par les hommes préhistoriques en Italie continentale et sur le Sud de la France, de façon avérée et notable dès le Néolithique ancien (6200-5800 av. J.-C.) (Vaquer, 2007) pour, à l'apogée de leur diffusion, être présents en Tunisie, Italie, France, Espagne.

Sud de la France

Nous avons commencé à travailler sur cette région occidentale de la Méditerranée en 1999 à Grenoble à l'occasion d'un travail d'inventaire des collections d'obsidiennes dans les séries alpines et péri-alpines réalisé par Vérane Brisotto (Brisotto, 1999) dans le cadre du projet CIRCALP (Circulation et Identités Culturelles Alpines à la Fin de la Préhistoire). Les 21 pièces rassemblées et disponibles pour analyse étaient une opportunité pour compléter les études sur le Sud de la France (Vaquer, 1996). Elles représentent dix sites dont sept étaient absents des inventaires existants (Binder et Courtin, 1994). Sur cette région les analyses PIXE et les protocoles établis en thèse offraient d'une part, un spectre d'éléments mesurés suffisant pour discriminer les différentes sources potentielles (les trois groupes compositionnels de Sardaigne : SA, SB et SC ; et les groupes de Lipari, Pantelleria et Palmarola) et d'autre part, des mesures non-destructives. Ce dernier paramètre s'est avéré important en raison de la petite dimension de

certaines pièces, mais aussi pour ces objets rares dans les collections afin obtenir les autorisations d'analyse des responsables respectifs.

Avec des pièces uniquement attribuées au groupe sarde SA cette étude renforce la prédominance de ce type d'obsidienne sur les sites Néolithique moyen du sud de la France et étend leur diffusion vers le Nord avec une lamelle sur le site de Batteries Basses dans l'Ain.

Les résultats sont présentés dans :

Nouvelles données sur la provenance de l'obsidienne des sites néolithiques du Sud-Est de la France.
Poupeau G., **Bellot-Gurlet L.**, Brisotto V. et Dorighel O. (2000) *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, série Ila, **330**, 297-303.

Les contributions sur la diffusion de l'obsidienne sur le sud de la France se sont poursuivies à l'occasion d'études ponctuelles, grâce à la possibilité d'accéder aux analyses PIXE, aux banques de données établies pour les sources régionales et les contacts établis avec la communauté travaillant sur ces problématiques. Les articles suivants sont issus de ces travaux :

Place et rôle des composantes allochtones dans les industries lithiques taillées du site de Mourral (Trèbes, Aude).

Vaquer J., Vergely H., Gandelin M., Bressy C., **Bellot-Gurlet L.** et Plisson H. (2006) "*Actes des 6^{èmes} Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente*" (Périgueux 14-16 octobre 2004), *Préhistoire du Sud-Ouest (supplément N°11)*, 347-364.

Préhistoire dans le massif du Dévoluy, la vallée du Buëch et les Baronnies (Hautes-Alpes) : année 2004 (5^{ème} année, document final de synthèse) : prospection Serrois-Rosanais.

Morin A., avec la participation scientifique de : Picavet R., **Bellot-Gurlet L.**, avec la collaboration de : Faure H., James C., Bertocchio P., Chaffenet G., Sivan O., Maximin M., Richaume O., Abert R., Barbier C., Verlinden F., Renault S., Boutterin C., Guilcher A., Nouvi M. (2005) *Grenoble, ESEP (UMR 6636)*, pp. 123.

Les productions laminaires du gisement chasséen de Saint-Michel-du-Touch (Toulouse - Haute-Garonne) - premières réflexions.

Perrin T., **Bellot-Gurlet L.** et Jedikian-Cap G. (2006) dans "*La fin de l'Âge de Pierre en Europe du Sud*", Actes de la table-ronde internationale de Carcassonne, septembre 2003, J. Vaquer et F. Brioso Dir., Éditions des Archives Préhistoriques, Toulouse, 85-103.

Les études sur les sites de Mourral et Saint-Michel-du-Touch considèrent l'industrie lithique dans son ensemble et s'intéressent notamment aux approvisionnements en matières premières. Les schémas de circulation des matériaux allochtones sont donc discutés avec les informations issues des silex et de l'obsidienne.

A souligner la particularité de la lamelle du site de Saint-Michel-du-Touch qui est l'élément en obsidienne retrouvé le plus à l'ouest de la France (Guilaine et Vaquer, 1994), et qui par sa provenance attribuée à Lipari représente la diffusion la plus lointaine de cette source (~1250 km à vol d'oiseau). Cette donnée s'insère aussi dans une diffusion de l'obsidienne de Lipari prédominante pour le Néolithique moyen (4800-4200 av. J.-C.) (Vaquer, 2007).

L'analyse de l'échantillon de Mourral illustre les possibles, mais rares, altérations de surface que l'analyse PIXE peut détecter. Sur cinq positions de mesure en différents points de

l'artefact la composition est homogène, et montre un déficit en sodium essentiellement compensé par un excès de potassium. Ceci s'explique par les altérations qui affectent essentiellement les éléments alcalins. Ces modifications de surface sont aussi efficacement détectées en raison de l'auto-absorption des émissions X, qui réduit fortement la profondeur sondée pour les éléments légers. Cependant, cette variation de sensibilité en fonction des éléments, combinée avec l'évolution de la composition chimique, ne perturbe pas significativement l'ensemble de la signature de la source d'obsidienne qui reste aisément identifiable.

Ces différents apports permettent de contribuer à la connaissance de la diffusion de l'obsidienne sur le Sud de la France. Mis à part la collection exceptionnelle mis au jour en 2006 lors de la fouille de sauvetage du site de Terres Longues (Trets, Bouches-du-Rhône ; responsable : Muriel Pellissier, INRAP), les découvertes restent limitées en nombre d'objets. Les analyses peuvent donc être réalisées au fil des découvertes ou des reprises d'étude des collections anciennes. Ces études ponctuelles sont actuellement poursuivies, notamment avec l'analyse en cours d'une série de 11 artefacts issus des fouilles de sauvetage (responsable : Éric Thirault, Paléotime) du site de Cazan-L'Héritière II (Vernègues, Bouches-du-Rhône).

Corse

La Corse par sa proximité géographique avec la Sardaigne, mais aussi par les relations culturelles qu'elles ont pu entretenir, constitue une zone de diffusion privilégiée de l'obsidienne. C'est aussi en 1999 à Grenoble que les mesures sur la Corse ont commencé avec une pièce du site de Castiglione (Oletta, Haute-Corse). Cette pièce, attribuée à la source de Palmarola, est encore aujourd'hui la seule mention de cette source sur la Corse. De plus ce fragment de lamelle est associé à un charbon daté de 6620-7004 cal. av. J.-C., donc à des niveaux particulièrement anciens pour la Corse qui ne semblent pas forcément témoigner d'une occupation *in-situ*, mais d'apports depuis une zone supérieure de la grotte. Ce contexte est présenté en détail dans :

La fin du Pléistocène supérieur et le début de l'Holocène en Corse : apports paléontologique et archéologique du site de Castiglione (Oletta, Haute-Corse).
Salotti M., **Bellot-Gurlet L.**, Courtois J.-Y., Dubois J.-N., Louchart A., Mourer-Chauviré C., Oberlin C., Peireira E., Poupeau G. et Tramoni P. (2000) *Quaternaire*, **11**, 219-230.

Dès 2001, les études se sont poursuivies en collaboration avec Céline Bressy (LAMPEA, UMR6636) et avec le soutien du GdR 2114 CNRS "ChimArt 2" pour commencer des analyses de détermination de provenance des obsidiennes du site de Renaghju (Sartène, Corse-du-Sud), en complémentarité des études effectuées sur l'origine des silex. L'intérêt s'est

focalisé sur la phase 1 de ce site, correspondant à une occupation Néolithique ancien cardial datée du 6^e millénaire cal. BC. Les publications suivantes sont issues des premières séries d'analyses :

Provenance et gestion des matières premières lithiques du site néolithique ancien cardial de Renaghju (Sartène, Corse-du-Sud).

Bressy C., **Bellot-Gurlet L.**, D'Anna A., Pelletier D. et Tramonì P. (2003) "*Les matières premières lithiques en préhistoire*", *Préhistoire du Sud-Ouest (supplément N°5)*, 71-79.

Matières premières et circulation des matériaux dans le Néolithique ancien de Renaghju (Sartène, Corse-du-Sud).

Bressy C., **Bellot-Gurlet L.**, Convertini F., D'Anna A., Guendon J.-L., Pelletier D. et Tramonì P. (2007) *Actes du 128^{ième} Congrès National des Sociétés Historiques et Scientifiques "Corse et Sardaigne préhistoriques : relations et échanges dans le contexte méditerranéen"* (Bastia, avril 2003), J. Cesari, A. D'Anna, L. Ogel et J. Vaquer, Eds, éditions du CTHS, Paris, 89-100.

En parallèle, les travaux sur l'obsidienne de Méditerranée occidentale se sont développés à partir de 2002 par les travaux de François-Xavier Le Bourdonnec à Bordeaux (CRP2A, IRAMAT UMR 5060) sous la direction de Gérard Poupeau (avec une maîtrise, un DEA, puis une thèse : Le Bourdonnec, 2007). C'est au cours de ces années et grâce à une étroite collaboration mise en place avec Carlo Lugliè (Université de Cagliari) que le développement d'une approche intégrée a souligné le potentiel des résultats qui pouvaient être obtenus. Le travail réalisé sur les sources du Monte Arci (Sardaigne) a permis de cartographier le détail des affleurements disponibles (Lugliè *et al.*, 2006) depuis les sources primaires (matière première en place) jusqu'aux sources secondaires (déplacements dus à l'érosion). L'expertise développée par Carlo Lugliè pour reconnaître à partir d'observations visuelles les sous-groupes du Monte Arci lui permet, sur des collections archéologiques de Sardaigne, d'identifier de façon fiable la source de l'essentiel des artefacts (85 % sur la collection de Su Carroppu : Lugliè *et al.*, 2007). Les limitations principales sont la petite dimension de certaines pièces, ne rendant pas possible la définition de certains critères, et les convergences de faciès entre certaines obsidiennes, essentiellement de type SA et SB2. Le nombre de déterminations de provenance faisant appel à des analyses est alors considérablement réduit et il devient alors possible d'étudier la provenance de la totalité des pièces d'un site. Au-delà de la reconnaissance du type géochimique, l'observation visuelle des éventuels cortex sur les objets permet de préciser le caractère primaire ou secondaire de la source d'obsidienne. Ces éléments sur la provenance, associés à l'étude des technologies lithiques, permettent de définir les chaînes opératoires à l'origine de ces industries, d'appréhender plus finement les ensembles culturels associés et les modalités d'exploitation de l'obsidienne (Lugliè *et al.*, 2007 ; Lugliè *et al.*, 2008).

Les compétences des différentes équipes sont maintenant associées pour développer l'approche mise en place en Sardaigne sur la Corse (notamment par un Programme Collectif de

Recherche - PCR du Ministère de la Culture et de la Communication : “Matières premières lithiques en Corse : territoires et interactions culturelles au Néolithique”, responsables : Céline Bressy et François-Xavier Le Bourdonnec ; et avec le soutien du GdR 3174 CNRS “ChimARC”). Un premier bilan avec les données acquises et disponibles sur les sites du Néolithique ancien et moyen (6^e et 5^e millénaire cal. BC) a été dressé :

Chert and obsidian procurement of three Corsican sites during the VIth and Vth Millenium BC.
Bressy C., D’Anna A., Poupeau G., Le Bourdonnec F.-X., **Bellot-Gurlet L.**, Léandri F., Tramonì P.
et Demouche F. (2008) *Comptes Rendus Palevol*, 7, 237-248.

Le travail est actuellement concentré sur la phase 1 du site de Renaghju, avec l’étude technologique et la détermination visuelle des provenances (Carlo Luglié) puis, pour les pièces de provenance ambiguë, leur analyse élémentaire (François-Xavier Le Bourdonnec, Ludovic Bellot-Gurlet). Ces opérations en cours de finalisation vont permettre pour la première fois en Corse de disposer, pour une collection significative, de la provenance de toutes les obsidiennes de la phase chronologique d’un site. De plus, il sera possible de comparer les chaînes opératoires avec les séries contemporaines de Sardaigne pour aborder une vision géographique puis diachronique de la diffusion de l’obsidienne dans l’ensemble corso-sarde.

Du côté des déterminations visuelles effectuées par Carlo Luglié, une première mission réalisée en Corse en 2007 a permis de constater sur des séries de Vasculacciu et Renaghju que les altérations en surface des pièces et la petite taille de nombre d’entre elles rendaient fréquemment difficiles l’observation de certains critères et donc le diagnostic d’une provenance fiable. Une première évaluation montre que des analyses seraient donc nécessaires pour 20 à 30 % des pièces de ces collections corses. Pour compléter les mesures non-destructives par PIXE (Le Bourdonnec *et al.*, 2005) ou destructives par microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie des rayons X en dispersion d’énergie - MEB-EDS (Le Bourdonnec *et al.*, 2006) et palier aux limitations d’accès aux appareillages ou préparations d’échantillons pour traiter de très grandes séries, une campagne de test et d’évaluation de la fluorescence X portable (p-XRF, collaboration : Philippe Dillmann, LAPA SIS2M UMR3299 CEA/CNRS et IRAMAT UMR5060 CNRS) a été réalisée en septembre 2009 dans le cadre du PCR “Matières premières lithiques en Corse : territoires et interactions culturelles au Néolithique” et avec le soutien du GdR 3174 CNRS “ChimARC”.

Les mesures ont été réalisées dans les locaux du Musée départemental de préhistoire corse et d’archéologie de Sartène où sont déposées les collections étudiées, en associant le travail des analystes (F.-X. Le Bourdonnec, Ph. Dillmann, L. Bellot-Gurlet) et des archéologues (C. Luglié, C. Bressy). L’appareil utilisé est un dispositif commercial Niton XL3 permettant pour l’obsidienne d’accéder au dosage de huit éléments chimiques : K, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr et

Zr. A l'aide d'une calibration adaptée, les résultats proposés par l'appareil sont compatibles avec les données obtenues par PIXE, bien que présentant une dispersion plus importante. Celle-ci ne semble cependant pas être un obstacle à la distinction des groupes compositionnels de Méditerranée occidentale. La principale limitation de cette analyse par fluorescence X concerne l'épaisseur des artefacts analysés. En effet les algorithmes de calcul des compositions considèrent une cible épaisse. Lorsque l'épaisseur des pièces est inférieure à environ 3 mm, ce qui est fréquent pour les collections corses traitées, l'appareil propose un surdosage dont l'intensité varie avec les éléments chimiques. Une interprétation des données reste alors possible en utilisant des rapports entre éléments de numéro atomique proche (dont le comportement des émissions de fluorescence vis-à-vis de l'auto-absorption de l'échantillon est semblable). Mais des ambiguïtés peuvent persister pour attribuer avec certitude un artefact à un groupe compositionnel. Il s'agit maintenant de préciser les situations favorables et défavorables pour ces mesures et d'éventuellement proposer des critères ou traitement des mesures permettant de palier à ces limitations analytiques. Le traitement détaillé des mesures acquises en septembre 2009 est encore en cours.

Cette première série de mesure a déjà montré l'intérêt de la mise en place des analyses sur le lieu de stockage des collections en associant dans la même séquence de traitement les déterminations visuelles de provenance (C. Luglié) et les analyses p-XRF. L'aller-retour entre les deux approches permet la prise en compte immédiate d'une analyse chimique pour confirmer ou faire évoluer les paramètres d'une observation visuelle. D'un autre côté, les ambiguïtés d'une analyse p-XRF sur une pièce de faible épaisseur peut être levée par l'exclusion d'une provenance issue de l'examen visuel. C'est ce dialogue direct au cours d'une campagne de mesure qui donne à chaud une plus value indéniable aux analyses effectuées.

Les approches développées sur la Corse montrent que la mise en œuvre des nouveaux appareils XRF portables en appui des autres dispositifs d'analyse, pourrait permettre une détermination exhaustive des provenances sur de larges collections dans les contextes de la Méditerranée occidentale. En associant ces résultats à des études typo-technologiques, c'est alors l'économie de l'obsidienne qui peut être approchée à une échelle régionale.

II.2.1.3. Domaine égéen : Palais de Malia (Crète)

Le domaine égéen, entre les régions de Méditerranée occidentale et orientale (avec le Proche-Orient), est généralement considéré comme un autre ensemble pour la circulation de l'obsidienne. Les sources sont essentiellement circonscrites à deux îles : Mélos et Gyali. Les gîtes d'obsidienne signalés sur l'île d'Antiparos fournissent des modules d'une dimension trop

faible pour être exploités (Renfrew et Aspinall, 1990). Seules deux pièces du site de l'île voisine de Saliagos ont été attribuées aux sources d'Antiparos dont l'impact semble donc négligeable (Renfrew et Aspinall, 1990). Malgré une présence importante de l'obsidienne sur les sites égéens et de Grèce continentale (Perlès, 1990), les études physico-chimiques pour en déterminer la provenance sont peu nombreuses sur la région. En effet, deux îles seulement sont considérées pour l'origine de ces matériaux, et les obsidiennes de Gyali présentent un aspect permettant de les différencier visuellement de celles de Mélos (où deux groupes géochimiques sont identifiés : Demenegaki et Sta Nychia).

Cependant, bien qu'apportant une contribution mineure, les sources des régions voisines : Anatolie et Europe centrale, peuvent être le reflet de contacts culturels interrégionaux. Dès les premières études de provenance dans les années 1960, des obsidiennes anatoliennes du Göllü Dağ Est ont été signalées sur le site de Knossos (Renfrew *et al.*, 1966), puis sur le site de Sitagroi au Nord de la Grèce (Aspinall *et al.*, 1972). Plus récemment, ce sont des pièces du site de Mandalo (Nord de la Grèce) qui ont été attribuées (Kilikoglou V.; *et al.*, 1996) aux sources d'Europe centrale (Carpathes 1, Slovaquie) et cinq artefacts du Minoen Moyen de Malia (Crète) qui sont assignés au Göllü Dağ Est (Carter T. et Kilikoglou, 2007). Sur cette région, il semble donc intéressant, lors de l'étude des séries lithiques, de sélectionner les pièces qui présentent des faciès originaux par rapports aux apparences "classiques" des obsidiennes de Mélos et Gyali, pour rechercher d'éventuelles provenances non-égéennes.

C'est dans cette optique qu'une sélection de 31 pièces issues des fouilles du site de Malia (direction Olivier Pelon) ont été analysées par PIXE. Les résultats ont montré la présence pour la première fois en Crète et plus généralement en Grèce d'une autre source de Cappadoce : le Nenezi Dağ. Plus généralement, ce sont cinq artefacts qui sont rattachés à des sources cappadociennes (quatre du Göllü Dağ Est, un du Nenezi Dağ), soulignant ainsi dès le début du 3^e millénaire av. J.-C. (Minoen Ancien) des apports anatoliens en Crète. Le détail de cette étude est présenté dans :

Provenance study of some obsidians from the Malia Minoan palace (Crete).

Bellot-Gurlet L., Pelon O. et Séfériadès M. L. (2008) *Comptes Rendus Palevol*, 7, 419-427.

II.2.1.4. Amérique andine

Les sources d'obsidienne

A la suite de la thèse, pendant laquelle l'essentiel des résultats concernant cette région ont été obtenus, des mesures complémentaires ont été réalisées sur les sources d'Équateur et de Colombie, d'abord à Grenoble par ICP-AES/-MS, puis par PIXE. Le séjour d'Olivier

Dorighel en Équateur au second semestre 2008, lui a permis de réaliser des prospections supplémentaires sur les sources d'obsidienne d'Équateur et de Colombie pour compléter les échantillonnages existants. En Équateur il s'agit des prélèvements effectués d'une part, sur le volcan Mojanda et d'autre part, sur les dépôts secondaires des Río Cosanga et Bermejo qui ont contribué à la définition de nouvelles sources à proximité du dépôt du Río Aliso analysé en thèse. En Colombie, c'est l'échantillonnage et la description des obsidiennes de la source d'Azafatudo qui a été réalisé. Sur ces échantillonnages, ce sont aussi des datations par traces de fission qui ont été obtenues pour réaliser le bilan présenté dans la thèse d'Olivier Dorighel (Dorighel, 2000).

La synthèse générale intégrant l'ensemble des données sur les analyses élémentaires (ICP-AES/-MS et par PIXE), les données géochronologiques (traces de fission) et les observations de terrain a permis de proposer un bilan à l'échelle régionale (Équateur et Colombie) sur les sources d'obsidiennes connues, leur remise en contexte géologique et les possibilités de les discriminer en vue d'études de provenances. Ce travail souligne la nécessaire connaissance et compréhension des sources et affleurements d'obsidienne dans leur environnement pour interpréter au mieux la signification des provenances déterminées pour les pièces archéologiques. L'article est reproduit en intégralité ci-après.

Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited.

Bellot-Gurlet L., Dorighel O. et Poupeau G. (2008) *Journal of Archaeological Science*, **35**, 272-289.

Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited

Ludovic Bellot-Gurlet^{a,b,*}, Olivier Dorigel^{a,c}, Gérard Poupeau^{a,d}

^a *Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, UMR 5025, CNRS and Université Joseph Fourier, Grenoble, France*

^b *Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS and Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France*

^c *Al Jazira Building, 5th floor, Blvd Al Sharqui, Saida, Lebanon*

^d *Centre de Recherche de Physique Appliquée à l'Archéologie et Institut de Recherche sur les Archéomatériaux, UMR 5060, CNRS and Université Bordeaux 3, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France*

Received 20 November 2006; received in revised form 2 March 2007; accepted 12 March 2007

Abstract

The field occurrences, elemental compositions and formation ages of Colombian and Ecuadorian obsidians are revisited. It is shown that the regional sources of this raw material are linked to two major volcanic structures: the Chacana and the Paletara calderas, localised on the eastern cordillera of Ecuador and on the central Andean cordillera of south Colombia respectively. Seventy-two samples were analysed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and/or particle induced X-ray emission (PIXE). The same 10 types of elemental compositions were identified independently from ICP and PIXE. Four of these types were previously unknown. The formation ages of these obsidians previously determined by fission tracks dating are in the range 0.17–1.58 Ma at Chacana and 3.46–4.27 Ma at Paletara. Most Colombian and Ecuadorian pre-Hispanic artefacts present elemental compositions compatible with a Chacana- or Paletara-derived origin of the raw material. However, some of them present fission track ages discordant with the present-day known obsidian occurrences, which implies that the regional source inventory is not yet exhaustive.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Obsidian sources; Obsidian provenance; ICP-AES; ICP-MS; PIXE; Colombia; Ecuador

1. Introduction

Obsidian has been used by many pre-Hispanic cultures along the Andean belt and its surroundings foothills and plains. As obsidian-producing volcanoes are uncommon in the Andean cordilleras, the presence of this raw material of the lithic industry in archaeological sites sometimes far away from any natural occurrence of this glassy rock is a good index of ancient

men mobility and exchanges. Thus determining the origin of “archaeological” obsidians has become a normal part of pre-historic investigations since the 1970s.

In southern America, most “provenance” studies of archaeological obsidians were realised from their only elemental composition, as e.g. in Argentina (Durán et al., 2004; Yacobaccio et al., 2004), Bolivia (Gluscock et al., 1994; Burger et al., 2000), Chile (Seelenfreund et al., 2002), Ecuador (Asaro et al., 1994; Burger et al., 1994; Pereira et al., 2001) and Peru (Burger and Asaro, 1977; Brooks Osgood et al., 1997; Burger and Gluscock, 2000). This approach relies on the assumptions that (i) unaltered obsidians produced in a volcanic event present a homogeneous chemical composition apart from superficial hydrated rinds and (ii) the obsidians produced at different times and places have measurable differences in composition

* Corresponding author. Present address: Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS and Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France. Tel.: +33 (0)1 49 78 11 14; fax: +33 (0)1 49 78 11 18.

E-mail addresses: bellot-gurlet@glvt-cnrs.fr (L. Bellot-Gurlet), obsidiana@tiscali.fr (O. Dorigel), groupeau@u-bordeaux3.fr (G. Poupeau).

(see e.g. Cauvin et al., 1998; Shackley, 1998). Another method of sourcing archaeological obsidians is from the determination of their formation age by fission track (FT) dating, as e.g. in Ecuador (Miller and Wagner, 1981; Arias et al., 1986; Bigazzi et al., 1992; Dorigel et al., 1994, 1998).

In Ecuador, the early works suggested that almost all archaeological obsidians came from the Sierra de Guamaní, one segment of the Eastern Andean cordillera located between the Antisana and the Cayambe volcanoes (Figs. 1 and 2) (Asaro et al., 1994; Burger et al., 1994). Only rare samples could not be sourced, which was attributed to an incomplete record of the potential obsidian sources. In further provenance studies using both elemental compositions as determined by particle induced X-ray emission (PIXE) and the FT dating of obsidian artefacts (Poupeau et al., 1996; Bellot-Gurlet et al., 1999a; Dorigel et al., 1999), it also appeared that samples presenting the same elemental composition as that of Sierra de Guamaní obsidians might present differences in formation ages. This means that these samples had to come from yet unknown, possibly distant sources (see e.g. a similar case in Anatolia, with the Bingöl-Nemrut Dağ obsidians, as discussed in Bellot-Gurlet et al., 1999b). Similar age–composition discrepancies between artefacts and sources were found for Colombia, where a large part of the archaeological obsidians could however be sourced, either in the central Andean

cordillera south of Cali or in the Sierra de Guamaní (Gnecco et al., 1998; Bellot-Gurlet et al., 1999a; Dorigel et al., 1998). Clearly the knowledge of potential sources in Colombia and Ecuador was far from complete. Possibly also, obsidians produced at different times might present only subtle differences in composition not attainable by PIXE, as only 15 element contents were determined (Bellot-Gurlet et al., in Glascock, 1999). In order to improve our knowledge of Colombian and Ecuadorian obsidians and eventually refine provenance criteria for anthropised obsidians, one of us (O.D.) collected new source samples. Obsidian source compositions were then revisited by the determination of 36 elements by inductively coupled plasma associated with an atomic emission spectrometer (ICP-AES) or a mass spectrometer (ICP-MS). Most new samples were also analysed by PIXE and some of them previously dated by FT. We present here the PIXE and/or ICP-AES/ICP-MS analysis of 72 samples from Colombia and Ecuadorian samples and discuss with some available FT ages their inferences on regional provenance studies.

2. Geological setting and sampling

Thirty-nine samples were collected in the field for this work. Detailed descriptions of these obsidians and of their local environments were given in Dorigel (2000). Thirty-three other obsidians were provided by other investigators (Table 1).

2.1. Ecuador

In Ecuador, obsidian occurrences are associated with two volcanic structures located on the 370 km long Cordillera Real (Eastern Andean cordillera): the Sierra de Guamaní in its northern part and the Cotopaxi volcano some 50 km south. Obsidian is also present in a volcano-sedimentary formation in the vicinity of the Mojanda volcano, located in the inter-Andean depression north of Quito (Fig. 1). These three areas were sampled.

2.1.1. Sierra de Guamaní

Pioneer field works in the Sierra de Guamaní by Mayer-Oakes (see his 1989 historical review), Salazar (1980, 1992), Peterson (in Mayer-Oakes, 1989) revealed what appears by far to be the major obsidian source of Ecuador, the Mullumica flow. These authors described also some nearby sources such as the Callejones and El Tablón flows and obsidian nodules at Quiscatola, Yanaurcu and in a draining area to these two localities, at Rodeo Corrales. These sources, at altitudes of 3900–4200 m a.s.l., are located within roughly 15 km from each other. While 2 km east of the Mullumica flow the Callejones flow is exposed on the eastern cordillera flank, all other sources are located on or near to the cordillera crest line on its western flank. The first general map of these obsidian occurrences was given by Bigazzi et al. (1992), with FT ages and trace element data on 12 representative samples. It then appeared (Dorigel, 2000) that all these sources were located within the large (~32 × 20 km) Chacana caldera identified by Hall and Mothes (1997), of which only the western limit

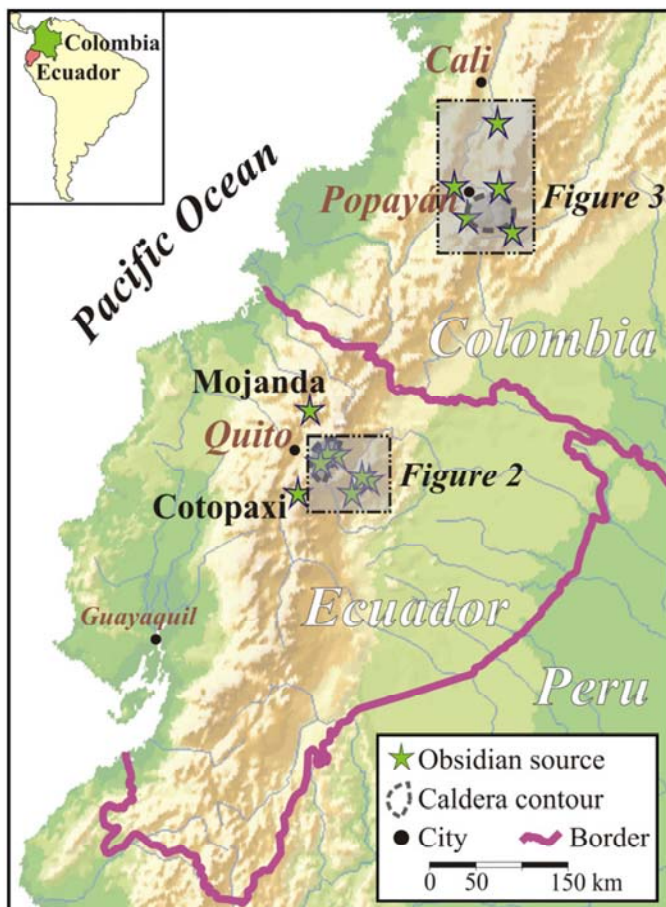


Fig. 1. Schematic map showing the localisation of the main obsidian bearing volcanic structures cited in the text.

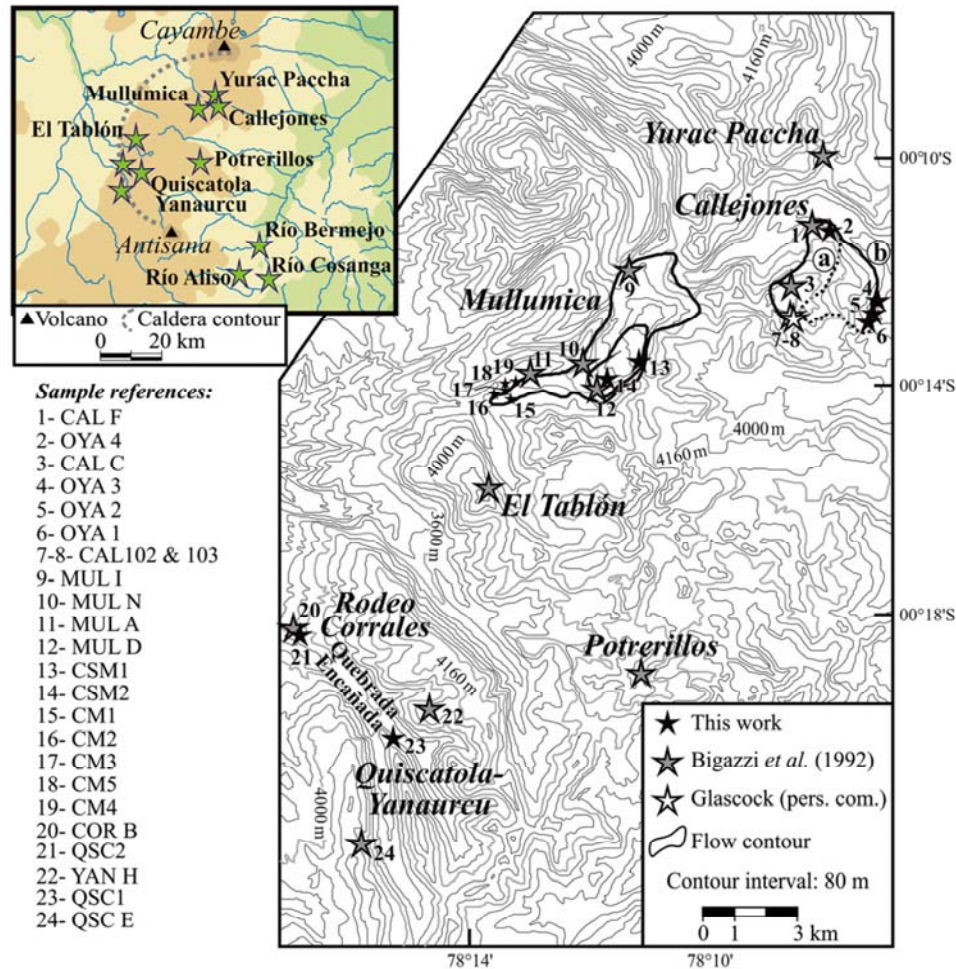


Fig. 2. Simplified topographic map of the Sierra de Guamaní area showing the localisation of the analysed samples (modified from Dorighel, 2000). The Mullumica flow extension is drawn from Bigazzi et al. (1992), for Callejones flow the (a) contour is from Bigazzi et al. (1992) and the (b) one from Bellot-Gurlet et al. (2002). (Topographic background adapted from the 1/100,000 maps of the Instituto Geografico Militar (Quito), Ecuador. referenced Sangolqui CTN-III-B-3993 series J 621 and Pintag CTN-III-D-3992 series J 621).

and its surrounding associated well preserved ignimbrites are still identifiable in the landscape. Its eastern side was essentially eroded by glaciers and running waters. The sampling stations of the Sierra de Guamaní samples are reported in Fig. 2.

The Mullumica rhyolitic flow, situated near to the northern caldera edge, consists of two overlapping lobes, the lower one nearly 6 km long and locally 150 m thick, the upper one, probably originating from a slightly different vent, 1 km long. The less voluminous but similar Callejones flow, is however more extended (Bellot-Gurlet et al., 2002) than previously thought (Bigazzi et al., 1992) (Fig. 2). In both flows obsidian is present in many places near their basis, in decimetre(s) thick elongated bands and sometimes in more important volumes inside a microcrystalline rhyolitic matrix. They present concordant FT ages of 0.18–0.20 Ma (Table 1) and similar neutron activation analysis (NAA) element compositions and were considered by Bigazzi et al. (1992) as cogenetic. From their data on five Mullumica source obsidians and on Ecuadorian obsidian artefacts showing a heterogeneous chemical composition, Asaro et al. (1994) suspected that the Mullumica flow might result from the incomplete mixing of two magmas, but asked for more analyses to

substantiate their hypothesis. Our sampling of Mullumica and Callejones flows includes, in addition to aliquots of the six Bigazzi et al. (1992) samples and of three other samples provided by M.D. Glascock, 11 new specimens. Two complementary samples come from the banks of a mountain stream, the Río Guambi, which runs from the end of the Mullumica flow down to the inter-Andean depression where it joins the Guayllabamba River. A 1-cm sized nodule was taken in the río upper course near to Sigsibampa, at an altitude of 2800 m. A second one was found in a lower course bank situated in the depression plain, near to the locality of Chaupimolino.

The second important source of the Chacana caldera, where obsidians present similar elemental compositions and FT ages, is composed of several deposits, apparently related to the same volcanic complex. It corresponds to concentrations of obsidian blocks in the upper part of the Loma Quiscatola and Cerro Yanaurecu mounts interpreted as probable “erosional remnants of obsidian flows” and in the nearby secondary deposit of Rodeo Corrales (Bigazzi et al., 1992). Six samples from this source were analysed, of which three are aliquots of those treated by Bigazzi et al. (1992). These samples and a fourth

Table 1
List of analysed samples, with reference, kind of analysis realised and their fission track age (when available)

| Sample | PIXE | ICP | From | FT age |
|----------------------------------|------|-----|------------------|------------------------------|
| Ecuador | | | | |
| <i>Mullumica (0.18–0.20 Ma)</i> | | | | |
| MUL A | X | X | Bigazzi (no. 4) | 0.17 ± 0.01 ^(1,2) |
| MUL I | X | X | Bigazzi (no. 1) | 0.20 ± 0.02 ^(1,2) |
| MUL N | X | X | Bigazzi (no. 3) | 0.18 ± 0.02 ^(1,2) |
| MCI 012 | X | X | Glascock | |
| CM 1 | X | X | This work | |
| CM 2 | X | X | This work | |
| CM 3 | X | X | This work | |
| CM 4 | X | X | This work | |
| CM 5 | X | X | This work | |
| Upper flow | | | | |
| MUL D | X | X | Bigazzi (no. 2) | 0.18 ± 0.02 ^(1,2) |
| CSM 1 | X | X | This work | |
| CSM 2 | X | X | This work | |
| <i>Callejones (0.18–0.20 Ma)</i> | | | | |
| CAL 102 | X | X | Glascock | |
| CAL 103 | X | X | Glascock | |
| CAL C | X | X | Bigazzi (no. 5) | 0.17 ± 0.01 ⁽¹⁾ |
| CAL F | X | X | Bigazzi (no. 6) | 0.22 ± 0.02 ⁽¹⁾ |
| OYA 1 | X | X | This work | |
| OYA 2 | X | X | This work | |
| OYA 3 | X | X | This work | |
| OYA 4 | X | X | This work | |
| <i>Río Guambi</i> | | | | |
| GMB1 | X | | This work | |
| GMB4 | X | | This work | |
| <i>Quiscatola–Yanaurcu</i> | | | | |
| COR B | X | X | Bigazzi (no. 9) | 1.35 ± 0.09 ^(1,2) |
| QSC E | X | X | Bigazzi (no. 12) | 1.58 ± 0.07 ^(1,2) |
| YAN H | X | X | Bigazzi (no. 10) | 1.46 ± 0.07 ^(1,2) |
| QSEC 01 | X | X | Glascock | |
| QSC1 | X | X | This work | |
| QSC2 | X | X | This work | |
| <i>Mojanda</i> | | | | |
| MJD1 | | X | This work | 1.30 ± 0.07 ⁽³⁾ |
| MJD2 | | X | This work | |
| MJD3 | | X | This work | |
| <i>Yurac Paccha</i> | | | | |
| PAC M | X | X | Bigazzi (no. 8) | 0.37 ± 0.06 ^(1,2) |
| <i>Potreriillos</i> | | | | |
| POT G | X | X | Bigazzi (no. 7) | 0.18 ± 0.05 ^(1,2) |
| <i>El Tablón</i> | | | | |
| TAB L | X | X | Bigazzi (no. 11) | 0.81 ± 0.05 ^(1,2) |
| <i>Río Cosanga</i> | | | | |
| CSG 1 | X | X | This work | 0.67 ± 0.06 ⁽³⁾ |
| CSG 2 | X | X | This work | 0.29 ± 0.02 ⁽³⁾ |
| CSG 3 | X | X | This work | |
| CSG 4 | X | X | This work | |
| CSG 5 | X | X | This work | |
| <i>Río Bermejo</i> | | | | |
| BMJ | | X | This work | |
| <i>Río Aliso</i> | | | | |
| | X | X | Hall | |
| <i>Cotopaxi</i> | | | | |
| CTX 1 | | X | This work | |
| CTX 2 | X | X | This work | |
| CTX 3 | X | | This work | |
| CTX 4 | | X | This work | |

Table 1 (continued)

| Sample | PIXE | ICP | From | FT age |
|---------------------|------|-----|-----------|--------------------------------|
| CTX 45 | | X | Bigazzi | 0.54 ± 0.04 ⁽²⁾ |
| CTX 46 | | X | Bigazzi | 0.52 ± 0.05 ⁽²⁾ |
| CTX 67 | | X | Bigazzi | 0.37 ± 0.05 ⁽²⁾ |
| CTX 73 | | X | Bigazzi | 0.017 ± 0.005 ^{(2),a} |
| CTX 92 | | X | Bigazzi | 0.008 ± 0.006 ^{(2),a} |
| Colombia | | | | |
| <i>Río Hondo</i> | | | | |
| HON 2a | | X | Glascock | |
| HON 2b | | X | Glascock | |
| HON 2c | X | X | Glascock | 3.54 ± 0.07 ⁽⁴⁾ |
| HON 2d | X | | Glascock | |
| HON 2f | X | X | Glascock | 4.27 ± 0.14 ⁽³⁾ |
| <i>Río Negro</i> | | | | |
| RNEG a | X | X | This work | |
| RNEG b | | X | This work | |
| RNEG c | | X | This work | |
| RNEG d | | X | This work | |
| <i>“Popayán”</i> | | | | |
| POP 1a | X | | Gnecco | |
| POP 1b | X | | Gnecco | |
| XPOP | X | | Gnecco | |
| <i>Calites</i> | | | | |
| <i>Corcovado</i> | | | | |
| CC 1 | | X | Mejia | |
| CC 2 | | X | Mejia | |
| <i>Las Balsas</i> | | | | |
| BA 1 | | X | This work | 4.12 ± 0.13 ⁽³⁾ |
| BA 2 | X | X | This work | |
| BA 5 | X | | This work | |
| <i>Río Granates</i> | | | | |
| GRT 1 | X | X | This work | 3.46 ± 0.12 ⁽³⁾ |
| GRT 3a | X | X | This work | 3.74 ± 0.10 ⁽³⁾ |
| GRT 3b | X | X | This work | |
| <i>Azafatudo</i> | | | | |
| AZA 3 | X | X | This work | |
| AZA 8.1 | X | X | This work | 0.69 ± 0.08 ⁽³⁾ |

FT ages from: (1) Bigazzi et al. (1992); (2) Bigazzi et al. (2005); (3) Dorighel (2000); (4) Dorighel et al. (1998).

^a Apparent age.

one, from M.D. Glascock (the latter referred to as coming from the Quiscatola source but without field positioning information), had previously been analysed by NAA. The other two other samples in Table 1 were collected by Pete Hall and Patricia Mothes in the Quebrada Encañada.

Finally, aliquots of the Bigazzi et al. (1992) samples of El Tablón, Potrerillos and Yurac Paccha were also analysed. The Potrerillos volcano obsidians, also called “Yuyos” by Asaro et al. (1994) are described as poorly glassy and unsuitable for knapping.

2.1.2. South-east Chacana caldera source

At some 30 km to the SSE of the Antisana volcano (Fig. 2) obsidian pebbles were discovered in rivers banks near to Cosanga city. Nodules of <10 cm diameter are quite abundant and five of them were sampled. Only one 15-cm long sample was found in the nearby Río Bermejo, 7 km NNW from Cosanga, close to its connection with the Río Cosanga. This local

sampling was completed by one pebble collected by Pete Hall in the Río Aliso, a tributary of the Río Cosanga (Fig. 2).

2.1.3. Cotopaxi volcano

This volcano is located about 55 km south of Quito on the Eastern Cordillera (Fig. 1). It produced obsidians both during an early “Palaeo-Cotopaxi” phase of activity, and more recently, after an andesitic effusive phase which resulted in the building of a cone (Bigazzi et al., 2005). Five nodules from pyroclastic ash flows were dated by fission track (Bigazzi et al., 2005) and are analysed here by ICP. The two samples from the Palaeo-Cotopaxi have plateau ages around 0.53 Ma and three others from the present Cotopaxi have apparent ages in the range 0.008–0.37 Ma. The other four new samples were collected over a distance of some 600 m in the Quebrada Colorada, on the Northern flank of the volcano cone. The obsidians were in the form of small (<5 cm) nodules embedded in a pyroclastic matrix.

2.1.4. Mojanda volcano

The Mojanda volcano was mentioned in an early study as a potential obsidian source (Wagner, 1978). Only small obsidian nodules (<1.5 cm) were found during a preliminary prospecting, disseminated into a 1–2 m thick lahar. Three of these were selected for analyses and dating.

2.2. South Colombia

The obsidian sources of South Colombia are linked to a major volcanic structure, the Paletará caldera, mapped by Torres et al. (1995). It is situated on the central Andean cordillera of Colombia at some 15 km SE of Popayán. The caldera extension reaches about 40 km from east to west, and 30 km from north to south. The associated Plio-Quaternary ignimbrites are still well visible, especially on its SE and NW flanks (Torres et al., 1995). On the latter, the ignimbritic cover was deeply dissected by erosion but remnants subsisted in valleys and paleo-valleys of the ríos originating from the caldera. Obsidian nodules occur as inclusions in their ignimbritic mother-rocks or in secondary volcano-sedimentary deposits along río beds and banks. Obsidians are also often found as isolated nodules on the soil surface, in between ignimbrites digitations, and to the NNE, up to distances of ~80 km from the caldera edge. Because of this, they were once considered, under the names of “calites” (from the city of Cali, north of the caldera) or “americanites”, as possible tektites (Martin, 1934).

The majority of Paletará-related samples come from the northwest ignimbrites. Five obsidians provided by M.D. Glascock come from the Río Hondo source (Gnecco et al., 1993), where large obsidian nodules are embedded in an altered ignimbritic matrix (C. Gnecco, personal communication) (Fig. 3). Four others were extracted from a 2 m² test pit dug into the nearby Río Negro river bank. At some 70 km to the north, five calites were collected in two stations between La Balsa and Buenos Aires. Three other geological samples (of which one was from a 30 kg block) coming from the Popayán Museum collections, but without indications about their provenance, were delivered by C. Gnecco as they might represent

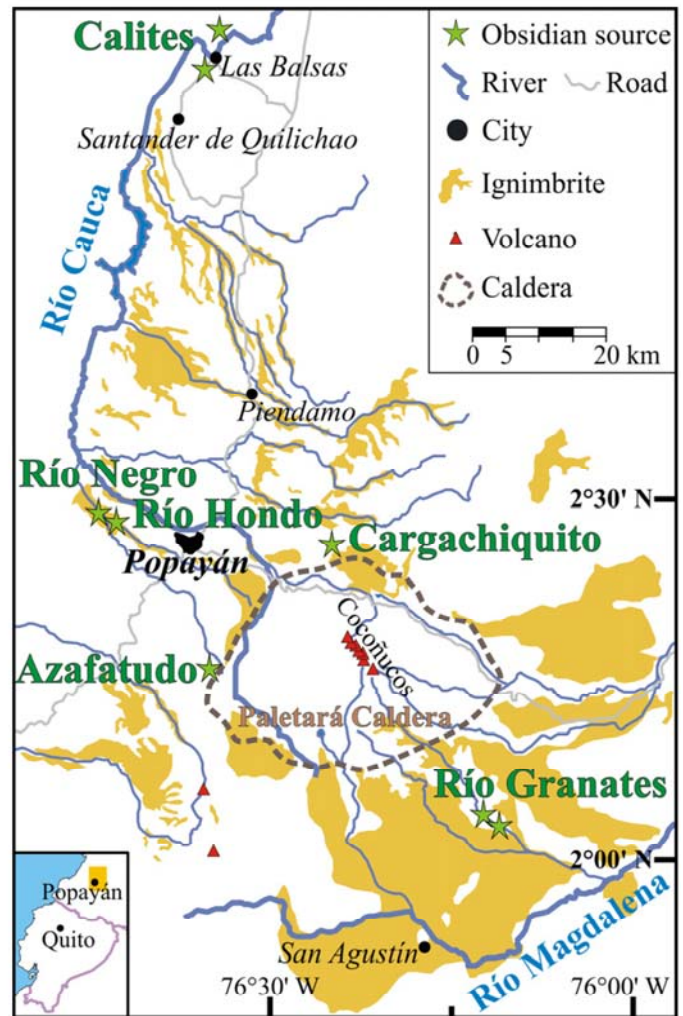


Fig. 3. Schematic map of the Paletará (Colombia) caldera and of associated ignimbritic fields (adapted from Torres et al., 1995) with the localisation of obsidian sampling stations.

a non-sampled source of different geochemical characteristics (Table 1, samples called “Popayán”).

On the southwest of the Caldera, four decimetre-sized obsidian cobbles were collected in the Río Granates valley, one near the Morelia archaeological site in an eroded river bank where their size can reach about 20 cm, two others in the river bed about 4.3 km upstream where pebbles are <5 cm. Finally, although the obsidians of the Azafatudo volcano (Gnecco et al., 1993), on the western border of the caldera, present an advanced stage of devitrification, two samples were selected for analysis.

3. Analytical procedures

Determinations of element contents were carried out by PIXE and/or by ICP-AES for major elements and by PIXE and/or ICP-MS for trace elements. Most samples were analysed by the two methods. Measurement reproducibility over several years were found to remain, according to the elements, within <5–10% and <3–5% for PIXE and ICP, respectively. For elements Na, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr and Zr whose concentration can be determined by both methods, we showed from 49

obsidian samples (of which 33 were associated with the Chacana and Paletara calderas and one with the Cotopaxi volcano) that PIXE and ICP data were in agreement to within $\sim 15\%$, with exceptions limited to the cases where an element was near to the detection limit (Bellot-Gurlet et al., 2005). Elements Ca and Mn are slightly under-dosed and Ti is often overdosed by PIXE up to about 13% relative to ICP-AES. This behaviour was confirmed by the results obtained here on 11 more samples, including the Amazonian Ecuadorian samples and Colombian Río Granates and Azafatudo obsidians (Table 1).

3.1. ICP-AES and ICP-MS

ICP analyses were performed destructively, on sample solutions. Obsidian fragments were crushed and clear interior chips (5–30 mg each) were selected to obtain about 150 mg of material to be dissolved in a screw-top Teflon bomb using HF and HClO₄ at 120 °C. As these samples were without acid-resistant phases, a complete dissolution was always achieved. After evaporation to dryness of the HF–HClO₄ mixture, the samples were taken up in 40 mg of 6 M HCl. From this “mother solution” aliquots were then taken and variously diluted with ultra-pure water for element determinations. Blank solutions and international geo-standards were prepared along with sample solutions and analysed accordingly. Signal drifts during measurements were monitored by running a calibration standard every four samples and a linear drift correction was applied.

3.1.1. ICP-AES analysis

Nine major to minor elements, Na, Al, Si, K, Ca, Mg, Fe, Ti and P were dosed by atomic emission spectroscopy with a Jobin Yvon JY24 ICP-AES spectrometer using variously diluted solutions. Elements P, Mg, Ti, Mn and Ca were determined with a 1/300 dilution factor and Al, Na, K and Fe with dilution factors varying from 1/3000 to 1/15,000. Element contents were calculated by reference to standard solutions of pure elements. Accuracy was controlled by repeated measurements of international standards BHV-01, BIR-1, RGM-1, SRM278, UBN and WS-E.

3.1.2. ICP-MS analysis

We used a Fisons Plasma Quad turbo 2+ spectrometer. Two protocols using different ways of internal calibration were successively applied, using in both cases a 1/2000 to 1/3000 dilution factor. In protocol one, rare earth elements (REE) and other trace elements were measured separately. For elements Co, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Tm, Hf, Ta, Pb, Th and U, concentrations were calculated by reference to at least five geo-standards. REE were determined after a Tm spiking (typically 400–700 ng of Tm for the equivalent of 200 mg of sample) and ion exchange separation of REE on an aliquot of the mother solution (Barrat et al., 1996). After evaporation to dryness, the residues were dissolved with 0.4 ml of a mixture of HNO₃ and HCl (3 parts 3 M HNO₃ + 1 part 2.5 M HCl) and loaded into chromatographic columns (BioRad Poly-Prep columns) loaded with 1.6 ml of 200–400 mesh Dowex 50W-X12 cation resin. REE separation was first realised by elution with mixed

acid, then by recollection in a 6 M HNO₃ solution. This solution was dried in an open PTFE beaker and the residue redissolved with 10 drops of conc. HNO₃, mixed with 40 g of high-quality Millipore-prepared water, transferred to a previously unused plastic bottle for storage until measurement. The REE contents in the sample were determined by comparing the amount of spiked Tm with the amount of sample Tm calculated by interpolation from Er and Yb (according to the behaviour of the REE pattern normalised to the chondritic abundances) (Barrat et al., 1996). Fourteen REEs were measured: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. This procedure allowed us to determine the REE concentrations without mass interferences from lighter elements.

In protocol two, the principle of Tm spiking was extended to all trace element determinations, taking into account that mass interferences between barium and REE can be easily estimated. Thus all measurements are performed from the same solution and calibration procedure only based on the fact that Tm spiking circumscribes the origins of possible errors. Several tests showed that this procedure give comparable results to protocol one.

In Table 2 the results obtained on five geo-standards using these two protocols are presented with the recommended values and some published data. It shows good agreement between the two methods of element determination used here and with other data. For all the measurements presented in Table 2, the protocol used is specified for each sample.

3.2. PIXE

PIXE analyses were realised on polished cross-sections using the AGLAE extracted beam facility (Calligaro et al., 2002) of the Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (Paris). Fifteen major and trace elements were measured simultaneously during a single exposure to a 3 MeV proton beam. Samples inducing X-ray fluorescence were recorded by a “low energy” detector for Na, Al, Si, Mg, K, Ca, Ti, Mn and Fe and by a “high energy” detector for Fe, Zn, Ga, Rb, Sr and Zr. Spectra treatments were realised with the 1995 version of the GUPIX software (Maxwell et al., 1995). Measurements were systematically made on three spots per sample in order to take into account possible local heterogeneities at the range of the beam size; mean values are presented here. An internal obsidian standard was repeatedly measured in all analytical vacations in order to control the system stability.

4. Results and discussion

4.1. ICP-AES/MS data

Among the 36 element contents determined, most contribute to the geochemical fingerprinting of the obsidian sources considered, among which notably Fe, Ca, Ti and in trace elements Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, U, Th and the REE (Table 3). Thus a Y/Zr vs. Nb/Zr diagram (Fig. 4) permits an easy sorting of the Azafatudo, El Tablón, Yurac Paccha sources, of four of the Cotopaxi samples and of the “Amazonian” Río Aliso, Río Bermejo and Río Cosanga samples. In contrast, obsidians of

Table 2
ICP-AES and ICP-MS measurements for five geostandards

| ppm | RGM-1 | | SRM278 | | BIR-1 | | BHVO-1 | | WS-E | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---------|--|---------|
| | Recommended Protocol 1 for REE values | | Recommended Protocol 2 for REE values | | Recommended Protocol 1 for REE values | | Recommended Protocol 2 for REE values | | Recommended Protocol 1 for REE values | | Recommended Protocol 2 for REE ^a values | |
| | values | values | values | values | values | values | values | values | values | values | values | values |
| Co | 2.0 | 2.04 | 1.5 | 1.50 | 1.53 | 51.40 | 52.32 | 45 | 46.23 | 44 | 46.23 | 44 |
| Rb | 149 | 154 | 127.5 | 134 | 131 | 0.25 | 0.33 | 11 | 9.34 | 25 | 9.34 | 25 |
| Sr | 108 | 107.3 | 63.5 | 64.07 | 63.68 | 108 | 107.4 | 403 | 402.4 | 410 | 402.4 | 410 |
| Y | (25) | 25.55 | (41) | 45.95 | 42.48 | 16 | 16.45 | 27.6 | 27.86 | 30.4 | 27.86 | 30.4 |
| Zr | 219 | 252 | (295) | 344 | 324 | (15.5) | 15.64 | 179 | 182.62 | 195 | 182.62 | 195 |
| Nb | 8.9 | 10.43 | (18) | 19.71 | 18.10 | (0.6) | 0.62 | 19 | 19.28 | 18 | 19.28 | 18 |
| Cs | 9.6 | 806.70 | 5.5 | 880 | 875 | (0.005) | 7.73 | (0.13) | 0.13 | 0.5 | 0.13 | 0.5 |
| Ba | 807 | 22.99 | 1140 | 29.62 | 29.54 | (7) | 0.62 | 139 | 130.11 | 338 | 130.11 | 338 |
| La | 24 | 45.88 | (33) | 62.2 | 60.95 | 30.92 | 0.62 | 15.8 | 15.45 | 27 | 15.45 | 27 |
| Ce | 47 | 5.27 | 46.89 | 7.12 | 7.11 | 64.37 | 1.95 | 39 | 38.85 | 61 | 38.85 | 61 |
| Pr | (4.7) | 19.24 | (7.2) | 26.29 | 26.21 | 7.50 | 0.38 | 5.7 | 5.49 | 7.8 | 5.49 | 7.8 |
| Nd | 19 | 3.79 | (30) | 5.48 | 5.42 | 26.89 | 2.5 | 25.2 | 24.90 | 33 | 24.90 | 33 |
| Sm | 4.3 | 0.57 | 5.7 | 0.84 | 0.772 | 5.44 | 1.1 | 6.2 | 6.07 | 8.8 | 6.07 | 8.8 |
| Eu | 0.66 | 3.52 | 3.35 | 5.2 | 5.44 | 0.771 | 0.54 | 2.06 | 2.08 | 2.25 | 2.08 | 2.25 |
| Gd | 3.7 | 0.60 | 1.0 | 0.95 | 0.96 | 1.85 | 1.68 | 6.4 | 6.20 | 7.2 | 6.20 | 7.2 |
| Tb | 0.66 | 3.54 | 3.60 | 6.08 | 6.02 | 0.96 | 0.36 | 0.96 | 0.94 | 1.1 | 0.94 | 1.1 |
| Dy | 4.08 | 0.76 | (6.3) | 1.33 | 1.34 | 6.02 | 2.5 | 5.2 | 5.21 | 6 | 5.21 | 6 |
| Ho | (0.95) | 2.25 | (3.8) | 4.04 | 4.00 | 1.36 | 0.57 | (0.99) | 1.00 | 1.2 | 1.00 | 1.2 |
| Er | 2.6 | 2.39 | (0.34) | 4.37 | 4.39 | 4.05 | 1.7 | 2.4 | 2.54 | 3 | 2.54 | 3 |
| Tm | 0.37 | 0.40 | 4.5 | 0.68 | 0.70 | 0.26 | 0.26 | 0.33 | 1.99 | 0.43 | 1.99 | 0.43 |
| Yb | 2.6 | 6.53 | 8.4 | 8.33 | 8.42 | 4.51 | 1.64 | 2.02 | 1.99 | 2.5 | 1.99 | 2.5 |
| Lu | 0.41 | 1.02 | 1.2 | 1.41 | 1.42 | 0.70 | 0.25 | 2.02 | 0.29 | 0.37 | 0.29 | 0.37 |
| Hf | 6.2 | 26.24 | 16.4 | 18.85 | 20.28 | 0.6 | 0.65 | 4.38 | 4.58 | 5.3 | 4.58 | 5.3 |
| Ta | 0.95 | 12.62 | 12.4 | 10.53 | 11.26 | (3) | 3.67 | (2.6) | 2.64 | 13.8 | 2.64 | 13.8 |
| Pb | 24 | 5.11 | 4.58 | 3.94 | 4.31 | (0.03) | 0.03 | 1.08 | 1.11 | 3 | 1.11 | 3 |
| Th | 15.1 | 0.039 | 0.036 | 0.031 | 0.027 | (0.01) | 0.02 | 0.42 | 0.41 | 0.65 | 0.41 | 0.65 |
| U | 5.8 | 13.59 | 14.15 | 14.62 | 15.75 | 0.26 | 0.26 | 0.33 | 0.41 | 0.65 | 0.41 | 0.65 |
| (%) | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES |
| Al ₂ O ₃ | 13.72 | 13.59 | 14.15 | 14.62 | 15.75 | 15.35 | 15.75 | 13.80 | 14.32 | 13.78 | 14.32 | 13.53 |
| Fe ₂ O ₃ | (1.86) | 1.83 | 2.04 | 2.10 | 11.36 | 11.26 | 11.36 | 12.23 | 0.160 | 13.15 | 0.160 | 13.19 |
| MnO | 0.036 | 0.034 | 0.052 | 0.046 | 0.171 | 0.171 | 0.171 | 0.168 | 0.160 | 0.17 | 0.160 | 0.16 |
| MgO | 0.275 | 0.227 | 0.23 | 0.21 | 9.35 | 9.68 | 9.35 | 7.23 | 0.160 | 5.55 | 0.160 | 5.23 |
| CaO | 1.15 | 1.11 | 0.973 | 0.981 | 12.83 | 13.24 | 12.83 | 11.40 | 0.160 | 8.95 | 0.160 | 8.48 |
| Na ₂ O | 4.07 | 4.03 | 4.84 | 5.00 | 1.86 | 1.75 | 1.86 | 2.26 | 2.34 | 2.47 | 2.34 | 2.32 |
| K ₂ O | 4.30 | 4.31 | 4.16 | 4.43 | 1.02 | 0.027 | 1.02 | 0.52 | 0.35 | 1.00 | 0.35 | 1.17 |
| TiO ₂ | 0.267 | 0.253 | 0.245 | 0.238 | 0.03 | 0.96 | 0.03 | 0.52 | 0.35 | 2.40 | 0.35 | 2.39 |
| P ₂ O ₅ | (0.048) | 0.039 | 0.036 | 0.031 | 0.027 | 0.96 | 0.027 | 2.71 | 0.260 | 0.30 | 0.260 | 0.28 |

ICP-MS measurements are performed with the two protocols used (see text). Recommended values are from Govindaraju (1994), values in brackets are indicative values.
^a Two different determinations.

Table 3
Sample elemental composition as determined by ICP-AES (% oxides), and ICP-MS (ppm)

| Sample | Protocol | Callejones | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------|------------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|-------|
| | | MUL A | MUL D | MUL I | MUL N | MCI 012 | CM 1 | CM 2 | CM 3 | CM 4 | CM 5 | CSM 1 | CSM 2 | OYA 1 | OYA 2 | OYA 3 | OYA 4 | CAL 102 | CAL 103 | CAL C | CAL F | |
| Al ₂ O ₃ | | 13.42 | 13.78 | 12.90 | 12.85 | 14.32 | 12.61 | 12.61 | 13.10 | 12.37 | 13.53 | 12.77 | 14.00 | 13.07 | 12.95 | 11.94 | 13.33 | 14.55 | 14.48 | 14.37 | 14.37 | 14.37 |
| Fe ₂ O ₃ | | 0.95 | 0.88 | 0.75 | 1.04 | 1.16 | 0.68 | 0.68 | 0.87 | 0.69 | 1.07 | 0.79 | 1.17 | 0.73 | 0.83 | 0.82 | 1.31 | 1.33 | 1.32 | 1.35 | 1.35 | 1.50 |
| MnO | | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 |
| MgO | | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0.17 | 0.20 | 0.14 | 0.17 | 0.11 | 0.24 | 0.14 | 0.28 | 0.11 | 0.13 | 0.09 | 0.25 | 0.24 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.48 |
| CaO | | 0.92 | 0.88 | 0.78 | 1.03 | 1.11 | 0.74 | 0.73 | 0.94 | 0.68 | 1.10 | 0.78 | 1.17 | 0.86 | 0.94 | 0.83 | 1.23 | 1.25 | 1.35 | 1.31 | 1.31 | 1.31 |
| Na ₂ O | | 4.04 | 4.12 | 3.50 | 4.45 | 4.07 | 4.03 | 3.79 | 4.32 | 3.76 | 4.33 | 4.11 | 4.40 | 4.17 | 4.18 | 4.02 | 4.43 | 4.38 | 4.87 | 4.56 | 4.60 | 4.60 |
| K ₂ O | | 3.76 | 4.04 | 4.48 | 3.66 | 4.44 | 4.07 | 4.38 | 3.71 | 4.40 | 4.00 | 3.78 | 3.90 | 3.81 | 3.66 | 3.34 | 3.06 | 3.77 | 3.73 | 3.61 | 3.50 | 3.50 |
| TiO ₂ | | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.15 | 0.19 | 0.10 | 0.10 | 0.14 | 0.10 | 0.19 | 0.11 | 0.20 | 0.10 | 0.12 | 0.13 | 0.21 | 0.22 | 0.21 | 0.23 | 0.21 | 0.21 |
| P ₂ O ₅ | | 0.020 | 0.040 | 0.012 | 0.025 | 0.030 | 0.018 | 0.018 | 0.025 | 0.015 | 0.039 | 0.019 | 0.042 | 0.015 | 0.016 | 0.013 | 0.041 | 0.037 | 0.035 | 0.039 | 0.122 | 0.122 |
| Co | | 0.70 | 0.55 | 0.50 | 0.65 | 0.86 | 0.38 | 0.38 | 0.59 | 0.37 | 0.84 | 0.45 | 0.98 | 0.36 | 0.45 | 0.48 | 1.11 | 1.12 | 1.03 | 1.12 | 1.12 | 1.01 |
| Rb | | 137.3 | 141.7 | 140.2 | 126.5 | 133.2 | 136.0 | 137.0 | 130.0 | 143.0 | 125.0 | 133.0 | 125.0 | 132.9 | 134.6 | 144.3 | 129.4 | 128.5 | 127.6 | 124.8 | 124.8 | 121.4 |
| Sr | | 199.8 | 151.8 | 150.6 | 180.7 | 244.2 | 126.0 | 125.0 | 176.0 | 122.0 | 227.0 | 143.0 | 249.0 | 151.8 | 160.5 | 153.3 | 290.3 | 286.8 | 278.6 | 296.7 | 296.7 | 245.3 |
| Y | | 10.29 | 10.25 | 9.81 | 9.66 | 10.63 | 9.47 | 9.53 | 9.82 | 9.51 | 10.00 | 9.49 | 10.23 | 8.17 | 8.20 | 10.04 | 10.75 | 10.69 | 10.55 | 10.60 | 10.60 | 10.09 |
| Zr | | 130.7 | 100.6 | 95.8 | 126.5 | 160.0 | 76.1 | 76.6 | 104.0 | 77.7 | 135.0 | 84.9 | 145.0 | 77.6 | 92.7 | 97.7 | 183.2 | 181.7 | 176.7 | 181.7 | 181.7 | 158.9 |
| Nb | | 12.40 | 11.75 | 11.71 | 10.94 | 12.64 | 11.21 | 11.21 | 11.56 | 11.16 | 11.91 | 11.06 | 12.12 | 10.00 | 10.14 | 11.95 | 12.94 | 12.77 | 12.66 | 12.74 | 12.74 | 11.80 |
| Cs | | 6.64 | 7.38 | 7.38 | 7.69 | 5.86 | 7.06 | 7.04 | 6.33 | 7.04 | 5.39 | 6.84 | 5.18 | 10.15 | 10.04 | 7.51 | 5.30 | 5.21 | 5.33 | 5.11 | 5.11 | 11.80 |
| Ba | | 1116 | 1111 | 1085 | 996 | 1124 | 1032 | 1036 | 1028 | 1033 | 1047 | 1028 | 1049 | 1025 | 1026 | 1107 | 1157 | 1143 | 1136 | 1142 | 1142 | 1054 |
| La | | 29.08 | 27.62 | 28.16 | 27.53 | 30.56 | 28.58 | 28.35 | 30.37 | 28.49 | 30.17 | 28.51 | 28.98 | 25.04 | 25.49 | 28.27 | 31.65 | 31.07 | 31.41 | 31.33 | 31.33 | 29.92 |
| Ce | | 52.88 | 49.67 | 50.57 | 49.16 | 54.87 | 51.46 | 51.24 | 54.86 | 51.44 | 54.23 | 51.25 | 55.15 | 44.71 | 45.21 | 50.70 | 57.38 | 56.10 | 56.63 | 56.01 | 56.01 | 53.58 |
| Pr | | 5.521 | 5.122 | 5.185 | 5.076 | 5.699 | 5.293 | 5.237 | 5.590 | 5.282 | 5.563 | 5.225 | 5.641 | 4.648 | 4.680 | 5.278 | 6.003 | 5.928 | 5.949 | 5.770 | 5.770 | 5.541 |
| Nd | | 18.02 | 16.07 | 16.03 | 15.98 | 17.82 | 16.51 | 16.21 | 17.36 | 16.37 | 17.46 | 16.34 | 17.61 | 14.70 | 14.89 | 16.84 | 19.52 | 19.49 | 19.32 | 17.77 | 17.77 | 17.58 |
| Sm | | 2.994 | 2.424 | 2.441 | 2.452 | 2.709 | 2.470 | 2.402 | 2.548 | 2.431 | 2.514 | 2.421 | 2.551 | 2.300 | 2.265 | 2.641 | 3.117 | 3.154 | 3.084 | 2.521 | 2.521 | 2.605 |
| Eu | | 0.566 | 0.429 | 0.420 | 0.494 | 0.539 | 0.430 | 0.423 | 0.485 | 0.418 | 0.528 | 0.441 | 0.542 | 0.425 | 0.434 | 0.461 | 0.658 | 0.676 | 0.652 | 0.538 | 0.538 | 0.546 |
| Gd | | 2.048 | 1.816 | 1.724 | 2.059 | 1.891 | 1.821 | 1.723 | 1.894 | 1.792 | 1.827 | 1.751 | 1.829 | 1.853 | 1.881 | 1.877 | 2.133 | 2.143 | 2.112 | 1.798 | 1.798 | 1.838 |
| Tb | | 0.286 | 0.259 | 0.259 | 0.273 | 0.279 | 0.259 | 0.260 | 0.274 | 0.261 | 0.267 | 0.256 | 0.276 | 0.243 | 0.240 | 0.269 | 0.296 | 0.298 | 0.296 | 0.271 | 0.271 | 0.273 |
| Dy | | 1.503 | 1.417 | 1.406 | 1.468 | 1.518 | 1.431 | 1.404 | 1.477 | 1.411 | 1.475 | 1.405 | 1.545 | 1.256 | 1.249 | 1.460 | 1.571 | 1.567 | 1.579 | 1.516 | 1.516 | 1.496 |
| Ho | | 0.299 | 0.278 | 0.284 | 0.286 | 0.305 | 0.286 | 0.276 | 0.292 | 0.286 | 0.302 | 0.281 | 0.306 | 0.245 | 0.245 | 0.287 | 0.314 | 0.313 | 0.312 | 0.310 | 0.310 | 0.300 |
| Er | | 0.857 | 0.801 | 0.807 | 0.831 | 0.883 | 0.813 | 0.786 | 0.853 | 0.785 | 0.849 | 0.780 | 0.876 | 0.692 | 0.693 | 0.814 | 0.899 | 0.902 | 0.892 | 0.905 | 0.877 | 0.877 |
| Tm | | 0.138 | 0.127 | 0.127 | 0.143 | 0.143 | 0.130 | 0.130 | 0.150 | 0.140 | 0.150 | 0.140 | 0.150 | 0.131 | 0.148 | 0.131 | 0.148 | 0.143 | 0.144 | 0.144 | 0.144 | 0.144 |
| Yb | | 0.949 | 0.882 | 0.901 | 0.933 | 1.000 | 0.882 | 0.892 | 0.955 | 0.897 | 0.968 | 0.890 | 1.011 | 0.752 | 0.773 | 0.904 | 1.013 | 1.010 | 1.018 | 1.006 | 1.006 | 0.966 |
| Lu | | 0.153 | 0.139 | 0.142 | 0.153 | 0.161 | 0.139 | 0.139 | 0.148 | 0.139 | 0.154 | 0.140 | 0.160 | 0.118 | 0.124 | 0.142 | 0.161 | 0.162 | 0.161 | 0.163 | 0.163 | 0.157 |
| Hf | | 3.61 | 3.17 | 3.00 | 3.77 | 4.11 | 2.89 | 2.96 | 3.53 | 2.97 | 4.08 | 3.14 | 4.31 | 2.78 | 3.12 | 3.06 | 4.62 | 4.56 | 4.41 | 4.50 | 4.50 | 4.11 |
| Ta | | 1.064 | 1.170 | 1.065 | 1.069 | 1.031 | 1.160 | 1.170 | 1.140 | 1.130 | 1.050 | 1.130 | 1.100 | 1.094 | 1.103 | 1.090 | 1.011 | 0.996 | 0.996 | 0.991 | 0.991 | 1.016 |
| W | | | | | 1.53 | | | | | | | | | 1.96 | 1.90 | | | | | | | |
| Pb | | 23.39 | 23.82 | 23.82 | 21.35 | 23.11 | 22.73 | 22.79 | 22.08 | 22.73 | 21.31 | 22.77 | 21.20 | 23.03 | 23.31 | 23.99 | 22.16 | 22.23 | 22.17 | 21.87 | 21.87 | 21.87 |
| Th | | 19.05 | 20.08 | 19.76 | 15.93 | 18.21 | 20.14 | 20.36 | 19.63 | 20.27 | 18.20 | 19.88 | 18.32 | 17.19 | 17.71 | 19.81 | 17.52 | 17.33 | 17.60 | 17.31 | 17.31 | 16.13 |
| U | | 8.00 | 9.05 | 8.43 | 7.12 | 7.35 | 8.80 | 8.85 | 8.23 | 8.79 | 7.42 | 8.66 | 7.45 | 8.28 | 8.39 | 8.59 | 6.84 | 6.70 | 6.89 | 6.69 | 6.69 | 6.64 |

(continued on next page)

Table 3 (continued)

| Sample | Yanaurecu Quiscacota | | | El Tablón | | | Potrerillos Yurac Pachca | | | Cotopaxi | | | Río Aliso | | | Río Cosanga | | | Río Bermejo | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | Source Rodeo Corrales | YAN H | YAN B | QSC E | QSC 1 | QSC 2 | QSEC 01 | TAB L | POT G | PAC M | CTX 1 | CTX 2 | CTX 4 | CTX45 | CTX67 | CTX73 | CTX92 | CTX46 | Río Aliso | CSG1 | CSG2 | CSG3 | CSG4 | CSG 5 | BMJ |
| Protocol I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I | I |
| Al ₂ O ₃ | 13.06 | 13.11 | 12.72 | 12.95 | 12.92 | 12.60 | 12.68 | 13.32 | 12.91 | 14.02 | 14.16 | 13.97 | 13.45 | 12.71 | 14.37 | 14.60 | 13.96 | 14.54 | 13.36 | 14.21 | 14.44 | 13.92 | 13.87 | 12.64 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.52 | 0.49 | 0.72 | 0.54 | 0.63 | 0.61 | 0.84 | 1.16 | 1.19 | 1.31 | 1.13 | 1.17 | 0.95 | 1.56 | 1.01 | 1.71 | 1.12 | 1.01 | 0.63 | 0.82 | 0.87 | 0.88 | 0.86 | 0.80 | |
| MnO | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.09 | 0.05 | 0.06 | 0.08 | 0.07 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | |
| MgO | 0.05 | 0.06 | 0.24 | 0.04 | mm | 0.03 | 0.09 | 0.33 | 0.11 | 0.21 | 0.21 | mm | 0.19 | 0.08 | 0.22 | 0.43 | 0.21 | 0.11 | 0.09 | 0.15 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | |
| CaO | 0.50 | 0.53 | 0.61 | 0.56 | 0.63 | 0.47 | 0.32 | 1.12 | 0.65 | 1.17 | 1.08 | 1.08 | 1.11 | 0.79 | 1.35 | 1.81 | 0.95 | 0.87 | 0.57 | 0.81 | 0.85 | 0.81 | 0.82 | 0.75 | |
| Na ₂ O | 4.04 | 4.33 | 3.79 | 3.75 | 3.71 | 4.00 | 4.40 | 4.02 | 4.29 | 4.68 | 4.53 | 4.48 | 4.41 | 4.10 | 4.42 | 4.79 | 4.29 | 4.54 | 4.27 | 4.43 | 4.59 | 4.44 | 4.45 | 3.74 | |
| K ₂ O | 4.34 | 4.75 | 4.21 | 4.39 | 4.28 | 4.44 | 3.61 | 3.39 | 3.73 | 2.98 | 2.98 | 3.03 | 2.91 | 3.96 | 2.24 | 2.28 | 3.45 | 4.27 | 3.90 | 4.11 | 4.12 | 4.16 | 4.25 | 3.93 | |
| TiO ₂ | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.12 | 0.16 | 0.11 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.11 | 0.08 | 0.10 | 0.21 | 0.13 | 0.10 | 0.07 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | |
| P ₂ O ₅ | 0.013 | 0.010 | 0.068 | 0.009 | 0.012 | 0.010 | 0.025 | 0.031 | 0.026 | 0.041 | 0.043 | 0.039 | 0.044 | 0.019 | 0.040 | 0.091 | 0.033 | 0.045 | | | | | | | |
| Co | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.16 | 0.25 | 0.15 | 0.15 | 1.42 | 0.33 | 0.63 | 0.65 | 0.65 | 0.28 | 0.24 | 0.48 | 0.87 | 0.14 | 0.25 | 0.09 | 0.30 | 0.29 | 0.31 | 0.37 | 0.28 | |
| Rb | 154.1 | 156.1 | 166.9 | 176.7 | 166.5 | 179.8 | 141.8 | 128.9 | 133.1 | 77.9 | 78.6 | 80.2 | 111.1 | 142.8 | 71.5 | 67.3 | 139.4 | 124.8 | 144.8 | 132.4 | 131.1 | 137.8 | 134.2 | 129.1 | |
| Sr | 74.2 | 76.0 | 81.4 | 87.7 | 111.0 | 87.7 | 22.3 | 165.9 | 87.1 | 268.8 | 271.3 | 276.0 | 209.8 | 133.4 | 254.6 | 311.1 | 177.1 | 176.5 | 85.5 | 178.4 | 185.5 | 171.2 | 175.1 | 135.8 | |
| Y | 8.32 | 8.68 | 9.26 | 9.31 | 9.33 | 9.47 | 18.38 | 8.65 | 14.43 | 8.33 | 8.28 | 8.40 | 13.92 | 24.11 | 7.94 | 10.79 | 20.96 | 15.62 | 16.74 | 16.00 | 15.69 | 15.66 | 15.77 | 13.92 | |
| Zr | 59.4 | 60.8 | 64.9 | 67.1 | 77.8 | 68.0 | 102.3 | 81.7 | 105.8 | 89.0 | 90.4 | 92.6 | 76.2 | 114.1 | 91.5 | 128.5 | 105.8 | 85.1 | 62.7 | 88.5 | 86.8 | 85.5 | 85.5 | 78.0 | |
| Nb | 10.44 | 11.15 | 11.84 | 12.93 | 12.44 | 13.21 | 13.31 | 10.11 | 10.91 | 8.44 | 8.58 | 8.61 | 11.25 | 12.58 | 8.36 | 7.96 | 12.01 | 18.15 | 22.49 | 20.76 | 20.30 | 19.60 | 19.39 | 17.64 | |
| Cs | 10.98 | 11.10 | 11.26 | 10.43 | 11.39 | 8.54 | 9.22 | 7.74 | 4.09 | 4.13 | 4.14 | 4.14 | | | | | | | | 4.75 | 4.46 | 5.91 | 5.98 | 4.75 | |
| Ba | 843 | 822 | 878 | 947 | 1102 | 955 | 991 | 1033 | 1135 | 1063 | 1062 | 1070 | 903 | 1091 | 921 | 878 | 1086 | 1209 | 837 | 1400 | 1384 | 1251 | 1270 | 1173 | |
| La | 16.36 | 16.14 | 16.52 | 17.07 | 23.81 | 17.58 | 19.58 | 25.29 | 32.40 | 22.70 | 22.83 | 22.77 | 24.34 | 37.24 | 20.14 | 20.85 | 34.21 | 20.69 | 7.45 | 21.42 | 21.34 | 20.98 | 21.33 | 25.16 | |
| Ce | 31.13 | 30.61 | 31.46 | 32.73 | 42.68 | 33.50 | 40.85 | 45.59 | 60.78 | 42.34 | 42.99 | 42.85 | 46.64 | 75.33 | 38.19 | 40.21 | 67.74 | 41.21 | 17.46 | 42.70 | 42.31 | 42.27 | 42.94 | 46.83 | |
| Pr | 3.184 | 3.157 | 3.258 | 3.410 | 4.308 | 3.504 | 4.650 | 4.730 | 6.472 | 4.777 | 4.828 | 4.831 | 5.153 | 8.855 | 4.240 | 4.598 | 7.818 | 4.509 | 2.096 | 4.643 | 4.579 | 4.605 | 4.673 | 4.929 | |
| Nd | 10.06 | 9.78 | 10.04 | 10.66 | 13.39 | 11.04 | 15.64 | 15.26 | 21.02 | 16.44 | 16.21 | 16.45 | 17.64 | 32.30 | 14.18 | 16.15 | 27.50 | 14.78 | 7.09 | 14.99 | 14.85 | 14.83 | 15.04 | 15.67 | |
| Sm | 1.775 | 1.750 | 1.769 | 2.009 | 2.296 | 2.096 | 3.191 | 2.361 | 3.469 | 2.867 | 2.704 | 2.821 | 2.933 | 5.997 | 2.290 | 2.723 | 4.779 | 2.821 | 1.951 | 2.867 | 2.864 | 2.933 | 2.913 | 2.743 | |
| Eu | 0.271 | 0.238 | 0.283 | 0.325 | 0.392 | 0.336 | 0.326 | 0.452 | 0.458 | 0.625 | 0.588 | 0.616 | 0.561 | 0.807 | 0.464 | 0.605 | 0.774 | 0.579 | 0.557 | 0.856 | 0.853 | 1.004 | 1.027 | 0.689 | |
| Gd | 1.347 | 1.356 | 1.384 | 1.546 | 1.634 | 1.570 | 2.824 | 2.054 | 2.855 | 1.689 | 1.617 | 1.707 | 2.327 | 4.709 | 1.666 | 2.103 | 3.815 | 2.421 | 1.867 | 2.646 | 2.662 | 3.715 | 3.694 | 2.564 | |
| Tb | 0.209 | 0.175 | 0.215 | 0.231 | 0.237 | 0.236 | 0.470 | 0.252 | 0.404 | 0.247 | 0.242 | 0.248 | 0.358 | 0.697 | 0.227 | 0.292 | 0.562 | 0.387 | 0.378 | 0.423 | 0.422 | 0.441 | 0.443 | 0.381 | |
| Dy | 1.271 | 1.280 | 1.250 | 1.312 | 1.319 | 1.318 | 2.761 | 1.339 | 2.271 | 1.293 | 1.291 | 1.304 | 2.085 | 3.841 | 1.214 | 1.597 | 3.169 | 2.296 | 2.341 | 2.336 | 2.313 | 2.374 | 2.376 | 2.054 | |
| Ho | 0.257 | 0.257 | 0.258 | 0.267 | 0.269 | 0.268 | 0.569 | 0.259 | 0.459 | 0.245 | 0.244 | 0.247 | 0.415 | 0.754 | 0.237 | 0.320 | 0.614 | 0.464 | 0.484 | 0.478 | 0.469 | 0.490 | 0.486 | 0.418 | |
| Er | 0.747 | 0.756 | 0.741 | 0.767 | 0.781 | 0.771 | 1.632 | 0.740 | 1.271 | 0.656 | 0.660 | 0.679 | 1.147 | 2.007 | 0.619 | 0.909 | 1.696 | 1.343 | 1.423 | 1.377 | 1.371 | 1.387 | 1.393 | 1.246 | |
| Tm | 0.120 | 0.120 | 0.121 | 0.121 | 0.121 | 0.120 | | | | 0.102 | 0.097 | 0.100 | | | | | | | | | | | | | |
| Yb | 0.855 | 0.861 | 0.842 | 0.872 | 0.879 | 0.873 | 1.705 | 0.782 | 1.311 | 0.660 | 0.664 | 0.672 | 1.189 | 1.885 | 0.668 | 0.976 | 1.654 | 1.439 | 1.529 | 1.491 | 1.450 | 1.485 | 1.494 | 1.336 | |
| Lu | 0.133 | 0.136 | 0.132 | 0.137 | 0.140 | 0.136 | 0.258 | 0.123 | 0.201 | 0.107 | 0.108 | 0.108 | 0.190 | 0.276 | 0.105 | 0.155 | 0.253 | 0.230 | 0.237 | 0.229 | 0.226 | 0.234 | 0.235 | 0.214 | |
| Hf | 2.47 | 2.48 | 2.29 | 2.46 | 2.61 | 2.40 | 3.63 | 2.82 | 3.58 | 2.67 | 2.71 | 2.73 | 2.62 | 4.47 | 2.88 | 3.49 | 3.86 | 3.12 | 2.68 | 3.23 | 3.18 | 3.19 | 3.22 | 2.94 | |
| Ta | 1.290 | 1.320 | 1.547 | 1.320 | 1.253 | 1.328 | 1.031 | 1.067 | 0.928 | 0.720 | 0.721 | 0.717 | 1.078 | 0.954 | 0.775 | 0.619 | 0.963 | 1.297 | 1.538 | 1.495 | 1.443 | 1.438 | 1.468 | 1.299 | |
| W | 25.19 | 25.66 | 27.41 | 26.38 | 27.12 | 21.45 | 21.45 | 1.85 | 1.84 | 16.66 | 16.71 | 16.63 | 26.21 | 28.54 | 18.06 | 15.53 | 29.81 | 27.36 | 29.01 | 28.77 | 28.28 | 28.53 | 29.08 | 26.72 | |
| Pb | 19.15 | 19.26 | 19.59 | 21.30 | 23.40 | 21.18 | 13.43 | 16.32 | 17.31 | 8.46 | 8.44 | 8.47 | 10.75 | 16.39 | 6.94 | 6.62 | 15.84 | 12.47 | 8.94 | 13.19 | 12.95 | 13.52 | 13.49 | 14.33 | |
| Th | 10.44 | 10.59 | 10.42 | 11.00 | 10.50 | 10.92 | 5.38 | 7.65 | 5.52 | 4.47 | 4.49 | 4.49 | 5.81 | 6.59 | 3.97 | 2.88 | 6.41 | 5.24 | 5.98 | 5.52 | 5.38 | 5.56 | 5.52 | 5.38 | |
| U | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Table 3 (continued)

| Source | Mojanda | | | | Río Hondo | | | | Río Negro | | | | Calites | | | | Río Gramates | | | | Azafuado | | | |
|--------------------------------|---------|-------|-------|----------|-----------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|--------------|--------|--------|-------|----------|--|--|--|
| | MJD1 | MJD2 | MJD3 | Protocol | HON 2a | HON 2b | HON 2c | HON 2f | RNEG a | RNEG b | RNEG c | RNEG d | CC 1 | CC 2 | BA 1 | BA 2 | GRT 1 | GRT 3a | GRT 3b | AZA 3 | AZA 8.1 | | | |
| Al ₂ O ₃ | 12.11 | 12.11 | 12.29 | 1 | 12.54 | 12.43 | 12.35 | 12.43 | 12.44 | 12.45 | 12.38 | 12.42 | 12.50 | 12.21 | 12.25 | 12.34 | 12.72 | 12.82 | 12.94 | 13.17 | 12.95 | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.56 | 0.54 | 0.54 | 1 | 0.60 | 0.60 | 0.61 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.20 | 0.59 | 0.58 | 0.79 | 0.82 | 0.87 | 0.64 | 0.58 | | | |
| MnO | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 1 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.10 | 0.10 | | | |
| MgO | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 1 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.08 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | | | |
| CaO | 0.58 | 0.56 | 0.56 | 1 | 0.60 | 0.59 | 0.60 | 0.59 | 0.59 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.61 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.68 | 0.72 | 0.72 | 0.66 | 0.64 | | | |
| Na ₂ O | 3.25 | 3.66 | 3.66 | 1 | 3.58 | 3.71 | 3.77 | 3.84 | 3.62 | 3.60 | 3.52 | 3.64 | 4.00 | 3.80 | 3.60 | 3.65 | 4.15 | 3.96 | 4.05 | 4.03 | 4.14 | | | |
| K ₂ O | 4.61 | 4.29 | 4.30 | 1 | 4.30 | 4.31 | 4.42 | 4.40 | 4.65 | 4.60 | 4.57 | 4.75 | 4.51 | 4.24 | 4.22 | 4.13 | 4.17 | 4.06 | 4.14 | 3.88 | 3.56 | | | |
| TiO ₂ | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 1 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.08 | 0.07 | | | |
| P ₂ O ₅ | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 1 | 0.24 | 0.02 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | nm | 0.002 | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.08 | 0.07 | | | |
| Co | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 1 | 0.24 | 0.21 | 0.21 | 0.23 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.21 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.35 | 0.40 | 0.52 | 0.13 | 0.10 | | | |
| Rb | 155.9 | 169.9 | 164.8 | 1 | 176.0 | 179.1 | 177.2 | 184.9 | 178.8 | 178.4 | 175.6 | 173.6 | 177.4 | 178.0 | 179.1 | 175.8 | 134.7 | 133.8 | 133.5 | 107.8 | 105.2 | | | |
| Sr | 75.9 | 75.9 | 75.7 | 1 | 82.2 | 82.2 | 82.5 | 84.3 | 80.8 | 83.7 | 84.8 | 86.3 | 80.5 | 80.7 | 81.2 | 85.9 | 175.3 | 190.6 | 182.9 | 105.3 | 101.4 | | | |
| Y | 8.84 | 8.71 | 8.55 | 1 | 8.03 | 8.20 | 8.15 | 8.16 | 8.11 | 8.13 | 8.16 | 8.11 | 8.07 | 8.11 | 8.21 | 8.18 | 8.59 | 8.45 | 8.38 | 11.62 | 11.33 | | | |
| Zr | 66.3 | 65.3 | 61.6 | 1 | 81.6 | 81.4 | 81.4 | 83.9 | 80.2 | 82.1 | 82.3 | 83.1 | 80.2 | 80.1 | 81.0 | 83.5 | 115.8 | 116.0 | 114.5 | 43.3 | 42.2 | | | |
| Nb | 12.07 | 12.43 | 12.16 | 1 | 11.20 | 11.26 | 11.22 | 11.36 | 11.11 | 11.12 | 11.31 | 11.18 | 11.24 | 11.23 | 11.27 | 11.31 | 11.62 | 11.48 | 11.54 | 19.17 | 19.19 | | | |
| Cs | 10.36 | 13.41 | 13.48 | 1 | 10.08 | 10.37 | 10.26 | 10.53 | 10.48 | 10.29 | 10.13 | 10.03 | 10.33 | 10.35 | 10.40 | 10.10 | 6.66 | 6.62 | 6.61 | 3.62 | 3.59 | | | |
| Ba | 867 | 811 | 813 | 1 | 511 | 501 | 511 | 493 | 480 | 533 | 574 | 613 | 434 | 477 | 485 | 584 | 1695 | 1703 | 1717 | 1447 | 1424 | | | |
| La | 16.20 | 15.83 | 15.70 | 1 | 25.05 | 25.39 | 25.81 | 25.41 | 25.98 | 25.03 | 26.19 | 25.11 | 25.66 | 25.09 | 24.96 | 24.97 | 28.68 | 28.24 | 29.04 | 13.35 | 9.48 | | | |
| Ce | 31.06 | 30.62 | 30.33 | 1 | 42.74 | 43.40 | 43.92 | 43.68 | 44.29 | 42.92 | 44.42 | 43.58 | 43.59 | 43.23 | 42.57 | 43.15 | 50.95 | 50.13 | 50.90 | 26.14 | 19.32 | | | |
| Pr | 3.191 | 3.166 | 3.115 | 1 | 4.240 | 4.294 | 4.389 | 4.454 | 4.362 | 4.345 | 4.368 | 4.429 | 4.225 | 4.319 | 4.243 | 4.362 | 5.379 | 5.300 | 5.294 | 2.882 | 2.163 | | | |
| Nd | 9.87 | 9.58 | 9.48 | 1 | 13.04 | 13.12 | 14.03 | 14.13 | 13.01 | 13.78 | 12.94 | 14.04 | 12.76 | 13.31 | 12.89 | 13.90 | 17.60 | 17.07 | 16.96 | 9.53 | 7.21 | | | |
| Sm | 1.730 | 1.737 | 1.714 | 1 | 2.038 | 2.050 | 2.319 | 2.379 | 1.999 | 2.262 | 1.917 | 2.369 | 1.924 | 2.053 | 2.007 | 2.313 | 2.992 | 2.753 | 2.697 | 1.950 | 1.623 | | | |
| Eu | 0.415 | 0.526 | 0.527 | 1 | 0.296 | 0.299 | 0.346 | 0.355 | 0.292 | 0.334 | 0.280 | 0.359 | 0.281 | 0.297 | 0.290 | 0.348 | 0.569 | 0.532 | 0.524 | 0.636 | 0.591 | | | |
| Gd | 1.614 | 2.203 | 2.232 | 1 | 1.326 | 1.333 | 1.538 | 1.553 | 1.309 | 1.473 | 1.269 | 1.521 | 1.289 | 1.324 | 1.306 | 1.493 | 1.840 | 1.709 | 1.677 | 1.921 | 1.596 | | | |
| Tb | 0.235 | 0.247 | 0.243 | 1 | 0.195 | 0.191 | 0.208 | 0.207 | 0.193 | 0.205 | 0.187 | 0.203 | 0.191 | 0.195 | 0.191 | 0.206 | 0.243 | 0.236 | 0.235 | 0.321 | 0.292 | | | |
| Dy | 1.271 | 1.253 | 1.279 | 1 | 1.079 | 1.069 | 1.122 | 1.110 | 1.064 | 1.104 | 1.054 | 1.109 | 1.080 | 1.093 | 1.059 | 1.124 | 1.269 | 1.235 | 1.244 | 1.782 | 1.705 | | | |
| Ho | 0.255 | 0.260 | 0.257 | 1 | 0.225 | 0.223 | 0.228 | 0.229 | 0.220 | 0.224 | 0.217 | 0.225 | 0.221 | 0.223 | 0.219 | 0.225 | 0.249 | 0.248 | 0.246 | 0.341 | 0.328 | | | |
| Er | 0.767 | 0.737 | 0.730 | 1 | 0.675 | 0.671 | 0.694 | 0.666 | 0.684 | 0.663 | 0.667 | 0.673 | 0.683 | 0.668 | 0.673 | 0.681 | 0.716 | 0.707 | 0.714 | 0.933 | 0.909 | | | |
| Tm | | | | 1 | 0.112 | 0.113 | 0.112 | 0.110 | 0.112 | 0.112 | 0.114 | 0.113 | 0.112 | 0.112 | 0.116 | 0.113 | 0.114 | 0.116 | 0.115 | | | | | |
| Yb | 0.856 | 0.808 | 0.832 | 1 | 0.852 | 0.854 | 0.870 | 0.873 | 0.863 | 0.850 | 0.842 | 0.849 | 0.850 | 0.862 | 0.856 | 0.856 | 0.834 | 0.826 | 0.835 | 0.877 | 0.860 | | | |
| Lu | 0.140 | 0.139 | 0.132 | 1 | 0.143 | 0.143 | 0.146 | 0.147 | 0.144 | 0.145 | 0.143 | 0.144 | 0.146 | 0.144 | 0.145 | 0.146 | 0.139 | 0.139 | 0.137 | 0.127 | 0.123 | | | |
| Hf | 2.69 | 2.62 | 2.55 | 1 | 3.02 | 2.98 | 2.97 | 2.99 | 2.98 | 3.02 | 2.97 | 3.02 | 2.99 | 2.94 | 3.01 | 3.02 | 3.43 | 3.35 | 3.42 | 1.87 | 1.82 | | | |
| Ta | 1.279 | 1.472 | 1.406 | 1 | 0.990 | 0.986 | 1.016 | 1.053 | 0.968 | 0.963 | 0.984 | 0.976 | 0.984 | 0.984 | 0.983 | 0.974 | 0.920 | 0.920 | 0.922 | 1.402 | 1.430 | | | |
| W | 2.52 | 2.11 | 2.09 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | 1.08 | 1.08 | | | |
| Pb | 31.47 | 31.11 | 30.96 | 1 | 31.06 | 31.26 | 31.00 | 30.72 | 30.30 | 31.12 | 31.30 | 30.73 | 31.13 | 31.59 | 31.54 | 31.14 | 27.50 | 27.27 | 27.42 | 19.48 | 19.76 | | | |
| Th | 18.21 | 18.48 | 18.38 | 1 | 27.52 | 27.56 | 27.38 | 27.41 | 27.66 | 27.58 | 27.13 | 27.01 | 27.42 | 27.50 | 27.71 | 27.28 | 21.67 | 21.48 | 21.52 | 7.17 | 5.90 | | | |
| U | 9.95 | 10.06 | 10.02 | 1 | 12.39 | 12.46 | 12.43 | 12.31 | 12.51 | 12.32 | 12.16 | 12.08 | 12.43 | 12.38 | 12.46 | 12.21 | 8.62 | 8.52 | 8.60 | 4.41 | 4.43 | | | |

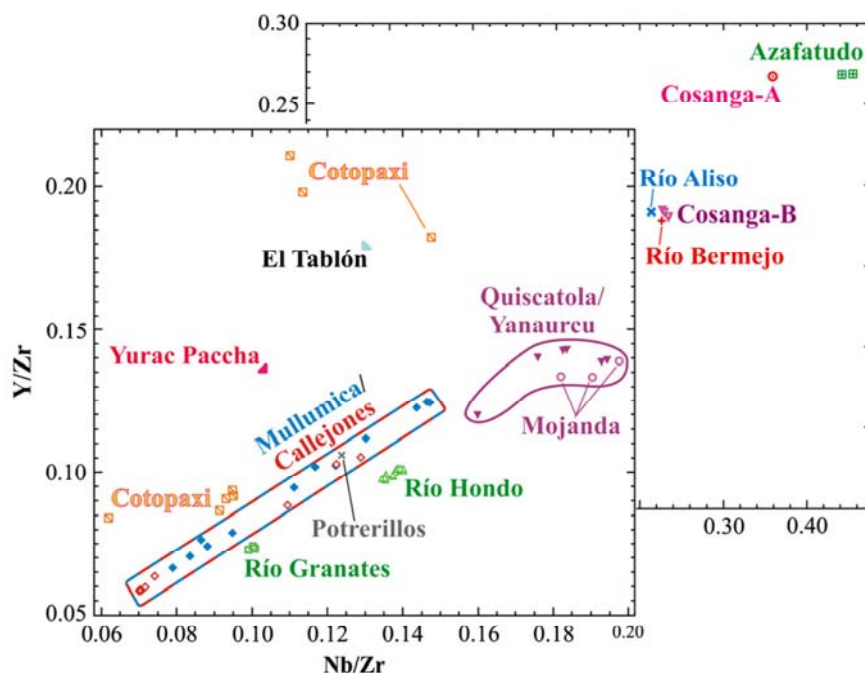


Fig. 4. Binary diagram allowing one to discriminate all Colombian and Ecuadorian source samples analysed by ICP-MS.

the Loma Quiscatola, Cerro Yanaurcu and Rodeo Corrales area and of the Mojanda volcano cannot be separated from each other. Lastly, the Río Hondo and especially Río Granates and four Cotopaxi sources are only slightly separated in this binary diagram from the Mullumica, Callejones and Potrerillos compositional field.

4.1.1. Ecuador

In the Chacana caldera complex both the Mullumica and the Callejones flows exhibit significant variations in composition from sample to sample. Binary diagrams of major and trace elements element contents as plotted in Fig. 5 show that as in the element ratios diagram of Fig. 4 all their samples are linearly distributed. Moreover from the present sampling it seems that there is no correlation between the localisation of sampling stations (Fig. 2) and elemental compositions. This demonstrates clearly that these two flows, which have concordant FT ages, are cogenetic, as suspected by Bigazzi et al. (1992) from their concordant FT ages and trace element data on six samples (also included in this work, see Table 1). Later on, from the analysis of five Mullumica samples and of 90 Ecuadorian artefacts from various pre-Hispanic sites, Asaro et al. (1994) had inferred the existence of “seven (sometimes nine) Mullumica groups” of composition. They also found that the mean element contents of these groups varied linearly with their Fe content (Asaro et al., 1994 their Figs. 5–7), which they interpreted, by analogy with a similar case (Bowman et al., 1973) as a possible case of incomplete magmatic mixing before eruption. The present data confirm this prediction and suggest that the Asaro et al. (1994) Mullumica groups of composition are the result of a biased sampling of the Mullumica/Callejones composite source. The range in trace elements contents of the 20 samples from this source is illustrated in Fig. 6. It is especially marked for

example in the Sr, Zr, Hf and some earth elements among which Eu and Gd.

In Fig. 4, the only Potrerillos volcano sample analysed is situated in the Mullumica/Callejones field (see also Fig. 9). However, it differs slightly from this type of composition by some differences in trace element relative abundances and thus can be singled out by binary diagrams of element ratios as Ba/Y vs. TiO_2/Zr (Fig. 7). The Potrerillos, Callejones and Mullumica obsidians (Fig. 2) were formed at proximity to each other within at most 0.04 Ma (Table 1). This suggests that the closeness of their elemental compositions might proceed from an origin in the same magmatic chamber.

In spite of their variability, the Mullumica/Callejones obsidians are easily distinguished from those of the second important source of Quiscatola–Yanaurcu by their smaller abundance of U and larger abundances of trace elements Co, Sr, Zr, Hf and lighter REE La to Tb (Fig. 8) and Ca. The Loma Quiscatola, Cerro Yanaurcu and nearby Rodeo Corrales samples have similar compositions thereafter referred to as the Quiscatola–Yanaurcu type. The slight variations observed are probably related to the secondary nature of this composite source whose obsidian-bearing blocks might have been emitted in various volcanic events, as underlined by their FT ages spread (Table 1). The data reported in Table 3 are in good agreement with the mean values of element contents previously calculated for three samples of Loma Quiscatola and two samples each in two Cerro Yanaurcu stations from NAA and XRF analyses (Asaro et al., 1994).

The two other Chacana caldera sources are also documented by only one sample each. From its major element contents the Yurac Paccha obsidian can be distinguished from that of the former sources by its lower Ca/Fe and Ti/Fe ratios, as El Tablón by its Ca/Ti ratio. Their separations are even more

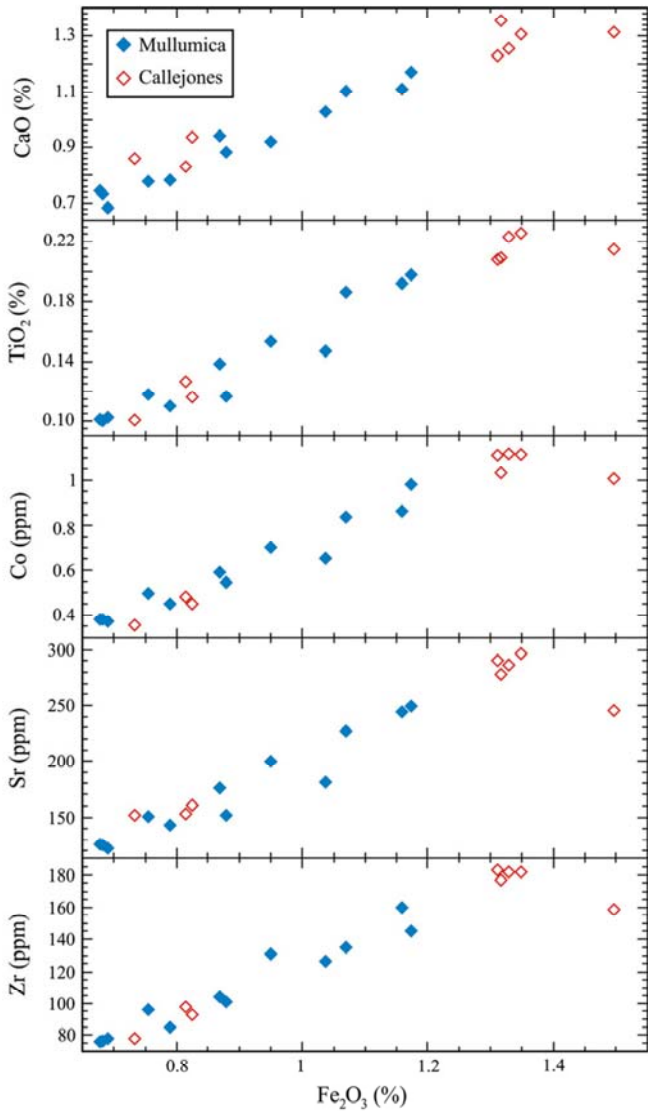


Fig. 5. Binary diagram of various elements contents vs. Fe contents in the Mullumica and Callejones flows as determined by ICP-AES or ICP-MS.

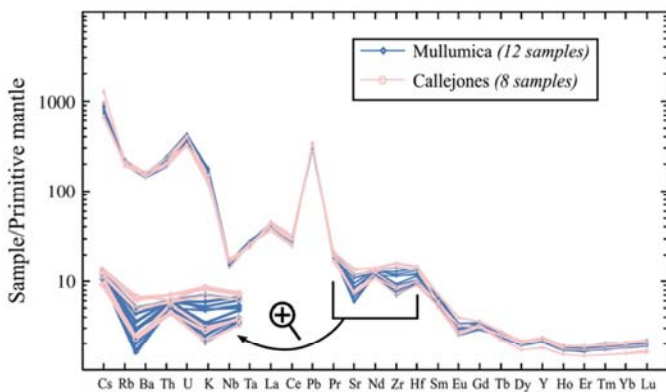


Fig. 6. Element abundances, determined by ICP, normalised to the primitive mantle composition (from Sun and McDonough, 1989) for the Mullumica and Callejones flow samples.

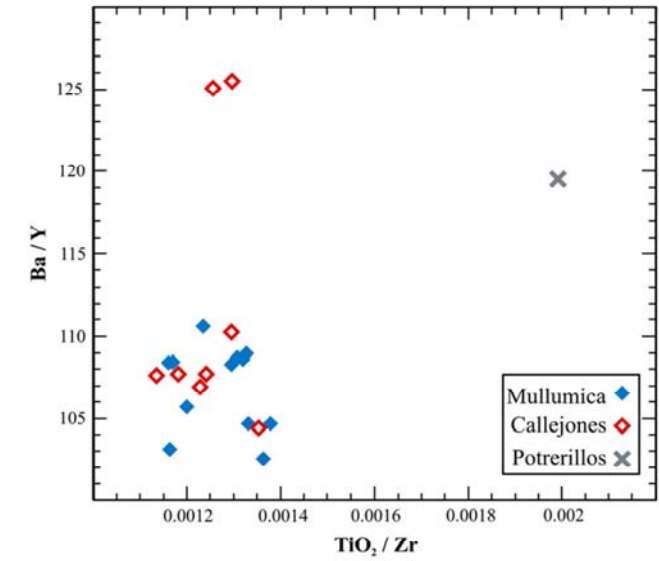


Fig. 7. Binary diagram comparing the Ba/Y and TiO_2/Zr ratios of Mullumica, Callejones and of the Potrerillos volcano (ICP measurements).

marked by their higher REE from Gd to Lu (Fig. 9) and FT ages (Table 1).

In the inter-Andean valley the three samples taken in a Mojanda volcano lahar present a composition very close to that of the Quiscatola–Yanaurcu type (Table 3 and Fig. 4), from which two of them differ only slightly by their Eu and Gd contents (Fig. 10). The FT age determined for one of these is concordant with that of a Rodeo Corrales sample (Table 1). Both the Mojanda and Rodeo Corrales are secondary obsidians deposits, but they are localised some 50 km apart (Figs. 1 and 2). Although genuine Mojanda volcano obsidians might present ages and compositions similar to that of the Quiscatola–Yanaurcu area it is not excluded that those examined here have their origin in the later source area, as suggested by M. Monzier (personal communication). In effect, during the upper Pliocene the relief of the inter-Andean depression might have been different enough to permit the transport of small-sized Quiscatola–Yanaurcu obsidians to the margins of a proto-Mojanda volcano.

The “Amazonian” ríos Aliso, Bermejo and Cosanga obsidians differ from all other Ecuadorian obsidians by their higher

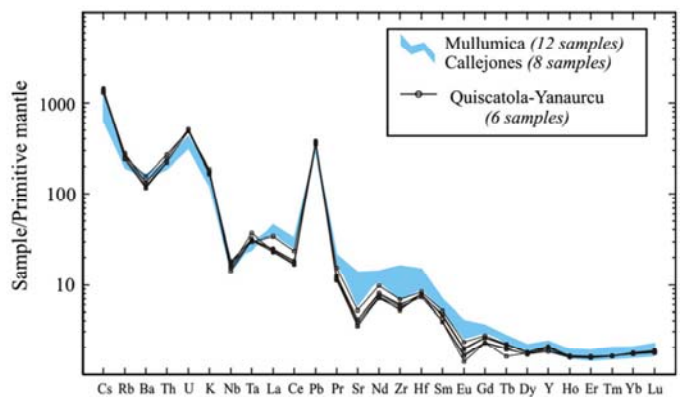


Fig. 8. Normalised element abundances (ICP measurements) for the Quiscatola–Yanaurcu samples. The shadowed area corresponds to the compositional field of Mullumica and Callejones samples.

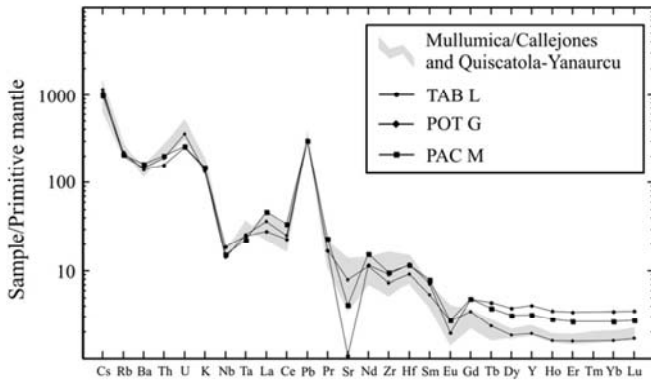


Fig. 9. Normalised element abundances (ICP measurement) for Yurac Paccha, Potrerillos and El Tablón samples. Shadowed area, as in Fig. 8.

Y/Zr and Nb/Zr ratios (Fig. 4). They can also be directly separated from those of the Mullumica/Callejones and Quiscatola-Yanaurcu by their higher Mn, Y and heavy REE from Tb (eventually Eu) to Lu (Fig. 11). Two “Amazonian” types of composition were identified, Cosanga A with only one sample (CSG1) and Cosanga B, with the four other Cosanga samples, the Río Aliso and the Río Bermejo samples. The Cosanga A type is characterised by smaller Fe, Mg, Ca, Ti and trace elements Co, Sr, Zr, Ba, Hf, Th and REE La to Tb (sometimes Eu) content. It is this group which presents the highest Nb/Zr ratio in Fig. 4. The slight heterogeneities in the Cosanga-B group underline the need for further field work to achieve a representative sampling (also needed for the Cosanga-A only represented by one sample) and for the search of potential primary sources of these secondary deposits.

South of these sources the eight Cotopaxi samples exhibit a large spectrum of compositions. Four of these, with the three samples showing the highest Y/Zr ratios and that with the lowest one respectively appear from their Y/Zr and Nb/Zr ratios well individualised in Fig. 4. The four other samples are well grouped near to the Mullumica/Callejones compositional field. However they differ from this type of composition by their lower contents of Rb, Nb, Cs, Ta, Pb, Th, U and the REE La, Ce, Tm, Yb and Lu. The variability of the Cotopaxi volcano obsidian compositions could be related to its complex eruptive history as discussed by Bigazzi et al. (2005) on the basis of FT ages (Table 1).

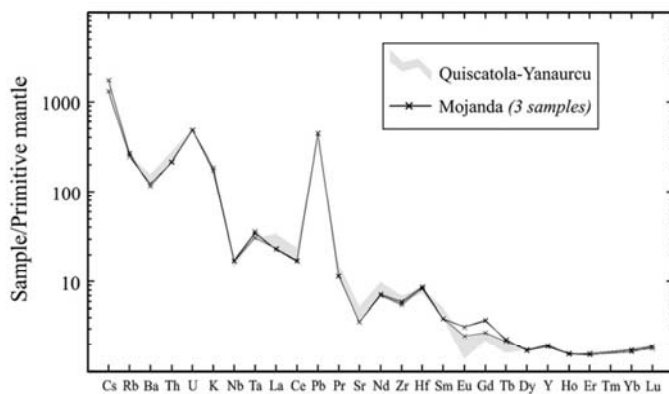


Fig. 10. Normalised element abundances (ICP measurements) for the Mojanda samples. The shadowed area corresponds to the compositional field of Quiscatola-Yanaurcu samples.

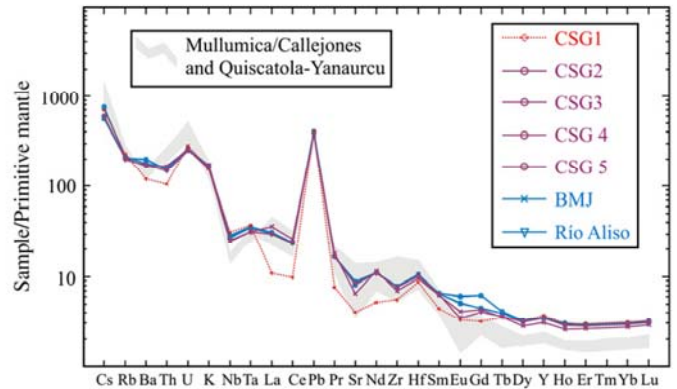


Fig. 11. Normalised element abundances (ICP measurements) for Río Cosanga, Río Bermejo and Río Aliso. The shadowed area corresponds to the compositional fields of the Mullumica-Callejones and of the Quiscatola-Yanaurcu samples.

4.1.2. Colombia

Three types of compositions appear for Colombian samples in Fig. 4: two, Río Hondo and Río Granates, are near to the Mullumica/Callejones field, the third one, Azafatudo, presents the highest element ratios. The Río Hondo type includes all the obsidians taken in the northwest of the Paletara caldera, namely the four Río Hondo samples, the four Río Negro samples and four calites. Although this group of very homogeneous composition is near to the Mullumica/Callejones field, it can be clearly differentiated otherwise by its lower Mg, Ca, Co, Sr, Ba, Ce and REE Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy and Ho content and its higher Rb, Pb, Th and U content. On the southeast of the Paletara caldera, the three Río Granates obsidians also present a homogeneous elemental composition (Fig. 4) which can be singled out from the Mullumica/Callejones type by its larger Ba, Pb and Th content and its lower Tm and Yb content. On the western edge of the caldera, the two Azafatudo volcano samples present a well individualized composition, with in particular the highest Nb/Zr ratios measured (Fig. 4). The overall trace element relative abundances also allow an easy distinction between the three Colombian types of composition (Fig. 12).

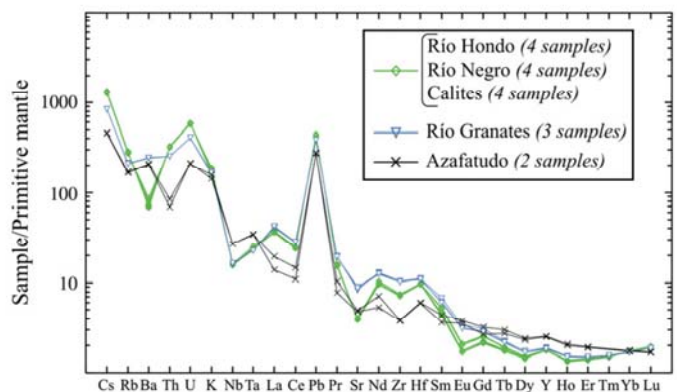


Fig. 12. Normalised abundances (ICP measurements) for Colombian source samples.

Table 4
Samples elemental compositions as determined by PIXE (% oxide or ppm)

| Source | Callejones | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|--------|--------|--------|---------|----------------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|------------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| | Mullinica | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sample | MUL A | MUL D | MUL I | MUL N | MCI 012 | CM1 | CM2 | CM3 | CM4 | CM5 | CSM1 | CSM2 | CSM3 | CSM4 | CSM5 | OYA1 | OYA2 | OYA3 | OYA4 | CAL 102 | CAL 103 | CAL C | CAL F | |
| SiO ₂ | 77.04 | 77.11 | 77.05 | 75.09 | 75.26 | 77.34 | 77.42 | 74.86 | 77.37 | 75.48 | 77.11 | 75.24 | 74.86 | 77.37 | 75.48 | 77.48 | 77.12 | 77.14 | 74.18 | 74.41 | 74.69 | 74.29 | 73.98 | |
| Al ₂ O ₃ | 13.17 | 13.02 | 13.12 | 14.02 | 14.07 | 13.06 | 12.91 | 14.30 | 13.02 | 13.98 | 13.20 | 14.06 | 14.30 | 13.02 | 13.98 | 13.03 | 13.27 | 13.16 | 14.55 | 14.54 | 14.48 | 14.62 | 14.68 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.79 | 0.80 | 0.77 | 1.09 | 1.03 | 0.67 | 0.69 | 1.05 | 0.67 | 0.96 | 0.72 | 1.04 | 1.05 | 0.67 | 0.96 | 0.67 | 0.69 | 0.72 | 1.23 | 1.22 | 1.21 | 1.24 | 1.25 | |
| MnO | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | |
| CaO | 0.78 | 0.78 | 0.79 | 1.03 | 1.00 | 0.68 | 0.69 | 1.00 | 0.65 | 0.96 | 0.73 | 0.98 | 1.00 | 0.65 | 0.96 | 0.78 | 0.79 | 0.74 | 1.17 | 1.16 | 1.13 | 1.20 | 1.17 | |
| Na ₂ O | 4.12 | 4.01 | 3.71 | 4.41 | 4.41 | 3.94 | 3.69 | 4.49 | 3.60 | 4.26 | 4.14 | 4.47 | 4.49 | 3.60 | 4.26 | 4.02 | 4.05 | 4.11 | 4.77 | 4.63 | 4.50 | 4.58 | 4.84 | |
| K ₂ O | 3.64 | 3.77 | 4.15 | 3.57 | 3.64 | 3.86 | 4.23 | 3.57 | 4.26 | 3.75 | 3.64 | 3.52 | 3.57 | 4.26 | 3.75 | 3.63 | 3.60 | 3.68 | 3.36 | 3.48 | 3.44 | 3.38 | 3.36 | |
| TiO ₂ | 0.16 | 0.16 | 0.14 | 0.21 | 0.20 | 0.13 | 0.14 | 0.21 | 0.14 | 0.20 | 0.14 | 0.21 | 0.21 | 0.14 | 0.20 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.23 | 0.24 | 0.23 | 0.24 | 0.24 | |
| ppm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 33 | 34 | 34 | 41 | 40 | 29 | 29 | 35 | 29 | 36 | 30 | 37 | 35 | 29 | 36 | 28 | 28 | 28 | 42 | 45 | 42 | 43 | 43 | |
| Ga | 15 | 16 | 17 | 15 | 17 | 15 | 16 | 19 | 15 | 16 | 14 | 16 | 19 | 15 | 16 | 14 | 14 | 15 | 17 | 20 | 18 | 20 | 18 | |
| Rb | 140 | 150 | 146 | 150 | 143 | 149 | 149 | 146 | 152 | 129 | 143 | 139 | 146 | 152 | 129 | 154 | 142 | 144 | 128 | 137 | 130 | 135 | 121 | |
| Sr | 150 | 154 | 157 | 224 | 239 | 123 | 131 | 214 | 119 | 210 | 143 | 208 | 214 | 119 | 210 | 148 | 155 | 137 | 280 | 292 | 280 | 290 | 289 | |
| Zr | 92 | 95 | 97 | 152 | 150 | 79 | 83 | 167 | 83 | 134 | 93 | 152 | 167 | 83 | 134 | 81 | 84 | 93 | 170 | 159 | 167 | 168 | 168 | |
| Source | Río Cosanga | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sample | Río Guambi | | | | | Rodeo Corrales | | | | | Yanaurcu | | | | | Quiscatola | | | | | | | | |
| | GMB1 | GMB4 | COR B | HON 2f | HON 2d | HON 2c | HON 2e | HON 2d | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f | HON 2f |
| SiO ₂ | 77.56 | 75.74 | 77.71 | 77.71 | 77.83 | 77.63 | 77.69 | 77.73 | 78.05 | 77.09 | 77.09 | 76.71 | 77.73 | 78.05 | 77.09 | 77.09 | 76.71 | 77.73 | 78.05 | 77.09 | 77.09 | 76.71 | 77.73 | |
| Al ₂ O ₃ | 12.91 | 13.77 | 12.94 | 12.93 | 12.88 | 13.06 | 12.93 | 12.90 | 12.46 | 13.17 | 13.17 | 13.18 | 12.90 | 12.46 | 13.17 | 13.17 | 13.18 | 12.90 | 12.46 | 13.17 | 13.17 | 13.18 | 12.90 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.69 | 0.99 | 0.51 | 0.51 | 0.52 | 0.49 | 0.52 | 0.52 | 0.68 | 0.73 | 0.73 | 1.04 | 0.52 | 0.68 | 0.73 | 0.73 | 1.04 | 0.52 | 0.68 | 0.73 | 0.73 | 1.04 | 0.52 | |
| MnO | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | |
| CaO | 0.72 | 0.95 | 0.51 | 0.51 | 0.53 | 0.50 | 0.53 | 0.53 | 0.24 | 0.84 | 0.84 | 0.55 | 0.53 | 0.24 | 0.84 | 0.84 | 0.55 | 0.53 | 0.24 | 0.84 | 0.84 | 0.55 | 0.53 | |
| Na ₂ O | 4.04 | 4.36 | 3.99 | 3.93 | 3.79 | 3.90 | 3.86 | 3.82 | 4.33 | 4.15 | 4.39 | 4.39 | 3.82 | 4.33 | 4.15 | 4.39 | 4.39 | 3.82 | 4.33 | 4.15 | 4.39 | 4.39 | 3.82 | |
| K ₂ O | 3.71 | 3.60 | 4.08 | 4.14 | 4.17 | 4.06 | 4.17 | 4.22 | 3.90 | 3.64 | 3.64 | 3.71 | 4.22 | 3.90 | 3.64 | 3.64 | 3.71 | 4.22 | 3.90 | 3.64 | 3.64 | 3.71 | 4.22 | |
| TiO ₂ | 0.14 | 0.19 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | 0.12 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.11 | |
| ppm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 30 | 37 | 21 | 24 | 23 | 22 | 23 | 23 | 47 | 29 | 29 | 42 | 23 | 47 | 29 | 29 | 42 | 23 | 47 | 29 | 29 | 42 | 23 | |
| Ga | 15 | 17 | 14 | 14 | 15 | 14 | 14 | 14 | 16 | 14 | 14 | 17 | 14 | 16 | 14 | 14 | 17 | 14 | 16 | 14 | 14 | 17 | 14 | |
| Rb | 152 | 138 | 172 | 173 | 177 | 170 | 176 | 166 | 147 | 141 | 153 | 153 | 166 | 147 | 141 | 153 | 153 | 166 | 147 | 141 | 153 | 153 | 166 | |
| Sr | 126 | 214 | 88 | 86 | 84 | 76 | 85 | 86 | 14 | 168 | 91 | 91 | 86 | 14 | 168 | 91 | 91 | 86 | 14 | 168 | 91 | 91 | 86 | |
| Zr | 84 | 135 | 60 | 61 | 60 | 63 | 64 | 58 | 99 | 78 | 102 | 102 | 58 | 99 | 78 | 102 | 102 | 58 | 99 | 78 | 102 | 102 | 58 | |
| Source | Río Hondo | | | | | Río Negro | | | | | Calities | | | | | Azafatudo | | | | | | | | |
| Sample | Río Hondo | | | | | Río Negro | | | | | Calities | | | | | Azafatudo | | | | | | | | |
| | HON 2c | HON 2d | HON 2f | HON 2f | HON 2f | RNEG a | BA 2 | BA 5 | BA 5 | GRT 1 | GRT 1 | GRT 3a | GRT 3b | GRT 3b | AZA 3 | AZA 8.1 | AZA 8.1 | AZA 3 | AZA 3 | AZA 3 | POP 1a | POP 1b | POP 1b | XPOP |
| SiO ₂ | 77.67 | 77.81 | 77.66 | 77.66 | 77.65 | 77.65 | 77.80 | 77.76 | 77.76 | 77.26 | 77.32 | 77.25 | 77.25 | 77.25 | 77.57 | 77.42 | 77.42 | 77.57 | 77.57 | 77.57 | 77.76 | 77.70 | 77.70 | 77.69 |
| Al ₂ O ₃ | 12.76 | 12.71 | 12.79 | 12.79 | 12.79 | 12.79 | 12.72 | 12.67 | 12.67 | 13.01 | 13.07 | 13.00 | 13.00 | 13.00 | 13.62 | 13.59 | 13.59 | 13.62 | 13.62 | 13.62 | 12.71 | 12.78 | 12.78 | 12.74 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.58 | 0.58 | 0.57 | 0.57 | 0.78 | 0.73 | 0.76 | 0.76 | 0.76 | 0.50 | 0.54 | 0.54 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.57 | 0.58 | 0.58 | 0.55 |
| MnO | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| CaO | 0.57 | 0.56 | 0.57 | 0.57 | 0.57 | 0.57 | 0.57 | 0.56 | 0.56 | 0.63 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 3.88 | 3.78 | 3.78 | 3.96 |
| Na ₂ O | 3.92 | 3.88 | 3.94 | 3.94 | 3.82 | 3.75 | 3.82 | 3.82 | 3.82 | 3.87 | 3.86 | 3.91 | 3.91 | 3.91 | 3.65 | 3.44 | 3.44 | 3.65 | 3.65 | 3.65 | 4.24 | 4.28 | 4.28 | 4.20 |
| K ₂ O | 4.23 | 4.28 | 4.21 | 4.21 | 4.32 | 4.28 | 4.30 | 4.30 | 4.30 | 3.98 | 3.94 | 3.99 | 3.99 | 3.99 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| TiO ₂ | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.18 | 0.19 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ppm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 23 | 21 | 22 | 22 | 22 | 23 | 23 | 23 | 23 | 28 | 25 | 26 | 26 | 26 | 28 | 29 | 29 | 28 | 28 | 28 | 22 | 23 | 23 | 23 |
| Ga | 17 | 16 | 16 | 16 | 16 | 17 | 17 | 16 | 16 | 17 | 16 | 16 | 16 | 16 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 18 | 18 | 18 | 16 |
| Rb | 163 | 189 | 177 | 177 | 170 | 181 | 184 | 184 | 149 | 149 | 132 | 137 | 137 | 137 | 112 | 111 | 111 | 112 | 111 | 111 | 174 | 177 | 177 | 166 |
| Sr | 82 | 77 | 70 | 78 | 82 | 84 | 82 | 82 | 171 | 171 | 159 | 162 | 162 | 162 | 98 | 102 | 102 | 98 | 98 | 98 | 86 | 83 | 83 | 80 |
| Zr | 78 | 78 | 78 | 78 | 75 | 79 | 65 | 65 | 113 | 113 | 99 | 102 | 102 | 102 | 39 | 37 | 37 | 39 | 39 | 39 | 76 | 69 | 69 | 69 |

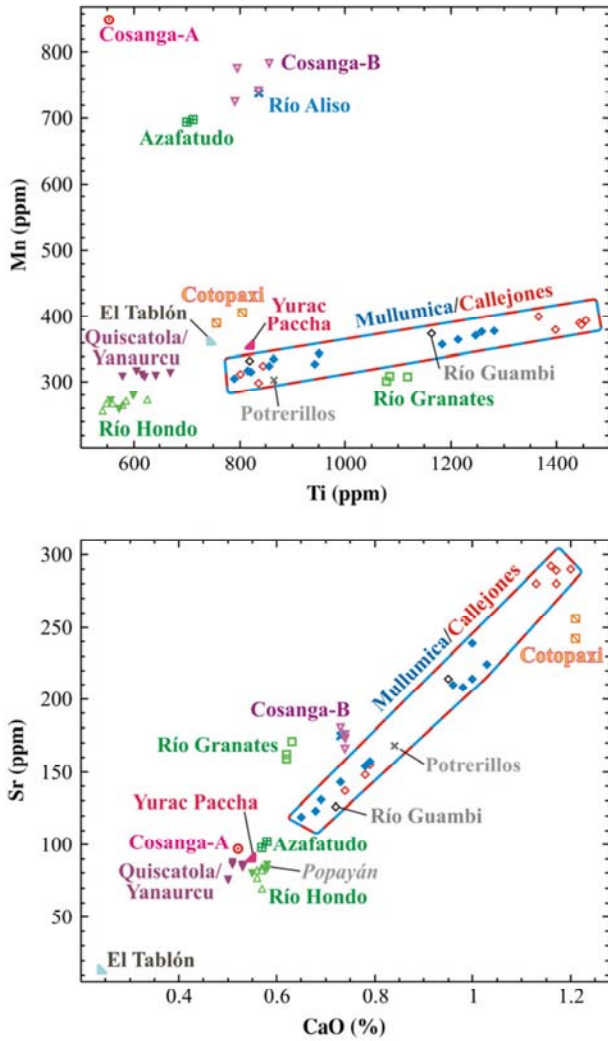


Fig. 13. Binary diagrams of Mn vs. Ti and of Sr vs. Ca contents for all Colombian and Ecuadorian source samples analysed by PIXE.

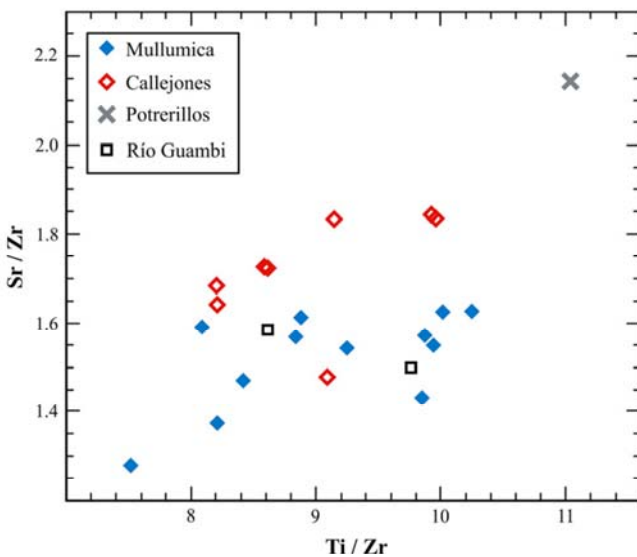


Fig. 14. Binary diagram comparing the Sr/Zr and Ti/Zr ratios values for Mullumica, Callejones and the Potrerillos samples as obtained from PIXE data.

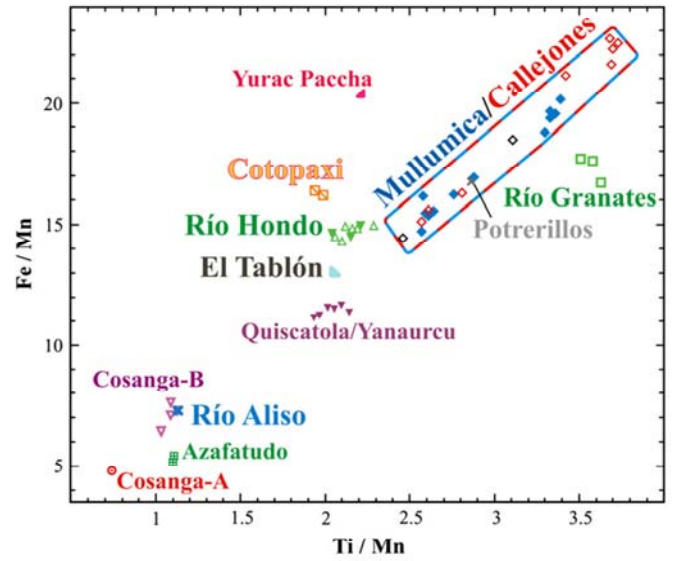


Fig. 15. Binary diagram comparing the Fe/Mn and Ti/Mn ratios from all samples analysed by PIXE.

4.2. PIXE data

Most of the samples analysed by ICP were also analysed by PIXE (Table 1), especially those which appeared to present “good” qualities for knapping. Only some representatives of the obsidians referred to as “bad” were also treated by PIXE. Two obsidians from a Caldera Chacana secondary deposit (“Río Guambi”) and three others from a museum collection (“Popayán” samples) were only analysed by PIXE to check if their compositions/sources were already represented in our database/sampling.

The results are given in Table 4. Nearly all elements, including Si and Zn, not determined by ICP, participate in some way to the obsidian sources geochemical fingerprinting. Only Ga was found to not vary significantly from source to source. Although the precision of PIXE measurements is intrinsically lower than that of ICP, the same sample partition was found for the two analytical approaches. The 53 samples analysed by PIXE spread in the compositional types defined from ICP data as shown in Fig. 13. The “Amazonian” obsidians and the Azafatudo samples are well individualised in Mn vs. Ti and Sr vs. Ca diagrams (Fig. 13), as El Tablón in the latter. An element ratio diagram as Fe/Mn vs. Ti/Mn allows us to sort the Quiscatola–Yanaurcu type and the Yurac Paccha sample (Fig. 15). Once this filtering is realised the Río Hondo type is clearly defined by its Sr–Ca relationship (Fig. 13). The samples referred to as “Popayán” belong, as might have been expected from their source area, to the Río Hondo group. In Fig. 13, as in ICP measurements, the samples from the Mullumica and Callejones flow cover a well-defined field including the Río Guambi sample. The Potrerillos sample also belongs to this field. However, as with ICP data, it seems possible to distinguish this one from the Mullumica/Callejones type composition in some diagrams, as Sr/Zr vs. Ti/Zr (Fig. 14). From ICP data, one could infer that Cotopaxi samples could be individualised by PIXE at least by their Mn, Rb, Sr and Zr

contents. This is what is observed in sample CTX2, analysed by the two techniques, and for CTX3, treated only by PIXE (Table 4). Other elements also participate in their PIXE fingerprinting, as visible in Fig. 13.

4.3. Summary

Apart from the data reported in Tables 3 and 4, which include the 12 samples previously analysed by NAA by Bigazzi et al. (1992), 21 samples from various sources associated with the Chacana caldera had been analysed by XRF and/or NAA by Asaro et al. (1994). In the latter, individual element contents were given only for two Mullumica flow samples. Average values were given for their eight “Yanaurcu–Quiscatola” and three Yuyos (Potrerillos) source samples. For the 14 trace elements determined both by Asaro et al. (1994) and in this work the agreement is excellent. Plotting together the overall data available on South Colombia and Ecuador, one obtains the following 10 compositional types: Mullumica/Callejones, Quiscatola–Yanaurcu, Cosanga-A, Cosanga-B, El Tablón, Yurac Paccha, Potrerillos, Cotopaxi (with at least four kinds

of sub-types), Río Hondo, Río Granates and Azafatudo, of which four types, Cosanga-A, Cosanga-B, Cotopaxi (Ecuador) and Río Granates (Colombia) previously unknown (Table 5). From the list of their key discriminating elements Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr and Zr, it appears that ICP-AES (if some trace elements are also to be measured in this way), ICP-MS, NAA, PIXE and XRF can be used independently for the sorting of these compositional types. However, in provenance studies of archaeological obsidians the two latter present the advantage of strictly non-destructive analytical determinations.

5. Conclusion

In South Colombia and Ecuador, the major sources of obsidians of good knapping quality were found to be linked to two calderas. In Colombia, the obsidian occurrences were found outside (to the NW and SE) the Paletara caldera (central cordillera) and seem to be linked to its ignimbritic deposits. In Ecuador, the most important primary sources are localised inside the Chacana caldera (eastern cordillera) as lava flows and blocks

Table 5
Summary for elemental composition types of Colombian and Ecuadorian obsidians

| Sampling area | Compositional type | Sampling station | <i>n</i> | Type of occurrence |
|------------------------|----------------------|-----------------------------|----------|--------------------|
| <i>Ecuador</i> | | | | |
| Chacana caldera | Mullumica/Callejones | Mullumica (this work) | 12 | Lava flow |
| | | Mullumica ^a | 5 | Lava flow |
| | | Callejones | 8 | Lava flow |
| | | Río Guambi | 2 | Secondary deposit |
| | | Loma Quiscatola | 4 | Breccia deposit |
| | Quiscatola/Yanaurcu | Quiscatola | 3 | |
| | | Cerro Yanaurcu | 1 | Breccia deposit |
| | | Yanaurcu ^a | 5 | |
| | | Rodeo Corrales | 1 | Secondary deposit |
| | | Rodeo Corrales ^a | 5 | Secondary deposit |
| Mojanda volcano | Yurac Paccha | Chacachupa ^a | 6 | Secondary deposit |
| | | Mojanda lahar | 3 | Secondary deposit |
| | | Yurac Paccha | 1 | Blocks |
| | | El Tablón | 1 | Lava flow |
| | | Potreriillos | 1 | Breccia deposit |
| Amazonian foothills | Cosanga A | Yuyos ^a | 3 | Secondary deposit |
| | | Río Cosanga | 1 | Secondary deposit |
| | | Río Aliso | 1 | Secondary deposit |
| Cotopaxi volcano | Cosanga B | Río Cosanga | 4 | Secondary deposit |
| | | Cotopaxi | 9 | Welded tuffs |
| <i>Colombia</i> | | | | |
| NW of Paletara caldera | Río Hondo | Río Hondo | 5 | Secondary deposit |
| | | Río Negro | 4 | Secondary deposit |
| | | Río Hondo ^b | 17 | Secondary deposit |
| | | Popayán Museum | 3 | ? |
| | | Corcovado calites | 2 | Secondary deposit |
| | | Las Balsas calites | 3 | Secondary deposit |
| SE of Paletara caldera | Río Granates | Río Granates | 3 | Secondary deposit |
| W of Paletara caldera | Azafatudo | W and N flanks | 2 | Blocks/lava flow |
| | | Azafatudo ^b | 6 | |
| N of Paletara caldera | Cargachiquito | Cargachiquito ^b | 1 | |

n, number of samples analysed. Sources not analysed previously are shown in bold type.

^a Samples analysed in Asaro et al. (1994).

^b Samples analysed in Gnecco et al. (1993).

and therefore postdate its formation. Secondary deposits possibly linked to this caldera are found outside the caldera, in the inter-Andean valley (until the Mojanda volcano at the north?) and on the Amazonian cordillera flank. The “obsidian potential” of the still active Cotopaxi Plio-Quaternary volcano is still to be investigated. Obsidians of convenient sizes for tool making were not found on the northern side of the volcano during our survey. However Pete Hall (in Dorighel, 2000) observed obsidian blocs of larger dimensions reaching ~30 cm on its southern flank and Bigazzi et al. (2005) found obsidian blocks in ash flow deposits. Thus the Cotopaxi volcano, a large, ~20 km diameter structure merits further investigations.

Each of the Chacana and Paletara volcanic centres has a visibly complex evolution history. This might account for why some archaeological artefacts, while presenting one of these caldera compositional types, may have somewhat different formation ages of the primary sources known today. To the contrary, rare artefacts have elemental compositions which until now, in spite of the new sources analysed here, do not match that of any source material (Asaro et al., 1994; Bellot-Gurlet et al., 1999a). This shows the need for further prospecting and mapping of obsidian sources. In this last regard it could be mentioned that the influence of secondary sources has not yet been clearly evaluated for early ancient men procurement strategies.

Presently, only 10 compositional types were defined for the area under consideration, including the Asaro et al. (1994) data. We have shown that passing from a PIXE to an ICP-AES/MS type of analysis, giving access from 13 to 32 element contents, respectively, did not allow us to detect compositional subtypes. We used this opportunity for PIXE-based provenance studies (Bellot-Gurlet et al., 1999a, Dorighel, Bellot-Gurlet and Poupeau, in preparation).

Acknowledgements

We thank Giulio Bigazzi (CNR, Pisa, Italy), Michael D. Glascock (MURR, Columbia, USA), Cristobal Gnecco (Universidad del Cauca, Popayán, Colombia), Pete Hall (Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador) and V. Mejia (Cali, Colombia) for providing us with obsidian samples and Michel Monzier, Claude Robin (IRD, Quito), Bernardo Beate (Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador), Andres Velasquez (OSSO, Cali, Colombia), Gloria Torro (EAFIT, Medellín, Colombia) for their help in the field. Thanks to Thomas Calligaro, Jean-Claude Dran, Laurent Pichon and Joseph Salomon (C2RMF-UMR171, Paris) for their help with the PIXE measurements at the AGLAE facility, and to Jean-Alix Barrat (UMR 6538, Brest) for sharing with us his experience in ICP analyses. The 1995 and 1997 field works of one of us (O.D.) were made possible through partial funding by the French Institut Français d'Études Andines (Lima). The logistical support of Institut de Recherche et de Développement (IRD, Quito) and of Observatorio Sismológico del SurOccidente (OSSO, Cali) was fundamental for the 1997 and 1998 field works. Funds for analyses were partly provided by the GDR 1033 of CNRS Méthodes Nucléaires en Archéologie.

This project was partly supported by the GDR 2114 of CNRS “Physico-Chimie des Matériaux du Patrimoine Culturel” (CimArt2).

References

- Arias, C., Bernardes, C., Bigazzi, G., Bonadonna, F.P., Cesar, M.F., Hadler, N.J.C., Giulio, L.C.M., Oliveira, J.X., Osorio Araya, A.M., Radi, G., 1986. Identificação da proveniência de manufaturados de obsidiana através da datação com o método do traços de fissão. *Ciência e Cultura* 38, 285–308.
- Asaro, F., Salazar, E., Michel, H.V., Burger, R.L., Stross, F.H., 1994. Ecuadorian obsidian sources used for artifact production and methods for provenience assignments. *Latin American Antiquity* 5, 257–277.
- Barrat, J.A., Keller, F., Amosé, J., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., Hirata, T., 1996. Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter* 20, 133–139.
- Bellot-Gurlet, L., Poupeau, G., Dorighel, O., Calligaro, Th., Dran, J.-C., Salomon, J., 1999a. A PIXE/fission-track dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador. *Journal of Archaeological Science* 26, 855–860.
- Bellot-Gurlet, L., Bigazzi, G., Dorighel, O., Oddone, M., Poupeau, G., Yegingil, Z., 1999b. The fission-track analysis: an alternative technique for provenance studies of prehistoric obsidian artefacts. *Radiation Measurements* 31, 639–644.
- Bellot-Gurlet, L., Dorighel, O., Poupeau, G., Keller, F., Scorzei, R.B., 2002. First characterization of obsidian from Colombian and Ecuadorian sources using ICP-AES and ICP-MS, in: Erzsébet, J., Biró, K.T. (Eds.), *Proceedings of the 31st International Symposium on Archaeometry*. BAR Archaeologia Central European Series, 1, Oxford-Budapest, pp. 677–684.
- Bellot-Gurlet, L., Poupeau, G., Salomon, J., Calligaro, Th., Moignard, B., Barrat, J.-A., Pichon, L., 2005. Obsidian provenance studies in archaeology: a comparison between PIXE and ICP. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240, 583–588.
- Bigazzi, G., Coltelli, M., Hadler, N.J.C., Osorio Araya, A.M., Oddone, M., Salazar, E., 1992. Obsidian-bearing lava flows and pre-Colombian artifacts from the Ecuadorian Andes: first new multidisciplinary data. *Journal of South American Earth Sciences* 6, 21–32.
- Bigazzi, G., Hadler, N.J.C., Iunes, P.J., Osório Araya, A.M., 2005. Fission-track dating of South American natural glasses: an overview. *Radiation Measurements* 39, 585–594.
- Bowman, H.R., Asaro, F., Perlman, I., 1973. On the uniformity of composition in obsidians and evidence for magmatic mixing. *Journal of Geology* 81, 312–327.
- Brooks Osgood, S., Glascock, M.D., Giesso, M., 1997. Source of volcanic glass for ancient Andean tools. *Nature* 386, 449–450.
- Burger, R.L., Asaro, F., 1977. Analisis de rasgos significativos en la obsidiana de los Andes centrales. *Revista del Museo Nacional, Lima, Peru* 43, 281–325.
- Burger, R.L., Asaro, F., Michel, H.V., Stross, F.H., Salazar, E., 1994. An initial consideration of obsidian procurement and exchange in prehispanic Ecuador. *Latin American Antiquity* 5, 228–255.
- Burger, R.L., Mohr Chávez, K.L., Chávez, S.J., 2000. Through the glass darkly: prehispanic obsidian procurement and exchange in Southern Peru and Northern Bolivia. *Journal of World Prehistory* 14, 267–362.
- Burger, R.L., Glascock, M.D., 2000. Locating the Quispisisa obsidian source in the department of Ayacucho, Peru. *Latin American Antiquity* 11, 258–268.
- Calligaro, T., Dran, J.-C., Moignard, B., Pichon, L., Salomon, J., Walter, Ph., 2002. Ion beam analysis with external beams: recent set-up improvements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 188, 135–140.
- Cauvin, M.-C., Gourgaud, A., Gratuzé, B., Arnaud, N., Poupeau, G., Poidevin, J.-L., Chataigner, C. (Eds.), 1998. *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du Volcan à l'Outil*. British Archaeological Reports International Series, 738. Hadrian Books Ltd, Oxford, 388 pp.
- Dorighel, O., 2000. PhD thesis, Université Paris 1, 469 pp.

- Dorighel, O., Poupeau, G., Bouchard, J.-F., Labrin, E., 1994. Datation par traces de fission et étude de provenance d'artefacts en obsidienne des sites archéologiques de La Tolita (Équateur) et Inguapi (Colombie). *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 91, 133–144.
- Dorighel, O., Poupeau, G., Bellot-Gurlet, L., Labrin, E., 1998. Fission track dating and provenience of archaeological obsidian artefacts in Colombia and Ecuador. In: Van den Haute, P., De Corte, F. (Eds.), *Advances in Fission Track Dating*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 313–324.
- Dorighel, O., Bellot-Gurlet, L., Poupeau, G., 1999. Caracterización de artefactos en obsidiana mediante PIXE y trazas de fisión. Un enfoque sobre las fuentes de materia prima utilizadas en Ecuador y Colombia entre 9000 AC y 1500 AD. *Arqueología del Área Intermedia* 1, 121–144.
- Durán, V., Giesso, M., Glascock, M.D., Neme, G., Gil, A., Sanhueza, L.R., 2004. Estudio de fuentes de aprovisionamiento y redes de distribución de obsidiana durante el Holoceno Tardío en el sur de Mendoza (Argentina). *Estudios Atacameños* 28, 25–43.
- Glascock, M.D., 1999. An inter-laboratory comparison of element compositions for two obsidian sources. *International Association for Obsidian Studies Bulletin* 23, 13–25.
- Glascock, M.D., Neff, H., Giesso, M., 1994 May 9–14. New perspectives on obsidian procurement in the Titicaca Basin, Bolivia. In: Abstract from the 29th International Symposium on Archaeometry, Turkey, Ankara.
- Gnecco, C., Glascock, M.D., Neff, H., 1993. Chemical composition analyses of obsidian from La Elvira, SW Colombia. Report on file at Missouri University Research Reactor, Columbia, MO, 20 pp.
- Gnecco, C., Patiño, D., Dorighel, O., Bellot-Gurlet, L., Poupeau, G., Glascock, M., 1998. La articulación prehispánica costa-Andes en el Suroccidente de Colombia, vista a través de las redes de circulación de obsidiana. In: Cardenas, F., Bray, T. (Eds.), *Intercambio y Comercio entre Costa, Andes y Selva: Arqueología y Ethnohistoria de Suramérica*. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, pp. 49–66.
- Govindaradju, K., 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter* 18, 1–158.
- Hall, M., Mothes, P., 1997. Chacana volcanic complex: the largest Pleistocene rhyolitic eruptive center in the Northern Andes. Abstract, IAVCEI Meetings, Puerto Vallarta, Mexico, 5 pp.
- Martin, R., 1934. Are the "Americanites" tektites? *Leische Geologische Mededeelingen* 6, 123–132.
- Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., Campbell, J.L., 1995. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 95, 407–421.
- Mayer-Oakes, W.J., 1989. Obsidian studies in Ecuadorian archaeology. In: Cain Roper, B. (Ed.), *In the Light of Past Experience, Papers in Honour of Jack T. Hughes*. Panhandle Archaeological Society Publication No. 5, pp. 337–358.
- Miller, D.S., Wagner, G.A., 1981. Fission-track ages applied to obsidian artifacts from South America using the plateau-annealing and the track-size age-correction techniques. *Nuclear Tracks* 5, 147–155.
- Pereira, C.E.B., Miekeley, N., Poupeau, G., Küchler, I.L., 2001. Determination of minor and trace elements in obsidian rock samples and archaeological artifacts by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using synthetic obsidian standards. *Spectrochimica Acta Part B* 56, 1927–1940.
- Poupeau, G., Bellot-Gurlet, L., Dorighel, O., Calligaro, Th., Dran, J.-C., Salomon, J., 1996. PIXE et traces de fission: une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Équateur). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris série IIA* 323, 443–450.
- Salazar, E., 1980. Talleres Prehistóricos en los Altos Andes del Ecuador. *Publicaciones del Departamento de Diffusion Cultural de la Universidad de Cuenca*, 132 pp.
- Salazar, E., 1992. El intercambio de obsidiana en el Ecuador precolombino: perspectivas teórico-metodológicas. In: Politis, G. (Ed.), *Arqueología en América Latina Hoy*, Fondo de Promoción de la Cultura. Banco Popular, Bogota, pp. 116–131.
- Seelenfreund, A., Miranda, J., Dinator, M.I., Morales, J.R., 2002. The provenance of archaeological obsidian artifacts from Northern Chile determined by source-induced X-ray fluorescence. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 251, 15–19.
- Shackley, S.M. (Ed.), 1998. *Archaeological Obsidian Studies – Method and Theory*. Advances in Archaeological and Museum Science, vol. 3. Plenum Press, New York and London, pp. 83–102.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (Eds.), *Magmaism in the Ocean Basins*. Special Publication, no. 42. Geological Society, London, pp. 313–345.
- Torres, M.P., Monsalve, M.-L., Pulgarin, B., Cepeda, H., 1995. Caldera del Paletara: aproximación a la fuente de las ignimbritas del Cauca y Huila (Colombia), internal report. INGEOMINAS, Observatorio Vulcanológico y Sismológico, 18 pp.
- Yacobaccio, H.D., Escola, P.S., Pereyra, F.X., Lazzari, M., Glascock, M.D., 2004. Quest for ancient routes: obsidian sourcing research in Northwestern Argentina. *Journal of Archaeological Science* 31, 193–204.
- Wagner, G., 1978. Archaeological applications of fission-track dating. *Nuclear Track Detection* 2, 51–64.

La diffusion de l'obsidienne en contexte Valdivia

En parallèle de ces travaux sur les sources d'obsidienne, la poursuite des analyses sur les collections archéologiques s'est effectuée en ciblant un contexte culturel particulier : le Valdivia, sur le site de La Maná-Quevedo (fouilles dirigées par Nicolas Guillaume-Gentil). Pour les quatre monticules (tolas) fouillés sur le site, des occupations Valdivia (culture considérée comme le reflet de la néolithisation de l'Équateur) ont été mises en évidence à la base des stratigraphies. Dans ces niveaux, des contextes fermés ont livré 200 artefacts en obsidienne.

Les exemples d'objets en obsidienne en contexte Valdivia sont plutôt rares en Équateur. On sait qu'à partir du Valdivia VI (1950-2100 av. J.-C.), neuf sites (figure II-2) comportent dans leur série lithique de rares fragments d'obsidienne. Dans l'état actuel des connaissances, le site de La Maná-Quevedo constitue ainsi une exception, tant en raison du grand nombre de pièces découvertes, que par sa position géographique à 100 km plus au Nord du territoire classiquement reconnu pour les groupes Valdivia.

Trente-cinq pièces de La Maná-Quevedo issues de structures bien datées par carbone 14 ont été sélectionnées pour rechercher par PIXE la provenance de la matière première. Ceci constitue la collection de mobilier Valdivia en obsidienne la plus abondante analysée. Les résultats (figure II-3) montrent que tous les artefacts issus des quatre tolas sont rattachés au groupe Mullumica/Callejones. Ce groupe ayant une composition chimique hétérogène, on peut remarquer que certaines pièces (issues d'une cache dans la tola 45) présentent des compositions extrêmement proches. Ceci pourrait laisser supposer qu'elles sont issues d'un même bloc ou qu'elles viennent d'un point de prélèvement similaire. Des analyses technologiques pourraient permettre de corroborer cette hypothèse en vérifiant si ces artefacts s'inscrivent dans un même schéma de débitage.

Les quelques analyses disponibles sur les autres sites Valdivia d'Équateur montrent la présence d'obsidiennes des sources de Quiscatola-Yanaucu et Mullumica/Callejones à San Isidro ; et de Quiscatola-Yanaucu à Real Alto et Pechiche (figure II-2). Par un nombre significatif de pièces en obsidienne, les résultats sur La Maná-Quevedo soulignent dès 2300 av. J.-C. (Formatif ancien) des relations inter-régionales côte/sierra, auparavant uniquement avérées pour le Formatif Moyen et Final. Les modalités de circulation de ces matières premières sur de vastes territoires sont alors posées, alors que les contextes culturels localisés dans la sierra à proximité des sources sont encore largement méconnus.



Figure II-2 : Carte de localisation des sources d'obsidienne d'Équateur, avec les positions des sites Valdivia.

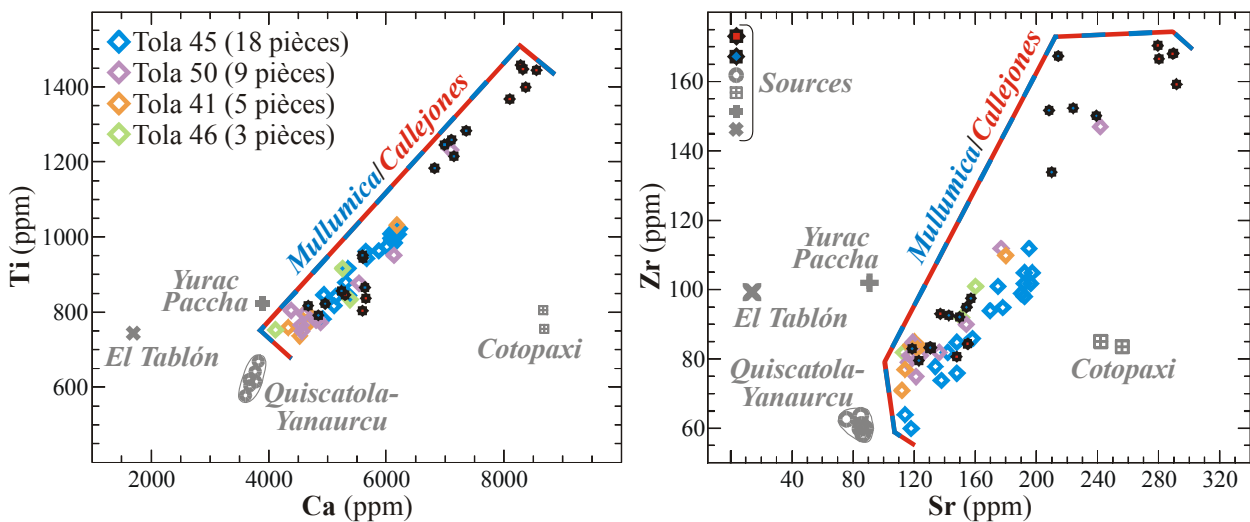


Figure II-3 : Diagrammes binaires des teneurs en Ti vs. Ca et Zr vs. Sr pour les échantillons de La Maná-Quevedo analysés par PIXE. Les groupes compositionnels des sources sont illustrés par le report des données issues de Bellot-Gurlet et al., 2008.

Bilan

Dans cette région de l'Amérique andine équatoriale au volcanisme important et complexe, la connaissance des sources d'obsidienne exploitables par les préhispaniques reste encore parcellaire. Nos travaux ont montré que la localisation précise d'affleurements livrant des obsidiennes de compositions chimiques compatibles avec des sources connues, mais présentant des âges de formation différents, reste à réaliser (Bellot-Gurlet *et al.*, 1999). Les recherches sont aussi poursuivies par d'autres équipes, avec par exemple une nouvelle source : Carboncillo, qui a récemment été signalée et analysée dans le sud de l'Équateur, en définissant une nouvelle composition chimique (Ogburn *et al.*, 2009). Ces exemples soulignent les recherches importantes qu'il reste à réaliser sur le terrain et en laboratoire pour l'analyse et la définition des ressources de matières premières.

Pour les études sur la diffusion de l'obsidienne, de nombreuses lacunes restent à combler au niveau des distributions géographiques et sur le plan chronologique. Les avancées pourront suivre les progrès des recherches en archéologie réalisés sur la région, en bénéficiant des approches qui ont fait leurs preuves dans d'autres contextes et qui allient les informations issues des caractérisations physico-chimiques, des études typo-technologiques et plus généralement, de la chaîne opératoire de l'obsidienne dans son contexte culturel.

II.2.2. Aspects méthodologiques : les comparaisons/complémentarités entre méthodes d'analyses : ICP-AES/-MS et PIXE

Comme les déterminations de composition chimique sont réalisées avec différentes méthodes, la compatibilité des résultats obtenus par chacune d'elles doit être vérifiée, tout comme leur justesse par rapport aux standards géochimiques internationaux. Ceci permet d'assurer une bonne correspondance entre les mesures réalisées par les différents laboratoires travaillant sur ces questions, puisqu'actuellement ceux-ci utilisent ces mêmes standards géochimiques internationaux, soit pour étalonner leurs mesures, soit pour en contrôler les résultats.

Les contrôles sur les résultats obtenus par ICP-AES/-MS et PIXE ont été mis en place pendant la thèse et en bénéficiant de mesures effectuées par la suite, les corpus de comparaison des données ont été mis à jour et publiés dans :

Obsidian provenance studies in archaeology: a comparison between PIXE and ICP.
Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Salomon J., Calligaro Th., Moignard B., Barrat J.-A. et Pichon L.
(2005) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **240**, 583-588.

Les reproductibilités des résultats en ICP-AES/-MS et PIXE ont été contrôlées par des mesures répétées sur les mêmes échantillons. La justesse de l'ICP-AES/-MS a été vérifiée avec des standards géochimiques internationaux. Comme ceux-ci sont disponibles uniquement en poudre, ce qui n'est pas particulièrement approprié pour les analyses PIXE, la justesse de celles-ci a été établie par des mesures croisées sur les mêmes échantillons massifs en PIXE et ICP-AES/-MS. Il a été ainsi montré que les résultats des deux approches étaient analytiquement compatibles, et qu'elles pouvaient donc se substituer l'une à l'autre en fonction des problématiques abordées. Ceci a notamment été illustré dans le contexte des sources d'Amérique andine (Bellot-Gurlet *et al.*, 2008, article présenté intégralement dans la partie II.2.1.4).

La reprise des protocoles mis en place pendant la thèse, notamment au cours des doctorats de François-Xavier Le Bourdonnec (Le Bourdonnec, 2007) pour le PIXE, et Sarah Delerue (Delerue, 2007) pour ICP-AES/-MS et le PIXE, a montré la possibilité d'obtenir par différents groupes et différentes instrumentations des données compatibles sur de grandes périodes. Un exemple est donné par Le Bourdonnec *et al.* (2005) ; avec des mesures par PIXE sur les groupes compositionnels de Méditerranée occidentale, réalisées sur l'accélérateur AGLAÉ et l'accélérateur du Centre d'Étude Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) qui sont comparées à celles que nous avons obtenues en PIXE (Poupeau *et al.*, 2000). De même pour le groupe géochimique du Göllü Dağ Est (Cappadoce), les mesures que nous avons obtenues par ICP-MS à Grenoble ont été rassemblées avec celles produites par ICP-MS à Southampton et Rio de Janeiro (Poupeau *et al.*, 2005). La remarquable correspondance entre laboratoires a ainsi permis de discuter, sur un large jeu de données, les hétérogénéités compositionnelles de ce massif volcanique.

II.3. Caractérisation structurale

II.3.1. Introduction

Malgré le succès des approches par l'analyse élémentaire, de nombreuses autres méthodes ont été proposées pour caractériser les obsidiennes. Il s'est agi de la chimie isotopique (Gale, 1981) performante mais lourde de mise en œuvre, d'observations en électrons rétrodiffusés par microscopie électronique à balayage (MEB-BSE) qui décrit des caractéristiques minéralogiques (Burton et Krinsley, 1987), ou de mesures relatives à la structure du matériau comme : la spectroscopie Mössbauer (Longworth et Warren, 1979), la thermoluminescence

(Huntley et Bailey, 1978), les propriétés magnétiques (Schmidbauer *et al.*, 1986), la résonance paramagnétique électronique (RPE, Chávez-Rivas *et al.*, 1991).

Actuellement les études exploitant des paramètres autres que la composition chimique, sont effectuées pour deux types de finalités. D'un côté, le besoin de traiter de grandes séries d'échantillons. Celui-ci peut être atteint par la mise en place de stratégies analytiques qui font intervenir plusieurs méthodes en fournissant des discriminations graduées adaptées aux problématiques. D'un autre côté, la nécessité dans certains cas de disposer de paramètres supplémentaires pour discriminer des sources de composition chimique similaire, avec le cas échéant, des techniques souples de mise en œuvre (par exemple par rapport à une datation), ou pour réussir à définir des sous-groupes en relation avec des zones d'atelier de taille différentes au sein d'un même ensemble compositionnel.

Ce sont dans ces directions que s'orientent les études avec des applications en Méditerranée occidentale (avec : la pétrographie par MEB-BSE, Kayani et McDonnell, 1996 ; la RPE, Duttine *et al.*, 2003 ; le Mössbauer et les propriétés magnétiques, Stewart *et al.*, 2003) ou en Amérique andine (RPE et propriétés magnétiques en Équateur, Duttine *et al.*, 2008, RPE et Mössbauer au Pérou, Bustamante *et al.*, 2003).

Une autre technique permettant la caractérisation structurale : la spectroscopie Raman, n'avait quasiment pas été utilisée pour l'étude des obsidiennes (White et Minser, 1984). La sensibilité de cette méthode à l'ordre structural à courte et moyenne distance permet d'obtenir des signatures décrivant l'organisation de ces verres silicatés. Le séjour au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML UMR 5620), débuté lors d'une deuxième année d'ATER à l'université Claude Bernard Lyon 1, a permis d'initier les mesures exploitant la micro-spectroscopie Raman notamment avec l'encadrement d'un stage de DEA.

Les mesures réalisées alors ont été complétées au LADIR et sont présentées dans :

La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance ?
Milleville A., **Bellot-Gurlet L.**, Champagnon B. et Santallier D. (2003) *Revue d'Archéométrie*, **27**, 123-130.

Un des aspects abordés est la potentialité des micro-analyses Raman pour caractériser les cortèges minéraux composant les micro-inclusions présentes au sein de la matrice vitreuse. Elle est utilisée pour les obsidiennes des affleurements de Kömürçü (Göllü Dağ Est, Cappadoce). Les associations décrites ne sont pas particulièrement originales pour ces verres calco-alcalins, mais la présence ou l'abondance de certains minéraux pourrait, dans certain cas, être la signature de conditions de formation particulières.

L'autre aspect concerne la caractérisation du réseau silicaté de la phase vitreuse. Pour ces verres naturels, les spectres obtenus se sont avérés particulièrement bien définis et aptes à bénéficier des interprétations développées pour les verres synthétiques. En particulier, les signatures Raman observées sont sensiblement influencées par les variations de compositions chimiques entre sources. Ceci laissait entrevoir la possibilité d'extraire des paramètres quantitatifs de ces signatures vibrationnelles pour distinguer des chimies ou des conditions de formation spécifiques.

Il faut aussi souligner que dans le contexte de l'analyse d'objets archéologiques, l'avantage de la micro-spectroscopie Raman est d'offrir des analyses totalement non-destructives, ne nécessitant pas de préparations particulières des échantillons, et pouvant se contenter des performances de spectromètres actuellement simples à mettre en œuvre.

Après cette étape destinée à évaluer la faisabilité et les potentialités de la spectroscopie Raman pour les études de provenance d'obsidiennes, une application a été développée dans le contexte de la Méditerranée occidentale.

II.3.2. Application à la Méditerranée occidentale

Le choix de cette région s'est effectué en raison du nombre limité de sources d'obsidienne présentes, de la bonne connaissance de leurs compositions chimiques, et des projets développés en parallèle avec les analyses élémentaires (voir partie II.2.1.2.) qui donnaient accès à des collections d'échantillons pertinentes.

Les conditions d'analyse, en particulier le choix de la longueur d'onde d'excitation, ont été validées. Des spectres exploitables ont été obtenus malgré la présence d'une émission de luminescence, importante pour certaines compositions, retirée par la soustraction d'une ligne de base. Les spectres enregistrés sont sélectionnés de façon à ne retenir que les signatures vibrationnelles de la phase vitreuse, en effet, la présence de cristallites nécessite des analyses en mode microscopie pour restreindre et choisir les zones analysées. La discrimination entre sources, possible pour certaines d'entre elles grâce à la morphologie générale de la signature vibrationnelle, a surtout été proposée sur la base d'une décomposition du massif correspondant aux elongations des tétraèdres SiO_4 . Les paramètres quantitatifs ainsi obtenus ont été exploités pour différencier les sept sources archéologiquement significatives de la région.

Une partie des mesures nécessaires à cette étude a été réalisée par François-Xavier Le Bourdonnec lors de séjours au LADIR dans le cadre de son DEA, et grâce au soutien du GdR 2114 CNRS “ChimArt 2”. La publication qui en est issue est présentée ci-après.

Raman micro-spectroscopy of Western Mediterranean obsidian glass: one step toward provenance studies?

Bellot-Gurlet L., Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G. et Dubernet S. (2004) *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 671-677.

Raman micro-spectroscopy of western Mediterranean obsidian glass: one step towards provenance studies?

Ludovic Bellot-Gurlet,^{1*} François-Xavier Le Bourdonnec,² Gérard Poupeau² and Stephan Dubernet²

¹ Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

² CRP2A-IRAMAT, UMR 5060 CNRS, Université Michel de Montaigne-Bordeaux 3, Maison de l'Archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France

Received 5 September 2003; Accepted 25 December 2003

This paper presents the first results of the Raman characterization of obsidians from the western Mediterranean. About 40 geological samples, from the islands of Lipari, Palmarola, Pantelleria and Sardinia, representative of the seven archaeologically significant obsidian sources, were analysed. Apart from the general shape of the spectra, which characterize three islands, a detailed treatment of the stretching massif part was performed to obtain quantitative discriminating parameters. The combination of these factors seems to provide a complete discrimination of all archaeologically significant western Mediterranean sources. These sources have provided raw material of Meso- and Neolithic artefacts distributed around the Tyrrhenian basin and nowadays provide key evidence of ancient exchange networks. Because some alternatives to classical geochemical fingerprinting are currently being sought, Raman spectroscopy could be a complementary or even alternative technique in provenance studies of archaeological obsidians. Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: western Mediterranean obsidians; natural glass; provenance studies; structural fingerprinting; micro-Raman spectroscopy

INTRODUCTION

Obsidian, a natural glass of volcanic origin, was often used by prehistoric men for tool making because it was easily knapped, thanks to its homogeneity, hardness and brittleness, and possibly because of its remarkable aesthetic qualities (brightness and colour). Obsidian is also a preferred material to study ancient 'trade' of material goods because, as a glassy rock, it can be characterized easily by a large number of techniques and because each obsidian having a particular chemical and thermal history can be easily 'fingerprinted'. Hence in principle the origin of any obsidian found in an archaeological site can be determined. This goal, since the pioneering work of Cann and Renfrew,¹ was, until recently, achieved almost solely on the basis of geochemistry² and seldom on fission-track dating, associated³ or not⁴ with elemental analyses.

For various reasons, such as limitations of geochemical fingerprinting,⁵ searches for alternative techniques—faster, cheaper, non-destructive, etc.—other approaches dealing with solid-state properties were tested. Thus it was shown that, in particular for western Mediterranean obsidians, Mössbauer spectroscopy,^{6,7} electron spin resonance (ESR)^{8,9} and magnetization^{10,11} could be used in provenance studies. These techniques are, however, partially destructive and cannot be used for rare and/or very elaborate objects, which must be studied non-destructively.

In this respect, Raman micro-spectroscopy is a possible alternative as a non-geochemical, non-destructive approach. It seems particularly attractive for archaeological sample owing to its easy implementation and the fact that it operates in a non-destructive mode without consideration of artefact size. To our knowledge, very few Raman spectra of obsidians have been published.¹² Recently, the use of Raman spectroscopy was suggested to identify the geological provenance of obsidians found in prehistoric sites.¹³ This paper gives an account of the first results of an exploratory case dealing with western Mediterranean obsidians, widely used by Meso- and Neolithic men.

*Correspondence to: Ludovic Bellot-Gurlet, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France. E-mail: bellot-gurlet@glvt-cnrs.fr
Contract/grant sponsor: CNRS; Contract/grant number: GDR 2114.

Obsidian sources in the western Mediterranean

In the western Mediterranean area, essentially from Tunisia to the Italian Peninsula and southern France, obsidian was one of the raw materials of the Neolithic stone industry. Since Cann and Renfrew's studies,¹ many elemental characterizations (e.g. Ref. 14) of these 'archaeological' obsidians have demonstrated that they all came from only the four islands of Lipari, Palmarola, Pantelleria and Sardinia (Fig. 1). In each of these islands, several obsidian occurrences (or 'sources') with specific geochemical compositions are known. Earlier provenance studies have shown that it was most important not only to be able to determine from which of these islands an archaeological obsidian came, but also, in the case of Sardinia, from which specific source of the Monte Arci volcanic complex.

Some geochemical characteristics of these obsidians are presented in Table 1. From their major to trace element

contents, it can be seen that whereas Pantelleria obsidians are peralkaline, all others present a calco-alkaline composition (see also, e.g., Ref. 14).

Located in south-western Sardinia, the Monte Arci volcanic area presents a number of obsidian outcrops distributed in four discrete areas of the massif, each characterized by a particular chemical composition: obsidians of different compositional groups^{14,15} are found on the south-western (SA group), western (SB1 and SB2) and eastern (SC) sides of the massif. It is important from an archaeological point of view to discriminate these obsidians because of their accessibility, their form of occurrence, their knapping qualities, etc., which may differ from one group to another. In the SC and SB1 obsidians, subtle discrete compositional variations were found¹⁴ but as obsidians of these subgroups are found together on some secondary sources with easier access, their distinction is unnecessary.



Figure 1. Locations of western Mediterranean obsidian sources.

EXPERIMENTAL

Measurements were performed at Laboratoire de Dynamique Interaction et Réactivité (LADIR) with a LabRam Infinity micro-Raman notch-based spectrometer (Jobin Yvon-Horiba) using radiation at 532 nm from a frequency-doubled Nd:YAG laser. The samples prepared as unpolished glass flakes or as polished sections were observed under an Olympus microscope with 10× and long-focus 50× and 100× Leitz objectives. With the 100× objective the laser beam waist diameter is about 3 μm. The spectrometer setting offers a spectral resolution around 2 cm⁻¹. Signal detection is performed with a Peltier-based cooled charge-coupled device (CCD) detector. Density filters may modulate the laser power

Table 1. Typical chemical compositions (% , ppm) of the seven compositional groups of western Mediterranean obsidians^a

| Component | Monte Arci (Sardinia) | | | | Lipari | Palmarola | Pantelleria |
|--------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|--------|-----------|-------------|
| | SA | SB1 | SB2 | SC | | | |
| SiO ₂ | 75.57 | 74.84 | 75.96 | 73.68 | 74.87 | 74.51 | 71.20 |
| Al ₂ O ₃ | 13.88 | 14.02 | 13.44 | 14.33 | 13.25 | 13.45 | 7.66 |
| Na ₂ O | 3.55 | 3.49 | 3.36 | 3.30 | 4.16 | 4.79 | 6.84 |
| K ₂ O | 4.71 | 4.88 | 4.99 | 5.31 | 4.66 | 4.43 | 3.72 |
| CaO | 0.57 | 0.70 | 0.54 | 0.85 | 0.69 | 0.44 | 0.25 |
| TiO ₂ | 0.09 | 0.14 | 0.13 | 0.30 | 0.07 | 0.08 | 0.19 |
| MnO | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.07 | 0.27 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.28 | 1.48 | 1.23 | 1.75 | 1.63 | 1.61 | 8.11 |
| Zn | 82 | 77 | 48 | 64 | 52 | 45 | 462 |
| Ga | 28 | 26 | 21 | 23 | 21 | 22 | 39 |
| Rb | 279 | 266 | 268 | 201 | 338 | 513 | 537 |
| Sr | 28 | 62 | 37 | 131 | 21 | 10 | 46 |
| Zr | 89 | 135 | 112 | 270 | 210 | 357 | 2235 |

^a Measurements by particle-induced x-ray emission (PIXE) analyses following the procedure described in Ref. 30. For Pantelleria, the composition presented is related to the Balata dei Turcchi outcrop. All oxides in percent, all elements in PPM.

on sample, but as obsidians are not highly sensitive to laser irradiation, we used the full laser power of about 5.2 mW on the sample with the 100× objective. Additional experiments were performed with a Dilor XY micro-Raman spectrometer coupled with an Olympus BH-2 microscope using 457.9 nm radiation from an Ar-Kr ion laser from Coherent.

Acquisition and basic treatment of spectra were carried out with LabSpec software (Jobin Yvon-Horiba). As some obsidians showed on their Raman spectra a continuous baseline linked to luminescence (Fig. 2), we first removed a basic polynomial fit. After using Origin software (Microcal Software), selected parts of the Raman spectra were fitted using Gaussian functions in order to characterize the Raman bands. Some macros developed in the laboratory for the peak fitting Origin module were used to standardize and ensure treatment reproducibility.

RESULTS AND DISCUSSION

The obsidian Raman spectrum

As an aluminosilicate glass, the obsidian structure can be schematized as a partially depolymerized silica network. Hence it is not surprising that the Raman spectrum of any obsidian shows all the attributes of pure silica glass (Fig. 3). The major band between 430 and 460 cm^{-1} underlines the short medium range order and corresponds to vibration of bridging oxygens.¹⁶ The two so-called 'defect lines' D₁ and D₂ which appear as shoulders around 495 and 606 cm^{-1} had been thought for a long time to correspond to the breathing

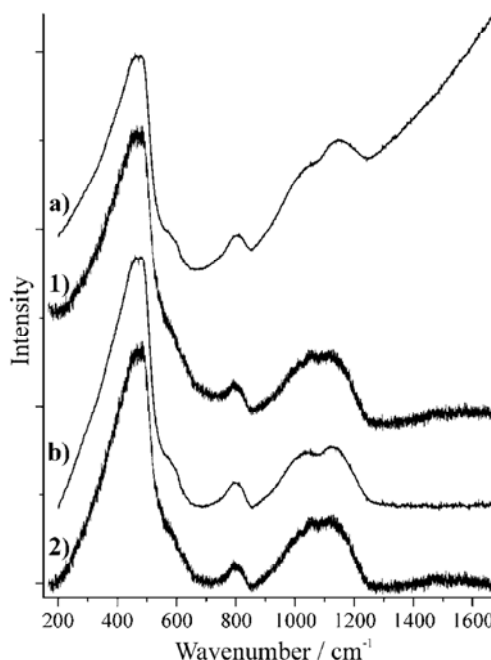


Figure 2. Raman spectra of a Lipari sample. (a) and (b) Infinity spectrometer, $\lambda = 532 \text{ nm}$, one acquisition of 40 min; (1) and (2) XY spectrometer, $\lambda = 457.9 \text{ nm}$, two acquisitions of 60 min. (a) and (1) Rough spectrum; (b) and (2) spectrum after baseline correction.

mode of four- and three-ringed structures, respectively.^{17,18} This interpretation was confirmed by modelling.¹⁹

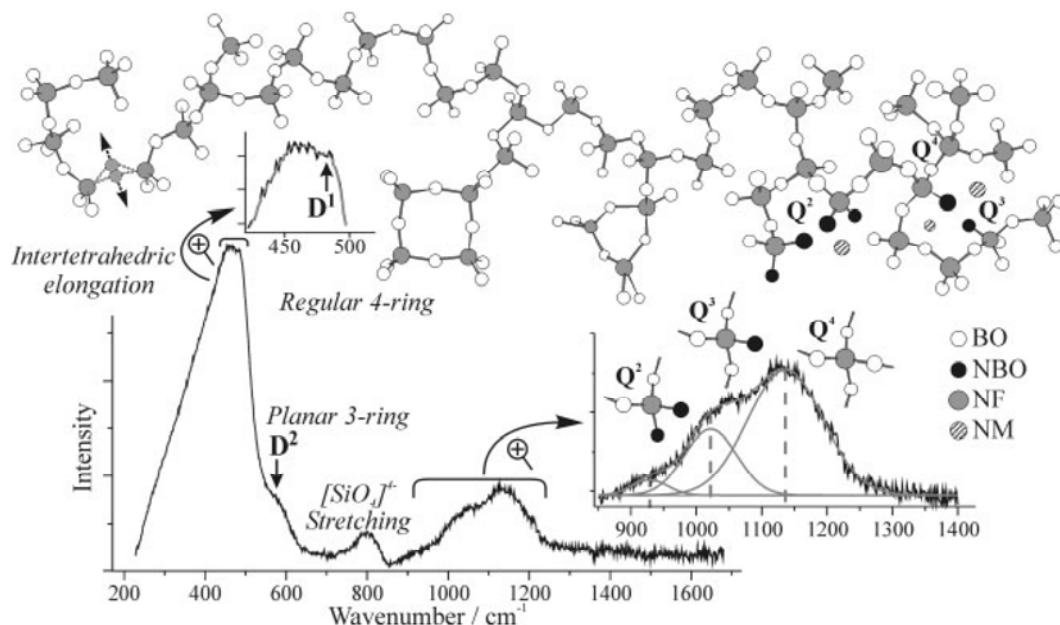


Figure 3. Raman spectrum of a Sardinian obsidian (Monte Arci SA) and structural interpretation of major bands illustrated by a sketch of glass structure. The $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedron chains linked with bridging oxygens (BO) are sometimes broken (depolymerization) by non-bridging oxygens (NBO). Al and Fe may replace Si as network forming (NF), local charge is maintained by network modifiers (NM: Na, K, Ca, Mn, etc.) in interstitial sites.

At higher wavenumbers the spectrum presents a band centred at 800 cm^{-1} and a large massif between 950 and 1150 cm^{-1} . In the literature, the 800 cm^{-1} band is generally related to the stretching of isolated $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra, also called Q^0 species, as it corresponds to silica with four non-bridging oxygens.^{16,20,21} The $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ massif, specific to glasses containing network modifiers,¹⁶ is interpreted as a complex of three bands, Q^4 , Q^3 and Q^2 , associated with vibrations of silica units with zero to two non-bridging oxygens^{22–24} (Fig. 3).

As a first approximation, this stretching massif can be modelled as the sum of three major Gaussian components as illustrated by Figs 3 and 5. Using a larger number of Gaussians does not increase the fit quality significantly.²⁰ Even if some additional band(s) linked to minor component(s) are taken into account, such as replacement of Si by Al,²⁵ their relative contributions to the spectrum were shown to be of minor importance in practice.^{26,27} The smooth spectral shapes of obsidians do not constrain these minor contributions sufficiently to allow one to use them to differentiate and characterize properly rhyolitic obsidians.

Western Mediterranean obsidian spectra and source discrimination

We analysed samples from all the western Mediterranean obsidian sources to be considered in provenance studies. Several samples were analysed for each source with special emphasis on Sardinian samples (Table 2) as these were largely predominant in the Tyrrhenian area from the middle Neolithic period. Five Lipari samples, also much used during the Neolithic period (see Fig. 6 in Ref. 14), were analysed. Four obsidians from Pantelleria and three others from the island of Palmarola (less exploited by ancient humans) were used as a complement to this sampling.

All western Mediterranean obsidians contain a small proportion of micro-minerals which can be individually analysed with the confocal set-up of micro-Raman spectrometers.¹³ Because we were here interested specifically in the structural characteristics of glass, we had to select areas where only glass spectra could be recorded. This goal was easily achieved with a $100\times$ objective, even with the SC group obsidians, where the mineral content was the highest.

Except for the Pantelleria obsidians, the spectra of the western Mediterranean obsidians always show a luminescent background with the 532 nm excitation that is used for our standard analysis of obsidians. The use of a 457.9 nm laser associated with a Dilor XY spectrometer greatly reduces

the luminescent contribution (Fig. 2) but it takes two long acquisitions to obtain the whole spectral window of interest (between ~ 200 and 1500 cm^{-1}). The comparison of spectra obtained by the two experimental setups after a baseline subtraction shows an excellent agreement (Fig. 2) although the signal-to-background ratio is less favourable in the case of the 532 nm excitation. Using a wavelength to the red did not improve the signal contribution, and with a laser at 785 nm the appearance of intense electronic Raman lines (due to trace contents of rare earth elements) causes severe overlap in the high wavenumber part of the spectrum.

For each sample, from one to three Raman spectra of the glassy matrix were taken. The reproducibility within a single sample was excellent. Typical Raman spectra of western Mediterranean obsidians are presented in Fig. 4. In addition to the glassy matrix-related spectrum common to all obsidian samples, the Palmarola and Monte Arci SB1 samples reveal at 670 cm^{-1} a small band indicating traces of magnetite structure in the analysed volume.

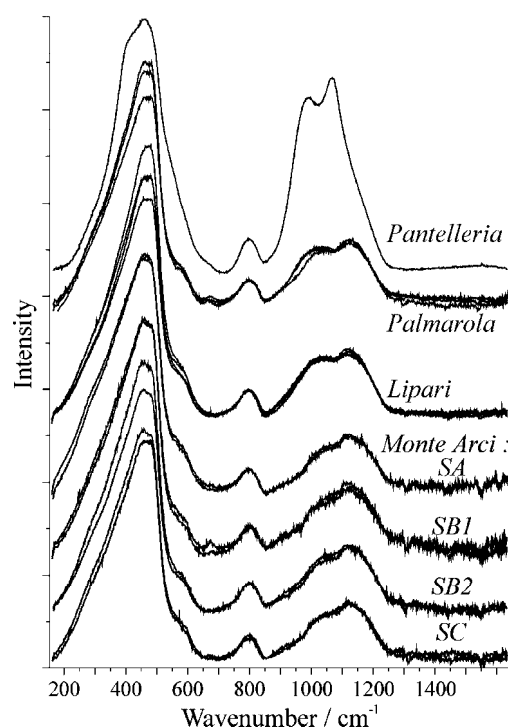


Figure 4. Raman spectra (after baseline correction) of western Mediterranean obsidians. To illustrate reproducibility, several spectra from different samples are shown for all groups (except Pantelleria).

Table 2. Number of samples analysed by islands and geochemical sub-types

| | Monte Arci | | | | Lipari | Palmarola | Pantelleria |
|-------------------------|------------|-----|-----|----|--------|-----------|-------------|
| | SA | SB1 | SB2 | SC | | | |
| No. of samples analysed | 11 | 6 | 4 | 7 | 5 | 3 | 4 |

One to three spectra per island, or compositional group in the case of Monte Arci obsidians, are given to illustrate the sample-to-sample reproducibility inside a single island or source. Significant differences were only observed in the case of Palmarola in the stretching massif. This might come from slightly different compositions between these samples which belong to two compositionally discrete sub-groups²⁸ on Palmarola island.

The island (or source) spectra differ mainly in their high-wavenumber part and especially in the shape and relative amplitude of their stretching massifs. This indicates various degrees of network (de)polymerisation mainly related to the obsidian matrix composition (essentially with alkali or transition metal content, Table 1) but maybe also with the conditions of formation of the glasses or the thermal history. The peralkaline, Fe-rich Pantelleria samples, present by far the most depolymerized network, and thus an unambiguous characteristic spectrum to recognize this source. Among the calco-alkaline obsidians, the Monte Arci samples have the most polymerized network, an intermediate stage being represented by both Lipari and Palmarola obsidians.

For Raman discrimination of the obsidian sources, major differences between the shapes of the spectra (Fig. 4) make it easy to distinguish obsidians of Pantelleria or Sardinia origin from Lipari or Palmarola origin. Hence, in order to discriminate between obsidians from Lipari, from Palmarola and from each of the four Sardinia types, a quantitative treatment of the spectra is needed.

As some differences seem to appear in the stretching massif, a detailed fitting of this region was performed. In this way, we obtain the Q^i band characteristics. For each band, we retain the fitted band position and relative area compared with the whole massif surface range: quantification of the massif shape may then be achieved. Examples of such spectra fitting are presented in Fig. 5 to illustrate the stretching massif pattern variability between sources. When more than one spectrum per sample was recorded, we adopted for the peak position and relative surface area the average of the values obtained for each spectrum.

As the six parameters obtained for each sample are not independent, we used only binary and ternary plots to visualize eventual obsidian source specific signatures. For example, the Q^2 position vs Q^4 relative area plot (Fig. 6) isolates clearly the Pantelleria obsidians but does not separate the Lipari from Palmarola obsidians, and does not reveal any detailed structure among the Sardinia sources (except possibly in the case of SB1 samples). A Q^3 relative area vs Q^2 position plot (Fig. 7), which keeps Pantelleria apart, seems to resolve the Lipari vs Palmarola obsidians. The resolution of Sardinia obsidian signatures needs two more diagrams: in a binary Q^4 position vs Q^4 relative area plot (Fig. 8), the 11 SA obsidians lie in the upper part of the diagram separated from the part occupied by the other samples. SB1 samples fall into two sub-groups which may

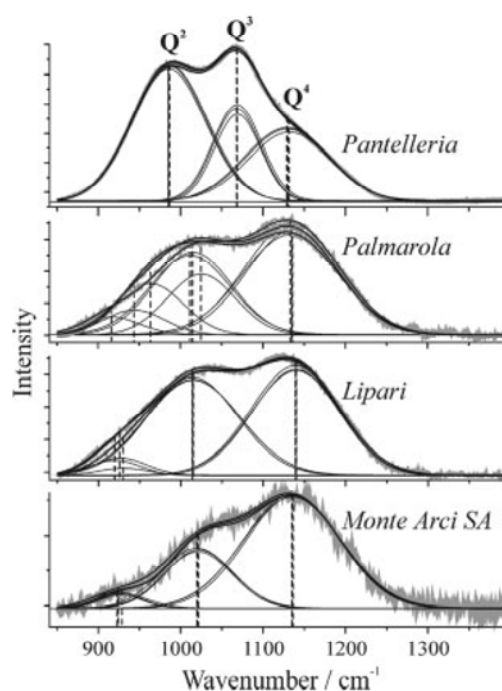


Figure 5. Examples of stretching massif fitting of western Mediterranean obsidian Raman spectra.

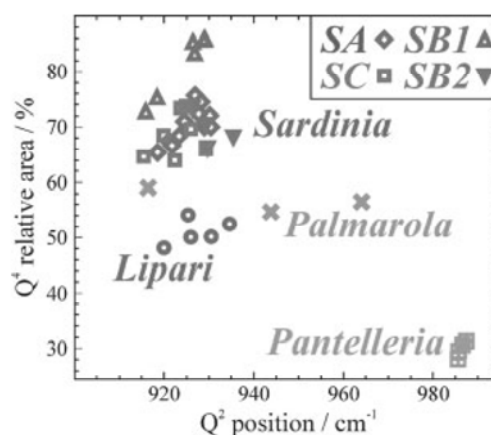


Figure 6. Source discrimination by plotting Q^4 relative area versus Q^2 position for all samples analysed.

be related to the known geochemically discrete SB1 sub-groups.¹⁴ Differentiating obsidians from the SB1, SB2 and SC groups needs a ternary plot such as that in Fig. 9. SB1 samples are clearly isolated and the analysed SB2 samples spread in a separate field. Combined in a sequential way, these representations seem to achieve a complete discrimination of all archaeologically significant sources.

Hence obsidians from western Mediterranean sources might be distinguished by Raman analysis of their glassy matrix. If these could be confirmed from a larger sampling and eventually including other Raman parameters, a new research field could open up in provenance studies of archaeological obsidians.

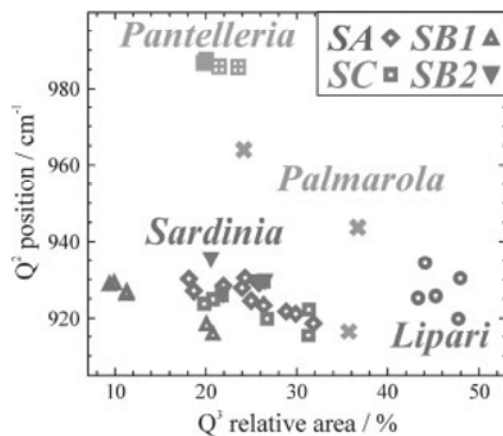


Figure 7. Source discrimination by plotting Q^2 position versus Q^3 relative area for all samples analysed.

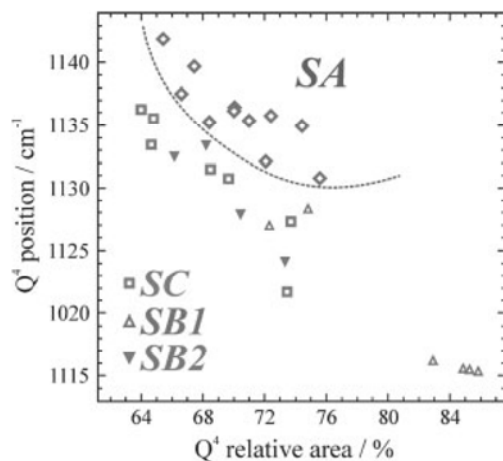


Figure 8. Discrimination between Sardinian sub-groups using the diagram of Q^4 relative area versus Q^2 position.

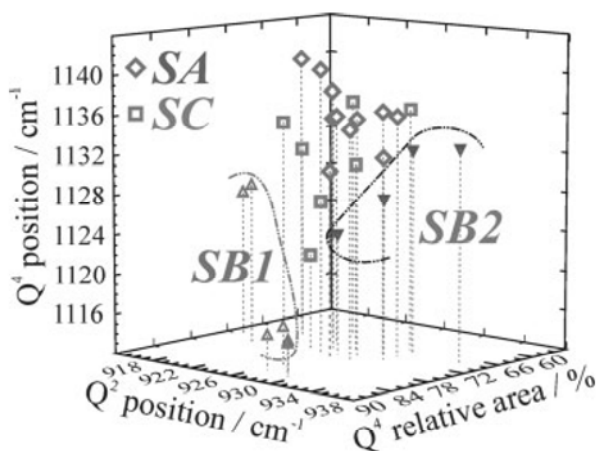


Figure 9. Discrimination of Sardinian SB sub-types with a ternary plot of Q^2 position and Q^4 relative area versus Q^4 position.

CONCLUSION

Raman spectroscopy has for many years been a well-established non-destructive technique for the characterization of cultural heritage artefacts. It was recently proposed as a possible alternative way of deciphering the origin of obsidians collected in prehistoric sites.¹³ Our study, dealing with geological obsidians from the western Mediterranean, is the first step in the line of investigation. Our sample was guided by the importance of these obsidian sources in the local Meso- and Neolithic evolution.

We have shown, from a sampling of ~40 obsidians, that Raman spectroscopy was able to discriminate the four source islands of Lipari, Palmarola, Pantelleria and Sardinia. Inside Sardinia, although differences between obsidians are more subtle, it seems that Raman spectroscopy might also distinguish the four archaeologically significant groups. These separations were obtained from the characteristics of the stretching massif part of the glassy matrix spectra.

This contribution, carried out within the framework of a multi-parametric characterization test program,²⁹ already shows that Raman spectroscopy of obsidians can be at least one complementary technique. Further work focusing on a more extended sampling and on other Raman data (e.g. Raman micro-mineralogy) will show to what extent this technique can be used in obsidian provenance studies.

Acknowledgements

We are indebted to colleagues who provided the studied samples: G. Bigazzi (CNR, Pisa, Italy), C. Luglié (Cagliari University, Italy), A. M. De Francesco (Università della Calabria, Italy) and V. Francaviglia (CNR, Rome, Italy). We also thank the GDR 2114 of CNRS, 'Physico-Chimie des Matériaux du Patrimoine Culturel' (CHIMART), which contributed to supporting this work, and the Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF-URM171), where PIXE analyses were performed.

REFERENCES

1. Cann JR, Renfrew C. *Prehistoric Soc.* 1964; **30**: 111.
2. Shackley MS. *Archaeological Obsidian Studies. Method and Theory. Advances in Archaeological and Museum Science 3.* Plenum Press: New York, 1998; 243.
3. Bellot-Gurlet L, Calligaro Th, Dorigel O, Dran J-C, Poupeau G, Salomon J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 1999; **150**: 616.
4. Bigazzi G, Poupeau G, Bellot-Gurlet L, Yegingil Z. In *l'Obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du Volcan à l'Outil*, Cauvin M-C, Gourgaud A, Gratuze B, Arnaud N, Poupeau G, Poidevin J-L, Chataigner C (eds). *BAR International Series*, 738. Hadrian Books: Oxford, 1998; 69–89.
5. Bellot-Gurlet L, Poupeau G, Dorigel O, Calligaro Th, Dran J-C, Salomon J. *J. Archaeol. Sci.* 1999; **26**: 855.
6. Longworth G, Warren SE. *J. Archaeol. Sci.* 1979; **6**: 179.
7. Duttine M, Villeneuve G, Poupeau G, Rossi AM, Scorzelli RB. *J. Non-Cryst. Solids* 2003; **323**: 193.
8. Chávez-Rivas F, Zamorano-Ulloa R, Galland D, Regnard JR, Chappert J. *J. Appl. Phys.* 1991; **69**: 5468.
9. Scorzelli RB, Petrick S, Rossi AM, Poupeau G, Bigazzi G. *C. R. Acad. Sci. Earth Planet. Sci.* 2001; **332**: 769.
10. McDougall JM, Tarling DH, Warren SE. *J. Archaeol. Sci.* 1983; **10**: 441.

11. Stewart SJ, Cernicchiaro G, Scorzelli RB, Acquafredda P, De Francesco AM. *J. Non-Cryst. Solids* 2003; **323**: 188.
12. White WB, Minser DG. *J. Non-Cryst. Solids* 1984; **67**: 45.
13. Milleville A, Bellot-Gurlet L, Champagnon B. *Santallie Revue d'Archéométrie*. 2003; **27**: 123.
14. Tykot RH. *J. Archaeol. Sci.* 1997; **24**: 467.
15. Mackey MP, Warren SE. In *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*, University of Bradford: 1982; 420–431.
16. McMillan P. *Am. Mineral.* 1984; **69**: 622.
17. Galeener FL. *J. Non-Cryst. Solids* 1982; **49**: 53.
18. Barrio RA, Galeener FL, Martínez E, Elliott RJ. *Phys. Rev. B* 1993; **48**: 15 672.
19. Pasquarello A, Car R. *Phys. Rev. Lett.* 1998; **80**: 5145.
20. Seifert F, Mysen BO, Virgo D. *Am. Mineral.* 1982; **67**: 696.
21. Colomban Ph. *J. Non-Crystall. Solids* 2003; **323**: 180.
22. Mysen BO, Virgo D, Scarfe CM. *Am. Mineral.* 1980; **65**: 690.
23. Sharma SK, Simons B. *Am. Mineral.* 1981; **66**: 118.
24. Zotov N, Ebbsjö I, Timpel D, Keppler H. *Phys. Rev. B* 1999; **60**: 6383.
25. McMillan P, Piriou B, Navrotsky A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982; **46**: 2021.
26. Mysen BO, Finger LW, Virgo D, Seifert F. *Am. Mineral.* 1982; **67**: 686.
27. Mysen BO. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1995; **59**: 455.
28. Poupeau G, Bellot-Gurlet L, Brisotto V, Doriguel O. *C. R. Acad. Sci. Earth Planet. Sci.* 2000; **330**: 297.
29. Poupeau G, Scorzelli RB, Villeneuve G, Duttine M, Dubernet S, Stewart S, Bellot-Gurlet L, Fröhlich F, Le Bourdonnec F-X, Delerue S. In *Actes de la Convention Internationale sur l'Obsidienne du Monte Arci (Sardaigne)*, Oristano, 28–29 November 2002, in press.
30. Bellot-Gurlet L, Keller F, Poupeau G. *Int. Assoc. Obsidian Stud. Bull.* 1999; **23**: 13.

II.3.3. Bilan

L'utilisation de la spectroscopie Raman a récemment été reprise sur des sources d'obsidiennes du Pacifique (Carter E. A. *et al.*, 2009). L'étude teste la possibilité de différencier des groupes compositionnels répartis sur l'archipel Bismarck (îles de l'Amirauté et de Nouvelle-Bretagne) et sur l'île Banks (archipel de Vanuatu). Des tests ont été réalisés avec des excitations à 488, 514, 633, 785 et 830 nm, mais pour des raisons techniques, les données traitées sur l'ensemble des échantillons ont été réalisées avec une excitation dans le proche infrarouge à 785 nm. Les discriminations sont effectuées sur la base d'une analyse en composantes principales (PCA) de l'intégralité (200-2500 cm^{-1}) des spectres enregistrés, dont les résultats fournissent les différenciations souhaitées. Cependant une grande partie des signaux traités (au-delà de 1200 cm^{-1}) ne correspondent pas à des caractéristiques vibrationnelles mais, avec cette excitation à 785 nm, à des émissions consécutives à des transitions électroniques. Avec l'analyse en composantes principales réalisée sur ces spectres bruts, la séparation des échantillons est effectuée sans différenciation des phénomènes d'origine diverse. Le retour aux paramètres physico-chimiques à l'origine de ces ségrégations d'échantillons, qui n'est qu'évoqué dans cette étude, est donc difficile. Surtout qu'une grande partie de ces caractéristiques sont liées à des propriétés de luminescence qui devraient spécifiquement être abordées par les méthodologies qui leurs sont classiquement associées. D'une façon générale, le recours aux analyses multivariées (type composantes principales, classification ascendante hiérarchique, ...) en utilisant des paramètres extraits des spectres (comme nous avons pu les utiliser pour une étude réalisée sur des verres manufacturés : Colombar *et al.*, 2006), facilite la reconnaissance des paramètres qui orientent les classifications, et permet de mieux identifier leurs relations avec les propriétés vibrationnelles des matériaux étudiés. La simplicité d'une utilisation directe sur les spectres complets est contrebalancée par les difficultés d'une nécessaire compréhension des éléments à l'origine des catégorisations obtenues.

Les travaux que nous avons réalisés sur la caractérisation structurale par spectroscopie Raman des obsidiennes montrent que leurs variations de compositions chimiques ou de conditions de formations, modifient de façon notable les signatures vibrationnelles, permettant dans certains cas de les exploiter pour les différencier. Ceci rejoint les conclusions des nombreuses publications parues ces dernières années sur l'étude de la technologie des verres dans le contexte des matériaux anciens (voir par exemple : Colombar, 2003 ; Raffaëly-Veslin *et al.*, 2008) qui soulignent la sensibilité et la pertinence de la spectroscopie Raman pour étudier la structure vitreuse. Cette méthode entre donc dans l'éventail de celles disponibles pour établir des

stratégies analytiques adaptées aux différentes problématiques d'étude de provenance de l'obsidienne (Poupeau *et al.*, 2007). L'interprétation et l'exploitation des spectres nécessite la mise en place de quelques procédures spécifiques (traitement de lignes de bases, décomposition), qui peuvent aisément être automatisées pour des utilisations de routine sur des situations préalablement circonscrites. Les avantages spécifiques de cette technique sont : le caractère totalement non-destructif, la simplicité de mise en œuvre, des durées d'analyses qui peuvent être adaptées selon les cas et maintenant, la possibilité de mesures par des dispositifs portables.

II.3. Conclusions

Les verres volcaniques massifs sélectionnés par les préhistoriques pour leurs industries lithiques présentent des caractéristiques physico-chimiques remarquables. Les processus de formation de ces obsidiennes et la nature vitreuse qui en découle définissent des compositions chimiques globalement stables à l'échelle d'une source.

Les techniques d'analyses élémentaires mises en œuvre dans ce travail soulignent les performances qu'il est possible d'obtenir. Ceci sur le plan des subtilités de compositions chimiques qu'il est possible de définir pour un grand nombre d'éléments chimiques (ICP-MS et hétérogénéité du groupe Göllü Dağ Est de Cappadoce), du caractère totalement non-destructif du PIXE pour déterminer un cortège significatif d'éléments et plus récemment, de la mise en œuvre en musée de mesures par fluorescence X portable qui permettent de répondre à certaines problématiques. Plus globalement, au fil du temps la stabilité des résultats qu'il est possible de produire est remarquable avec une compatibilité notable entre méthodes et équipes travaillant dans le même domaine.

L'autre aspect abordé, novateur pour les obsidiennes, est la caractérisation de sa structure par spectroscopie Raman. Comme signalé depuis les années 1980 (McMillan, 1984), cette sonde structurale est particulièrement bien adaptée pour décrire les verres silicatés. Elle est régulièrement employée depuis dans le contexte des sciences de la terre (voir par exemple : Di Muro *et al.*, 2009). Ce sont essentiellement les procédés de sélection et de traitements des signatures vibrationnelles qui permettent d'en retirer des grandeurs opérationnelles. L'application aux sources de Méditerranée occidentale a montré la possibilité d'exploiter les paramètres extraits des spectres Raman pour les différencier en vue d'études de provenances. Cette approche est donc une offre supplémentaire dans le panel des techniques disponibles pour élaborer des stratégies analytiques adaptées aux questions soulevées et aux séries à traiter.

Les travaux réalisés ont concerné les différentes régions du bassin méditerranéen (partie occidentale, Mer Égée et Proche-Orient) et l'Amérique andine (Colombie, Équateur). Pour les méthodes d'analyse élémentaire, le PIXE a été particulièrement utilisé grâce aux accès qui nous sont régulièrement offerts à l'accélérateur AGLAÉ (LC2RMF, UMR171). Les contributions se rapportent à la définition des sources (Anatolie, Andes) et à leur diffusion. Les enjeux sont différents selon les territoires, en raison des contextes et questions archéologiques, mais aussi d'environnement en termes de gisements d'obsidienne et de leur connaissance actuelle. La situation en Amérique andine équatoriale souligne le besoin d'un travail de terrain et d'analyses pour compléter l'inventaire des sources, documenter leur géologie et leur intégration dans l'environnement géographique et géologique. En association, comme il s'agit de définir la chaîne opératoire, les caractérisations physico-chimiques doivent être combinées avec celles de la technologie lithique, depuis les ateliers de taille jusqu'aux sites utilisateurs (Anatolie, Méditerranée occidentale).

Le choix des techniques analytiques, au-delà des accès disponibles, doit prendre en compte les questions à résoudre et les contraintes liées aux pièces analysées (intégrité à préserver, dimensions, etc.). Le problème se positionne aussi par rapport au nombre d'analyses requises qui évolue selon les situations et avec les problématiques. Nous avons pu le voir avec l'espace corso-sarde où actuellement l'objectif est la prise en compte de collections complètes, ce qui implique de nombreuses mesures malgré des déterminations visuelles de provenance. À l'opposé, les exemples traités en Crète et en Anatolie montrent qu'une sélection rigoureuse des objets entraîne le traitement d'un corpus limité, pertinent par rapport aux problèmes posés. Plus généralement c'est l'intégration de l'ensemble des approches qui est souhaitable. Depuis la bonne définition des analyses nécessaires, leur interprétation pertinente, jusqu'à leur incorporation dans l'ensemble des données disponibles pour tendre vers un éclairage judicieux des contextes culturels.

Bibliographie

- Al Isa K. (1990). Utilisation de méthodes nucléaires développées autour d'un cyclotron à la caractérisation de l'obsidienne archéologique. Application à l'étude de l'approvisionnement des sites du Proche-Orient, *Thèse, Université Blaise Pascal-Clermont II*, pp. 92.
- Asaro F., Salazar E., Michel H. V., Burger R. L. et Stross F. H. (1994). Ecuadorian obsidian sources used for artifact production and methods for provenience assignments, *Latin American Antiquity*, **5**, 257-277.
- Aspinall A., Feather S. W. et Renfrew C. (1972). Neutron activation analysis of Aegean obsidians, *Nature*, **237**, 333-334.
- Balkan-Atli N., Binder D. et Cauvin M.-C. (1998). Exploitation de l'obsidienne de Cappadoce : première campagne de fouille à Kaletpe (Kömürçü), *Anatolia Antiqua*, **VI**, 301-315.
- Balkan-Atli N., Binder D. et Cauvin M.-C. (1999). Obsidian: sources, workshops and trade in Central Anatolia, dans *"Neolithic in Turkey. The cradle of civilization. New discoveries"*, Özdoğan M. et Başgelen N., Eds., Arkeoloji ve Sanat Yayinlari, Istanbul, 133-145.
- Balkan-Atli N., Kayacan N., Özbasaran M. et Yildirim S. (2001). Variability in the Neolithic arrowheads of Central Anatolia (typological, technological and chronological aspects), dans : *"Beyond Tools - Redefining the PPN Lithic Assemblages of the Levant" (Proceedings of the Third Workshop on PPN Chipped Lithic Industries, Venice, 1998)*, Caneva I., Lemorini C., Zampetti D. et Biaggi P., Eds., Studies in Early Near Eastern production, subsistence and environment, Berlin : ex oriente, **9**, 27-43.
- Bellot-Gurlet L. (1998). Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne. Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques, *Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble I*, pp. 290. Disponible en ligne sur : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00315287/fr/>.
- Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Dorighel O., Calligaro T., Dran J. C. et Salomon J. (1999). A PIXE/Fission-Track Dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, *Journal of Archaeological Science*, **26**, 855-860.
- Bellot-Gurlet L., Dorighel O. et Poupeau G. (2008). Obsidian provenance studies in Colombia and Ecuador: obsidian sources revisited, *Journal of Archaeological Science*, **35**, 272-289.
- Binder D. et Courtin J. (1994). Un point sur la circulation de l'obsidienne dans le domaine Provençal, *Gallia Préhistoire*, **36**, 310-322.
- Binder D. et Balkan-Atli N. (2001). Obsidian exploitation and blade technology at Kömürçü-Kaletpe (Cappadocia, Turkey), dans : *"Beyond Tools - Redefining the PPN Lithic Assemblages of the Levant" (Proceedings of the Third Workshop on PPN Chipped Lithic Industries, Venice, 1998)*, Caneva I., Lemorini C., Zampetti D. et Biaggi P., Eds., Studies in Early Near Eastern production, subsistence and environment, Berlin : ex oriente, **9**, 1-16.
- Binder D. (2002). Stones making sense: what obsidian could tell us about the origins of the Central Anatolian Neolithic, dans : *"The Neolithic of Central Anatolia: Internal Developments and External Relations during the 9th-6th Millennia Cal BC: Proceedings of the International CANeW Table Ronde"*, Istanbul, 23-24 November 2001, Gerard F. et Thissen L., Eds., Ege Yayinlari, Istanbul, 79-90.
- Bowman H. R., Asaro F. et Perlman I. (1973). Composition variations in obsidian sources and the archaeological implications, *Archaeometry*, **15**, 123-127.
- Braswell G. E. et Glascock M. D. (1998). Interpreting intrasource variation in the composition of obsidian: The geoarchaeology of San Martin Jilotepeque, Guatemala, *Latin American Antiquity*, **9**, 353-369.
- Brisotto V. (1999). Quartz hyalin et obsidienne dans les séries néolithiques entre Rhône moyen et Alpes : poids et signification, dans : *"Circulation et Identités Culturelles Alpines à la Fin de la Préhistoire -Matériaux pour une étude-*", Programme CIRCALP 1997-1998, Beeching A., Dir., Travaux du Centre d'Archéologie Préhistorique de Valence, Valence, **2**, 211-230.
- Burton J. H. et Krinsley D. H. (1987). Obsidian provenance determination by back-scattered electron imaging, *Nature*, **326**, 585-587.
- Bustamante A., Montoya J., Delgado M., Scorzelli R. B., Rossi A. M. et Poupeau G. (2003). Characterization by Mössbauer Spectroscopy and Electron Paramagnetic Resonance of Peruvian obsidians for provenance studies: A Preliminary Study, *Hyperfine Interactions*, **148**, 73-77.
- Cann J. R. et Renfrew C. (1964). The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean region, *The Prehistoric Society*, **30**, 111-133.
- Carter E. A., Hargreaves M. D., Kononenko N., Graham I., Edwards H. G. M., Swarbrick B. et Torrence R. (2009). Raman spectroscopy applied to understanding Prehistoric obsidian trade in the Pacific region, *Vibrational Spectroscopy*, **50**, 116-124.
- Carter T. et Kilikoglou V. (2007). From Reactor to Royalty? Aegean and Anatolian Obsidians from Quartier Mu, Malia (Crete), *Journal of Mediterranean Archaeology*, **20**, 115-143.
- Cauvin M.-C. (1998). L'obsidienne au Proche et Moyen Orient : présentation et historique, dans *"L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil"*, Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Arnaud N., Poupeau

- G., Poidevin J.-L. et Chataigner C., Eds., British Archaeological Reports (BAR) International Series, Hadrian Books Ltd, Oxford, **738**, 7-11.
- Cauvin M.-C. et Chataigner C. (1998). Distribution de l'obsidienne dans les sites archéologiques du Proche et du Moyen Orient (par phase chronologique), dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Arnaud N., Poupeau G., Poidevin J.-L. et Chataigner C., Eds., British Archaeological Reports (BAR) International Series, Hadrian Books Ltd, Oxford, **738**, 325-350.
- Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Arnaud N., Poupeau G., Poidevin J.-L. et Chataigner C., Eds. (1998). L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil, *British Archaeological Reports (BAR) International Series, Hadrian Books Ltd, Oxford*, **738**, pp. 388.
- Chataigner C. (1998). Sources des artefacts du Proche-Orient d'après leur caractérisation géochimique, dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Arnaud N., Poupeau G., Poidevin J.-L. et Chataigner C., Eds., British Archaeological Reports (BAR) International Series, Hadrian Books Ltd, Oxford, **738**, 273-324.
- Chataigner C., Poidevin J. L. et Arnaud N. O. (1998). Turkish occurrences of obsidian and use by prehistoric peoples in the Near East from 14,000 to 6,000 BP, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **85**, 517-537.
- Chávez-Rivas F., Zamorano-Ulloa R., Galland D., Régnard J. R. et Chappert J. (1991). Magnetic resonance and magnetization studies of natural volcanic glasses: Lipari obsidians, *Journal of Applied Physics*, **69**, 5468.
- Cobean R. H., Coe M. D., Perry E. A., Turekian K. K. et Kharkar D. P. (1971). Obsidian trade at San Lorenzo Tenochtitlan, Mexico, *Science*, **174**, 666-671.
- Colomban P. (2003). Polymerisation degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamel and mosaics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 180-187.
- Colomban P., Tournié A. et Bellot-Gurlet L. (2006). Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 841-852.
- Coote G. E., Whitehead N. E. et McCallum G. J. (1972). A rapid method of obsidian characterisation by inelastic scattering of protons, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **12**, 491-496.
- Dahl P. S., Harkness B. M. et Maurath G. C. (1990). Trace-element analysis of Mayan obsidian blades from Yucatan and Campeche Provinces, Mexico, *Chemical Geology*, **88**, 163-167.
- Delerue S. (2007). L'obsidienne dans le processus de néolithisation du Proche-Orient (12000-6500 BC), *Thèse, Université Michel de Montaigne Bordeaux III, France*, pp. 539.
- Di Muro A., Métrich N., Mercier M., Giordano D., Massare D. et Montagnac G. (2009). Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: Application to peralkaline rhyolites and basalts, *Chemical Geology*, **259**, 78-88.
- Dorigel O. (2000). La diffusion de l'obsidienne préhispanique dans l'aire andine équatoriale de 3.500 B.C. à 1.500 A.D. : proposition d'une première modélisation des échanges par traces de fission et géochimie, *Thèse, Université Paris I-Panthéon-Sorbonne*, pp. 469.
- Duttine M., Villeneuve G., Poupeau G., Rossi A. M. et Scorzelli R. B. (2003). Electron spin resonance of Fe³⁺ ion in obsidians from Mediterranean islands. Application to provenance studies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 193-199.
- Duttine M., Scorzelli R. B., Cernicchiario G., Poupeau G. et Guillaume-Gentil N. (2008). Magnetic properties and electron spin resonance of Ecuadorian obsidians. Application to provenance research of archeological samples, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, e136-e138.
- Gale N. H. (1981). Mediterranean obsidian source characterisation by strontium isotope analysis, *Archaeometry*, **23**, 41-51.
- Gordus A. A., Fink W. C., Hill M. E., Purdy J. C. et Wilcox T. R. (1967). Identification of the geologic origins of archaeological artifacts: an automated method of Na and Mn Neutron Activation Analysis, *Archaeometry*, **10**, 87-96.
- Gratuze B., Barrandon J.-N., Al Isa K. et Cauvin M.-C. (1993). Non-destructive analysis of obsidian artefacts using nuclear techniques : investigation of provenance of Near Eastern artefacts, *Archaeometry*, **35**, 11-21.
- Gratuze B. (1999). Obsidian characterization by Laser Ablation ICP-MS and its application to prehistoric trade in the Mediterranean and the Near East : sources and distribution of obsidian within the Aegean and Anatolia, *Journal of Archaeological Science*, **26**, 869-881.
- Gratuze B., Boucetta S., Binder D., Bellot-Gurlet L., Mouralis D. et Balkan-Atli N. (2003). New investigations of the Göllü-Dağ obsidian lava flows system: a multidisciplinary approach, *Communication orale "International specialized workshop: Recent advances in obsidian dating and characterization"*, Mélos (Grèce), 3-6 juillet.
- Green R., Brooks R. et Reeves R. (1967). Characterization of New Zealand obsidian by emission spectroscopy, *New Zealand Journal of Science*, **10**, 675-682.
- Griffin J. B., Gordus A. A. et Wright G. A. (1969). Identification of the sources of Hopewellian obsidian in the Middle West, *American Antiquity*, **34**, 1-14.
- Guilaine J. et Vaquer J. (1994). Les obsidiennes à l'ouest du Rhône, *Gallia Préhistoire*, **36**, 323-327.

- Hallam B. R., Warren S. E. et Renfrew C. (1976). Obsidian in the western Mediterranean : characterisation by neutron activation analysis and optical emission spectrometry, *Proceedings of the Prehistoric Society*, **42**, 85-110.
- Hammond N. (1972). Obsidian trade routes in the Mayan area, *Science*, **178**, 1092-1093.
- Huntley D. J. et Bailey D. C. (1978). Obsidian source identification by thermoluminescence, *Archaeometry*, **20**, 159-170.
- Ibáñez J. J. et Urquijo J. G. (2006). Évolution technique et société dans le Néolithique du moyen Euphrate, dans : *"Normes techniques et pratiques sociales. de la simplicité des outillages pré- et protohistoriques"*, XXVI^e rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes, Astruc L., Bon F., Léa V., Milcent P.-Y. et Philibert S., Dir., Éditions APDCA, Antibes, 361-376.
- Kayani P. I. et McDonnell G. (1996). An assessment of back-scattered electron petrography as a method for distinguishing Mediterranean obsidians, *Archaeometry*, **38**, 43-58.
- Key C. A. (1968). Trace element identification of the source of obsidian in an archaeological site in New Guinea, *Nature*, **219**, 360.
- Kilikoglou V., Bassiakos Y., Grimanis A. P. et Souvatzis K. (1996). Carpathian obsidian in Macedonia, Greece, *Journal of Archaeological Science*, **23**, 343-349.
- Kilikoglou V., Bassiakos Y., Doonan R. C. et Stratis J. (1997). NAA and ICP analysis of obsidian from Central Europe and the Aegean: source characterisation and provenance determination, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **216**, 87-93.
- Le Bourdonnec F.-X., Delerue S., Dubernet S., Moretto P., Calligaro T., Dran J. C. et Poupeau G. (2005). PIXE characterization of Western Mediterranean and Anatolian obsidians and Neolithic provenance studies, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **240**, 595-599.
- Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G. et Lugliè C. (2006). SEM-EDS analysis of western Mediterranean obsidians: a new tool for Neolithic provenance studies, *Comptes Rendus Geosciences*, **338**, 1150-1157.
- Le Bourdonnec F.-X. (2007). Aspects archéométriques de la circulation de l'obsidienne préhistorique. Développements analytiques et applications en Corse, Sardaigne et Éthiopie, *Thèse, Université Michel de Montaigne Bordeaux III, France*, pp. 393.
- Longworth G. et Warren S. E. (1979). The application of Mössbauer spectroscopy to the characterisation of Western Mediterranean obsidian, *Journal of Archaeological Science*, **6**, 179-193.
- Lugliè C., Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G., Bohn M., Meloni S., Oddone M. et Tanda G. (2006). A map of the Monte Arci (Sardinia Island, Western Mediterranean) obsidian primary to secondary sources. Implications for Neolithic provenance studies, *Comptes Rendus Palevol*, **5**, 995-1003.
- Lugliè C., Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G., Atzeni E., Dubernet S., Moretto P. et Serani L. (2007). Early Neolithic obsidians in Sardinia (Western Mediterranean): the Su Carroppu case, *Journal of Archaeological Science*, **34**, 428-439.
- Lugliè C., Le Bourdonnec F.-X., Poupeau G., Congia C., Moretto P., Calligaro T., Sanna I. et Dubernet S. (2008). Obsidians in the Rio Saboccu (Sardinia, Italy) campsite: provenance, reduction and relations with the wider Early Neolithic Tyrrhenian area, *Comptes Rendus Palevol*, **7**, 249-258.
- McMillan P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, **69**, 622-644.
- Mouralis D. (2003). Les complexes volcaniques quaternaires de Cappadoce (Göllüdağ et Acıgöl -Turquie) : évolutions morphodynamiques et implications environnementales, *Thèse, Université Paris 12*, pp. 303.
- Muir I. D., Hivernel F. et Scoon J. H. (1976). Obsidians from the Melka-Konture prehistoric site, Ethiopia, *Journal of Archaeological Science*, **3**, 211-217.
- Ogburn D., Connell S. et Gifford C. (2009). Provisioning of the Inka army in wartime: obsidian procurement in Pambamarca, Ecuador, *Journal of Archaeological Science*, **36**, 740-751.
- Osawa M., Kasuya H. et Sakakibara Y. (1977). Trace element abundances in stone artifacts and related materials from Japan by neutron activation analysis. An approach to archaeological provenience studies, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **39**, 137-152.
- Parks G. A. et Tieh T. T. (1966). Identifying the geographical source of artefact obsidian, *Nature*, **211**, 289-290.
- Perlès C. (1990). L'outillage de pierre taillée néolithique en Grèce : approvisionnement et exploitation des matières premières, *Bulletin de Correspondance Hellénique*, **114**, 1-42.
- Pernicka E., Keller J. et Cauvin M.-C. (1997). Obsidian from Anatolian sources in the Neolithic of the middle Euphrates region (Syria), *Paléorient*, **23**, 113-122.
- Poidevin J.-L. (1998). Les gisements d'obsidienne de Turquie et Transcaucasie : géologie, géochimie et chronométrie, dans *"L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil"*, Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Arnaud N., Poupeau G., Poidevin J.-L. et Chataigner C., Eds., BAR International Series, Hadrian Books Ltd, Oxford, **738**, 105-203.
- Poupeau G., Bellot-Gurlet L., Brisotto V. et Dorighel O. (2000). New data on the provenance of obsidian from southeastern France Neolithic sites; Nouvelles données sur la provenance de l'obsidienne des sites

- néolithiques du Sud-Est de la France, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Séries IIA - Earth and Planetary Science*, **330**, 297-303.
- Poupeau G., Delerue S., Carter T., Pereira C. E. B., Miekeley N. et Bellot-Gurlet L. (2005). How homogeneous is the "East Göllü Dağ" (Cappadocia, Turkey) obsidian "source" composition?, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, **32**, 3-8.
- Poupeau G., Le Bourdonnec F.-X., Dubernet S., Scorzelli R. B., Duttine M. et Carter T. (2007). Tendances actuelles dans la caractérisation des obsidiennes pour les études de provenance, *ArcheoSciences, Revue d'Archéométrie*, **31**, 79-86.
- Raffaëly-Veslin L., Champagnon B. et Lesage F. (2008). Thermal history and manufacturing processes of Roman panes studied by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 1120-1124.
- Renfrew C., Dixon J. E. et Cann J. R. (1966). Obsidian and early cultural contact in the Near East, *Proceedings of the Prehistoric Society*, **32**, 30-72.
- Renfrew C., Dixon J. E. et Cann J. R. (1968). Further analysis of Near Eastern obsidians, *Proceedings of the Prehistoric Society*, **34**, 319-331.
- Renfrew C. et Aspinall A. (1990). Aegean obsidian and Franchthi cave, *Les Industries Lithiques Taillées de Franchthi (Argolide, Grèce). Tome II. Les Industries du Mésolithique et du Néolithique Initial*, Perlès C., Eds., Indiana University Press, Bloomington, 257-270.
- Schmidbauer E., Mosheim E. et Semioschkina N. (1986). Magnetization and ^{57}Fe Mössbauer study of obsidians, *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 256-261.
- Schneider G. (1994). Analysis of obsidian from sites in Central-Anatolia and Northern Syria by X-Ray Fluorescence, *Poster présenté au "29^e International Symposium on Archaeometry", Ankara, Turquie, 9-14 mai*.
- Stewart S. J., Cernicchiaro G., Scorzelli R. B., Acquafredda P. et De Francesco A. M. (2003). Magnetic properties and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of Mediterranean prehistoric obsidians for provenance studies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **323**, 188-192.
- Stordeur D., Helmer D. et Willcox G. (1997). Jerf el Ahmar un nouveau site de l'horizon PPNA sur le moyen Euphrate syrien, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, **94**, 282-285.
- Stordeur D. et Abbès F. (2002). Du PPNA au PPNB : mise en lumière d'une phase de transition à Jerf el Ahmar (Syrie), *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, **99**, 563-595.
- Sun S. S. et McDonough W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes, dans "Magmatism in the Ocean basins", Eds. A. D. Saunders et M. J. Norry, *Geological Society (London), Special Publication*, **42**, 313-345.
- Tykot R. H. et Young S. M. M. (1996). Archaeological applications of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, dans : *ACS Symposium Series 625, Archaeological Chemistry, Organic, Inorganic, and Biochemical Analysis*, Orna M. V., Eds., American Chemical Society, Washington DC, 116-130.
- Vaquer J. (1996). Réseaux de circulation de l'obsidienne en Méditerranée centro-occidentale, dans : "La pierre taillée : ressources, technologies, diffusion", 29-34.
- Vaquer J. (2007). Le rôle de la zone nord-tyrrhénienne dans la diffusion de l'obsidienne en Méditerranée nord-occidentale au Néolithique, dans : *Actes du 128^{ième} Congrès National des Sociétés Historiques et Scientifiques "Corse et Sardaigne préhistoriques : relations et échanges dans le contexte méditerranéen" (Bastia, avril 2003)*, Cesari J., D'Anna A., Ogel L. et Vaquer J., Eds., éditions du CTHS, Paris, 99-119.
- White W. B. et Minser D. G. (1984). Raman spectra and structure of natural glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **67**, 45-59.

III. Produits de corrosion des métaux ferreux : de la caractérisation structurale des analogues aux mécanismes et à la prévision de l'altération

III.1. Introduction : corrosion et analogues

Les métaux ferreux sont largement présents dans les objets du patrimoine ou les monuments historiques et subissent la corrosion en fonction de leur environnement de conservation. De plus ces métaux sont, en France, actuellement envisagés pour réaliser une des enceintes de confinement des déchets nucléaires pour leur stockage à très long terme. Ces deux contextes nécessitent une meilleure compréhension de la corrosion des matériaux ferreux conservés dans des conditions environnementales non contrôlées.

Dans le cadre de la conservation des biens culturels, l'objectif est de proposer aux professionnels du patrimoine (conservateurs, architectes en chef des monuments historiques, ingénieurs et restaurateurs), des méthodes de diagnostic et de prédiction phénoménologique de la dégradation des matériaux ferreux en fonction des conditions de conservation. De telles méthodes permettraient d'estimer de manière plus fiable les risques encourus par ces matériaux vis-à-vis de la corrosion, afin de définir une stratégie cohérente en matière d'entretien, de maintenance et de recherche de traitements en conservation-restauration (notamment en terme de compromis coût/efficacité).

Pour appréhender ces phénomènes sur le long terme (dans ces domaines, les durées mises en jeu sont de plusieurs centaines d'années), les expériences en laboratoire, en conditions de vieillissement accéléré, sont imparfaites. Elles ne permettent pas d'obtenir des couches de corrosion représentatives, c'est-à-dire de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Or, celles-ci sont indispensables pour qu'il soit possible de les prendre en compte dans les mécanismes de corrosion auxquels elles participent. Dans les faits, seuls les objets archéologiques dits "analogues", dont les couches se sont formées sur plusieurs centaines d'années en conditions réelles, sont à même de fournir les données physico-chimiques nécessaires à la validation des modèles d'altération (Dillmann, 2005 ; Dillmann *et al.*, 2007).

Par conséquent, une meilleure compréhension de ces phénomènes passe par l'étude des analogues et de leurs couches épaisses de produits de corrosion, dont la composition et l'organisation sont intimement liées aux mécanismes de corrosion. L'objectif est donc de

contribuer à l'obtention de ces informations, essentielles pour la définition du scénario de leur formation et de leurs évolutions.

La caractérisation de ces matériaux complexes soulève de nombreux défis. Comme l'analyse élémentaire est insuffisante pour définir leurs composants, il est nécessaire de les particulariser par leurs structures. Des méthodologies originales doivent être développées, avec la nécessité d'analyses respectant l'intégrité des échantillons pour préserver les composés, et permettre des caractérisations successives par différentes méthodes, qui sont souvent requises pour une description satisfaisante de ces systèmes. D'autre part, une description à l'échelle des hétérogénéités des objets (de l'ordre du micron) exige le recours à des techniques de microanalyses.

C'est dans ce contexte que l'utilisation de la micro-spectroscopie Raman a été développée au LADIR. Ces travaux sont réalisés dans le cadre d'une étroite collaboration avec l'équipe de Philippe Dillmann (Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération - LAPA, SIS2M UMR 3299 CNRS-CEA (ex-laboratoire Pierre Süe), Saclay et Laboratoire Métallurgies et Cultures IRAMAT UMR 5060), élaborée en particulier au travers des thèses successives de Daphine Neff (2000-2003 ; Neff, 2003), Solenn Réguer (2002-2005 ; Réguer, 2005) et Judith Monnier (2005-2008 ; Monnier, 2008), pour lesquelles j'ai encadré les parties exploitant la spectroscopie Raman et l'intégration de leurs résultats dans les problématiques de recherches. C'est aussi sur cette thématique que s'est effectué au LADIR le stage post-doctoral de Delphine Neff (2004-2005) sur le développement de l'utilisation de l'imagerie Raman. Ces recherches autour de la corrosion du fer ont la spécificité de faire intervenir des techniques et approches complémentaires, en faisant interagir des spécialistes des sciences analytiques, de la corrosion, de la conservation, de l'histoire et de l'archéologie.

Ce chapitre va tout d'abord présenter un aperçu général de l'utilisation de la spectroscopie Raman pour la caractérisation des produits de corrosion du fer, puis les différents axes de recherche développés. Ceux-ci sont organisés selon les milieux de conservation : sols, bétons et atmosphère. Pour les sols, qui impliquent l'ensemble des objets archéologiques, une partie s'intéresse aux faciès de corrosion pour les contextes anoxiques et aérés, une autre se focalise sur l'étude des phases contenant du chlore, qui interviennent dans les phénomènes de corrosion active.

Les bétons, utilisés depuis la fin du 19^e siècle, sont concernés car ils peuvent contenir des armatures métalliques, dont l'altération induit des fissurations susceptibles de fragiliser les structures.

L'atmosphère est ici uniquement considérée sous abri, avec les renforts métalliques mis en place dans les bâtiments depuis les périodes médiévales.

III.2. Spectroscopie Raman et produits de corrosion du fer

Les possibilités d'exploiter la spectroscopie Raman pour caractériser les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer rencontrés dans les produits de corrosion se sont longtemps trouvées limitées par les performances des spectromètres. Ces matériaux opaques, colorés, ne sont pas spécialement d'excellents diffuseurs Raman et leur sensibilité aux modifications de phase sous irradiation laser (comme plus généralement tous les matériaux colorés où l'un des éléments n'est pas dans son état d'oxydation maximum) limite encore la possibilité d'obtenir aisément des signatures spectrales intenses. Cependant dès les années 1970, les premières études publient des spectres sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer les plus communs : hématite (Beattie et Gilson, 1970), magnétite (Verble, 1974 ; Hart *et al.*, 1976), goethite et lépidocrocite (Thibeau *et al.*, 1978). L'intérêt de l'utilisation de la spectroscopie Raman dans les études autour de la corrosion du fer se développe alors avec de nombreuses publications dans les années 1980 (par exemple : Farrow et Nagelberg, 1980 ; Keiser *et al.*, 1983 ; Hugot-Le Goff et Pallotta, 1985 ; Nauer *et al.*, 1985 ; Ohtsuka *et al.*, 1986 ; Boucherit *et al.*, 1989b ; Dünnwald et Otto, 1989).

De nouvelles perspectives s'ouvrent à la fin des années 1990 avec le développement des appareillages à haute détectivité (ou "luminosité") fondés sur l'utilisation de filtres de réjection (Notch puis Edge) pour éliminer la diffusion Rayleigh en lieu et place des pré-monochromateurs (systèmes dispersifs multi-réseaux). Avec de très faibles puissances laser irradiant l'échantillon, de l'ordre de la centaine de microwatt ce qui permet d'éviter les modifications de phases, et des temps d'acquisition d'une dizaine de secondes à quelques minutes, ces dispositifs permettent d'obtenir des spectres particulièrement bien définis (de Faria *et al.*, 1997 ; Oh *et al.*, 1998 ; Bersani *et al.*, 1999).

Les études des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer peuvent alors largement exploiter les capacités de la spectroscopie Raman pour caractériser leurs structures, même celles correspondant à de très faibles cristallinités (par exemple les ferrihydrites : Mazzetti et Thistlethwaite, 2002). L'autre spécificité technique particulièrement pertinente pour l'étude des couches de corrosion est la possibilité d'atteindre aisément en laboratoire une résolution spatiale d'analyse de l'ordre du micron, qui permet de décrire leurs hétérogénéités et peut facilement fournir des cartographies structurales. Actuellement la spectroscopie Raman des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer se retrouve dans de nombreux contextes : l'étude de leur structure (par exemple : Shebanova et Lazor, 2003 ; de Faria et Lopes, 2007 ; Zoppi *et al.*, 2008), la corrosion et l'électrochimie (par exemple : Legrand *et al.*, 2003 ; Refait *et al.*, 2003 ; Poupard

et al., 2006 ; Pineau *et al.*, 2008 ; Dubois *et al.*, 2008 ; Bernard et Joiret, 2009), la caractérisation de ferrofluides (par exemple : Sousa *et al.*, 2001 ; Chourpa *et al.*, 2005 ; Jacintho *et al.*, 2007 ; Lopez *et al.*, 2009), les pigments (par exemple : Legodi et de Waal, 2007 ; Hernanz *et al.*, 2008 ; Froment *et al.*, 2008).

En spectroscopie Raman, les morphologies des signatures spectrales de ces matériaux colorés peuvent être sensiblement différentes suivant les longueurs d'onde d'excitation utilisées (effets de résonance) et les caractéristiques des dispositifs expérimentaux. C'est pourquoi la comparaison entre spectres des différentes études (notamment dispositifs et/ou conditions très différentes) s'avère difficile. En particulier pour les spectromètres utilisant des filtres monochromateurs (avec des détecteurs d'anciennes générations) dont la luminosité limitée implique de faibles rapports signal sur bruit. Il est donc souhaitable, pour des comparaisons détaillées, d'acquérir dans les différentes conditions expérimentales utilisées les spectres des phases considérées comme référence.

Un aperçu des spectres Raman obtenus au LADIR pour les phases généralement rencontrées dans les produits de corrosion du fer est présenté dans la figure III-1. Les phases montrant les spectres les plus intenses sont : l'hématite (α -Fe₂O₃), la lépidocrocite (γ -FeOOH), la goethite (α -FeOOH), l'akaganéite (oxyhydroxyde contenant des chlorures : β -FeOOH) et l'hydroxychlorure (Fe₂(OH)₃Cl). Elles se différencient aisément par de nombreuses bandes de leurs spectres. L'hématite, qui ne se retrouve que dans les cas de corrosion à température élevée (ou comme le résultat des transformations de phase sous irradiation laser), est ici notamment caractérisée par une bande intense à 1310 cm⁻¹, résonante sous une excitation de 532 nm.

Les spectres des autres phases : wüstite (FeO), magnétite (Fe₃O₄), maghémite (γ -Fe₂O₃), ferrihydrites (Fe₅HO₈, 9H₂O) et feroxyhyte (δ -FeOOH), présentent de faibles intensités et moins de caractéristiques pour les différencier. La wüstite (FeO), aussi spécifique de certains contextes, car uniquement formée à haute température (supérieure à 570°C), se démarque par sa bande la plus intense ("principale") à plus faible nombre d'onde (~ 655 cm⁻¹) et un profil caractéristique. Parmi les autres phases, la magnétite se différencie par sa bande principale plus étroite et centrée à 670 cm⁻¹, par rapport à celles des autres plus larges et centrées vers 680-710 cm⁻¹. La distinction est plus délicate entre la feroxyhyte (Nauer *et al.*, 1985 ; Boucherit *et al.*, 1989a) et les ferrihydrites, représentés par deux types nommés en raison de leur spectre de diffraction X : 2-raies et 6-raies (Mazzetti et Thistlethwaite, 2002), dont les spectres Raman sont essentiellement constitués d'une bande large centrée vers 700 cm⁻¹. Par ailleurs le modèle structural détaillé des ferrihydrites est actuellement encore en débat (Manceau et Gates, 1997 ; Michel *et al.*, 2007 ; Rancourt et Meunier, 2008 ; Manceau, 2009), contribuant ainsi à la

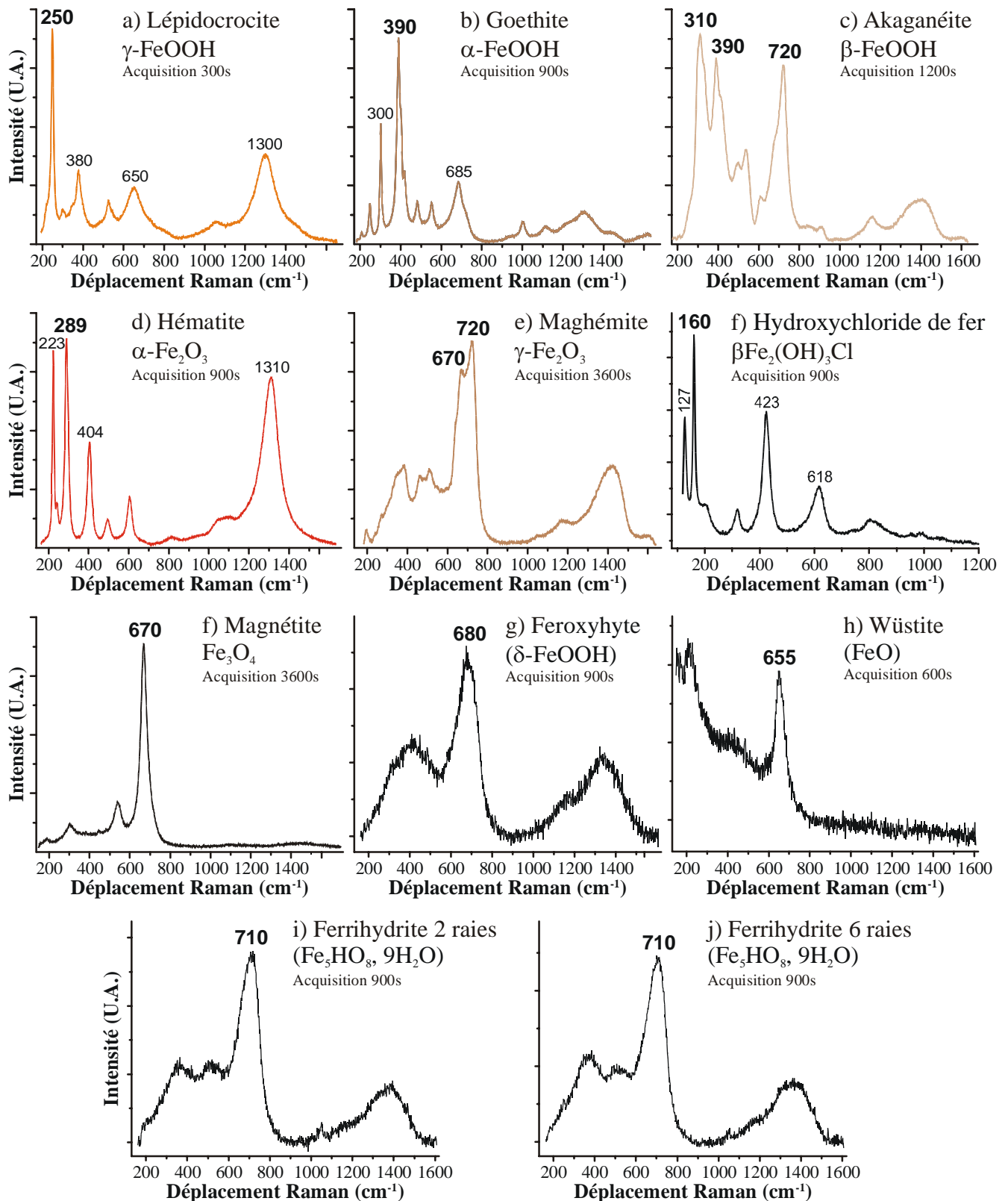


Figure III-1 : Spectres Raman des produits de corrosion du fer rencontrés.

Spectromètre LabRam Infinity, puissance laser sur l'échantillon $\leq 100 \mu\text{W}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Hématite et magnétite : poudres Merk Puratronic ; maghémite : poudre Alfa Aesar ;
lépidocrocite, goethite, feroxyhyte, ferrihydrites (L. Legrand LAMBE) et akaganéite (S. Réguer
SOLEIL) : poudres synthétisées selon les protocoles de Schwertmann et Cornell, 2000 ;
hydroxychlorure de fer : échantillon Avri 3 ; wüstite : échantillon BDT 1-4.

difficulté d'une attribution structurale à ces spectres qui correspondent à des phases particulièrement peu cristallisées d'oxydes de fer III hydratés. Sur les spectres présentés, la bande la plus intense de la feroxyhyte est centrée vers 680 cm^{-1} , ce qui la différencie des ferrihydrites pour lesquelles elle se trouve vers 710 cm^{-1} . Cependant ces spectres, peu intenses et avec uniquement quelques bandes larges, rendent difficiles des identifications incontestables pour des échantillons où la définition structurale de ces phases est elle même délicate. C'est pourquoi, selon les contextes nous ne pourrions pas toujours clairement attribuer un spectre Raman à une ferrihydrite ou la feroxyhyte. Ceci va régulièrement nous conduire à ne proposer qu'une appellation générique de "phase faiblement cristallisée d'oxyde de fer III hydraté".

Pour les maghémite/ferrihydrite/feroxyhyte au-delà de la similarité entre signatures Raman (en particulier pour les ferrihydrites et la feroxyhyte), la dégradation des spectres avec de plus faibles degrés de cristallisation peut encore compliquer leur repérage et leur discrimination. De plus, les mélanges de ces phases entre elles à l'échelle microscopique, comme cela se rencontre dans les produits de corrosion, peuvent poser des problèmes pour identifier les constituants présents dans un même point d'analyse. Plus généralement de nombreuses phases montrant une diffusion Raman intense sont aussi caractérisées par une bande dans la région $670\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ (figure III-1). Les mélanges de celles-ci avec les phases présentant une intensité de diffusion plus faible et essentiellement entre $670\text{ et }720\text{ cm}^{-1}$, entraînent des situations où il peut être difficile d'exclure la présence de ces dernières, et plus particulièrement de définir leurs limites de détection lorsqu'elles sont minoritaires (voir par exemple Neff *et al.*, 2004, pour illustrer un mélange magnétite-goethite).

Les études conduites au LADIR autour de la corrosion du fer ont concerné différents milieux : sol, béton, atmosphère ; et ont abordé les différents aspects de la détection des phases, de leur reconnaissance et de leurs transformations ou de leurs évolutions. Pour toutes ces études, c'est aussi systématiquement la question de la localisation et de l'organisation des composés qui se pose, car les échantillons étudiés présentent des hétérogénéités à l'échelle du micron. Ceci nous a conduits à développer l'imagerie structurale à partir des cartographies hyper-spectrales pour documenter l'agencement des constituants et, pour qualifier la réactivité des systèmes, à proposer une méthodologie destinée à évaluer la composition des mélanges de phases. Les informations acquises grâce à la spectroscopie Raman ont permis dans les différents contextes abordés de contribuer significativement à la caractérisation de larges corpus d'échantillons.

III.3. Corrosion dans les sols

III.3.1. Les faciès de corrosion en milieu anoxique et en milieu aéré

La collaboration avec l'équipe de Philippe Dillmann et les travaux au LADIR autour des produits de corrosion du fer ont débuté en 2002 avec la thèse de Delphine Neff (2000-2003, Laboratoire Pierre Süe, UMR 9956). L'objectif de la thèse était d'apporter des éléments pour une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion à long terme dans des sols différents et d'estimer des vitesses moyennes de corrosion (Neff, 2003). Le premier enjeu était de décrire les faciès de corrosion rencontrés dans les sites archéologiques. Ceux étudiés représentent deux types d'environnements : anoxique pour un site au sol saturé en eau, et aéré pour les autres sites. Il est alors nécessaire de caractériser les phases présentes en étudiant la stratigraphie des produits de corrosion sur coupes transversales des objets. Ceci nécessite un protocole spécifique de préparation des échantillons (enrobage en résine époxy, découpe, polissage), élaboré pour préserver la cohérence des couches et l'intégrité des phases, depuis le métal jusqu'au sol encaissant.

Ces travaux sur les mécanismes de corrosion dans les sols s'inscrivent dans le contexte de la conservation des objets du patrimoine, mais fournissent aussi des données pour les modèles de prévision à très long terme de la corrosion. Ceux-ci sont nécessaires pour les problématiques de stockage souterrain à grande profondeur prévu pour les déchets ultimes (en particulier nucléaires), dont le conditionnement est envisagé dans des sur-conteneurs en acier non allié.

Les analyses élémentaires sont réalisées par microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (MEB-EDS) et microsonde électronique (EMPA avec spectroscopie des rayons X en dispersion de longueur d'onde - WDS). Pour les analyses structurales, notre objectif était d'introduire la micro-spectroscopie Raman en complément des mesures réalisées par micro-diffraction des rayons X (micro-XRD) sous rayonnement synchrotron effectuées alors sur la ligne de lumière D15 (DCI, LURE).

Les premières étapes d'utilisation de la micro-spectroscopie Raman ont été de valider nos conditions de mesure (notamment pour les puissances du laser admises par l'échantillon) sur les coupes stratigraphiques, telles qu'elles étaient préparées pour les autres analyses, et d'initier notre référentiel sur les signatures des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer. La complémentarité avec les analyses micro-XRD s'est illustrée au niveau : des dimensions des zones d'analyses (20x20 μm sur le dispositif micro-XRD utilisé), des ambiguïtés d'identification

des phases (magnétite/maghémite difficiles à distinguer avec la qualité des diffractogrammes), de la préparation des échantillons (lames minces pour la micro-XRD) et de la mise en œuvre des mesures.

L'association des différentes techniques de caractérisation élémentaire et structurale a conduit à la définition des faciès de corrosion caractéristiques des milieux aérés et anoxiques. La spectroscopie Raman a spécifiquement permis la reconnaissance et la description de l'organisation des phases à l'échelle de l'hétérogénéité des couches de corrosion. C'est avec cette connaissance du système que des mécanismes de corrosion ont pu être proposés. Ces résultats issus de la thèse de Delphine Neff (Neff, 2003) sont présentés dans la publication :

Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system.
Neff D., Dillmann P., **Bellot-Gurlet L.** et Beranger G. (2005) *Corrosion Science*, **47**, 515-535.

Au-delà des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, ces résultats sur les analogues archéologiques ont aussi servi de base pour estimer des vitesses moyennes de corrosion à partir des épaisseurs des produits de corrosion, mais aussi avec des simulations utilisant les caractéristiques thermodynamiques des phases présentes (Neff *et al.*, 2006).

Concernant plus spécifiquement la description des résultats obtenus par spectroscopie Raman, celle-ci est effectuée dans l'article présenté en intégralité ci-après :

Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms.
Neff D., Reguer S., **Bellot-Gurlet L.**, Dillmann P. et Bertholon R. (2004) *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 739-745.

Une originalité supplémentaire du travail réalisé est d'avoir collaboré avec un restaurateur : Régis Bertholon (Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne), pour caractériser les phases présentes dans les différentes strates dégagées suite à un sondage stratigraphique par abrasion mécanique. Les mesures Raman ont alors été effectuées directement sur les paliers dégagés, sans préparation supplémentaire. La vision de la stratigraphie ainsi obtenue est complémentaire des observations en section transverse. D'un côté, les plus grandes surfaces observées par sondage stratigraphique offrent une meilleure représentativité des descriptions, d'un autre, la définition précise des couches établie en section peut guider leur recherche lors du sondage. L'identification des phases et de leur succession a démontré la possibilité de reconnaître le faciès d'altération avec une méthodologie d'investigation des produits de corrosion mise en œuvre par les restaurateurs. L'utilisation de la spectroscopie Raman a, par conséquent, permis de faire converger des approches issues de communautés différentes.

Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms

Delphine Neff,^{1*} Solenn Reguer,¹ Ludovic Bellot-Gurlet,² Philippe Dillmann³ and Régis Bertholon⁴

¹ CEA and ANDRA, Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

² Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS and Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

³ LRC CEA DSM 01-27: CNRS IRAMAT UMR5060, IPSE, Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

⁴ Section Conservation et Restauration des Biens Culturels, UFR 03, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 17 rue de Tolbiac, 75013 Paris, France

Received 5 September 2003; Accepted 1 December 2003

The description and identification of corrosion products formed on archaeological iron artefacts need various approaches at different observation scales. For this study, samples from five sites were prepared using two techniques. The first consists in cutting cross-sections perpendicular to corrosion layers. This allows local observations and analysis of the corrosion layer stratigraphy at different levels. The second consists in performing manual grinding or abrading of the corrosion layers starting from the current surface of the excavated artefact to the metal core. It allows the description of the successive layers and is well adapted for the analysis on a larger scale. In addition to these two observation scales, the identification of the iron oxides formed needs the coupling of several complementary techniques. Elementary compositions were determined by scanning electron microscopy–energy-dispersive x-ray (SEM–EDX) analysis and electron probe microanalysis (EPMA). Structural identification was performed by x-ray micro-diffraction under synchrotron radiation (μ XRD) and micro-Raman spectroscopy. These analyses were performed on the same samples with both x-ray diffraction and Raman spectroscopy in order to ensure a reliable characterization. In some cases there are some ambiguities or overlapping between signatures of different phases by μ XRD (such as maghaemite–magnetite) or Raman spectroscopy (such as goethite–magnetite) which can be overcome by the association of the two methods. The final aim is to set up an analytical methodology that will be optimal for the study of ancient iron corrosion products. It is the first step in the study of long-term mechanisms of iron in soil. Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: Raman micro-spectroscopy; synchrotron x-ray micro-diffraction; iron oxides; iron oxyhydroxides; archaeological artefact; corrosion typologies

INTRODUCTION

Archaeological iron artefacts undergo corrosion phenomena during their burial period and also after excavation. These degradations can lead to a degraded state of certain objects and in consequence information about their function or forging treatments could be lost. It is important to increase the knowledge on long-term corrosion mechanisms in order to restore excavated objects and prevent their further

deterioration. The aim of this paper is to present a global study dedicated to the determination of corrosion forms from five archaeological sites. We will focus on the presentation of the contribution of Raman microspectroscopy analytical to highlight its complementarity with other techniques also employed to give structural information at the microscopic scale.

Corrosion of archaeological artefacts

Up to now, the corrosion of these kinds of artefacts in soil has been studied for different purposes and some of them are reviewed here. Some authors^{1–4} consider archaeological artefacts as analogues for the estimation of iron corrosion behaviour in soil, particularly for obtaining

*Correspondence to: Delphine Neff, CEA and ANDRA, Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.
E-mail: dillman@drecam.cea.fr
Contract/grant sponsor: ANDRA.
Contract/grant sponsor: CNRS; Contract/grant number: GDR 2114.

average corrosion rates. Unfortunately, these studies rarely give detailed analyses of the corrosion products. Other kinds of studies provide information for preventing degradation after excavation and ensuring reliable restoration.

Recent work has been aimed at the understanding of the corrosion phenomena in the field of conservation of archaeological artefacts. Soerensen and Gregory⁵ underlined the difficulty of this kind of work. Soil is a complex matrix and different parameters such as geological factors (soil types, pH and electrical resistivity), hydrological factors (water flow through ground layers) and soil chemical composition play a role in the corrosion process. Gerwin *et al.*⁶ worked on iron nails and measured the degree of corrosion by comparing the size of the metal core remaining with that of the object before corrosion estimated from x-ray photographs. This method is not very precise because of the difficulty in determining the original size. Nevertheless, the results obtained show general tendencies about the influence of soil composition on iron corrosion rates. For example, phosphates and especially carbonates lead to the formation of a protective layer on the metal that slows the corrosion process, but the phases constituting this layer were not specified in this study. Conversely, high sulfates or chloride contents in soil water ensure the destruction of layers covering the metallic substrate that would have been protective.

To estimate corrosion rates, two simulation studies have been carried out on steel buried in soil. Angelini *et al.*⁷ studied a soil with a high content of organic matter and carbonates. They showed that the sample corrosion rate decreases with burial time (from 0.035 g dm⁻² per day after 30 days to 0.028 g dm⁻² per day after 120 days). To complete these observations, x-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic data were collected in order to identify the corrosion layers. They reported the presence of goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), an oxyhydroxide containing chloride, magnetite (Fe₃O₄) and siderite (FeCO₃) in the corrosion products. Fell and Ward⁸ analysed archaeological artefacts excavated from a waterlogged deposit. This particular environment leads to the formation of aggregates of sulfides, identified by XRD. These phases are formed principally through biological activity. On some samples the major corrosion product was siderite: it is assumed that this phase is often associated with sulfides.

Some studies were specifically dedicated to the understanding of the long-term corrosion behaviour of archaeological iron artefacts in clay soils. Pons *et al.*^{9,10} performed Raman microspectroscopic analyses on cross-sections of about 10 corroded archaeological iron artefacts dated from the beginning of the 20th century and coming from the same site. These analyses reveal the presence of goethite and magnetite as the main corrosion products. Moreover, some electrochemical measurements on these artefacts showed that the internal zone of the corrosion products seems to be less porous than the external zone.

The limit of the original surface

To find the original shape of archaeological artefacts, Bertholon and Relier^{11,12} worked on the concept of the original surface (OS). They defined the OS as the limit between different materials that constituted the object (metal, mineral and organic parts) and the surrounding soil, at the time of the artefact's burial or abandonment, which means before the beginning of the corrosion process. When the artefact has corroded, its surface has changed but it could still be possible to locate the limit of the OS (also named *limitos*) within the present corroded materials. Then it was expected to find special features in the artefact's corrosion layers regarding their position to the limit of the OS. Corrosion layers located under the *limitos* are recognizable because they contain 'inner markers' coming from the metallic substrate (slag inclusions, for example), and those located above the *limitos* by the presence of 'outer markers', such as soil minerals (quartz grains, etc.). The limit of the OS does not always coincide with the level of the OS of the object because it can move during the formation of oxide scales.

When examining the artefact prior to treatment, conservators carefully abrade the corrosion layers under binoculars by manual mechanical means (scalpels, needles, micro-grinding wheels, micro-sandblasting, etc.). This limited drilling allows conservators to distinguish the main corrosion strata according to their nature (corrosion products, soil, deposit, metal, etc.) and physical characters (colour, hardness, compactness, porosity, etc.). Other strata characteristics such as shape and direction are described according to a new descriptive method of corrosion currently being perfected.^{11,12}

Aim of the study

The above brief review reveals that the various studies on archaeological artefacts cited are very dissimilar. It appears that literature data alone are not sufficient to provide a complete and statistical overview. Moreover, the fine and local determination of the structure of corrosion products was rarely undertaken and it is important to obtain such data in order to understand the corrosion mechanisms. Two methods that allow the identification of the structure on the micrometric scale are synchrotron x-ray micro-diffraction (μ XRD) and micro-Raman (μ Raman) spectroscopy: they have been employed to study iron corrosion over long periods. The aim was to collect information on the corrosion phenomena by analysing a large number of corroded artefacts. For this purpose, the corrosion products of about 40 archaeological artefacts were analysed. First, Neff *et al.*¹³ performed a local characterization of the corrosion products of nine artefacts from three sites aged 500, 600 and 800 years by μ XRD.¹⁴ In this study, the analytical approach, including composition and structure analysis by μ Raman spectroscopy, was specially established to study statistically significant series. Moreover, two complementary preparation techniques for the samples were tested on the

artefacts: analyses on cross-sections and, stratigraphic probes by mechanical abrasion were performed. On this basis, an analytical methodology was proposed for corrosion product analyses on iron archaeological artefacts, using different characterization techniques.

EXPERIMENTAL

Instrumentation

First, an optical microscope was used to study the metallographic structure of the iron core and to observe the morphology of the corrosion products. Then, composition analyses were performed on the samples by energy-dispersive spectroscopy (EDS) coupled to scanning electron microscopy (SEM). The analyses were performed under an accelerating voltage of 15 kV. The Si(Li) detector used was equipped with a thin beryllium window that allows one to detect and quantify oxygen with good accuracy (about 1% relative error on iron oxide standards). The EDS analyses performed here cannot quantify light elements such as carbon and gives only relative analyses. In the case of the presence of carbonates, composition analyses were done by electron probe microanalysis (EPMA), which provides absolute composition data. EPMA was performed with a $2 \times 2 \mu\text{m}$ beam accelerated under 15 kV.

The local structure was determined by μXRD . These experiments were performed on the D15 beamline at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Synchrotron (LURE) at Orsay (France). The set-up has been described elsewhere.^{12,15,16} A microbeam of $20 \times 20 \mu\text{m}$ ($\lambda = 0.08857 \text{ nm}$) was focused on thin films made from the cross-sections. The advantage of this method is the availability of reference spectra in the JCPDF databank. However, access to the beamline is not easy and the sample preparation in thin sections ($\sim 30 \mu\text{m}$) is delicate.

μRaman spectroscopy was employed because it ensures a great facility of use. Measurements were performed at the Laboratoire de Dynamique Interaction et Réactivité (LADIR) with a LabRam Infinity notch-based spectrometer (Jobin Yvon-Horiba) using radiation of 532 nm from a frequency-doubled Nd:YAG laser. Samples were observed under an

Olympus microscope with Leitz objectives of $10\times$ and long-focus $50\times$ and $100\times$. With the $100\times$ objective the diameter of the analysed area is about $3 \mu\text{m}$. A Peltier-based cooled charge-coupled device (CCD) detector records the spectra and the resolution given by the spectrometer setting is around 2 cm^{-1} . As some iron oxides, particularly magnetite, are highly sensitive to laser irradiation, we used a set of six density filters to modulate the laser power on the sample from 5.2 mW to $5 \mu\text{W}$. Acquisition and basic treatment of spectra were performed with LabSpec software (Jobin Yvon-Horiba). The sample table is motorized, which allows one to collect profile and spectral cartography in automatic acquisition mode.

Methodology

Five French excavation sites were chosen because of their differences in dating and soil. From these sites about 40 archaeological artefacts were studied (Table 1).

In order to analyse the entire system constituted by the iron core and the burial environment, artefacts were collected with adhering soil. Samples were dried in an oven to withdraw the water and were mounted in epoxy resin.

As indicated above, two different preparation techniques were tested on the samples, as follows.

Cross-sections analyses

Cross-sections were cut into each sample. After polishing the samples with diamond paste (3 and $1 \mu\text{m}$), all the techniques (especially μRaman) were used to determine locally the morphology, the composition and the structure of the corrosion products on the cross-section. For each artefact, the same cross-section was used for all the techniques except for μXRD , which required a specific preparation: a cross-section is cut in the artefact and polished until it has a maximum thickness $50 \mu\text{m}$ because the acquisitions are carried out in transmission mode.

Stratigraphic probe

This method is applied to non-cut artefacts. Locally on the object, mechanical abrasion is used to make a stratigraphic probing. It is then possible to collect μRaman spectra from these different zones.

Table 1. French archaeological sites where the samples were taken

| Site | Dating (century) | Location | Number of artefacts studied | Analytical approach |
|-------------|------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---|
| Cabaret | 12–13th | Around Carcassonne (Aude) | 15 | Cross-section |
| Montbaron | 12–13th | Around Chateauroux (Indre et Loire) | 6 | Cross-section |
| Avrilly | 15th | Around Chartres (Eure) | 8 | Cross-section |
| Glinet | 16th | Around Rouen (Seine Maritime) | 8 | Cross-section and stratigraphic probing |
| Saint-Denis | 10–11th | Around Paris | 1 | Stratigraphic probing |

Raman characterization of iron oxides and oxyhydroxides

Various reference spectra are available in the literature dealing with corrosion and mineralogy, e.g. concerning iron oxides and oxyhydroxides^{17–28} and for carbonate.^{9,29–33} However, as no certified database of Raman spectra exists, we also acquired with our experimental set-up some spectra collected on commercial products or laboratory-synthesized samples. A powder of goethite (α -FeOOH) was synthesized following the procedure of Schwertmann and Cornell³⁴ and was monitored by XRD. After synthesis, the composition analysis showed that a small amount of K (several thousand ppm) remains in the FeOOH structure. This element, initially present in a product used for the synthesis (KOH solution), could be an insertion in the lattice. Nevertheless, it had no detectable influence on the XRD spectra compared with the JCPDF reference. The μ Raman spectrum is shown in Fig. 1(a). The main peak is located at 388 cm^{-1} and other major peaks appear at 301 , 416 and 685 cm^{-1} . This last peak is larger than the peak generally mentioned in reference spectra in a previous paper.²⁵ This could be due to the presence of potassium.

A Merck Puratronic magnetite reference powder was analysed. The spectrum is shown in Fig. 1(b). The main

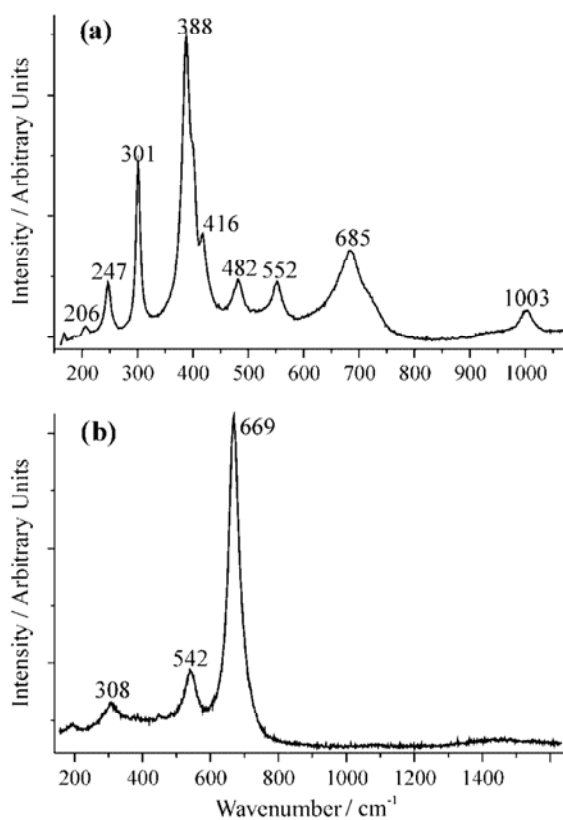


Figure 1. (a) Goethite spectrum, long focus $\times 100$, laser power 0.21 mW , $600\text{ s} \times 2$ accumulations; (b) Magnetite spectrum, long focus $\times 100$, laser power 0.06 mW , 1 h .

peak is at 669 cm^{-1} and two other peaks are located at 308 and 542 cm^{-1} . Some laser power stability tests were performed on magnetite, which leads to the formation of haematite above a laser power threshold as shown in Fig. 2. According to the literature,²⁵ magnetite can transform under heating conditions, first into maghaemite at $\sim 200^\circ\text{C}$ and then haematite at $\sim 400^\circ\text{C}$. Thus, a moderate laser power must be routinely used for iron corrosion product analysis and when a maghaemite (or haematite) spectrum is obtained, a check experiment with the lowest power and a longer acquisition time at a different location in the same phase must be performed to confirm whether the maghaemite is really present or is obtained by transformation of magnetite.

In some cases it was not easy to discriminate the structure of some phases. For example, the various carbonates were difficult to distinguish by μ Raman spectroscopy. Indeed, in corrosion products, especially when iron and calcium are present, it is sometimes impossible to attribute the main wavenumbers of carbonate to siderite (FeCO_3), calcite (CaCO_3) or a mixture of these two phases. The main peak for these phases is assigned to 1084 and 1088 cm^{-1} for siderite and calcite, respectively.³³ In fact, the bending modes (minor peaks) are more sensitive than the ν_1 symmetric mode to discriminate these two phases but, in our samples, the relatively low phase crystallinity does not allow the observation of these peaks. Moreover, solid solutions of these carbonates are not well documented. For example, a profile was collected on a zone where only siderite was identified by μ XRD (it is important to note that, by this method, FeCO_3 and CaCO_3 can easily be discriminated). EDS analyses in the same zone show that this siderite can contain various amounts of Ca (from 1.5 to $2.3\text{ mass}\%$). Figure 3 shows the shift of the siderite main peak from 1084 to 1088 cm^{-1} in different spectra collected at several points of this zone. This illustrates the necessity, when the detailed interpretation of Raman spectra is difficult, to use other complementary analytical techniques.

The last point to take into account when collecting Raman spectra is the peak overlap. In the case of the iron corrosion

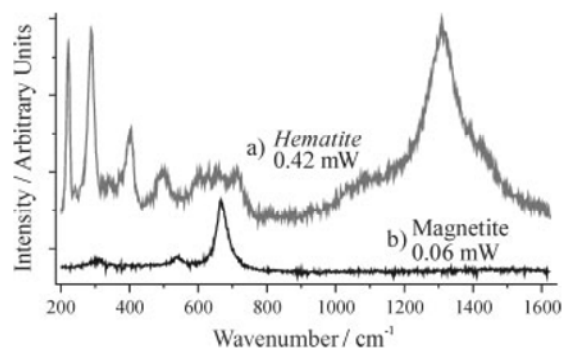


Figure 2. Two spectra of the same magnetite reference powder; (a) 0.42 mW and (b) 0.06 mW ; acquisition time, 30 s .

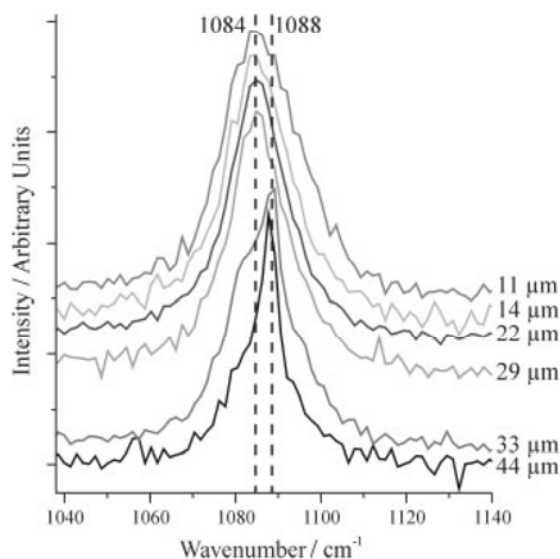


Figure 3. Raman spectra of siderite for various distances to the metal–corrosion products interface (Ca-level increasing from 1.5 to 2.3 wt%). Sample GL 02 05; Glinet site.

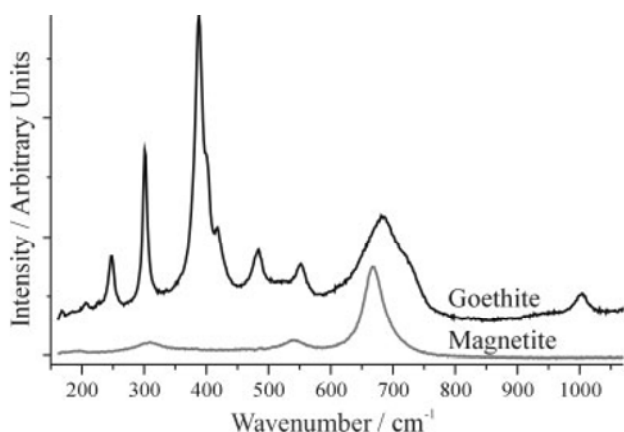


Figure 4. Comparison of the intensity of the spectra of goethite and magnetite. Laser power, 0.06 mW; 1800 s × 2 accumulations.

products, this phenomenon occurs in the presence of a goethite–magnetite mixture. Figure 4 shows the difference in signal intensity for spectra collected under the same conditions on reference powders of these two phases. Peaks at around 700 cm⁻¹ are very close for these two phases. Moreover, it is the main peak for magnetite. Hence, it can be difficult to identify clearly low concentrations of magnetite in goethite. The same applies to a small amount of magnetite in maghaemite. These restrictions can be overcome by the use of complementary methods such as μXRD.

As indicated earlier, μXRD was used to determine the structure of the corrosion products on archaeological samples. However, because this method is not so versatile, to increase the number of samples studied μRaman spectroscopy proved to be the easiest technique to use. The

advantage of μXRD is that reference spectra are available. However, μRaman spectroscopy is easy to utilize, and it allows rapid prospecting of large numbers of samples.

RESULTS

Cross-section analyses

Cross-sections made on archaeological artefacts can be described as follows from the metal to the soil (Plate 1):

- The metallic substrate (M) containing various amounts of minor elements and also slag inclusions coming from the reduction stage.^{15,35}
- A layer of corrosion products made of iron oxides, oxyhydroxides and/or carbonates. These phases are generally well crystallized and relatively compact. This layer will be named the ‘dense product layer’ (DPL). This DPL can contain internal markers (IM) as slag inclusions coming from the metallic substrate.
- A transition zone between the DPL and the unaltered soil, containing both corrosion products and markers from the soil such as quartz grain, considered as external markers. This zone will be called the ‘transformed medium’ (TM). The surface between the DPL and the TM corresponds to the old original surface (OS) of the object that has probably moved during the corrosion.
- The soil (S), where no corrosion products can be found.

In the following, the above abbreviations will be used to describe the corrosion system.

It was first observed that all the iron cores are hypoeutectoid steels.¹³ Except for carbon, the main minor element detected is phosphorus, which can be present up to 0.5 mass%. Carbon and phosphorus are in most cases heterogeneously distributed. The iron substrate also contains slag inclusions composed mainly of iron silicates and oxides. These slag inclusions are numerous in most of the substrate and contribute to the structural heterogeneity of the metal. Metallic substrates are comparable from one site to another.

The investigations realized on the corrosion products concern mainly the DPL, i.e. the scales that appear relatively dense and homogeneous directly in contact with the metal and do not contain any quartz grains. Considering the DPL, the 38 objects analysed from five sites can be classified in two different types of corrosion forms.

The first concerns the objects from the Cabaret, Avrilly and Montbaron sites, shown in Plate 1, which illustrates the main corrosion form that is identified for the objects of the corpus. The DPL are constituted by a phase that appears light–dark under an optical microscope. This phase is marbled by a fine, light grey phase, which appears in the form of filaments. These filaments are numerous and constituted of magnetite and sometimes maghaemite. The dark phase is identified as goethite. As an example, Plate 2 shows some Raman spectra of these different phases.

Frequently some strips containing calcium are observed in the DPL. These phases are identified as calcite or mixed carbonate (calcite and siderite).

The second type of corrosion form was only observed on the objects from the Glinet site. As shown on the microphotograph in Plate 3, a layer composed of Ca-containing siderite is directly in contact with the metal. In these layers two types of fine strips appear regularly. The first is light grey and is made of magnetite. The second type is composed of oxygen, iron and also sulfur (up to 17 mass%). Because of its very small size, the structure of this strip could not be determined by microstructural characterization. Finally, some calcite aggregates were also identified.

It is interesting that using either μ XRD or μ Raman spectroscopy it is difficult to determine the structure of the phases constituting the TM. In this zone the only phases identified are goethite and haematite, but the spectra show weak and broad peaks, in contrast to the DPL, where the peaks are well defined. This could be linked to a different formation mechanism than in the DPL.

Stratigraphic probe

A nail from the Glinet site, previously analysed by the cross-section approach, was studied by stratigraphic probe. As for the previous analysis of cross-sections, siderite, magnetite and calcite were detected by μ Raman spectroscopy; it is a similar corrosion form to those established on the cross-sections.

A second object from the mediaeval site of Saint-Denis was studied by this approach. Plate 4 shows the corrosion system that was found on this object, following the terminology developed by Bertholon^{11,12} to designate the different strata. Magnetite (or maghaemite) was identified in strata CP2.CP1e and CP3.CP1i on both sides of the limit of the original surface. Goethite (α -FeOOH) was also identified in stratum CP3.CP2i, which is now the core material owing to the complete alteration of the metallic iron. μ Raman analysis shows that the white material in CP3.D1i is an Fe–Ca carbonate which could have precipitated in previously formed cracks. As shown on the artefacts from Cabaret, Montbaron and Avrilly, it is difficult to collect Raman spectra in the zone containing soil minerals, which seems to be less crystallized. The corrosion products on this sample show a form that is very similar to the first described in the previous section (Plate 1): the corrosion products are composed mainly of well-crystallized goethite and magnetite near the metal.

DISCUSSION

On the objects from the Glinet site, it seems that the presence of siderite on the one hand and of sulfur-containing phases on the other indicates that microbial corrosion has occurred. This hypothesis is reinforced by the fact that the zone where

the objects were sampled is a waterlogged soil containing wood pieces that can provide organic matter. The presence of the magnetite strip in the siderite could be due to a change in the potential–pH conditions during the burial period.

The other corrosion form is the most common one characterized in this study. The presence of goethite in contact with the metal indicates that the burial conditions were always oxidant in the sites where such corrosion forms were found (Cabaret, Montbaron, Avrilly and Saint Denis). The presence of calcium-containing phases in the DPL of some of these objects shows that ions coming from the nearby environment can migrate into the corrosion products. This result is in agreement with the conclusion of Pons,⁹ who has shown that the layer in contact with the metal is relatively porous. Considering the TM, analyses indicate that iron precipitates mainly as oxyhydroxides. Moreover, the fact that these phases are not well crystallized could indicate that the crystal grains had insufficient time to grow. This could be due to the presence of the water solution of the soil, which could render soluble the iron corrosion products and, transport the iron species by diffusion or convection. The latter could precipitate again in a more oxidant zone further from the iron core. This is a hypothesis to explain the iron migration from the object into the environment.

It seems that the same typology is identified on the Saint Denis artefact on which only stratigraphic probing was performed. This result shows the possibility of appraising corroded objects with a non-destructive analytical method when a previous corrosion form is established. This led us to propose a general methodology that could be used in conservation to study and understand the corrosion forms and identify different corrosion typologies (Fig. 5):

1. Stratigraphic probing of a statistical number of artefacts using μ Raman spectroscopy to characterize the phases of the TM and DPL.
2. If the identified corrosion form corresponds to a classified corrosion form, a diagnostic is possible, leading to the

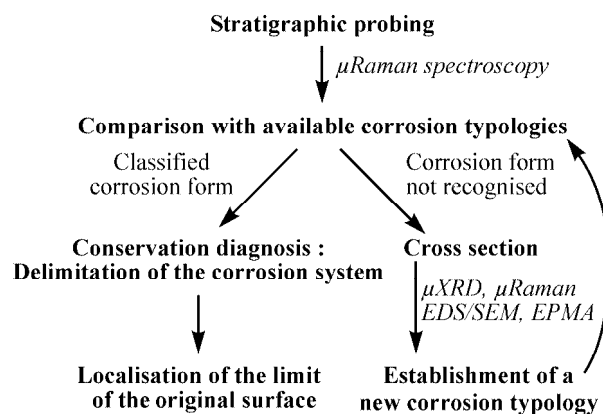


Figure 5. Analytical methodology to analyse the corrosion products of archaeological artefacts.

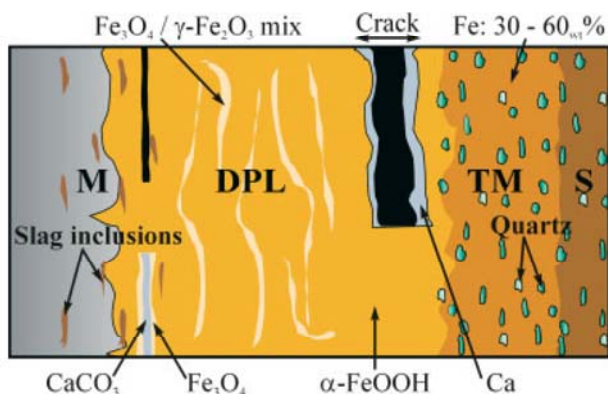


Plate 1. Main corrosion form observed for different objects of the corpus.

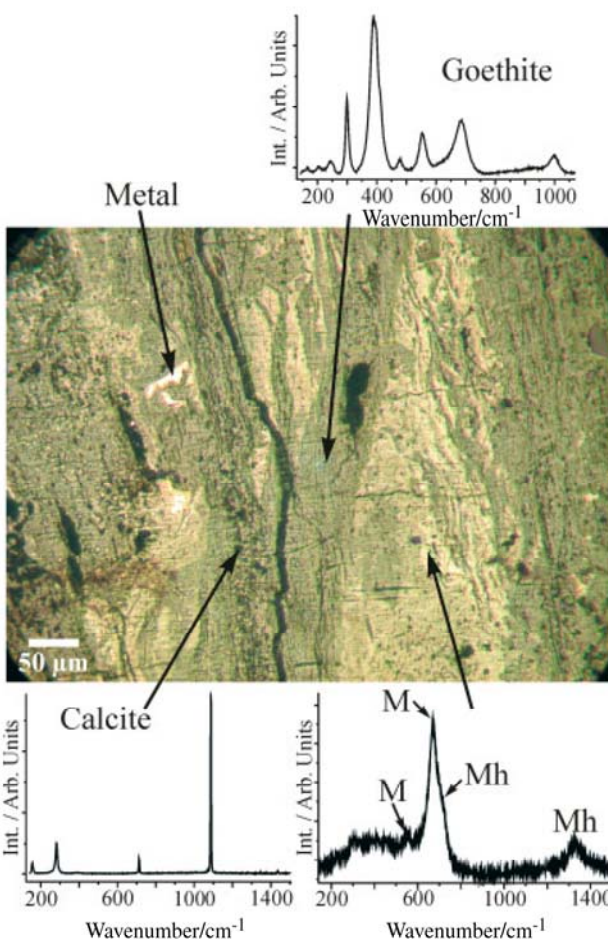


Plate 2. Morphology of the DPL with marbled aspect. Optical micrography and Raman spectra of goethite, calcite and magnetite (M) with maghemite (Mh). Sample Mont4, Montbaron site.

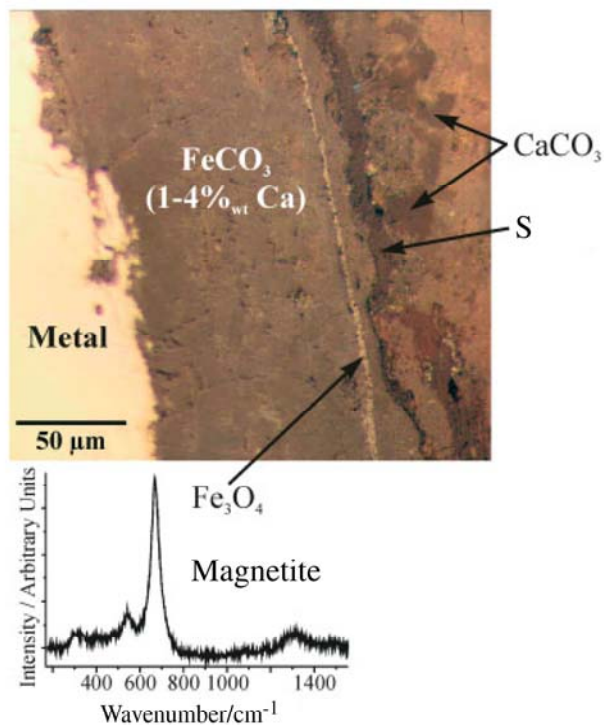


Plate 3. Typology of the DPL of Glinet objects. Optical micrography and a Raman spectrum of the magnetite strip.

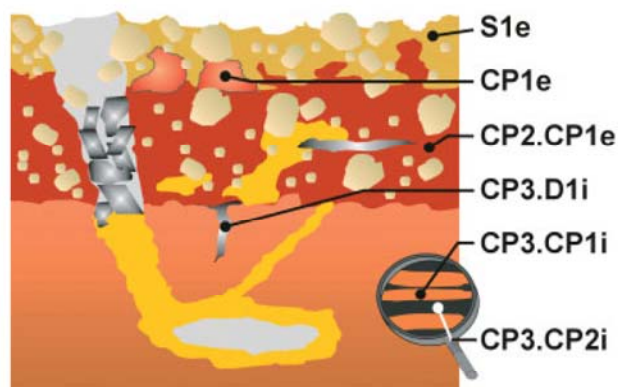


Plate 4. Corrosion form observed on the Saint Denis artefact after stratigraphic probing examination and μ Raman analyses.

delimitation of the corrosion system and particularly of the original surface limit.

- If the identified corrosion form does not correspond to a classified one then it is necessary to perform a complete characterization of the system on cross-sections and by using other methods such as EDS, EPMA and μ XRD. This complete characterization will lead to a new corrosion form and typology.

CONCLUSION

The coupling between the results obtained by μ Raman and μ XRD methods allows us to confirm the identification of the corrosion products formed on about 40 archaeological iron artefacts. It seems that the most frequent corrosion form observed on iron archaeological artefacts of the analysed corpus is formed mainly by goethite enclosing magnetite/maghaemite strips. This form has been identified on objects from four sites with different soil compositions. On these objects the migration of iron into the environment has been observed. An explanation of this phenomenon could be successive dissolution/precipitation of iron species transported by the solution of the soil.

Furthermore, when the corrosion typology is well established, it will be possible to recognize corrosion forms on another artefacts only by adopting the stratigraphic approach, with the help of μ Raman spectroscopy. It will then be easier to locate the original surface on these artefacts and ensure their reliable restoration. This leads us to propose a methodology for further studies of archaeological artefacts in a conservation approach.

Acknowledgements

This study was supported by ANDRA (French National Agency for Nuclear Waste Management) and GDR 2114 of CNRS, 'Physico-Chimie des Matériaux du Patrimoine Culturel' (CHIMART). The authors thank the archaeologists who allowed them to work and sample the valuable objects entrusted to us: Marie-Elise Gardel (Cabaret), Armelle Querrien (Montbaron), Bérangère Lecain (Avrilly) and Danielle Arribet (Glinet).

REFERENCES

- Accary A, Haijink B. *Actes Colloq. Journées Paleométtall.* 1983; **323**: 9.
- Miller B, Chapman N. *Radwaste Mag.* 1995; January: 32.
- Johnson AB, Francis B. *Durability of metals from archaeological objects, metal meteorites and native metals.* U.S. Department of Energy, 1980.
- Galliano F, Gerwin W, Menzel K. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation, Draguignan-Figanières*, Mourey W, Robbiola (eds). James and James: France, 1998; 87.
- Soerensen B, Gregory D. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation, Draguignan-Figanières*, Mourey W, Robbiola (eds). James and James: France, 1998; 94.
- Gerwin W, Sharff W, Baumhauer R. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation, Draguignan-Figanières*, Mourey W, Robbiola (eds). James and James: France, 1998; 100.
- Angelini E, Barberis E, Bianco P, Rosalbino F, Ruatta L. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation, Draguignan-Figanières*, Mourey W, Robbiola (eds). James and James: France, 1998; 106.
- Fell V, Ward M. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation, Draguignan-Figanières*, Mourey W and Robbiola (eds). James and James: France, 1998; 111.
- Pons E. PhD Thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2002.
- Pons E, Uran L, Joiret S, Hugot-Le Goff A, Lemaitre C, David D. *Prediction of long-term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache*, conference proceedings, EFC Series, France. 2003; **36**, 334.
- Bertholon R, Relier C. *La Conservation en Archéologie, Méthodes et Pratique de la Conservation-Restoration des Vestiges Archéologiques.* Masson: Paris, 1990; 163.
- Bertholon R. PhD Thesis, Université Paris I-Sorbonne, 2000; 419.
- Neff D, Dillmann P, Béranger G. *Prediction of long-term Corrosion Behaviour in Nuclear Wastes System, Cadarache*, conference proceedings, EFC Series, France. 2003; **36**, 295.
- Dillmann P, Neff D, Mazaudier F, Hoerle S, Chevallier P, Béranger G. *J. Phys IV* 2002; 393.
- Dillmann P, Populus P, Chevallier P, Fluzin P, Béranger G, Firsov A. *J. Trace Microprobe Tech.* 1997; **15**: 251.
- Dillmann P, Balasubramaniam R, Béranger G. *Corros. Sci.* 2002; **44**: 2231.
- Beattie IR, Gilson TR. *J. Chemical Soc. A* 1970; 980.
- Thibeau RJ, Brown CW, Heidersbach RH. *Appl. Spectrosc.* 1978; **32**: 532.
- Nauer G, Strecha P, Brinda-Konopik N, Liptay G. *J. Thermal Anal.* 1985; **30**: 813.
- Ohtsuka T, Kubo K, Sato N. *Corrosion-National Association of Corrosion Engineers* 1986; **42**: 476.
- Boucherit N, Delichere P, Joiret S, Hugot-Le Goff A. *Mater. Sci. Forum* 1989; **44-45**: 51.
- Dünnwald J, Otto A. *Corros. Sci.* 1989; **29**: 1167.
- Boucherit N, Hugot-Le Goff A, Joiret S. *Corros. Sci.* 1991; **32**: 497.
- Thierry D, Persson D, Leygraf C, Boucherit N, Hugot-Le Goff A. *Corros. Sci.* 1991; **32**: 273.
- De Faria DLA, Venâncio S, De Oliveira MT. *J. Raman Spectrosc.* 1997; **28**: 873.
- Oh SJ, Cook DC, Townsend HE. *Hyperfine Interact.* 1998; **112**: 59.
- Bersani D, Lottici PP, Montenero A. *J. Raman Spectrosc.* 1999; **30**: 355.
- Sousa MH, Tourinho FA, Rubim JC. *J. Raman Spectrosc.* 2000; **31**: 185.
- Simpson LJ, Melendres CA. *J. Electrochem. Soc.* 1996; **143**: 2146.
- Gabrielli C, Jaouhari R, Joiret S, Maurin G. *J. Raman Spectrosc.* 2000; **31**: 497.
- Légrand L, Sagon G, Lecomte S, Chausse A, Messina R. *Corros. Sci.* 2001; **43**: 1739.
- Savoie S, Légrand L, Sagon S, Lecomte S, Chausse A, Messina R, Toulhoat P. *Corros. Sci.* 2001; **43**: 2049.
- Bernard MC, Duval S, Joiret S, Keddani M, Ropital F, Takenouti H. *Prog. Org. Coat.* 2002; **45**: 399.
- Schwertmann U, Cornell R. *The Iron Oxides.* (2nd edn). Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- Dillmann P, Fluzin P, Chevallier P. *Br. Archaeol. Rep. Int. Ser.* 2002; **1043**: 32.

Les travaux sur les mécanismes de corrosion en milieu anoxique se sont poursuivis ces dernières années avec la thèse de Mandana Saheb (2006-2009, LAPA - Laboratoire Pierre Süe, UMR 9956, Saheb, 2009). Cette focalisation sur les sols anoxiques correspond à la problématique du stockage souterrain des déchets ultimes et du comportement des sur-conteneurs en acier non allié qui, en France, intéresse particulièrement l'ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs). La spectroscopie Raman a aussi été pour ce travail une des techniques de caractérisation mise en œuvre pour caractériser les faciès de corrosion, en utilisant le savoir faire mis en place au LADIR et en transférant celui-ci au sein du Laboratoire Pierre Süe.

Les résultats obtenus ont notamment permis de mettre en évidence la présence d'un faciès faisant intervenir un carbonate de fer hydraté interprété comme étant de la Chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, Pekov *et al.*, 2007 ; Rémazeilles et Refait, 2009). Les premiers résultats ont été présentés dans :

Multiseccular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts.
Saheb M., Neff D., Dillmann P., Matthiesen H., Foy E. et **Bellot-Gurlet L.** (2009) *Materials and Corrosion*, **60**, 99-105.

Au-delà de la caractérisation des analogues archéologiques, des expériences de remise en corrosion de ceux-ci ont permis la localisation des sites de consommation des électrons et de précipitation des phases néoformées. Ces nouvelles données ont ainsi pu préciser les hypothèses sur les mécanismes de corrosion en milieu anoxique (Saheb, 2009).

III.3.2 Phases chlorées et corrosion active

L'excavation des objets archéologiques ferreux rompt l'équilibre établi au cours du temps avec le milieu d'enfouissement terrestre ou sous-marin. Il est alors fréquemment possible de constater l'amorçage de phénomènes de corrosion particulièrement rapides, appelés "corrosion active", qui conduisent à la très forte dégradation voire disparition des objets. Ces mécanismes sont attribués à des produits de corrosion contenant du chlore, qui réagissent avec l'augmentation soudaine de la pression partielle d'oxygène en libérant leurs anions chlorures, qui provoquent alors l'accélération dramatique des processus de corrosion (Selwyn *et al.*, 1999). Des traitements de stabilisation des objets archéologiques sont donc mis en œuvre pour en retirer les chlorures (voir par exemple : Gilberg et Seeley, 1982 ; Keene et Orton, 1985 ; Dalard *et al.*, 2002 ; Schmidt-Ott et Boissonnas, 2002). Ces "traitements de déchloruration" ont recours à des

techniques chimiques, électrochimiques ou physiques (principalement par le sulfite de sodium alcalin, l'électrolyse ou le plasma d'hydrogène). Ces méthodes, mises en œuvre dans les laboratoires de conservation-restauration des objets métalliques, permettent de ralentir les processus de corrosion, mais ne stabilisent pas toujours les objets qui subissent parfois des reprises de corrosion rapide. De plus, les questions de la définition du traitement à envisager, de la durée optimale de celui-ci et de l'assurance d'une extraction effective des chlorures, n'ont actuellement pas de réponses absolues et fiables. Ces limites à l'efficacité de la stabilisation et à la définition de protocoles optimaux sont en grande parties liées aux connaissances lacunaires sur, les phases contenant du chlore, leurs mécanismes de formation, leur localisation dans les strates d'altération et leurs comportements lors des traitements.

A la suite des premiers travaux conduits sur la corrosion dans les sols réalisés au Laboratoire Pierre Süe, la thèse de Solenn Réguer (2002-2005, Laboratoire Pierre Süe, UMR 9956) a spécifiquement abordé la question des produits de corrosion contenant du chlore (Réguer, 2005). Généralement les études concernent surtout les objets issus de fouilles sous-marines, qui présentent de fortes teneurs en chlorures et sont donc les plus sensibles à une dégradation rapide. Cependant les objets conservés dans les sols terrestres montrent aussi une instabilité par rapport à la corrosion active. Même si les milieux d'enfouissement des objets présentent de très faibles teneurs en chlorures, ils induisent une présence suffisante de phases chlorées dans les produits de corrosion pour provoquer, à plus ou moins long terme, une accélération des processus de corrosion.

La thèse de Solenn Réguer s'est donc centrée sur des objets préservés en milieu terrestre et l'étude des phases chlorées, avec principalement la mise en œuvre d'une caractérisation structurale détaillée par diffraction et absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron (XANES : *X-ray Absorption Near Edge Structure* et EXAFS : *Extended X-ray Absorption Fine Structure* ; Réguer *et al.*, 2006) et spectroscopie Raman. D'une part, il s'est agit de préciser la structure de l'akaganéite (β -FeOOH), l'oxyhydroxyde chloré classiquement décrit dans les produits de corrosion, et son évolution structurale en fonction de sa teneur en chlore. Ceci pour préciser la place des chlorures dans sa structure et ainsi leur capacité à être extraits lors des traitements. D'autre part, les phases chlorées ont été repérées et caractérisées par des techniques de micro-analyse (composition : MEB-EDS et EMPA, structure : XRD, XANES, EXAFS et Raman) dans une sélection d'objets archéologiques issus de sites terrestres et préparés selon les protocoles précédemment établis (Neff, 2003).

L'étude a révélé la présence dans les objets archéologiques d'une phase contenant du chlore autre que l'akaganéite, il s'agit de l'hydroxychlorure β -Fe₂(OH)₃Cl, qui présente des

teneurs en chlore supérieures (15-20 %) à celles de l'akaganéite (5-10 %). Les proportions importantes d'hydroxychlorure constatées dans les objets constituent un résultat particulièrement important pour une phase auparavant rarement mentionnée et non prise en compte dans les problématiques de déchloruration. Dans la stratigraphie des produits de corrosion les phases chlorées ont été systématiquement localisées dans les couches de produits denses à proximité du noyau métallique. Ceci confirme la proposition d'une teneur en chlore concentrée à proximité du métal (Selwyn *et al.*, 2001 ; Selwyn et Argyropoulos, 2005). Les deux phases chlorées identifiées, l'akaganéite et l'hydroxychlorure, sont soit présents seuls, soit mélangés en states alternées ou en couche de l'un avec des îlots de l'autre. L'identification des phases chlorées présentes et de leur place dans la stratigraphie des produits de corrosion, a permis de proposer, en fonction des conditions du milieu d'enfouissement, des mécanismes pour leur formation (Réguer *et al.*, 2007a).

Les données obtenues sur la structure et le comportement en déchloruration de l'akaganéite (Réguer *et al.*, 2009), ainsi que l'organisation et la nature des phases chlorées dans les produits de corrosion, sont de nouveaux paramètres à prendre en compte pour l'amélioration des méthodes de diagnostic et des traitements de stabilisation des objets métalliques du patrimoine.

Pour l'identification et la caractérisation des phases au sein des stratigraphies des produits de corrosion des objets archéologiques, les résultats obtenus par l'association des techniques microfaisceaux : XRD, XANES et Raman sont présentés dans :

Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ XANES.
Réguer S., Dillmann P., Mirambet F. et **Bellot-Gurlet L.** (2005) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **240**, 500-504.

La discussion détaillée des mesures Raman effectuées sur l'akaganéite en fonction de sa teneur en chlore, et la présentation des spectres obtenus sur les objets archéologiques pour les deux phases chlorées rencontrées est réalisée dans l'article :

Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products.
Réguer S., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann P. (2007) *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 389-397.

Pour l'akaganéite et l'hydroxychlorure la particularité a été de s'intéresser à la partie inférieure à 1600 cm^{-1} des spectres Raman, mais aussi à celle correspondant aux elongations des groupements hydroxyles vers 3500 cm^{-1} . C'est d'ailleurs cette partie du spectre qui donne, pour l'hydroxychlorure, la diffusion Raman la plus intense, ce qui constitue une signature

caractéristique de cette phase parmi les autres (oxy)hydroxydes de fer rencontrés dans ce contexte.

Une akaganéite synthétisée puis lavée dans des bains successifs a permis de constituer une série de composés de référence avec des teneurs en chlore décroissantes. Les évolutions constatées sur les spectres Raman en fonction de la teneur en chlore sont faibles, mais peuvent cependant donner une première indication sur le contenu en chlore d'une akaganéite. La comparaison alors nécessaire entre les signatures Raman peut être facilitée par l'utilisation de critères quantitatifs simples décrivant les évolutions de morphologie des spectres. La décomposition des spectres en bandes élémentaires permet de proposer une sélection de rapports de bandes, dont les valeurs donnent des points de repère pour comparer les spectres et indiquer une teneur en chlore. Les variations les plus importantes ainsi quantifiées sur les spectres Raman se produisent après les premiers lavages, c'est-à-dire la diminution des teneurs en chlore les plus fortes.

Récemment, sur cette même série d'échantillons d'akaganéite, des calculs de structure par affinement de Rietveld des diffractogrammes X indiquent que le chlore serait principalement adsorbé à la surface des grains d'akaganéite et non inséré dans sa structure (Reguer *et al.*, 2009). Il est ainsi montré que ce sont les chlorures adsorbés qui sont les premiers à être extraits des échantillons lors des lavages. Quant aux chlorures insérés dans la structure, ils semblent ne pas pouvoir s'extraire de la structure et s'impliquer dans les mécanismes de corrosion active. Comme les principales variations des spectres Raman sont constatées sur les premières diminutions de la teneur en chlore, ceci souligne une grande sensibilité de la signature vibrationnelle à la présence d'ions seulement adsorbés à la surface des cristaux d'akaganéite. L'évaluation de la teneur en chlore à partir des spectres Raman peut donc être un élément pertinent pour diagnostiquer un risque de corrosion par la libération des chlorures adsorbés. Il serait cependant intéressant de détailler l'interprétation structurale des signatures Raman de l'akaganéite, pour fournir des critères correspondants à l'absence de chlorures adsorbés et d'envisager ainsi une méthode de diagnostic fiable.

Les travaux sur l'akaganéite et ses moyens d'incorporer ou relâcher le chlore (Réguer *et al.*, 2007b ; Reguer *et al.*, 2009) ont souligné la complémentarité des conclusions obtenues par différentes méthodes de caractérisation structurale et la pertinence de ces approches combinées. De telles études seraient à poursuivre en relation avec des traitements de déchloration, ou en complémentarité d'autres travaux actuels qui s'intéressent à des objets anciens, pour une meilleure définition de leurs comportements et compréhension de leurs mécanismes d'altération (Rémazeilles *et al.*, 2009). Les questions restent donc encore

nombreuses sur les propriétés des produits de corrosion chlorés et leurs conséquences sur l'optimisation des traitements de stabilisation et les diagnostics de stabilité des objets ferreux.

III.4. Corrosion des armatures des bétons armés

Les armatures métalliques sont utilisées dans les bétons depuis le 19^e siècle, mais aussi plus largement avec des liants hydrauliques comme renforts des constructions en pierre durant l'antiquité ou les périodes médiévales (Chitty *et al.*, 2005 ; Dillmann et L'Héritier, 2007). La corrosion de ces armatures métalliques, qui induit l'augmentation de leur volume avec la formation des produits de corrosion, provoque une fissuration de l'encaissant jusqu'à son possible éclatement. Pour les bâtiments en béton armé les épaufrures ainsi générées découvrent les armatures, les rendant encore plus vulnérables à l'altération. Au-delà de l'aspect inesthétique, une disparition importante de ces renforts et d'une partie du béton peut conduire à dégradation des performances mécaniques de la structure de l'édifice.

Dans le béton, l'évolution du pH au cours du temps modifie les mécanismes de corrosion du fer. Initialement le béton est majoritairement constitué de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), qui impose au milieu un pH proche de 13. La corrosion est alors extrêmement lente, avec une passivation par possible formation protectrice de magnétite et/ou d'hématite. Avec la pénétration du dioxyde de carbone de l'air, la carbonatation progressive du liant (formation de carbonate de calcium) va provoquer une baisse du pH, qui va tendre vers une valeur proche de huit. Les mécanismes de corrosion peuvent alors passer dans une phase appelée "active", avec la formation d'autres (oxy)hydroxydes et des vitesses de corrosion plus élevées, qui dégradent significativement l'armature et induisent la fissuration puis, la destruction de l'enrobage.

Dans ce contexte et pour la mise en œuvre d'une conservation préventive des monuments historiques, il est nécessaire d'améliorer le diagnostic de l'état de corrosion des armatures et la prévision du comportement des systèmes : métal/produits de corrosion/liants.

Autour de ce thème une collaboration a été développée entre le Laboratoire Pierre Süe (UMR 9956 CNRS-CEA), le Laboratoire d'Étude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA, CEA, Saclay), le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) et le LADIR. De 2005 à 2007, un financement a été obtenu auprès du Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel (PNRC) du Ministère de la Culture et de la Communication pour le projet "Diagnostic et prévision de la dégradation des Monuments Historiques sous l'effet de la corrosion des renforts métalliques".

Des bâtiments sur lesquels des prélèvements et des mesures étaient possibles ont été sélectionnés. Il s'agit de : "La grande soufflerie S1Ch" de l'ONERA à Meudon (avec la partie construite dans les années 1950, le bâtiment principal ayant été construit de 1932 à 1934) ; la "Maison du Brésil" à la Cité Universitaire de Paris (construite de 1957 à 1959) et la "Bourse du Travail" de Bordeaux (construite entre 1934 et 1938). Il s'est agi d'effectuer des mesures électrochimiques *in-situ* classiquement utilisées en diagnostic et mises en œuvre par le LRMH, et de prélever par carottage l'ensemble armature/béton pour étudier en détail le système de corrosion. Les carottes subissent après prélèvement un test à la phénolphthaléine, qui permet d'observer les zones de pH supérieur à neuf, et qui donne ainsi une estimation de l'avancée du front de carbonatation. L'observation de l'état du béton autour de l'armature (fissures, vacuoles) est effectuée en microscopie optique. L'identification des produits de corrosion et la description de leur organisation est réalisée par spectroscopie Raman, en bénéficiant de sa souplesse de mise en œuvre et de la possibilité d'effectuer des caractérisations structurales à l'échelle du micron, ce qui correspond à la dimension de certaines strates.

Les résultats obtenus lors des mesures *in situ* (résistivités et potentiels) ont confirmés leur grande dépendance par rapports aux conditions environnementales précédant la mesure (l'humidité ambiante et résiduelle dans le béton). C'est pourquoi il est préférable de mettre en œuvre ce type d'approche en réalisant des cartographies des zones d'études. Les conclusions sont alors établies par rapport à l'amplitude de variation des mesures, plutôt qu'avec des valeurs absolues trop sensibles aux conditions climatiques de mesure.

Les caractérisations du système fer/produits de corrosion/béton ont montré la présence de seulement trois types de faciès de corrosion sur l'ensemble des échantillons. La plupart du temps ces faciès ne sont pas caractéristiques de l'ensemble du pourtour d'une armature. La stratigraphie des produits de corrosion n'est pas en corrélation claire avec l'état de carbonatation du béton environnant, mais semble plutôt en relation avec l'état de la microstructure du béton autour des armatures. Ceci implique donc des comportements locaux, et l'existence de différents faciès sur la section d'une même armature.

Initialement, les armatures sont protégées par des produits de corrosion vraisemblablement issus de leur mise en forme à haute température (couche très fines de wüstite, magnétite et hématite, caractéristiques de la haute température). A ce stade le système est stable, passivé par ces couches protectrices, et quand la carbonatation n'a pas atteint le métal, le courant de corrosion mesuré est très faible. Quand le front de carbonatation a atteint l'armature ou quand les conditions du milieu le permettent (fissures, vacuoles), l'humidité peut déstabiliser le système initial qui est progressivement remplacé par des couches plus épaisses qui semblent associées à de plus forts courants de corrosion. Celles-ci sont principalement composées d'une

matrice de goethite dans laquelle peut persister les liserés d'oxydes (wüstite, magnétite ou hématite), et qui emprisonne des marbrures de maghémite et/ou ferrihydrite. Parfois une couche de lépidocrocite fait l'interface entre la goethite et le béton. Les épaisseurs les plus importantes ne montrent plus qu'une matrice de goethite et des marbrures de maghémite et/ou ferrihydrite. Les différents faciès semblent être les témoins des différentes étapes de l'altération des pièces métalliques.

Une partie de ces résultats est décrite dans :

Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes from French Historical Buildings aged from 50 to 80 years.
L'Hostis V., Neff D., **Bellot-Gurlet L.** et Dillmann P. (2009) *Materials and Corrosion*, **60**, 93-98.

Ces études ont souligné l'importance d'une approche globale du système, depuis les observations sur le bâtiment, la détermination de l'état du béton et l'examen de sa microstructure, jusqu'à la caractérisation détaillée des surfaces des armatures. Ceci permet d'approcher les relations entre les différents éléments et les phénomènes qui se produisent à différentes échelles. A partir des premiers éléments de scénario proposés et du constat de l'importance de la microstructure du béton, de nombreux points restent à éclaircir. Tout d'abord une amélioration de la compréhension des relations et des compatibilités entre, les conclusions des mesures *in situ* sur le bâtiment et, les observations du système de corrosion. Puis, une meilleure détermination des facteurs induisant le passage d'un métal passivé à une corrosion active, avec les actions et rétroactions de la fissuration du béton et l'évolution des contraintes mécaniques dues au gonflement des produits de corrosion.

III.5. Corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique sous abri des métaux ferreux concerne de nombreuses situations. Dans l'architecture, avec les pièces encore en place dans les monuments médiévaux et le patrimoine industriel des XIX^e et XX^e siècles, mais aussi les objets entreposés dans les réserves des musées pour lesquels le contrôle des conditions climatiques (en particulier de l'humidité relative et la température) n'est pas toujours optimal pour leur préservation. La mise en œuvre d'une éventuelle protection passe par le contrôle strict de l'environnement, ou l'utilisation de peintures protectrices, ou l'usage des aciers patinables inventés dans les années 1930 (dont la patine naturelle protectrice et adhérente ralentit très fortement la corrosion). Des solutions qui sont, soit difficiles et onéreuses d'exécution, soit qui exigent le recours à des matériaux spécifiques dès la conception.

L'élaboration d'une stratégie de conservation pour évaluer et traiter les risques liés à la corrosion nécessite des méthodes pour diagnostiquer l'état d'un objet/d'une structure et prévoir son évolution. Ces besoins d'une modélisation des mécanismes de corrosion rejoignent ici aussi les problématiques du dimensionnement des sur-conteneurs en acier non allié envisagés pour le stockage des déchets ultimes. Des modélisations tenant compte du rôle des couches épaisses des produits de corrosion sont nécessaires pour envisager le comportement à très long terme des colis vis-à-vis de la corrosion atmosphérique sous abri, qui est à l'œuvre durant une partie de l'entreposage.

Des premières études, au-début des années 2000, ont été réalisées sur des analogues archéologiques soumis à la corrosion atmosphérique pour caractériser la composition et l'organisation des produits de corrosion (Dillmann *et al.*, 2004), et proposer sur cette base une modélisation mécanistique de la corrosion (Hoerlé *et al.*, 2004) contrôlée par un cycle d'humidification-séchage (Evans et Taylor, 1972). Il s'agissait aussi d'évaluer l'usage d'un indice de "protectivité" (*protective ability index*) défini comme le rapport entre le contenu de phases "protectrices" et "réactives" dans la couche de corrosion (Yamashita *et al.*, 1994). Initialement proposé comme le rapport entre la goethite et la lépidocrocite (α -FeOOH/ γ -FeOOH, Yamashita *et al.*, 1994), d'autres études ont suggéré de considérer d'autres phases pour le calcul de cet indice, comme l'akaganéite, la magnétite (Kashima *et al.*, 2000) ou des phases identifiées comme amorphes (Kihira *et al.*, 1999). La composition du système de corrosion obtenue par Dillmann *et al.* (2004) et les hypothèses sur son comportement ont conduit à la proposition d'un indice prenant en compte, la goethite et la magnétite comme phases protectrices, et la lépidocrocite et l'akaganéite comme phases réactives.

La caractérisation des produits de corrosion est alors réalisée par micro-diffraction des rayons X (Dillmann *et al.*, 2004). Au-delà des difficultés de mise en œuvre de cette approche sur de grandes séries d'échantillons, d'autres limitations sont à souligner. La qualité des diffractogrammes obtenus rend difficile la distinction entre la magnétite et la maghémite, et la détection des phases peu cristallisées est particulièrement délicate. Ce dernier point s'est avéré particulièrement essentiel vis-à-vis de la définition d'un indice de "protectivité" délaissant les phases amorphes. Les recherches se sont alors poursuivies en introduisant l'utilisation de la spectroscopie Raman, dont les performances venaient d'être éprouvées dans le contexte de la corrosion dans les sols.

Les collaborations autour de ce sujet "corrosion atmosphérique" se sont alors développées entre : le Laboratoire Pierre Süe (UMR 9956 CNRS-CEA, Saclay), le Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement - LAMBE (UMR 8587 CNRS et

Université d'Évry, Évry), le Laboratoire de l'Étude de la Corrosion Aqueuse - LECA (CEA, Saclay), le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques - LRMH (Champs sur Marne), l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est - ICMPE (UMR 7182, CNRS et Université Paris 12 Val de Marne, Thiais) et le LADIR. Ce sujet a été soutenu en 2004-2005 par le Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel (PNRC) du Ministère de la Culture et de la Communication avec le projet intitulé "Mise en place d'une méthode de diagnostic pour la prévision de la corrosion atmosphérique des objets ferreux du patrimoine". C'est aussi sur ce thème qu'a été obtenu auprès du Département des Sciences Chimiques du CNRS le financement d'un post-doctorat d'un an (2004-2005) sur les "Mécanismes de corrosion atmosphérique des matériaux ferreux du patrimoine culturel : caractérisation/localisation/quantification des produits d'altération" (SC38) pour lequel Delphine Neff a été recrutée. Il s'agissait de poursuivre l'utilisation de la spectroscopie Raman pour la caractérisation et la localisation des phases dans les couches de corrosion dans le contexte de la corrosion atmosphérique. Au-delà de la reconnaissance des phases, il est alors proposé de systématiser l'acquisition de cartographies Raman pour préciser leur organisation.

L'imagerie structurale par spectroscopie Raman s'avère particulièrement efficace pour étudier en détail de nombreux échantillons. Tout d'abord les résolutions spatiales sont adaptées à la description des hétérogénéités des couches de corrosion et les phases présentes peuvent être identifiées de façon satisfaisante. Seules des signatures pouvant correspondre aux ferrihydrites ou la feroxyhyte ne peuvent pas toujours être discriminées de façon univoque. Une identification est alors proposée sous le terme générique de "phase faiblement cristallisée d'oxyde de fer III hydraté". Par ailleurs, les spectromètres Raman actuels présentent une stabilité suffisante pour permettre la réalisation de cartographies sur plusieurs heures, voire plusieurs jours, avec l'acquisition et le pilotage automatique d'une platine de microscope motorisée. Les zones à cartographier sont repérées lors de l'observation en microscopie optique des stratigraphies de corrosion. L'acquisition des cartographies Raman est alors réalisée en mettant à profit les appareillages durant les nuits ou les week-ends. Il est ainsi possible de multiplier les acquisitions pour accéder à une caractérisation représentative de la corrosion à la surface des prélèvements.

A l'issue d'une acquisition, le bloc de données à traiter, ou hyperspectre, est une série de spectres complets reliés à des coordonnées de localisation sur l'échantillon. La reconnaissance des phases est effectuée en définissant des régions d'intérêt sur leurs spectres Raman. Ces régions d'intérêt correspondent à la position d'une bande ou de rapports de bandes permettant de les individualiser. Les résultats des intégrations de ces régions d'intérêt ou des

rapports entre intégrations sont représentés en fonction de la localisation de l'analyse. Des cartes de répartition des phases sont alors obtenues avec un codage couleur des intensités. Les niveaux de couleur de chacune des cartes sont ajustés de façon à souligner le contraste entre présence et absence de chacune des phases. Il s'agit donc d'une représentation qualitative des phases, permettant d'illustrer leur répartition, mais ne donnant pas d'information précise sur les proportions de chacune d'entre elles. Cette limitation est particulièrement présente dans notre situation où il s'avère que les mélanges entre phases se font souvent à l'échelle microscopique, en-deçà de la résolution spatiale de l'analyse.

Le travail réalisé au cours du post-doctorat de Delphine Neff a permis de détailler les protocoles à mettre en œuvre pour imager la répartition des phases dans les produits de corrosion atmosphérique. Ceux-ci sont décrits dans :

Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study.
Neff D., **Bellot-Gurlet L.**, Dillmann P., Réguer S. et Legrand L. (2006) *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 1228-1237.

Les résultats obtenus sur six échantillons de cinq sites différents (aqueduc de Marly, cathédrales de : Meaux, Amiens, Rouen et Liège) ont permis de préciser la nature et la localisation des phases constitutives de la couche de produits de corrosion. Tout d'abord avec l'avantage de la résolution spatiale de l'ordre du micron en spectroscopie Raman qui est à comparer avec la dizaine de microns précédemment utilisée en diffraction X. Ensuite avec l'identification aisée des phases faiblement cristallisées d'oxyde de fer III hydraté et l'absence remarquée de magnétite et maghémite.

A partir des cartographies qualitatives de répartition des phases, l'organisation de la couche des produits de corrosion décrite est la suivante : une matrice de goethite dans laquelle de nombreuses marbrures d'oxyde de fer III hydraté faiblement cristallisé sont présentes, et des îlots ou bandes de lépidocrocite qui sont présents principalement vers la surface extérieure du système ou à proximité de fissures. De l'akaganéite est aussi détectée au contact des fissures ou isolée en îlots. Cette description obtenue pour des échantillons issus de sites différents souligne que ce faciès de corrosion est significatif de la corrosion atmosphérique sous abri. Cependant comme les systèmes étudiés sont particulièrement hétérogènes, la question de la représentativité de certaines caractéristiques décelées sur un seul échantillon centimétrique d'un site reste en suspens.

Le repérage de quantités importantes d'oxyde de fer III hydraté faiblement cristallisé souligne l'importance de leur prise en compte dans les calculs des indices de "protectivité". De plus les classements en phases réactives ou protectrices ne prennent pas en compte les situations

intermédiaires. Il serait alors souhaitable de qualifier chacun des composés par leur réactivité effective en réduction (Antony, 2006 ; Antony *et al.*, 2007), qui pourrait alors pondérer leur contribution à un indice diagnostique de la stabilité du système.

A la suite de cette première étape du travail, la thèse de Judith Monnier (2005-2008) a débuté, en cotutelle entre le Laboratoire Pierre Süe (UMR 9956 CNRS-CEA, Saclay) et l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE UMR 7182, CNRS et Université Paris 12 Val de Marne, Thiais) (Monnier, 2008). Afin d'appréhender plus précisément l'hétérogénéité des systèmes étudiés, un site d'étude unique a été choisi : la cathédrale d'Amiens. Deux siècles après son édification, un chaînage de renfort de sa structure a été mis en place en 1497 et 1498 pour stabiliser l'écartement constaté des piliers de la croisée du transept. Cet assemblage de barres de fer a été posé dans le *triforium* le long de la nef, du chœur et du transept. Il constitue un ensemble bien daté qui a subi une corrosion atmosphérique sous abri durant cinq cent ans. Sur ce chaînage il a été possible de prélever 31 échantillons centimétriques de métal recouvert de corrosion répartis sur le pourtour de l'édifice.

Cette thèse c'est organisée selon deux axes. Le premier avait pour objet la caractérisation détaillée du système de corrosion, avec en particulier des méthodes d'analyse microstructurales : la diffraction des rayons X, l'absorption des rayons X (XAS : *X-ray Absorption Spectroscopy*) et la spectroscopie Raman. Dans le second axe, des expériences ont été réalisées pour tester certaines hypothèses de mécanismes de corrosion, avec la localisation des sites de réduction de l'oxygène et le suivi *in situ* par des techniques de caractérisation structurale de la réduction de composés de référence.

Une première partie des résultats obtenus a été présentée dans :

Study of archaeological artefacts to refine the model of iron long-term indoor atmospheric corrosion.

Monnier J., Legrand L., **Bellot-Gurlet L.**, Foy E., Réguer S., Rocca E., Dillmann P., Neff D., Mirambet F., Perrin S. et Guillot I. (2008) *Journal of Nuclear Materials*, **379**, 105-111.

Les analyses par spectroscopie Raman et particulièrement la cartographie ont été largement utilisées pour caractériser la composition et l'organisation des couches de corrosion. La souplesse de mise en œuvre de ces expériences permet de les appliquer à l'ensemble des échantillons, ce qui est effectué uniquement par les observations en microscopie optique et les analyses au microscope électronique à balayage (MEB-EDS). Cette vision exhaustive du corpus disponible permet de sélectionner les échantillons destinés aux autres méthodes de caractérisation qui utilisent des microfaisceaux de rayons X.

Le bilan détaillé de la caractérisation des échantillons du chaînage de la cathédrale d'Amiens est présenté dans :

A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques.
Monnier J., Neff D., Réguer S., Dillmann Ph., **Bellot-Gurlet L.**, Leroy E., Foy E. et Guillot I. (2010) *Corrosion Science*, **52**, 695-710.

La statistique offerte par les nombreux échantillons et la combinaison des techniques de caractérisation (diffraction et absorption des rayons X, Raman) a permis de valider l'organisation précédemment proposée du système de corrosion, d'exclure la présence de magnétite et de prouver que les phases faiblement cristallisées sont bien constituées de fer III avec une structure fluctuant entre les ferrihydrites, la feroxyhyte et la maghémite.

Au-delà de la description qualitative de l'agencement des produits de corrosion, la proposition d'une quantification des proportions entre phases présentes est nécessaire pour permettre le calcul des indices diagnostiques de la stabilité du système. Cette quantification peut être obtenue à partir d'analyses en diffraction des rayons X (Kihira *et al.*, 1999 ; Dillmann *et al.*, 2004) mais la réalisation de ces expériences et les protocoles de traitement des données ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre. En raison de sa capacité à détecter l'ensemble des phases présentes dans le système de corrosion, même les moins cristallisées, et la souplesse de réalisation des mesures, nous avons proposé d'utiliser les cartographies Raman pour obtenir des données quantitatives sur la composition des couches.

En partant d'une approche développée au LADIR pour la quantification de proportions de molécules organiques (Bernad *et al.*, 2004 ; Salpin *et al.*, 2006) et avec l'automatisation des traitements par une application programmée par Denis Baron (LADIR), nous pouvons obtenir des cartes quantitatives de répartition des phases (où les niveaux de couleur correspondent à des seuils de teneurs) et les proportions globales des phases.

Un article décrivant en détail la procédure mise en œuvre et le fonctionnement de l'application développée (LADIR-CAT, pour "Corrosion ATmosphérique") a récemment été accepté pour publication. Il est présenté en intégralité ci-après.

A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products.
Monnier J., **Bellot-Gurlet L.**, Baron D., Neff D., Guillot I. et Dillmann P. (2010) *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.2765 sous presse.

Le nombre de cartographies réalisées par échantillons et la surface correspondante analysée ont été jugés comme suffisamment représentatifs des couches de corrosion disponibles pour neuf échantillons du chaînage de la cathédrale d'Amiens. Pour ceux-ci une proportion globale des composants du système est donc proposée. La dispersion des résultats constatée

entre les échantillons recouvre celle relevée au sein d'un même échantillon. Il est donc possible de considérer que globalement l'ensemble des éléments du chaînage présente des compositions similaires, et donc un comportement semblable face à la corrosion atmosphérique sous abri.

Cette quantification des phases obtenue permet de réaliser le calcul d'un rapport de "protectivité" pour le chaînage. Judith Monnier (Monnier, 2008) propose d'affiner les indices précédemment proposés avec la prise en compte dans le calcul de l'activité en réduction de chacune des phases. Ce "rapport de stabilité" du système nécessite une mesure quantitative de sa composition. Celle-ci pourrait être obtenue à partir de la réalisation de cartographies Raman et leur traitement par la procédure de quantification proposée. Pratiquement ces analyses et ces traitements sont simples de mise en œuvre, à partir du moment où il est possible de dimensionner dans chaque situation, le nombre de prélèvement et de mesures nécessaires à l'établissement d'une composition représentative d'un objet ou d'une structure.

A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products

Judith Monnier,^{a,b} Ludovic Bellot-Gurlet,^{c*} Denis Baron,^c Delphine Neff,^b Ivan Guillot^a and Philippe Dillmann^b



Raman structural imaging can extract original information in order to answer new questions raised in the recent studies on iron and low alloy steel corrosion. Up to now, this technique has allowed the extraction of the qualitative distribution of the compounds constituting the corrosion product layers. We propose here a methodology to extract quantitative parameters from Raman hyperspectral maps, executed by a home-developed software: LADIR-CAT. Specifically developed for iron corrosion quantitative component imaging, the approach and program operation are described. The LADIR-CAT is applied on ancient corroded iron samples originating from the Amiens cathedral (France) to establish the description and the composition of the corrosion system through quantitative compound imaging. Copyright © 2010 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: Raman micro-spectroscopy; structural imaging; compound content quantification; archaeological artefacts; iron atmospheric corrosion

Introduction

Raman micro-spectroscopy is a technique well suited for the characterisation of various oxides and (oxy)hydroxides involved in the corrosion of iron.^[1] Moreover, this technique enables the description of the compounds' distribution using the acquisition of hyperspectral maps.^[2] This ability can be used to identify and localise the phases considered as active in corrosion processes, such as akaganeite in a chlorine-rich medium^[3,4] or lepidocrocite in atmospheric systems,^[5] and to define their action in the corrosion processes. These active phases are often mixed, at a micrometric scale, with stable ones. Therefore, in order to discuss the stability of the corrosion system, one should gain some knowledge on the relative quantities of these active and stable phases in the altered system. Because Raman micro-spectroscopy is easily implemented and has demonstrated its great ability to identify iron based-compounds at the micrometric scale, we propose in this paper a methodology of solid-state compound quantification based on this technique.

In continuation of a previous study,^[2] we will focus on the long-term atmospheric corrosion of iron. Indeed, iron is widely present in historical buildings and the management of an efficient preventive conservation requires a reliable degradation diagnosis and an operative prediction of the corrosion mechanisms. Moreover, in France, vitrified nuclear waste could be embedded in low-carbon-steel outer containers exposed to indoor atmospheric conditions for several hundred years. Therefore, to predict the lifetime of the outer containers, the degradation over multi-secular periods has to be modelled.

Current modelling of the atmospheric corrosion mechanisms deals with the wet-dry cycle proposed by Evans and Taylor^[6] and demonstrated by Stratmann *et al.*^[7] During this cycle, some phases, identified as lepidocrocite (γ -FeOOH) by these authors,

may play an active role in the corrosion mechanisms. In contrast, some of the phases such as the goethite (α -FeOOH) present in the corrosion product layers are considered as electrochemically stable. Therefore, the fine characterisation of the different phases in the corrosion layers and their quantification are crucial steps for a better understanding of the reactivity of the corrosion layer and the long-term corrosion mechanisms of iron. In particular, the ratio of the less active *versus* the more active phases could provide reliable data concerning the scale of corrosion reactivity. This ratio, named the *protective ability ratio* by Yamashita *et al.*,^[8] was first assimilated to the goethite to lepidocrocite ratio, using quantities extracted from X-ray diffraction (XRD) measurements on rust powders. Other authors^[9–11] worked to improve its definition, taking into account other phases such as akaganeite (β -FeOOH) or magnetite (Fe₃O₄). These studies, based on the accurate determination of the quantities of the phases present in the corrosion layers by XRD measurements or on Mössbauer spectroscopy, nevertheless had a limitation. The quantifications were based on the analysis of macroscopic samples of corrosion

* Correspondence to: Ludovic Bellot-Gurlet, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR) UMR 7075, CNRS and UPMC – Université Pierre et Marie-Curie Paris 6, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France.
E-mail: bellot-gurlet@glvt-cnrs.fr

a Université Paris-Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) UMR 7182, CNRS and UPEC – Université Paris-Est Créteil, 94320 Thiais, France

b Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA), SIS2M UMR 3299, CEA and CNRS, and IRAMAT UMR5060 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette cedex, France

c Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR) UMR 7075, CNRS and UPMC – Université Pierre et Marie-Curie Paris 6, 94320 Thiais, France

products. As conductive or electrochemically reactive phases are present inside the corrosion layers, the issues of their distribution and of their possible connection to the metallic substrate are crucial. For this purpose, the analysis at a micrometric scale of the various quantities of phases is of paramount interest. Moreover, XRD or Mössbauer are not well suited to fit complex mixtures at a micrometric scale, especially since XRD is not sensitive enough to low crystallised compounds. Because Raman microspectroscopy can identify, at a micrometric scale, all the phases involved including the low crystallised ones, we have developed a specific program to get semi-quantitative information from Raman hyperspectral maps.^[12] The aim is to evaluate the respective amounts of reactive phases compared to the less reactive ones in the corrosion scales.

We first describe the approach followed for solid-state compound quantification, along with the program developed for hyperspectral maps' treatment. This approach will be then applied to ancient samples coming from the Amiens' cathedral in the North of France. On this historical site, nine samples submitted to indoor atmospheric corrosion over five centuries were analysed, leading to the identification of four phase families: a matrix of goethite considered as non-reactive on one side, as well as lepidocrocite, akaganeite and low crystallised phases considered as reactive on the other side.^[13,14]

Experimental

Possible approaches for quantification

The first basic approach for compound quantification from Raman spectral maps should be the identification of the corresponding product for each analysed point, and their counting over the map. This can be efficient when the analysed volume contains only one component. But, for the samples considered in this study, even with a beam size of about 1 μm diameter, most of the spectra correspond to a mixture of phases, as illustrated in Fig. 1(a). The use of direct spectrum recognition and counting to obtain the phase proportion is therefore impossible.

Moreover, the difficulty is enhanced by the fact that the spectra of iron corrosion products exhibit bands at similar positions (Fig. 2 for the considered phase spectra), rendering the use of individual bands unsuitable for quantification. Quantification therefore requires multivariate analyses, where spectra are treated as the combination of phase responses.

If we make the assumption that the spectrum resulting from a mixture of phases is the sum of the spectrum of each phase, one experimental spectrum can be calculated from a linear combination of single-phase spectra (Fig. 1(b)). Considering this, the Raman scattering efficiency under the experimental conditions has to be taken into account for each phase. For that purpose, two approaches can be used.

The first is based on the recording of 'calibration curves' representative of the mixtures encountered in the corrosion layers. For solids, it can be achieved through a set of compounds mixed at various proportions. Such an approach applied to the quantification of iron corrosion products was used by Dubois *et al.*^[15] First, the experimental spectra are normalised by their intensity. Then the spectrum contribution of each phase is calculated and the quantification is derived from the calibration curves.

The second approach, already applied at LADIR for organic molecules^[16,17] and based on a previous study by Döpner *et al.*,^[18] avoids the setting of calibration curves, because it assumes that

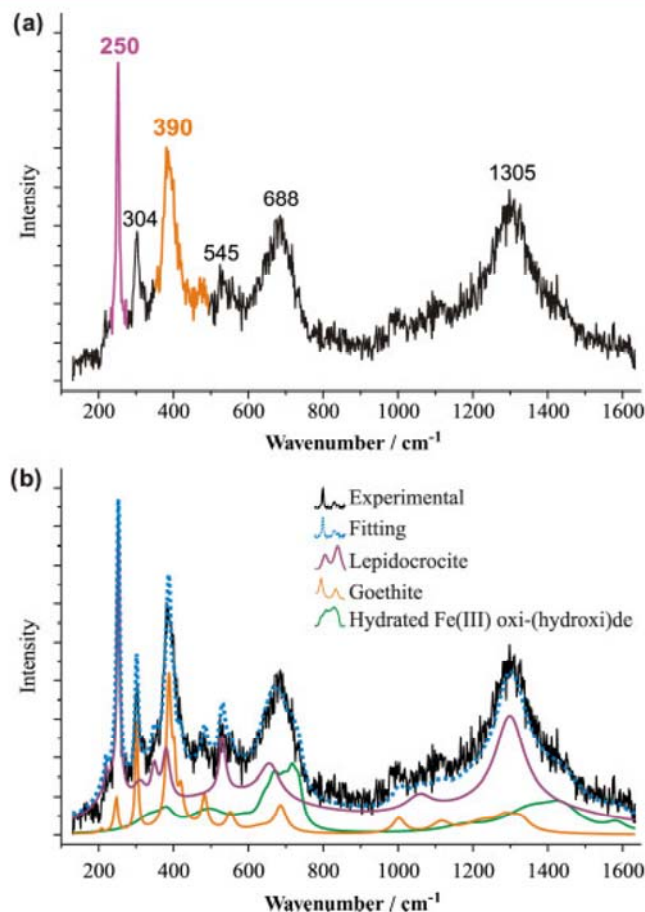


Figure 1. (a) Raman spectrum obtained in corrosion products of Am XXX S underlining the phase mixing at the microscopic scale. The 250 cm^{-1} band is the main band characteristic of lepidocrocite, while that at 390 cm^{-1} is characteristic of goethite. Spectrometer LabRam Infinity, obj. 100 \times , 300 s. (b) Decomposition obtained underlining the presence of three components.

the relative contribution of each compound in the experimental spectrum could be considered as giving their quantitative ratio directly. This assumes that the set of reference compound spectra takes into account each phase with respect to its Raman response intensity. The currently available Raman facilities have the required stability to establish 'absolute' relative intensities if the recording of the reference spectra set is realised under the same conditions (for example within the same day). We consider our approach as semi-quantitative because it needs the previous recognition of compounds that are present and also because it lacks precision in the case of our solid-state compounds, as will be discussed later.

In this work, this last approach was chosen because it avoids the establishment of calibration curves which are not always simple to achieve for solids (problems of the homogenisation of compound mixtures for microanalysis). Pre-requirements are therefore limited to the recording of the spectra of suitable reference compounds under the same analytical conditions.

Principles for hyperspectral map treatments

The procedure developed was dedicated to the treatment of hyperspectral maps (i.e. a data cube which contains the whole Raman spectrum for each analysis location). For each point analysed, the semi-quantitative composition is extracted and,

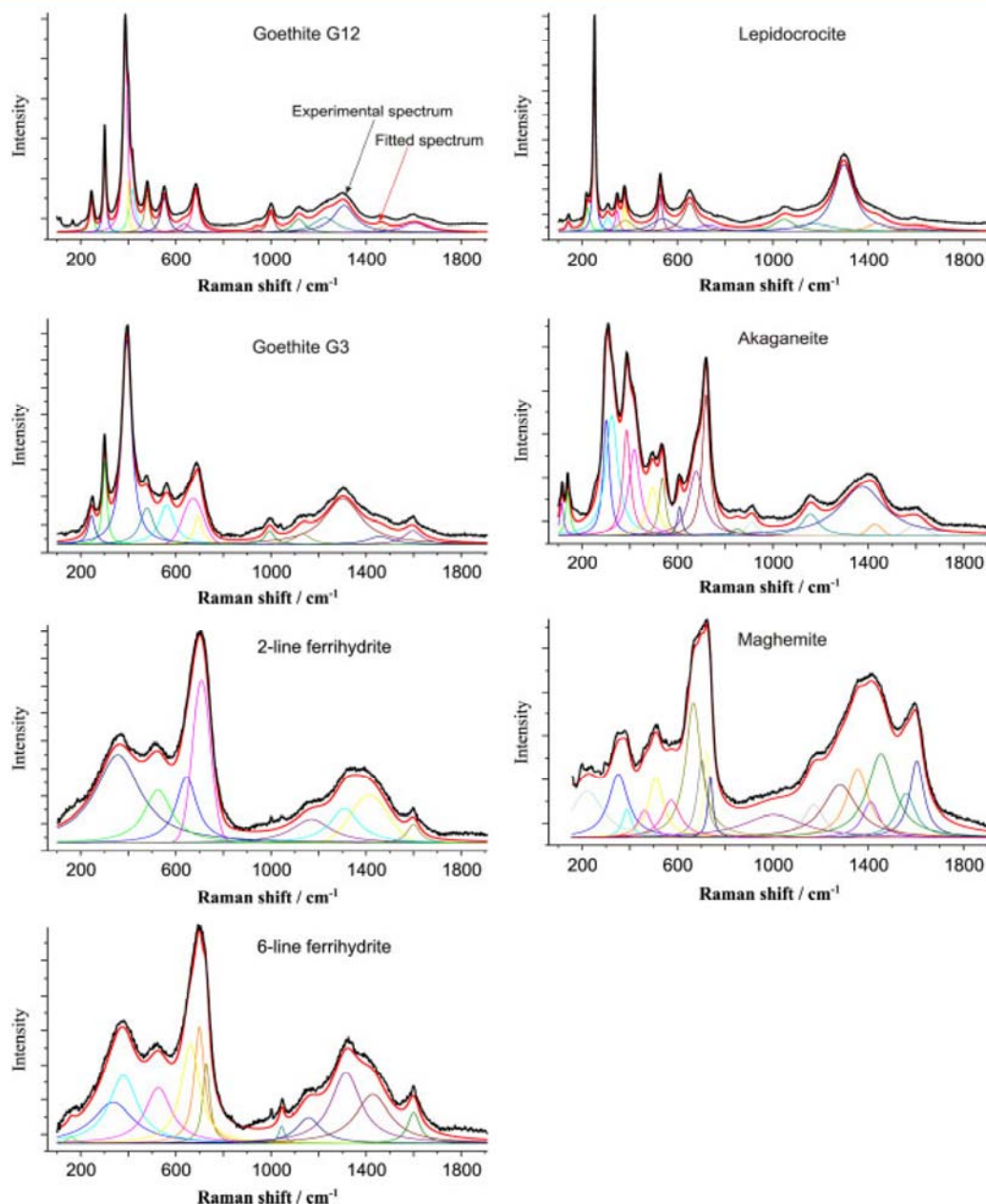


Figure 2. Raman spectra for the set of reference phases used in the present work, with their adjustment defining their reference profile for LADIR-CAT adjustment. Experimental spectra were shifted from their fitting for a better reading. This spectrum set was obtained using the spectrometer LabRam HR800, obj. 50 \times , 900 s. The same reference set is available with the other spectrometer used in this work for the treatment of the corresponding hyperspectral maps.

with the data from the area scanned, phase compositional images are constructed. In addition, a global estimation of the contents for the scanned area is found with the average of all analysed points. Calculations are automated to offer a routine and friendly treatment. For this purpose, a home-made application written in visual basic (programming by D. Baron) was developed, called LADIR-CorATmos (LADIR-CAT). This application is available on demand from the corresponding author.

This application includes the mathematical definition of the reference profiles which will be used to fit the experimental spectrum. Because the reference spectra should depend on the Raman devices and the experimental conditions, these reference spectral profiles are established for the sample reference batch

acquired for each spectrometer or for specific analytical conditions. To avoid possible instrumental drifts, acquisition of the reference set is performed within the same day with a regular control of the set-up calibration.

The treatment is then run on spectra sets that compose a hyperspectral map. All spectra are fitted by a linear combination of reference profiles to define their quantitative composition. After calculations, a basic graphical interface is available for the visualisation/control of each spectrum and its fit.

The final outputs of the treatment are text files with calculation results (as matrices of numbers or tables) that provide two kinds of information about the sample composition. The first are matrices for each component (sized by the number of rows and lines in

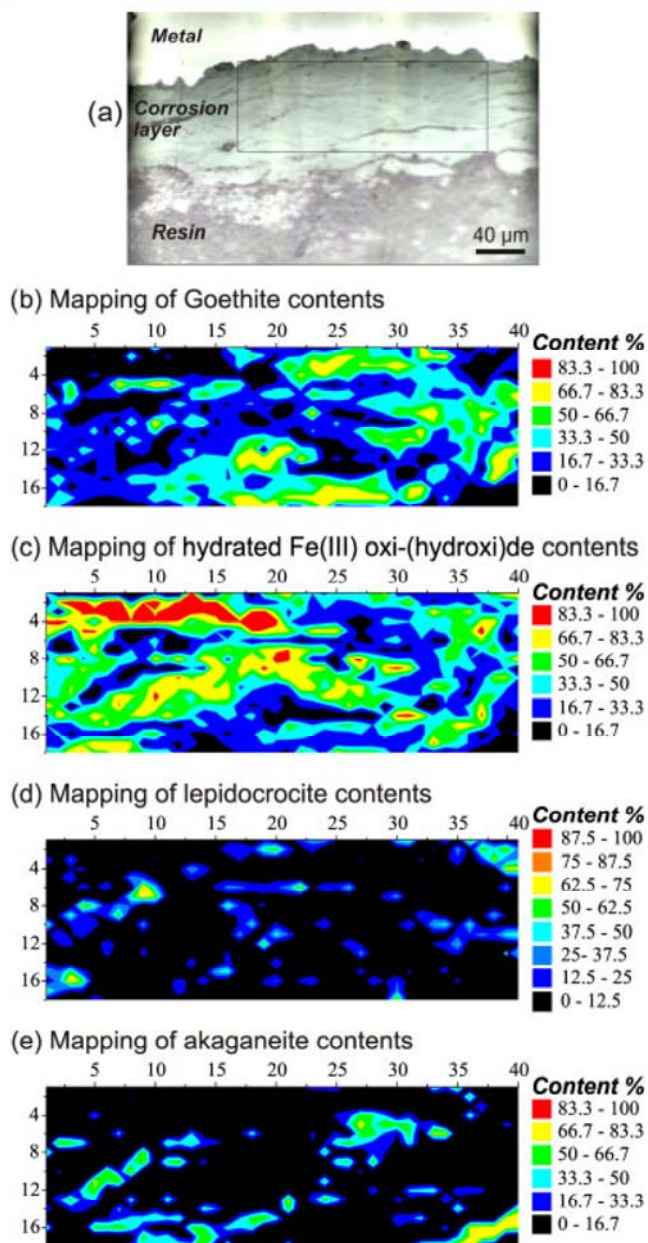


Figure 3. Raman structural imaging of the sample Am XXX S. (a) Optical microphotograph with the location of the scanned area (C5). Semi-quantitative results obtained from spectral decomposition by LADIR-CAT program for (b) goethite (c) hydrated Fe(III) oxi-(hydroxi)de (d) lepidocrocite (e) akaganeite (this figure is available in colour in the online version). Spectrometer LabRam HR800, obj. 50 \times , mapping 40 \times 18 spectra (720 points), step 5.5 \times 5.5 μm^2 (area scanned 214.5 \times 93.5 μm^2), acquisition 2 \times 150 s per spectra. Axes of mapping contents are points of analysis.

the map), which give for each cell the compound percent content calculated for the corresponding pixel. This corresponds to the compound contents at each analysed point. The second is a table giving the average percent content of each component calculated over the whole mapping.

Matrices give images of the sample composition through a 2D contour-fill plot (Fig. 3), where the colour contrasts are directly related to quantitative information. The quantitative structural images obtained offer a reliable sample description, unlike the

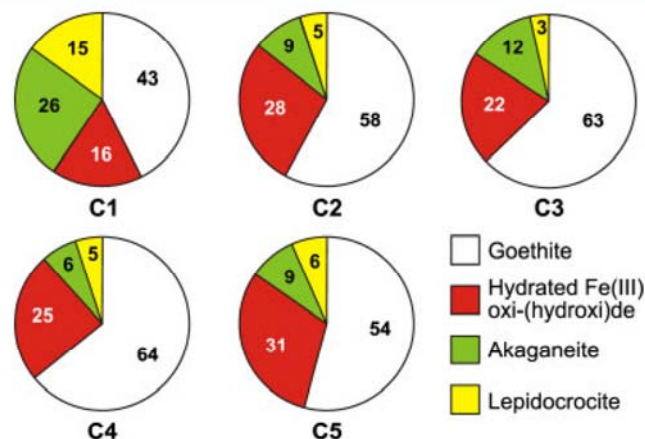


Figure 4. Region-based diagrams illustrating the phase content variations for the five Raman structural mapping (C1–C5) acquired on the corrosion product layer of sample Am VI W. Numbers indicate the phase contents in percent. The overall area scanned on this sample is about $1.4 \times 10^5 \mu\text{m}^2$.

qualitative imaging on which colours are user-adjusted.^[1,2,19] However, this approach pre-supposes the recognition of compounds contained in the samples, along with their Raman signatures.

The average percent content over the scanned sample could be illustrated with sector diagrams (Fig. 4), giving 'global' sample specificities from microanalysis.

The consistency of the quantitative results obtained could be disturbed by variations of light absorption (laser and Raman scattering) between pure compounds and mixtures as well as potential porosity variations in the samples. We hypothesise that these effects have limited consequences (as will be checked by analysing some prepared mixtures) and lead to errors of the same order as those obtained by the setting of calibration curves.^[15]

Description of LADIR-CAT operations

Data from hyperspectral map are first prepared to be entered into the program. The hyperspectral object is split into files that correspond to map pixel with names including coordinates of the row and line. As dispersive spectrometers provide spectra with non-constant wavenumber interval, which is a characteristic inappropriate to our calculations, all spectra are loaded in LADIR-CAT environment with resampling at a constant wavenumber step.

From the raw acquired hyperspectral map, a pre-treatment stage is required to exclude spikes and fluorescence background (mainly related to embedding resin). Spikes are mainly a problem for presentation rather than actually a restrictive problem for treatment, but the fluorescence contribution must be removed. According to the proprietary software provided by spectrometer manufacturers, some specific procedures could propose mathematical tools (with sometimes two acquisitions) to overcome these spurious signals. Anyway, the automation of these pre-treatments is not obvious. No ideal solution seems available and the best results/control should be obtained manually.

For LADIR-CAT, to undertake this pre-treatment and to reduce the user intervention, we propose some simple automated operations that give acceptable results for the treated data.

Spikes are detected using local slope calculation over each wavenumber step, which needs to be lower than a user-defined threshold. A very strong intensity increase is therefore interpreted

as a spike, and the spectrum is then smoothed whenever it exceeds the tolerated slope.

In this study, the encountered fluorescent background always presents the same behaviour with a quasi-linear increase to high wavenumbers. Therefore a broken line in two segments can simulate the background that has to be removed. These lines are defined by the spectrum extremities, and for the inflexion point we chose the intensity at 960 cm^{-1} , which is close to the middle of the spectrum and where no significant Raman bands are expected for iron corrosion products.

Two other situations need to be treated in the pre-treatment stage. The first one is the detector saturation, which arises when the fluorescence signal exceeds the charge coupled device (CCD) detector capacity during the counting time. The second one corresponds to the absence of a significant Raman signal measurement, which occurs when the scanned area overlaps with the metallic substrate of the sample. In both situations, no meaningful Raman signature can be extracted from these spectra; therefore, it was chosen to set them at zero to define a 'black pixel' without any identified phase (all settled at zero), which will be excluded from further calculations.

The treatment procedure is summarised in Fig. S1 (Supporting Information). On one hand, pure phase reference spectra are pre-treated (the possible baseline and spike removing) and fitted to provide the set of reference profiles used for decomposition. The LADIR-CAT application defines the reference spectrum profile by a sum of Lorentzian or Gaussian bands on the basis of a pre-existing software module.^[16,17] The reference spectrum profile adjustment is performed in order to obtain a correct fit of the experimental spectrum using a minimum of bands. In this work, these elementary bands will not be used for further interpretation. Figure 2 presents the set of reference spectra with the adjustment defining their reference profile, all performed and saved one time for the whole procedure. On the other hand, the Raman maps are pre-treated, adjusted reference spectra profiles are loaded and decomposition of each spectrum is performed.

The experimental spectrum (Sp_{exp}) is fitted by a linear combination of pure phase spectrum profile (Sp_{ref}) defining the calculated spectrum (Sp_{calc}):

$$Sp_{\text{calc}} = \sum_{i=1}^k \alpha_{(i)} Sp_{\text{ref}(i)}$$

(k is the number of reference phase, and each i value corresponds to one phase).

The $\alpha_{(k)}$ coefficients are adjusted using a least-squares fitting procedure using the Levenberg–Marquardt algorithm^[20,21] with the minimisation of the quadratic deviation E :

$$E = \sum_{j=1}^n (Sp_{\text{exp}(j)} - Sp_{\text{calc}(j)})^2$$

(n is the number of points in the spectrum).

To obtain phase proportions normalised at 100% ($\text{Prop}\%_{(i)}$) in treated spectrum, the coefficient for each reference phase is normalised:

$$\text{Prop}\%_{(i)} = 100 \times \frac{\alpha_{(i)}}{\sum_{i=1}^k \alpha_{(i)}}$$

During experimental spectrum fitting iterations, we did not use any criteria to force a positive contribution of a reference spectrum

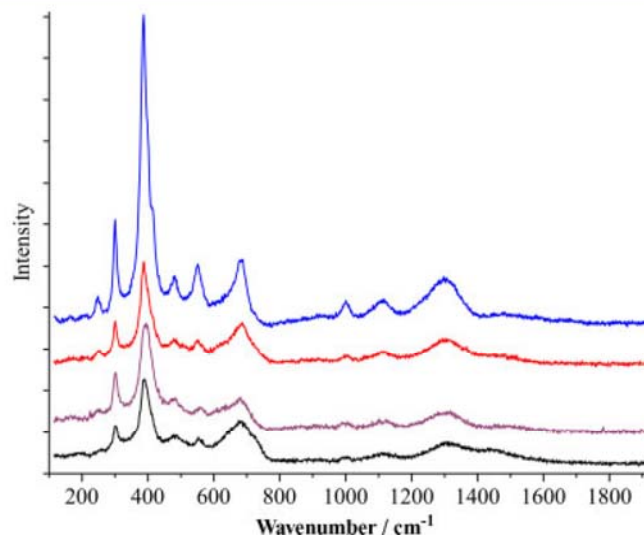


Figure 5. Representative spectra of goethite acquired on sample Am VI W showing its crystallinity state variability. Spectrometer LabRam Infinity, obj. 100 \times , 150 s.

(positive $\alpha_{(k)}$ coefficients). We noticed that the attribution at one loop of a negative contribution for one reference phase is associated with the fact that this phase is absent from the analysed point. Therefore, we used this criterion to exclude this phase from the reference set (put its content at zero) for this analysed point, and started the fitting procedure again. The fitting iterations are stopped when the mean quadratic deviation between the experimental and the calculated (adjusted) spectrum is stabilised between two loops in a double precision format (16 significant decimal digits).

Application to iron indoor atmospheric corrosion products: choice of reference spectra

Previous studies^[2,14] have enabled us to define the phase identification and distribution in indoor atmospheric corroded iron layers as follows: stable goethite constitutes the major corrosion product inside the layer, whereas the active phases lepidocrocite and akaganeite are only locally present in the system. Moreover, other low crystallised phases were identified as active components of the corrosion layer. They are characterised by weak Raman spectra dominated by a large band around 700 cm^{-1} . Such a spectrum could be related to several phases which display similar spectra (Fig. 2): ferrihydrites ($\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$)^[22] with two types called 2-line and 6-line^[23] depending on their XRD pattern, ferroxhyte ($\delta\text{-FeOOH}$)^[24,25] and maghemite in case of a spectrum deteriorated by a poor crystallisation state or a low counting statistic. All these phases are poorly crystallised hydrated iron(III) oxides or oxi-(hydroxi)des and at this step their discrimination by their Raman signature is tricky. Complementary measurements by X-ray absorption spectroscopy (XAS) and the review of all the Raman spectra obtained on Amiens samples show that these poorly crystallised phases oscillate between ferrihydrites/ferroxhyte and maghemite poles.^[14] Therefore in a generic way we will consider such spectrum characterised by a large band around 700 cm^{-1} as an hydrated Fe(III) oxi-(hydroxi)de. Beyond the identified phases, goethite recognised in the studied samples presents different states of crystallinity underlined by broadened bands of lower intensity (Fig. 5).

The aim of this study was not to determine the structural state of each identified phase but to quantify the composition of the system by phase family defined according to their level of reactivity. Thus we chose to retain only the minimum number of reference spectra needed to achieve the proper fitting of recorded spectra. This set defines the 'model' chosen to describe the studied system. This is a 'model' because, although it does not contain a reference spectrum for all the structural state variations encountered, it is sufficient to reproduce experimental spectra.

We noted that, for the experimental spectral fitting, six phases should be taken into account: goethite, lepidocrocite, akaganeite, 2-line and 6-line ferrihydrite and maghemite. For a spectrum mainly constituted by a large band around 700 cm^{-1} , at least three phases are kept in the reference set, because experimental spectral shapes could present shape variations between the different phases. For goethite, two reference spectra are needed to reproduce the crystallinity variation observed on the analysed samples (Fig. 5).

Seven references therefore constitute the set of reference spectra (Fig. 2), which will define four phase families: lepidocrocite, goethite, akaganeite and a hydrated Fe(III) oxo-(hydroxide). The sample composition is thus defined by these four components. The amount of goethite is defined by the sum of the two identified reference goethites (called G3 and G12). The hydrated Fe(III) oxo-(hydroxide) component is related to all phases characterised by a weak Raman spectrum dominated by a large band around 700 cm^{-1} . This amount is described here by the sum of the ferrihydrites and maghemite spectra identified.

Studied samples: ancient artefacts and reference phases

The ancient samples studied come from the iron chain bars surrounding the *triforium* of the Amiens cathedral. These iron chains were placed in 1497 to prevent the collapse of the nave and transept pillars. The reinforcement is made of 90 bars of about 4 m long and 20 cm^2 section each, allowing the collection of 31 cm samples over the whole structure. Moreover, temperature and relative humidity measurements have shown that the whole cathedral can be considered as a homogeneous environment.^[26] The precise dating combined with the availability of a great number of samples aged in similar environmental conditions contributes to define the Amiens cathedral as a reference site for the study of indoor atmospheric corrosion. Among the collected samples, nine were considered as being sufficiently scanned by Raman mapping to offer a representative analysis and are presented here (location on Fig. 6).

Concerning the set of reference phases, commercial as well as laboratory-synthesised powders were used. Goethite reference powders were synthesised at the LAMBE (UMR 8587), following the protocol proposed by Antony *et al.*^[27,28] Goethite powder labelled G3 was obtained by direct oxidation of metallic iron in 0.1 M NaOH at almost neutral pH and room temperature. G12 sample was obtained by recrystallisation of ferrihydrite at basic pH and various temperatures. Lepidocrocite, 2-line and 6-line ferrihydrite references were synthesised following Schwertmann's protocols.^[22] The purity of synthetic powders was controlled by infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) analyses confirmed that only Fe and O were present. Lastly, maghemite was a commercial powder from Alfa Aesar, as was the additional goethite (Gc) used to prepare validation mixtures.

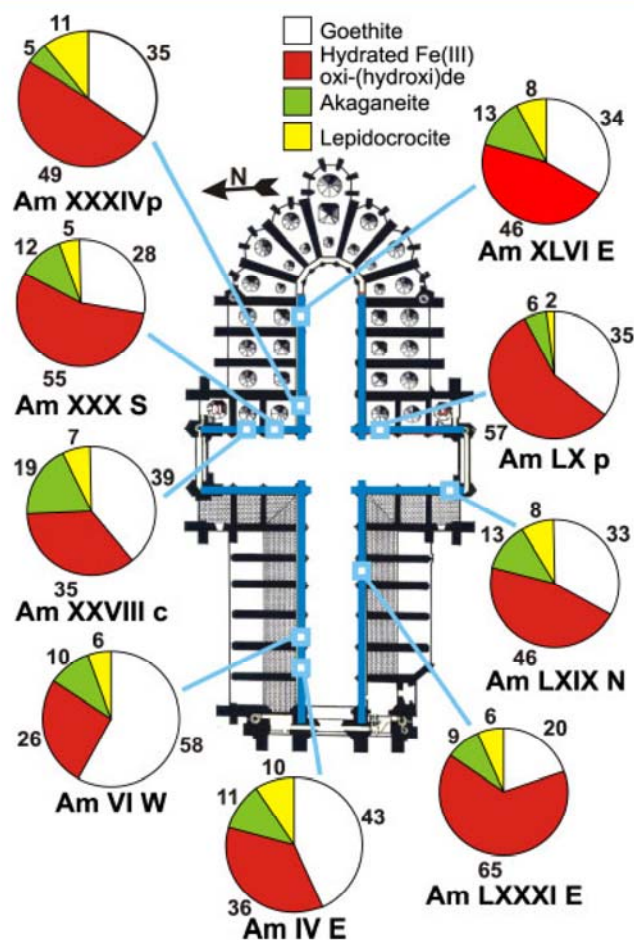


Figure 6. Structural phase contents of the nine samples analysed (values in percent) and their location on the Amiens cathedral plan (see also values in Table 2).

Spectrometers

Raman spectroscopy measurements were performed at the LADIR using notch or edge filter based micro-spectrometers equipped with Peltier-cooled CCDs. The first spectrometer used is a LabRam Infinity (Horiba Jobin Yvon) instrument with a focal length of 300 mm and equipped with a notch filter, a 1800 lines/mm grating and a frequency-doubled Nd:YAG Laser emitting at 532 nm. The second one is a LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) instrument characterised by a focal length of 800 mm and edge filters. For our experiments, we used a 600 lines/mm grating (allowing the recording in one acquisition of the whole spectral range of our interest) and the 514.5 nm emission of an air-cooled Ar⁺ Laser. Spectral resolution of both set-ups is around 2 cm^{-1} , and calibration was checked with respect to the 520.7 cm^{-1} band of silicon.

For both devices, microanalysis was achieved through Olympus microscopes and objectives. With the objectives used, classic or long working distance, the beams' sizes were about 1 and $1.5\text{ }\mu\text{m}$ for $100\times$, or about 2.5 and $4\text{ }\mu\text{m}$ for $50\times$, respectively.

These high-luminosity devices allow the recording of Raman spectra even with very low laser excitation power, which is needed to avoid thermal modification of iron oxides or oxo-(hydroxide)s.^[29] With our spectrometer configurations, we have checked that under a $100\times$ objective, a laser power at sample (modulated by density filters) of about $100\text{ }\mu\text{W}$ (or about $120\text{ }\mu\text{W}$ for a $50\times$

Table 1. Results (mean and standard deviation for six measurements) of the content determination obtained by LADIR-CAT procedure on five mixtures of goethite and lepidocrocite reference powders (see also Fig. 7)

| Mixing theoretic content G: goethite, L: lepidocrocite | LADIR-CAT calculated goethite content | | LADIR-CAT calculated lepidocrocite content | |
|--|---------------------------------------|--------------|--|--------------|
| | <m> (%) | σ (%) | <m> (%) | σ (%) |
| G 25%–L 75% | 21 | 5 | 79 | 5 |
| G 50%–L 50% | 53 | 6 | 47 | 6 |
| G 75%–L 25% | 83 | 7 | 17 | 7 |
| G 85%–L 15% | 91 | 4 | 9 | 4 |

<m>, mean and σ ; standard deviation.

objective) allows avoiding the thermal modification of all analysed iron corrosion products. Spectra acquisitions were managed by the LabSpec software (Horiba Jobin Yvon), which also drove the recording of spectral maps by controlling an automated XY microscope stage.

Results and Discussion

Validation of the proposed quantitative approach

A cross-validation of quantitative results through other structural characterisation methods is difficult for our corroded samples. With XRD, which could be performed with a micro-beam on the corrosion layers, an adjusted quantification by Rietveld refinement will fail because of the large presence of low crystallised phases exhibiting broad diffraction patterns.^[30] With Mössbauer spectroscopy, the sampling of a representative amount of powder is difficult because of the extremely high adherence of the corrosion products on the metal surface. Moreover the 'global' analysis by Mössbauer spectroscopy will need some hypothesis from other methods on the system composition to provide unique solutions.

Therefore, as a first approach, the validation of quantitative structural compositions was tested on different mixtures of synthetic powders. A set of four mass ratios of sintered powder pellets of lepidocrocite/goethite mixtures was prepared. For each pellet, six measurements using a 50 \times objective were performed in order to take into account the possible heterogeneity of the mixtures and reproducibility of the procedure.

Results of the expected and the measured compositions are given in Table 1 and illustrated in Fig. 7. The relative differences between the mean measured contents for the mixtures and the theoretical ones are within 8%. The dispersion of the measurements for one sample with a standard deviation below 7% is interpreted as related to the rough homogeneity of the analysed mixtures more than to the low reliability of the quantification procedure. Even though the lower phase contents seem underestimated in these experiments (inducing an overestimation of the major phase, which could also be linked with mixture homogenisation), the quantification shows fair accuracy, suitable for our application of phase content estimation in corrosion layers (semi-quantitative approach).

To extend this validation, some mixtures of goethite and 2-line ferrihydrite were also prepared; but even with careful preparation the obtained pellets are highly heterogeneous. The quantification results obtained by LADIR-CAT on these mixtures are too scattered

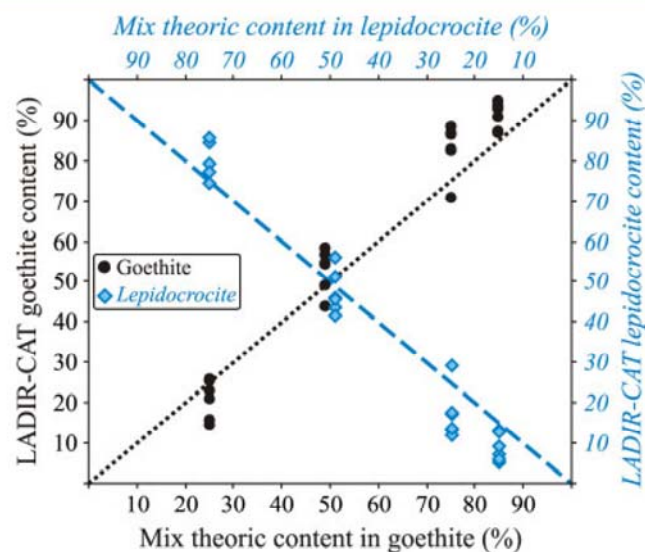


Figure 7. Plot of the contents obtained by LADIR-CAT procedure versus the theoretical content for several mixing proportion of goethite (black) and lepidocrocite (grey/blue) (see also Table 1). Dotted lines represent the exact correspondence between calculated and expected contents. Symbols for the 50/50 sample are slightly horizontally shifted for a better reading.

to assess the quantification procedure. This problem underlines the limits of the validation by mixing of standard reference powders, because mixture homogenisation is sometimes difficult to achieve.

Quantification of Amiens' cathedral corrosion products

Our previous studies^[2,14] and the Raman characterisation of the present samples (points analysis, mapping and qualitative phase distribution) show that the corrosion systems developed over a very long term are very heterogeneous. However, by scanning at least 10% of the sample surface at various places through several Raman mapping, one can assume to achieve quite a representative view of the sample. We chose to perform mapping with 50 \times magnification and a square step size between 5 \times 5 and 8 \times 8 μm^2 in order to reasonably probe the scanned area for each map. Spectrum acquisition takes about 300 s to get a good signal/noise ratio and thus a reliable decomposition. As a consequence, the acquisition of the hyperspectral maps took between 15 h (for 180 points) and 85 h (for 1020 points).

All the acquired maps were treated using LADIR-CAT. During the treatments, the suitability of the reference phase set was checked by controlling the accuracy of the obtained fitting. It was found to describe correctly the phase mixtures present in the samples.

Figure 3 presents an example of quantitative images of the phases with their locations and their respective ratio. In a conservative approach, we chose to present images from the 2D contour maps with a limited number of colour levels. First of all, the aim of these contour maps is to illustrate phase repartition, especially the presence/absence of the phase. In this view, lepidocrocite with its intense band at 250 cm^{-1} could have quite a low detection limit. Thus we opted to show its presence when the program detected it over 12.5% (so eight colour levels with a content step of 12.5%). On the other hand, other phases with broader bands are presented with a detection limit of 16.7% (so six colours levels with content step of 16.7%). Even though the treatment provides quantitative contents, we prefer such representation

Table 2. Results of the content determination obtained by LADIR-CAT procedure on nine Amiens samples (see also Fig. 6)

| | | Am IV E | Am VI W | Am XXVIII c | Am XXX S | Am XXXIV p | Am XLVI E | Am LX p | Am LXIX N | Am LXXXI E | Global |
|----------------------------------|--------------|---------|---------|-------------|----------|------------|-----------|---------|-----------|------------|--------|
| Total number of points analysed | | 4913 | 2447 | 3391 | 2043 | 1144 | 3108 | 2059 | 2422 | 2465 | 23 992 |
| Goethite | <m> (%) | 43 | 58 | 39 | 28 | 35 | 34 | 35 | 33 | 20 | 36 |
| | σ (%) | 15 | 8 | 4 | 6 | 9 | 12 | 33 | 11 | 9 | 11 |
| | Min (%) | 15 | 43 | 32 | 22 | 28 | 20 | 4 | 25 | 14 | 4 |
| | Max (%) | 56 | 64 | 43 | 37 | 47 | 53 | 72 | 56 | 38 | 72 |
| Hydrated Fe(III) oxi-(hydroxi)de | <m> (%) | 36 | 26 | 35 | 55 | 49 | 46 | 57 | 46 | 65 | 46 |
| | σ (%) | 13 | 6 | 13 | 9 | 7 | 10 | 31 | 7 | 6 | 11 |
| | Min (%) | 21 | 17 | 23 | 42 | 45 | 38 | 24 | 37 | 54 | 17 |
| | Max (%) | 69 | 31 | 57 | 64 | 60 | 63 | 88 | 57 | 70 | 88 |
| Akaganeite | <m> (%) | 11 | 10 | 19 | 12 | 4 | 13 | 6 | 13 | 9 | 11 |
| | σ (%) | 7 | 8 | 7 | 5 | 1 | 8 | 3 | 6 | 3 | 5 |
| | Min (%) | 2 | 6 | 10 | 6 | 4 | 1 | 2 | 1 | 5 | 1 |
| | Max (%) | 17 | 26 | 29 | 19 | 6 | 19 | 8 | 17 | 13 | 29 |
| Lepidocrocite | <m> (%) | 10 | 6 | 7 | 5 | 11 | 8 | 2 | 8 | 6 | 7 |
| | σ (%) | 8 | 5 | 5 | 2 | 8 | 7 | 2 | 4 | 2 | 5 |
| | Min (%) | 0 | 3 | 0 | 2 | 1 | 3 | 0 | 4 | 3 | 0 |
| | Max (%) | 14 | 15 | 14 | 7 | 21 | 22 | 6 | 15 | 10 | 22 |

Global values indicate: the average of samples means values, the standard deviation of this average over studied samples, and the overall minimum and maximum.

<m>, weighted mean by analysed surface; σ , standard deviation; Min and Max, minimum and maximum contents measured among the maps realised.

by compositional steps in order to avoid any over-interpretation, without expecting a precision that could not be guaranteed.

Using the obtained images, a detailed structural mapping of the corrosion layer was achieved. Phase distribution in the corrosion layer is as follows: the main matrix is composed of goethite, with other phases locally present. Lepidocrocite is located more generally in the external part of the corrosion layer, often (but not only) correlated with the presence of cracks which are sometimes in the vicinity of the metallic substrate. Akaganeite is mostly located along cracks in the external part of the corrosion layer. The rest of the analysed area is constituted of hydrated iron(III) oxi-(hydroxi)de mainly organised as marblings.^[13] These marblings, sometimes connected to the metallic substrate, are highly likely to play an active role in the corrosion processes.^[14]

In addition to the 2D images of contents which inform about the phase organisation and the related corrosion mechanisms, we have also estimated the global phase content in the analysed volume. To take into account the heterogeneity of the corrosion layers, it was necessary to obtain several hyperspectral maps for each sample. Figure 4 illustrates this and presents the phase proportions, as region-based diagrams, corresponding to the five Raman mapping registered on sample Am VI W. The lepidocrocite and akaganeite contents in the global composition of C1 mapping are 3–5 times higher than in the other mapping, and therefore the goethite and the hydrated iron(III) oxi-(hydroxi)de phase contents are lower. This variation is taken into account by calculating for each sample the 'global region-based diagram'. This diagram is calculated on the basis of an average, weighted by scanned areas of the maps acquired on one sample, in order to avoid an influence of a 'particular' area on a sample. Table 2 details the compositions obtained for the nine samples collected around the *triforium*, giving for each sample the total number of points analysed, the mean phase content, the weighted mean, the standard deviation,

the minimum and maximum. The deduced global region-based diagrams are presented in Fig. 6.

Goethite and hydrated iron(III) oxi-(hydroxi)de phases are the major phases. Lepidocrocite and akaganeite are present in much lower concentration, always below 20%. Considering the standard deviation for each phase content (Table 2), we can conclude that the phase proportions are globally the same all around the *triforium*: 40% goethite, 40% hydrated iron(III) oxi-(hydroxi)de, 10% lepidocrocite and 10% akaganeite. These results confirm the great amount of low crystallised phases in the corrosion layers developed on Amiens' chains. These phases should therefore be integrated when considering the corrosion scale reactivity, and their proportions have to be integrated in the protective ability ratio used to define the corrosion product layer reactivity. The LADIR-CAT program is therefore likely to be a way for supplying data for the corrosion diagnosis, through the calculation of the ratio between the stable phases and the reactive ones.

Conclusion

The LADIR-CAT program presents a specific approach to extract quantitative information from hyperspectral Raman maps. It is based on the spectral decomposition of experimental spectra by a linear combination of reference spectra. The important point in the process is to take into account the respective Raman intensity response by the acquisition of a suitable reference spectra set. A first validation was performed through the analysis of synthetic powders mixtures. It underlined quite a fair accuracy between the calculated and expected compositions. This procedure is therefore assumed to provide reliable quantitative results for the studied systems. Obviously, a cross-validation implemented on ancient samples through another independent technique, which remains to be defined, will be required.

The program was especially developed for treatment of hyperspectral maps, rather than the quantitative calculations for one spectrum, and it therefore offers an easy interface for this purpose. This application has been tested in the context of atmospheric corrosion on corroded layers from the iron chains of the Amiens cathedral, as thick layers of corrosion products naturally obtained offer a well suited-application for Raman mapping and iron-based phase imaging. The application to these corrosion product layers shows the possibility to draw 2D images describing quantitatively the spatial organisation of the oxidised phases. As a consequence, this first application is well suited to the complex heterogeneous systems encountered in the corrosion field. Moreover, the quantitative results obtained enable a better understanding of the corrosion product layer reactivity. In particular, the proportion of high reactive phases like hydrated iron(III) oxo-(hydroxide) has been quantified.

These results will help defining a new protective ability ratio which should improve the diagnosis method of iron degradation in the context of cultural heritage artefacts. It will also permit improvement of the modelling of atmospheric corrosion mechanisms for nuclear waste disposal.

Acknowledgements

This study was supported by the PNR project *Mise en place d'une méthode de diagnostic de la corrosion atmosphérique* of the *Ministère de la Culture et de la Communication*, by the GdR 3174 of CNRS 'ChimARC', and the ARCOR project supported by the French National Research Agency (ANR). We thank Ludovic Legrand (LAMBE) for the preparation of reference samples, and also Céline Paris (LADIR) for her valuable help in the micro-Raman mapping acquisitions.

Supporting information

Supporting information may be found in the online version of this article.

References

- [1] L. Bellot-Gurlet, D. Neff, S. Réguer, J. Monnier, M. Saheb, P. Dillmann, *J. Nano Res.* **2009**, *8*, 147.
- [2] D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer, L. Legrand, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1228.
- [3] S. Réguer, D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 389.
- [4] L. S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos, *Stud. Conserv.* **1999**, *44*, 217.
- [5] H. Antony, S. Perrin, P. Dillmann, L. Legrand, A. Chaussé, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7754.
- [6] U. R. Evans, C. A. J. Taylor, *Corros. Sci.* **1972**, *12*, 227.
- [7] M. Stratmann, K. Bohnenkamp, H.-J. Engell, *Werkst. Korros.* **1983**, *34*, 604.
- [8] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 283.
- [9] S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, G. Santarini, *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 1431.
- [10] K. Kashima, S. Hara, H. Kishikawa, H. Miyuki, *Corros. Eng.* **2000**, *49*, 25.
- [11] H. Kihira, T. Misawa, T. Kusunoki, K. Tanabe, T. Saito, *Corros. Eng.* **1999**, *48*, 979.
- [12] J. Monnier, *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*, PhD Thesis, Université Paris-Est, **2008**, available at <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00369510/fr/>.
- [13] J. Monnier, L. Legrand, L. Bellot-Gurlet, E. Foy, S. Reguer, E. Rocca, P. Dillmann, D. Neff, F. Mirambet, S. Perrin, I. Guillot, *J. Nuc. Mater.* **2008**, *379*, 105.
- [14] J. Monnier, D. Neff, S. Réguer, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, E. Leroy, E. Foy, L. Legrand, I. Guillot, *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 695.
- [15] F. Dubois, C. Mendibide, T. Pagnier, F. Perrard, C. Duret, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 3401.
- [16] S. Bernad, T. Soulimane, S. Lecomte, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 47.
- [17] F. Salpin, F. Trivier, S. Lecomte, C. Couprie, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1403.
- [18] S. Döpner, P. Hildebrandt, G. A. Grant Mauk, H. Lenk, W. Stempfle, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **1996**, *52*, 573.
- [19] G. Gouadec, L. Bellot-Gurlet, D. Baron, P. Colombar, *Raman mapping for the investigation of nano-phased materials, in Raman imaging*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg and New York, **2010**, Chapt. 4. (in press).
- [20] K. Levenberg, *Q. Appl. Math.* **1944**, *2*, 164.
- [21] D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431.
- [22] U. Schwertmann, J. Friedl, A. Kyek, *Clays Clay Miner.* **2004**, *52*, 221.
- [23] L. Mazzetti, P. J. Thistlethwaite, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 104.
- [24] N. Boucherit, P. Delichere, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff, *Mater. Sci. Forum* **1989**, *44–45*, 51.
- [25] G. Nauer, P. Strecha, N. Brinda-Konopik, G. Liptay, *J. Therm. Anal.* **1985**, *30*, 813.
- [26] J. Monnier, L. Bellot-Gurlet, L. Legrand, P. Dillmann, S. Réguer, D. Neff, I. Guillot, in *Metal07*, vol. 2 (Eds: C. Degrygn, R. van Langh, I. Joosten, B. Ankersmit), Published by ICOM-CC: Amsterdam, **2007**, p 47.
- [27] H. Antony, *Étude électrochimique des composés du fer – Apport à la compréhension des processus environnementaux*, PhD. Thesis, Université d'Evry (Evry), **2005**.
- [28] V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse, *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2050.
- [29] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, R. Bertholon, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 739.
- [30] P. Keller, *Werkst. Korros.* **1967**, *18*, 865.

Supplementary Information

A methodology for Raman structural quantification imaging and its application to iron indoor atmospheric corrosion products

Judith Monnier^{1,3}, Ludovic Bellot-Gurlet², Denis Baron², Delphine Neff³,
Ivan Guillot¹ and Philippe Dillmann³

1 Université Paris-Est, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) UMR 7182, CNRS and UPEC - Université Paris-Est Créteil, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France, monnier@icmpe.cnrs.fr, guillot@icmpe.cnrs.fr

2 Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR) UMR 7075, CNRS and UPMC - Université Pierre et Marie-Curie Paris 6, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France, bellot-gurlet@glvt-cnrs.fr, baron@glvt-cnrs.fr

3 Laboratoire Archéomatériaux et Préviation de l'Altération (LAPA), SIS2M UMR 3299, CEA and CNRS, and IRAMAT UMR5060 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette cedex, France, delphine.neff@cea.fr, philippe.dillmann@cea.fr

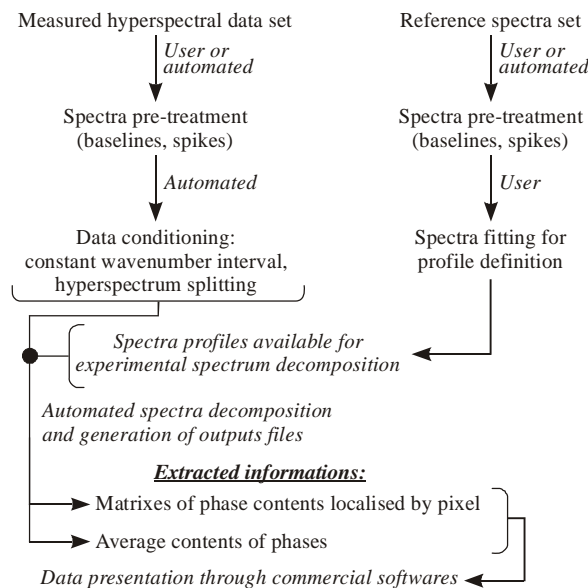


Fig. S2. Working scheme of "LADIR-CAT" application.

III.6. Bilan et conclusions

Les questions posées autour de la corrosion des objets métalliques sont renouvelées notamment par les échelles de temps à appréhender. C'est en particulier le cas au travers des matériaux du patrimoine culturel et des matériaux envisagés pour intervenir dans le stockage de déchets ultimes. Qu'il s'agisse de comprendre le comportement des objets anciens et d'intervenir au mieux pour leur conservation/restauration, ou de modéliser la tenue d'un conditionnement à très long terme, les problématiques se rejoignent par les besoins de prendre en compte les effets du temps. Pour aborder ces questions l'étude des analogues archéologiques pose de nombreux défis, notamment aux sciences analytiques qui doivent développer des méthodologies originales.

Les travaux réalisés ont pour objectif d'exploiter les performances de la spectroscopie Raman pour la caractérisation des produits de corrosion des objets ferreux. Les questionnements abordés ont concernés des environnements de corrosion diversifiés : les sols, les bétons et l'atmosphère. Un atout essentiel de la spectroscopie Raman est sa sensibilité particulière pour la reconnaissance et la caractérisation de l'ensemble des produits de corrosion du fer rencontrés. De plus, pour chacune des situations, les analyses Raman sont réalisées directement sur les coupes stratigraphiques préparées pour les observations optiques et les mesures en microscopie électronique à balayage. Ce qui offre une mise en œuvre simple, rapide, compatible avec des préparations d'échantillons existantes. L'autre avantage original est d'accéder aisément, sur un appareillage de laboratoire, à une analyse structurale avec une résolution spatiale de l'ordre du micron.

Pour les différentes situations abordées, il a été ainsi possible de répondre aux questions sur la détection des phases, leur reconnaissance et leur localisation dans la stratigraphie des produits d'altération. D'autres méthodes de caractérisation structurale, notamment XRD et XAS, ont apporté leur contribution à la caractérisation des échantillons. Cependant, grâce à sa souplesse de mise en œuvre, la spectroscopie Raman a été la seule méthode d'analyse structurale permettant d'aborder un large corpus d'échantillons, pour offrir une vision plus large et statistiquement plus représentative. Au-delà de la microscopie optique et électronique à balayage, elle s'est, par conséquent, imposée comme une méthode de caractérisation "initiale" pour sélectionner les échantillons destinés aux autres techniques. Pour chaque problématique, la connaissance et la description du système ainsi obtenues ont permis de faire évoluer les mécanismes de corrosion envisagés (Neff *et al.*, 2005 ; Réguer *et al.*, 2007a ; L'Hostis *et al.*, 2008 ; Monnier, 2008).

Avec des approches qui se sont appliquées à des contextes de corrosion différents, les questionnements ont évolués et l'apport d'informations complémentaires a été souhaité. Ces méthodologies ont été développées autour de la thématique "corrosion atmosphérique", mais ils sont applicables aux questionnements posés par d'autres situations. L'organisation des composés, appréhendée par la répétition des analyses ponctuelles, n'apportait pas toujours la garantie d'une description exhaustive. La description de stratigraphies perturbées, avec des phases optiquement non localisables, nous a conduits à systématiser l'utilisation de la cartographie Raman. Des protocoles ont alors été proposés pour obtenir des images qualitatives de la répartition des phases. Comme les cartographies peuvent être facilement multipliées, elles permettent de proposer une vision représentative de l'organisation des composés. Cette imagerie structurale performante pour décrire l'agencement des produits de corrosion a cependant montré ses limites dans le cas de mélanges de phases à l'échelle microscopique. Les contrastes obtenus sur les images étant ajustés pour souligner des présences/absences, ils n'étaient pas adaptés à une description plus détaillée ou quantitative du système.

Une procédure de traitement des cartographies hyperspectrales Raman a été élaborée pour obtenir des proportions de phases en chaque point d'analyse et ainsi permettre la construction de cartographies structurales quantitatives. Les images ainsi proposées offrent une vision objective de la distribution de chacun des composés. De plus les compositions moyennes calculées sur les surfaces analysées fournissent une estimation globale des phases présentes. Si cette composition peut être considérée comme représentative de l'état de l'objet étudié, elle offre de nouvelles perspectives pour proposer un diagnostic de stabilité. En effet cette méthodologie de quantification structurale par spectroscopie Raman est d'une simplicité de mise en œuvre compétitive avec les autres approches utilisant la diffraction des rayons X ou la spectroscopie Mössbauer.

Les savoirs faire développés autour de la spectroscopie Raman pour l'étude de la corrosion des métaux ferreux ont montré le caractère central que pouvait prendre, pour ces problématiques, les informations issues de ces analyses. Les potentialités de discrimination des phases et la capacité à fournir des compositions quantitatives soulignent les possibilités d'application à des stratégies de diagnostic et de conservation.

Ces travaux soulignent aussi la pertinence des stratégies analytiques développées avec la contribution de nombreuses techniques complémentaires, depuis leur mise en œuvre jusqu'aux résultats apportés. Ces interactions enrichissent et repoussent les limites de chacune d'entre elles, pour la caractérisation d'objets complexes impliqués dans des questionnements touchant à des domaines variés.

Bibliographie

- Antony H. (2006). Étude électrochimique des composés du fer. Apport à la compréhension des processus environnementaux, *Thèse, Université d'Evry - Val d'Essonne*, pp. 213.
- Antony H., Perrin S., Dillmann P., Legrand L. et Chaussé A. (2007). Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts, *Electrochimica Acta*, **52**, 7754-7759.
- Beattie I. R. et Gilson T. R. (1970). The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxide and chromium (III) oxide, *Journal of the Chemical Society A*, 980-986.
- Bernad S., Soulimane T. et Lecomte S. (2004). Redox and conformational equilibria of cytochrome c_{552} from *thermus thermophilus* adsorbed on chemically modified silver electrode probed by SER spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 47-54.
- Bernard M. C. et Joiret S. (2009). Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage, *Electrochimica Acta*, **54**, 5199-5205.
- Bersani D., Lottici P. P. et Montenero A. (1999). Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses, *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**, 355-360.
- Boucherit N., Delichere P., Joiret S. et Hugot-Le Goff A. (1989a). Passivity of iron and iron alloys studied by voltammetry and Raman spectroscopy, *Material Science Forum*, **44-45**, 51-62.
- Boucherit N., Hugot-Le Goff A., Joiret S., Beranger G. et Chaudanson H. (1989b). Study of thin oxidation films on iron alloys by Raman spectroscopy, *Thin Solid Films*, **174**, 111-116.
- Chitty W.-J., Dillmann P., L'Hostis V. et Lombard C. (2005). Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete-a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts, *Corrosion Science*, **47**,
- Chourpa I., Douzief-Eyrolles L., Ngaboni-Okassa L., Fouquenot J.-F., Cohen-Jonathan S., Soucé M., Marchais H. et Dubois P. (2005). Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy, *Analyst*, **130**, 1395-1403.
- Dalard F., Gourbeyre Y. et Degrigny C. (2002). Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current, *Studies in Conservation*, **47**, 117-121.
- de Faria D. L. A., Venâncio S. et de Oliveira M. T. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 873-878.
- de Faria D. L. A. et Lopes F. N. (2007). Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?, *Vibrational Spectroscopy*, **45**, 117-121.
- Dillmann P., Mazaudier F. et Hoerlé S. (2004). Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *Corrosion Science*, **46**, 1401-1429.
- Dillmann P. (2005). Corrosion des objets archéologiques ferreux, *Techniques de l'Ingénieur*, **AF 6 920**, 1-20.
- Dillmann P., Béranger G., Piccardo P. et Matthiesen H., Eds. (2007). Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour, *Woodhead Publishing*, Cambridge, **48**, pp. 378.
- Dillmann P. et L'Héritier M. (2007). Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes, *Journal of Archaeological Science*, **34**, 1810-1823.
- Dubois F., Mendibide C., Pagnier T., Perrard F. et Duret C. (2008). Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance, *Corrosion Science*, **50**, 3401-3409.
- Dünnwald J. et Otto A. (1989). An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy, *Corrosion Science*, **29**, 1167-1176.
- Evans U. R. et Taylor C. A. J. (1972). Mechanism of atmospheric rusting, *Corrosion Science*, **12**, 227-246.
- Farrow R. L. et Nagelberg A. S. (1980). Raman spectroscopy of surface oxides at elevated temperatures, *Applied Physics Letters*, **36**, 945-947.
- Froment F., Tournié A. et Colomban P. (2008). Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 560-568.
- Gilberg M. R. et Seeley N. J. (1982). The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look, *Studies in Conservation*, **27**, 180-184.
- Hart T. R., Temkin H. et Adams S. B. (1976). Light scattering in magnetite, Fe_3O_4 , *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids*, Balanski M., Leite R. et Porto S., Dir., Flammarion, Paris, 254-258.
- Hernanz A., Gavira-Vallejo J. M., Ruiz-López J. F. et Edwards H. G. M. (2008). A comprehensive micro-Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 972-984.

- Hoerlé S., Mazaudier F., Dillmann P. et Santarini G. (2004). Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles, *Corrosion Science*, **46**, 1431-1465.
- Hugot-Le Goff A. et Pallotta C. (1985). *In situ* Raman spectroscopy for the study of iron passivity in relation to solution composition, *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, 2805-2806.
- Jacintho G. V. M., Corio P. et Rubim J. C. (2007). Surface-enhanced Raman spectra of magnetic nanoparticles adsorbed on a silver electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **603**, 27-34.
- Kashima K., Hara S., Kishikawa H. et Miyuki H. (2000). Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement, *Corrosion Engineering*, **49**, 25-37.
- Keene S. et Orton C. (1985). Stability of treated archaeological iron: an assessment, *Studies in Conservation*, **30**, 136-142.
- Keiser J. T., Brown C. W. et Heidersbach R. H. (1983). Characterization of the passive film formed on weathering steels, *Corrosion Science*, **23**, 251-259.
- Kihira H., Misawa T., Kusunoki T., Tanabe K. et Saito T. (1999). How to use the composition ratio index obtained by internal standard quantitative X-ray diffraction analysis to evaluate the state of rust on weathering steel, *Corrosion Engineering*, **48**, 979-987.
- L'Hostis V., Neff D., Bellot-Gurlet L. et Dillmann P. (2008). Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on French historical buildings aged from 50 to 80 years, *Materials and Corrosion*, **60**, 93-98.
- Legodi M. A. et de Waal D. (2007). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, *Dyes and Pigments*, **74**, 161-168.
- Legrand L., Maksoub R., Sagon G., Lecomte S., Dallas J. P. et Chaussé A. (2003). Electroanalytical and kinetic investigations on the carbonate green rust-Fe(III) redox system, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, B45-B51
- Lopez L. B. M., Pasteris J. D. et Biswas P. (2009). Sensitivity of micro-Raman spectrum to crystallite size of electrospray-deposited and post-annealed films of iron-oxide nanoparticle suspensions, *Applied Spectroscopy*, **63**, 627-635.
- Manceau A. et Gates W. (1997). Surface structural model for ferrihydrite, *Clays and Clay Minerals*, **43**, 448-460.
- Manceau A. (2009). Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real-space modeling of high-energy X-ray diffraction data, *Clay Minerals*, **44**, 19-34.
- Mazzetti L. et Thistlethwaite P. J. (2002). Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, *Journal of Raman Spectroscopy*, **33**, 104-111.
- Michel F. M., Ehm L., Antao S. M., Lee P. L., Chupas P. J., Liu G., Strongin D. R., Schoonen M. A. A., Phillips B. L. et Parise J. B. (2007). The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material, *Science*, **326**, 1726-1729.
- Monnier J. (2008). Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques. Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation, *Thèse, Université Paris-Est*, pp. 297. Disponible en ligne sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00369510/fr/>.
- Nauer G., Strecha P., Brinda-Konopik N. et Liptay G. (1985). Spectroscopic and thermoanalytical characterization of standard substances for the identification of reaction products on iron electrodes, *Journal of Thermal Analysis*, **30**, 813-830.
- Neff D. (2003). Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, *Thèse, Université de Technologie de Compiègne*, pp. 358. Disponible en ligne sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008604/fr/>.
- Neff D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P. et Bertholon R. (2004). Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman Spectroscopy*, **35**, 739-745.
- Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L. et Beranger G. (2005). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, **47**, 515-535.
- Neff D., Dillmann P., Descostes M. et Beranger G. (2006). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations, *Corrosion Science*, **48**, 2947-2970.
- Oh S. J., Cook D. C. et Townsend H. E. (1998). Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interactions*, **112**, 59-65.
- Ohtsuka T., Kubo K. et Sato N. (1986). Raman spectroscopy in thin corrosion films on iron at 100 to 150°C in Air, *Corrosion-NACE*, **42**, 476-481.
- Pekov I. V., Perchiazzi N., Merlini S., Kalachev V. N., Merlini M. et Zadov A. E. (2007). Chukanovite, Fe₂(CO₃)(OH)₂, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino, *European Journal of Mineralogy*, **19**, 891-898.
- Pineau S., Sabot R., Quillet L., Jeannin M., Caplat C., Dupont-Morrall I. et Refait P. (2008). Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase, *Corrosion Science*, **50**, 1099-1111.

- Poupard O., L'Hostis V., Catinaud S. et Petre-Lazar I. (2006). Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment, *Cement and Concrete Research*, **36**, 504-520.
- Rancourt D. G. et Meunier J.-F. (2008). Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline material, *American Mineralogist*, **93**, 1412-1417.
- Refait P., Memet J.-B., Bon C., Sabot R. et Génin J.-M. R. (2003). Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel, *Corrosion Science*, **45**, 833-845.
- Reguer S., Mirambet F., Dooryhee E., Hodeau J. L., Dillmann P. et Lagarde P. (2009). Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-Ray powder diffraction and absorption spectroscopy, *Corrosion Science*, **51**, 2795-2802.
- Réguer S. (2005). Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation, *Thèse, Université Paris Sud - Paris XI*, pp. 328. *Disponible en ligne sur* <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011748/fr/>.
- Réguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J. et Lagarde P. (2006). Investigation of Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro-focused synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **83**, 189-193.
- Réguer S., Dillmann P. et Mirambet F. (2007a). Buried iron archaeological artefacts: corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases, *Corrosion Science*, **49**, 2726-2744.
- Réguer S., Neff D., Bellot-Gurlet L. et Dillmann P. (2007b). Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products, *Journal of Raman Spectroscopy*, **38**, 389-397.
- Rémazeilles C., Neff D., Kergourlay F., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Refait P. et Dillmann P. (2009). Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, *Corrosion Science*, **51**, 2932-2941.
- Rémazeilles C. et Refait P. (2009). Fe(II) hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polyhedron*, **28**, 749-756.
- Saheb M. (2009). Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique, *Thèse, Université Paris Est*, pp. 282.
- Salpin F., Trivier F., Lecomte S. et Coupry C. (2006). A new quantitative method: non-destructive study by Raman spectroscopy of dyes fixed on wool fibres, *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**, 1403-1410.
- Schmidt-Ott K. et Boissonnas V. (2002). Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron, *Studies in Conservation*, **47**, 81-87.
- Schwertmann U. et Cornell R. M. (2000). Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization, 188.
- Selwyn L. S., Sirois P. J. et Argyropoulos V. (1999). The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite, *Studies in Conservation*, **44**, 217-232.
- Selwyn L. S., McKinnon W. R. et Argyropoulos V. (2001). Models for chloride ion diffusion in archaeological iron, *Studies in Conservation*, **46**, 109-120.
- Selwyn L. S. et Argyropoulos V. (2005). Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions, *Studies in Conservation*, **50**, 81-100.
- Shebanova O. N. et Lazor P. (2003). Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser-induced thermal effects and oxidation, *Journal of Raman Spectroscopy*, **34**, 845-852.
- Sousa M. H., Rubim J. C., Sobrinho P. G. et Tourinho F. A. (2001). Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**, 67-72.
- Thibeau R. J., Brown C. W. et Heidersbach R. H. (1978). Raman spectra of possible corrosion products of iron, *Applied Spectroscopy*, **32**, 532-535.
- Verble J. (1974). Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite, *Physical Review B*, **9**, 4236-5248.
- Yamashita M., Miyuki H., Matsuda Y., Nagano H. et Misawa T. (1994). The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corrosion Science*, **36**, 283-299.
- Zoppi A., Lofrumento C., Castellucci E. et Sciau P. (2008). Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe_2O_3 , *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 40-46.

IV. Projets en développement :

les substances naturelles organiques

issues d'objets du patrimoine

IV.1. Introduction : matériaux et problématiques

Les substances naturelles organiques exploitées par l'homme constituent un précieux témoignage de leurs stratégies d'exploitation, de leurs réseaux d'échanges et des techniques les mettant en œuvre dans de nombreux objets anciens. L'étude de la chimie de ces matériaux peut apporter de nombreuses informations sur leur nature exacte et les éventuelles technologies employées pour les utiliser (transformations, mélanges), mais aussi identifier leurs mécanismes d'altération pour les conserver ou renseigner leur état original. Ces données peuvent contribuer à l'archéologie, à l'histoire des techniques ou à la conservation du patrimoine.

La diversité de leurs origines, végétales ou animales, la complexité de leurs compositions, leur mauvaise conservation (pour les plus anciens), font que ces matériaux posent de nombreux challenges analytiques. Les approches développées sont essentiellement axées sur l'étude de prélèvements par des méthodes séparatives généralement couplées à la spectrométrie de masse (Evershed, 2008 ; Colombini et Modugno, 2009). En raison des objets étudiés ou des très faibles quantités résiduelles disponibles, les prélèvements sont rédhibitoires ou limités. C'est pourquoi des stratégies analytiques moins invasives ou optimisant les informations obtenues sur un même microéchantillon sont recherchées (Regert *et al.*, 2006 ; Regert, 2007 ; Ribechini *et al.*, 2009).

Les potentialités des spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge), en font des approches particulièrement pertinentes pour s'insérer dans les stratégies analytiques actuelles utilisant les méthodes séparatives. Ces techniques sont en effet particulièrement adaptées pour la caractérisation structurale de ces matériaux organiques, avec l'avantage de pouvoir être rapides, souvent sans préparation spécifique des échantillons et totalement non destructives.

Il est souvent difficile d'étudier ces matériaux par spectroscopie Raman en raison de la forte fluorescence induite par le laser utilisé. Une solution consiste alors à utiliser une excitation dont la longueur d'onde est dans le rouge ou le proche infrarouge, pour s'écarter des émissions stimulées avec les longueurs d'onde du visible (Edwards *et al.*, 1995 ; Edwards *et al.*, 1996 ; Vandenabeele *et al.*, 2000). Le renouvellement au LADIR, d'un appareillage permettant

de travailler avec une excitation dans le proche infrarouge à 1064 nm, a permis d'envisager le développement de projets autour de l'analyse des matériaux organiques. Les équipements disponibles permettent alors d'utiliser pour la spectroscopie Raman des lasers avec des longueurs d'ondes allant du bleu au proche infrarouge, et des interfaces d'analyse macroscopiques ou microscopiques. D'un autre côté, l'adjonction d'accessoires permettant de travailler en réflexion totale atténuée (ATR : *Attenuated Total Reflectance*) mono-réflexion sur un spectromètre infrarouge équipé d'un microscope (ou micro-ATR), offre la possibilité d'effectuer des microanalyses non-destructives en spectroscopie IR. La plateforme instrumentale de spectroscopie vibrationnelle ainsi disponible propose les différentes fonctionnalités nécessaires à l'étude des matériaux organiques naturels du patrimoine culturel.

Les matériaux qui vont nous intéresser ici sont essentiellement : les résines, les colles, les gommes, les huiles, les cires,... qui ont pu être utilisés bruts et qui sont retrouvés comme tels, ou qui interviennent dans la composition des vernis sur bois. Parmi les colorants qui constituent une autre large famille de composés organiques naturels, quelques-uns seront abordés ici.

Ce chapitre va présenter les premiers résultats obtenus sur cette thématique des substances naturelles organiques issues d'objets du patrimoine, qui est développée en particulier au travers d'une collaboration avec Anne-Solenn Le Hô (Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France - LC2RMF, UMR 171 CNRS et Ministère de la Culture et de la Communication). Ces résultats ont été principalement obtenus lors des stages de Master 1 puis Master 2 de Céline Daher (Master de Chimie Fondamentale et Appliquée, UPMC, 2008 et 2009). La première partie du chapitre concerne les ingrédients des vernis sur bois (centrée sur les instruments de musique) la seconde, les résines retrouvées en contexte archéologiques et la troisième, une étude sur des pigments inclus dans des vernis de violon.

IV.2. Les ingrédients des vernis sur bois : première approche

Les vernis sont des traitements de surface des bois destinés à leur protection mais aussi à leur mise en valeur esthétique. Appliqués sur le mobilier ou les instruments de musique, ils peuvent nous renseigner sur les techniques et formulations anciennes. Contrairement aux vernis utilisés pour la protection des tableaux, qui sont renouvelés lorsqu'ils perdent leur transparence, et en dehors de retouches ou restaurations éventuelles, ils sont représentatifs de la

fabrication de l'objet. Dans le cas particulier des instruments de musique, il est même considéré comme partie intégrante de l'instrument et à ce titre, particulièrement peu modifié.

Les vernis sont classés selon les solvants utilisés : maigres pour l'alcool ou l'essence, et gras pour l'huile. Ce sont des systèmes multicouches complexes, essentiellement composés de matières organiques : résines, huiles, matériaux protéiniques, mais qui peuvent intégrer des éléments inorganiques : pigments, charges, siccatifs. Pour les étudier les spectroscopies Raman et infrarouge sont particulièrement attractives pour leur sensibilité aux composés organiques et inorganiques, mais aussi pour leur capacité à réaliser des micro-analyses pour documenter/imager ces systèmes multicouches.

Une première étape de ce projet a été de réévaluer le potentiel des spectroscopies vibrationnelles et de la plateforme analytique à notre disposition pour discriminer les différents matériaux susceptibles d'être retrouvés dans les vernis sur bois. Pour cela, il est nécessaire de disposer de spectres de référence obtenus avec les mêmes appareillages dans des conditions comparables. Ceci a été l'objet du stage de Master 1 de Céline Daher : "Caractérisation par spectroscopies vibrationnelles des matériaux naturels utilisés pour les vernis d'instruments de musique" (2008) en collaboration avec Jean Philippe Échard (Laboratoire de Recherche et de Restauration du Musée de la Musique, Cité de la Musique, Paris) et Anne-Solenn Le Hô (LC2RMF, UMR 171).

Dans la collection des matériaux du laboratoire du Musée de la Musique, une série de : colles, gommes, huiles, résines, a été sélectionnée pour être étudiée par spectroscopie Raman et infrarouge. Les conditions expérimentales les mieux adaptées à l'enregistrement des spectres les plus complets possibles ont été recherchées. En particulier, c'est l'utilisation d'une excitation à 1064 nm qui a permis d'obtenir la totalité du spectre Raman avec des qualités (rapport signal/bruit) remarquables pour ces matériaux. Sur la base de ces signatures vibrationnelles des critères ont été recherchés pour discriminer chacun des composés. Le choix a été fait de ne proposer que des caractéristiques concernant une présence/absence de bandes significatives, qui pourraient être reconnues sur des spectres moins intenses obtenus dans des conditions expérimentales moins favorables. A partir de la collection de matériaux étudiés, un organigramme hiérarchisant les critères de discrimination a été proposé pour les identifier. L'association des indices fournis par les spectres Raman et infrarouge s'avère particulièrement pertinente pour conforter la reconnaissance des produits. Ces outils pourraient alors être utilisés pour attester ou rejeter la présence significative d'un des composés.

L'ensemble des spectres et la discussion des critères d'identification des matériaux sont donnés dans l'article suivant, actuellement sous presse :

A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes.

Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., **Bellot-Gurlet L.** et Échard J.-P. (2010) *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1204-1209.

Cette première approche souligne la possibilité de reconnaître les composants des vernis par spectroscopie vibrationnelle. Elle doit cependant être perfectionnée avec d'une part, des représentants plus nombreux pour chaque type de composés (notamment les espèces végétales ou animales qui les produisent) pour appréhender les variations possibles des signatures et d'autre part, des études pour cerner les modifications des spectres dues aux effets du vieillissement des matériaux. Ces aspects sont actuellement une des directions suivies par la thèse en cours de Céline Daher au LADIR.

A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes[†]

Céline Daher,^{a*} Céline Paris,^a Anne-Solenn Le Hô,^b Ludovic Bellot-Gurlet^a and Jean-Philippe Échard^c



Various natural organic film-making media from several chemical families have been used as varnishes. An improvement in the identification of these materials by a combination of Raman and infrared spectroscopies is presented here. Fourteen unaged reference samples representative of resins, glues, gums and oils were analyzed. FT-Raman and infrared spectra were all compared in order to discriminate the different classes of organic media by considering their spectroscopic features. It led to a flowchart for material discrimination based on simple, notable and specific criteria. It appears that the different families (gums, glues, oils and resins) and subfamilies (di/triterpenoids resins) are easily differentiated thanks to their specific structural composition. However, differentiating between compounds from a same subgroup, for example diterpenoid resins, could be ambiguous because the spectra depend on the sample aspect, age and degradations. Copyright © 2010 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: FT-Raman; infrared; natural organic media; terpenic resins; material discrimination

Introduction

The organic substances possibly used as ancient varnishing materials are quite well known, and seem to be comparable for musical instruments and furniture.^[1,2] They are made of natural organic components such as resins, oils, waxes, glues or gums with, in some cases, inorganic additives. Proteinaceous materials (egg, animal glues, etc.) and polysaccharides (gums) may have been used and applied first onto the wood as sealers or basecoats. Glues are composed of derivatives of collagen, an extra cellular protein which is the main component of cartilage, ligaments, tendons, bone and skin.^[3] The major amino acids and derivatives found in collagen are glycine, proline and hydroxylysine. Gums exude from trees and are soluble in water. The most commonly used material in this family is arabic gum. It is a complex mixture of saccharides and a few glycoproteins whose major component is arabic acid, a polymer of galactose, arabinose, rhamnose and D-glucuronic acid.^[4] One or more upper coats of varnish may contain (alone or in mixture) natural resins and drying oils, which protect the wood and may also enhance its visual aspect. Natural resins exude from plants or are insects' excretions. Vegetal resins are often complex mixtures of components based on different types of terpenoid skeletons and are not soluble in water. They are made of di- or triterpenoids in addition to a liquid part made of mono- and sesquiterpenoids.^[5] Insect resins are mixtures of esters of fatty acids, acid derivatives of sesquiterpenes, wax and anthraquinone dyes.^[5] Drying oils contain polyunsaturated fatty acids (such as linolenic acid) which play an important role in their oxidation.^[6] Oils from walnut, poppy seed and, particularly, linseed are the most commonly used and their chemical composition differs only in the relative concentration of the same 20-odd fatty acids.^[5]

These organic materials may be identified by various analytical methods. In the field of conservation science and preservation of cultural heritage artifacts, the most widely employed techniques are gas chromatography coupled with mass spectrometry,^[7–12] possibly preceded by pyrolysis to study the polymerized components,^[13–15] and infrared (IR) spectroscopy^[2,16–20] (for analyses of painting and varnishing materials).

Nevertheless, chromatographic techniques require the sample's destruction and cannot document the organization of heterogeneous samples. Moreover, they involve specific and long preparations that may differ depending on the sample's chemical family. Besides, vibrational spectroscopy constitutes a technique of choice because it does not require any sampling preparation or destruction. Indeed, working through a microscope for Raman analyses, or by pressing the sample in a diamond cell for IR analyses, keeps the sample intact or available for further analyses.

* Correspondence to: Céline Daher, Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075, CNRS, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (UPMC), 2 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France.
E-mail: celine.daher@glvt-cnrs.fr

† Paper published as part of the Art and Archaeology 2009 special issue.

a Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075, CNRS, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (UPMC), 94320 Thiais, France

b Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France C2RMF, UMR 171, CNRS, Ministère de la Culture et de la Communication, Palais du Louvre-Porte des Lions, 75001 Paris, France

c Laboratoire de Recherche et de Restauration, Musée de la Musique, Cité de la Musique, 75019 Paris, France

Furthermore, they allow the investigation of the spatial composition and organization of a varnish at micro-scales. However, IR alone may not be able to allow a fine discrimination between some materials within the same family.^[7,8,19–21]

Previous studies using Raman or FT-Raman spectroscopy have been performed on reference materials to build a library of reference spectra^[3,4,22] on archaeological objects^[23–25] and to study the aging and degradation of natural resins.^[26,27] However, the experimental conditions such as the laser wavelength and power, the kind of spectrometer, the detector efficiency, etc. differ from one study to another, which could lead to different recorded spectral regions (for example, the region below 2000 cm^{-1} for a 780 or 785 nm wavelength excitation^[3,22,27,28]), to different band shapes and/or weak features (e.g., the baseline subtraction in case of fluorescence^[28]), and hence may hamper scrupulous spectral comparison. Therefore, the characterization of a wide collection of materials using both Raman and IR spectroscopies is proposed here. The experimental conditions for Raman investigations have been optimized to avoid the strong fluorescence of some of these materials. In addition, the variation with drying/aging of the Raman signal of one resin, colophony, is discussed. The final aim of this study is to show that the combined use of Raman and IR spectroscopies may be an efficient technique to discriminate between organic varnish materials in a non-destructive way.

Experimental

Analyzed materials

A series of 14 natural organic reference substances were analyzed: glues, gums, oils and natural resins, selected on the basis of having been used as varnish materials. Regarding the sealers and basecoats, three proteinaceous animal glues were studied: rabbit skin, fish and isinglass glues, as well as arabic gum which is quite representative of the gum family. Concerning the varnish layers, five diterpenic resins (Congo copal, Manila copal, colophony, sandarac and Venice turpentine), two triterpenic (mastic and elemi) and two qualities of the insect resin shellac were analyzed (the 'Platina' quality has been treated to remove most of the waxes and the coloring matter, whereas the 'Cherry' quality is closer in composition to the excreted resin). Linseed oil is the most commonly used and is characteristic of the family of drying oils. The 14 materials under study were bought more than 15 years ago from various suppliers (Venice turpentine and colophony from HMB, Paris, France; linseed oil, Cherry and Platina shellacs from Laverdure, Paris; and rabbit skin glue from Sennelier, Paris), and taken from the restoration materials of the laboratory of the Musée de la Musique (Paris). These reference substances were analyzed using Raman and IR spectroscopies (Table S1, Supporting Information) in their 'raw' form (i.e. as commercial samples: solid fragments, tears, powder, flat fragments, semi-liquid, etc.) or as varnish films coated onto microscope glass slides. The varnish solutions were prepared (in 2007) by crushing the investigated materials and dissolving them in ethanol (resin/alcohol 1:2, w/w) and coated onto the slides. According to the experimental conditions required for each technique (preferred sample shape), one of the two available forms was analyzed.

Raman spectroscopy

FT-Raman analyses were performed, which gave viable spectra for all the materials. The near-IR excitation at 1064 nm provided

by a Nd:YAG laser diode is coupled to a Bruker RFS 100/S spectrometer, based on a Michelson-type interferometer, and equipped with a liquid-nitrogen-cooled Ge detector. Spectra were recorded between 3500 and 50 cm^{-1} with 4 cm^{-1} resolution, and 64–1024 scans were accumulated to optimize the counting time and the signal-to-noise ratio. A macroscopic interface equipped with a 90° collecting mirror was used to allow samples to be placed on a horizontal surface. In this configuration, the laser spot size is about $100\text{ }\mu\text{m}$. Spectra were recorded with a nominal power of 500 mW (400 mW at the sample, no degradation due to heating was observed). Samples were placed on a gold mirror to improve the Raman signal intensity. The Raman spectra were also recorded using three excitation wavelengths in the visible range (633, 514 and 458 nm) using a Horiba Jobin Yvon HR 800 micro-spectrometer. Although most of the investigated materials are known to be fluorescent even under long-wavelength excitation in the visible region,^[29] some of our samples showed Raman bands. These tests confirm that near-IR excitation is more useful in the case of these natural organic media (Fig. S1, Supporting Information).

On each raw material, several spectra were acquired at different spots of each fragment to assess the homogeneity among the measured data. The varnish films were also analyzed, but, because of the sample thinness (i.e. low amount of analyzed matter), a very low signal-to-noise ratio and noisy features characterized the obtained spectra. Hence, these spectra, which are similar to those of the raw materials, were inadequate for detailed interpretation and comparison. The presented and discussed spectra are thus the ones obtained for raw material fragments.

IR spectroscopy

Micro-IR spectroscopy analyses were performed in the transmission mode using a diamond cell on an Excalibur FTS 4000 spectrometer coupled to a UMA 600 microscope (Digilab-Varian) equipped with a liquid-nitrogen-cooled mercury cadmium telluride detector. The varnish films were the most suitable for this setup. One hundred and twenty-eight scans were accumulated between 4000 and 400 cm^{-1} with a 4 cm^{-1} resolution.

Results and Discussion

Materials homogeneity: influence of aging on Raman spectra

For each material, spectra were collected from different areas under the same experimental conditions (for instance, in the case of solid materials, the surface of a grain and its internal part). No distinction between the spectra could be made, except in the case of colophony. Figure 1 shows spectra in the 1250 – 1900 cm^{-1} range of different fragments of colophony – a fresh sample from the internal part of the resin, and another one of degraded appearance – where major spectral modifications are observed. The 1650 cm^{-1} band is assigned to the stretching vibration of the olefinic group $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ and the 1444 cm^{-1} band to the deformation of CH bonds (CH_2 or CH_3 groups).^[4] The amount of the latter does not change significantly during aging, so the 1444 cm^{-1} band was chosen for spectral intensity normalization (Fig. 1) after the subtraction of the same baseline for all spectra. The decrease of the 1650 cm^{-1} band is observed between the internal fragment spectrum and that of the older fragment. This phenomenon was attributed to polymerization and oxidation processes of the olefinic terpenoids, leading to the decrease of the $\text{C}=\text{CH}_2$ amount.^[26] The evolution of the

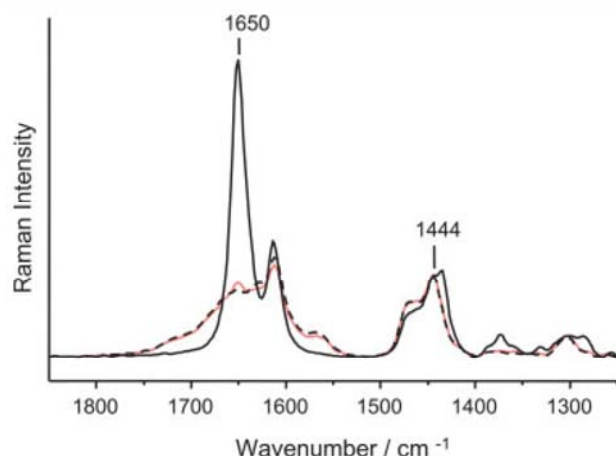


Figure 1. FT-Raman spectra of different fragments of colophony. Black solid line spectrum is from the internal fragment of the resin, black dashed line spectrum is from an aged grain and the red solid line spectrum is of a colophony varnish film.

1650 cm^{-1} band can be measured by the intensity ratio of the two considered bands.^[30] For our samples, this ratio is of 3.98 for the fresh fragment and of 0.80 for the aged one.

Other studies by IR and gas chromatography-mass spectrometry measurements^[7] have discussed the oxidation processes of abietane and pimarane molecules (main skeletons of colophony). They have also suggested a polymerization phenomenon by size-exclusion chromatography, which demonstrates the formation of higher molecular weight compounds. Such phenomena (oxidation and/or polymerization) might therefore have been occurring in our colophony samples. The varnish film made of colophony was also analyzed under the same conditions as the two raw fragments mentioned above. Its FT-Raman spectrum (Fig. 1, red solid line spectrum) is very similar to that of the aged grain, and the intensity ratio of the two bands is of 0.88, of the same range as the aged grain. Also, oxidation and/or polymerization reactions seem to take part in the drying/aging of this colophony varnish.

Material discrimination through vibrational spectroscopies

Previous works carried out on the discrimination of organic binding media have proposed using a flowchart based on IR bands^[31] or using Raman spectral features on a small corpus of resins.^[32] However, the chosen features may sometimes be too weak to be used for characterization. In this study, highlighting the spectral differences between different natural organic compounds is proposed by comparing their spectra. A combined use of Raman and IR spectroscopies is used to improve the material

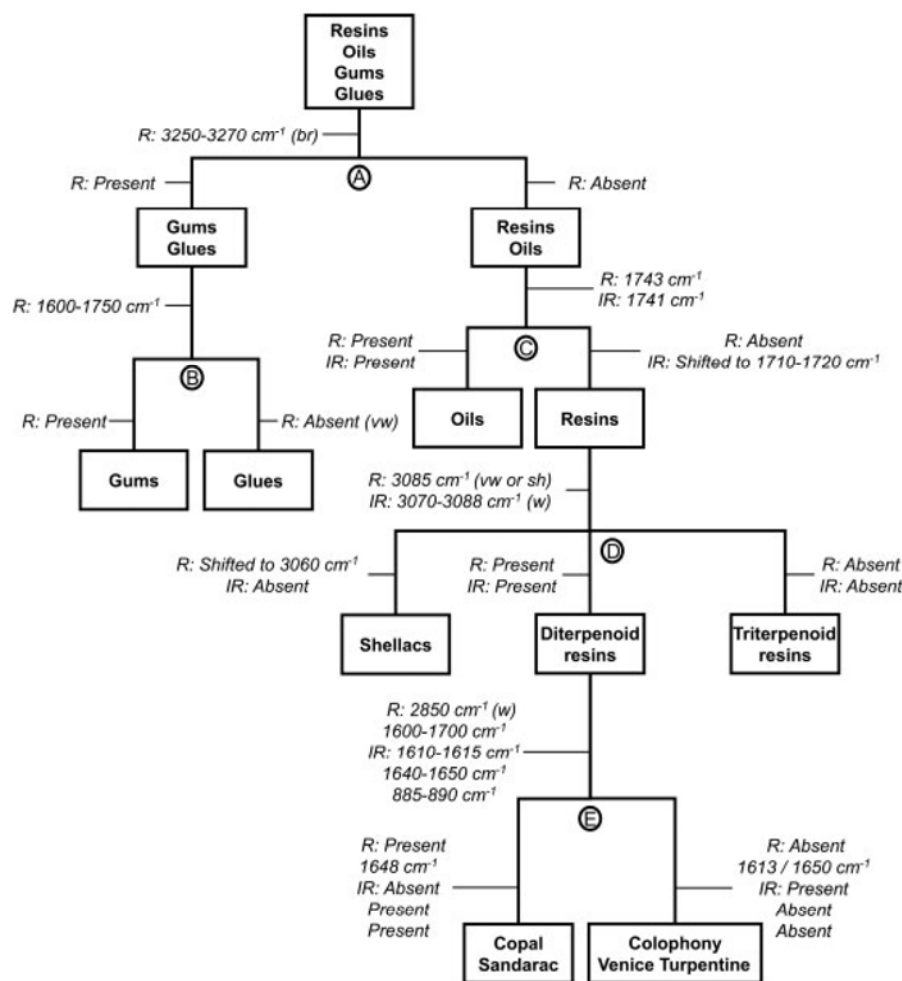


Figure 2. Flowchart that leads to the segregation of the studied materials. In italics are the indications (bands present or absent on the spectra) to follow: R, Raman; br, broad; w, weak; vw, very weak and sh, shoulder. The different steps (A–E) are discussed in the text.

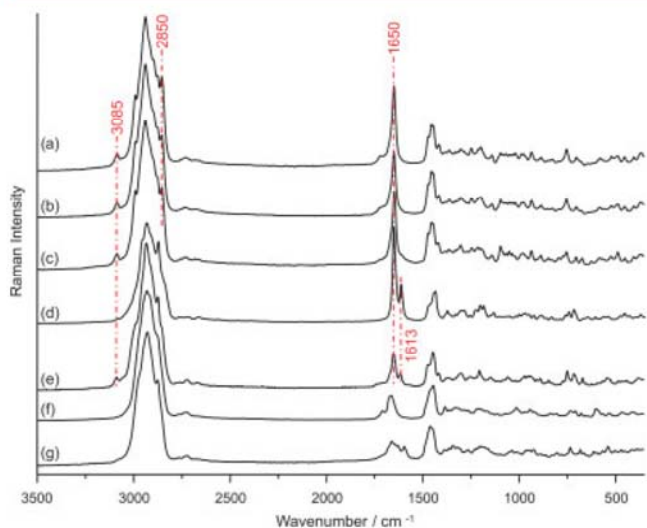


Figure 3. FT-Raman spectra of diterpenic resins: (a) Manila copal, (b) Congo copal, (c) sandarac, (d) colophony and (e) Venice turpentine; and triterpenic resins: (f) mastic and (g) elemi. The marked bands are those chosen as criteria to build the flowchart (see text for details).

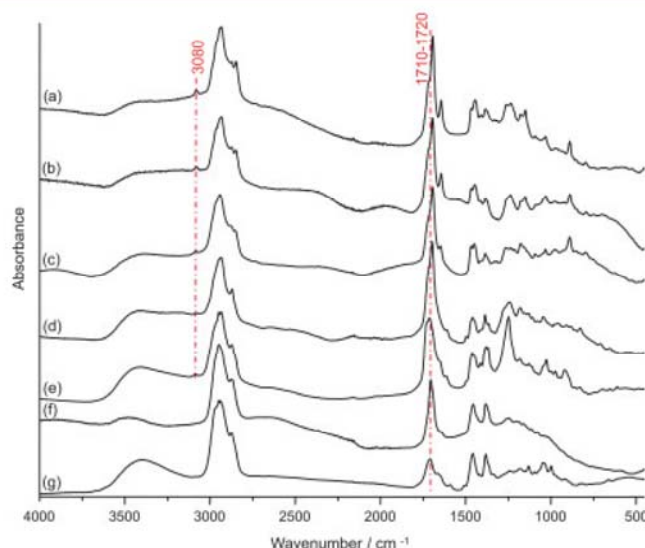


Figure 5. IR spectra of diterpenic resins: (a) Manila copal, (b) Congo copal, (c) sandarac, (d) colophony, and (e) Venice turpentine; and triterpenic resins: (f) mastic and (g) elemi. The marked bands are those chosen as criteria to build the flowchart (see text for details).

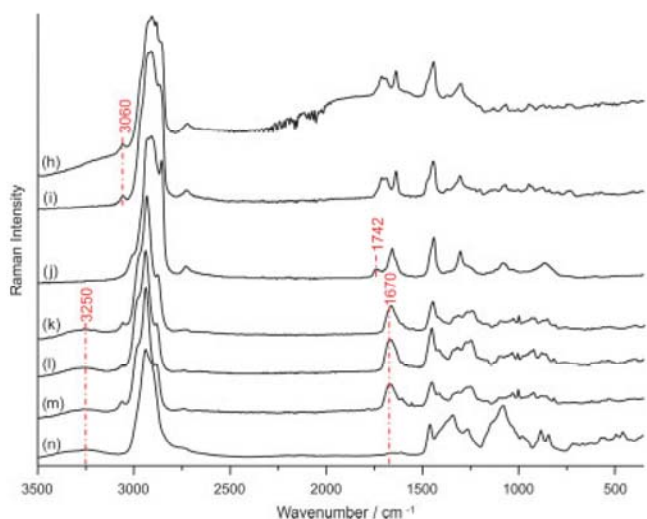


Figure 4. FT-Raman spectra of shellacs, oils, glues and gums: (h) shellac 'cherry', (i) shellac 'Platina', (j) linseed oil, (k) isinglass glue, (l) fish glue, (m) rabbit skin glue and (n) arabic gum. The marked bands are those chosen as criteria to build the flowchart (see text for details).

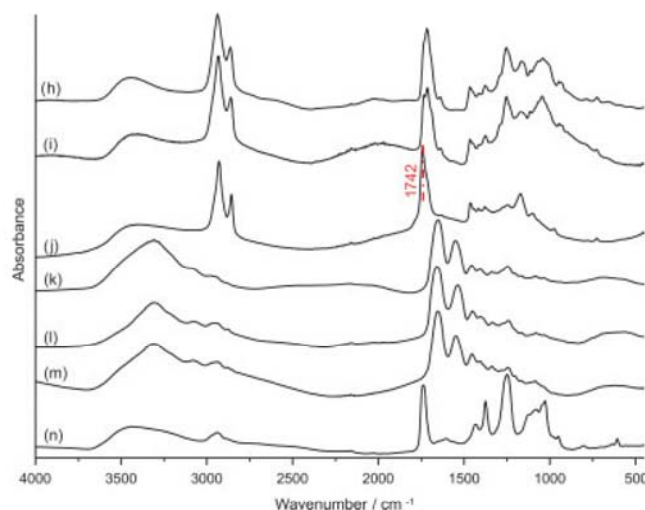


Figure 6. IR spectra of shellacs, oils, glues and gums: (h) shellac 'Cherry', (i) shellac 'Platina', (j) linseed oil, (k) isinglass glue, (l) fish glue, (m) rabbit skin glue and (n) arabic gum. The marked bands are those chosen as criteria to build the flowchart (see text for details).

discrimination. In particular, a flowchart (Fig. 2), conceived after a series of FT-Raman and IR data collected, is proposed as a tool to discriminate between these natural materials by considering their spectroscopic characteristics. The chosen spectral features are simple, notable and specific, and should appear even on poor quality spectra. Indeed, analyzing small samples, typically a film of varnish on a work of art, will give less intense Raman spectra or a bad signal-to-noise ratio because of the small quantity of substance. Thus, the following discussion is based only on the absence or presence of principal bands used as main criteria (Figs 3–6).

Glues and gums are identified (Fig. 2, step A) by the broad 3250–3270 cm^{-1} Raman band (Fig. 4) assigned to the stretching vibration of the OH groups.^[4] The Raman 'massif' between 1600 and 1750 cm^{-1} is very weak for arabic gum, whereas it is more

intense for glues (Fig. 4). This criterion can be useful to differentiate those two materials (Fig. 2, step B). The 1670 cm^{-1} Raman band is assigned to the C=O stretching vibration,^[3] a chemical group common in proteins (glues) but absent from polysaccharides (arabic gum). The linseed oil spectra show a weak Raman band (Fig. 4(j)) and an intense IR band (Fig. 6(j)) at 1742 cm^{-1} attributed to C=O stretching.^[3,31] For the resins family, this band is shifted to 1710–1720 cm^{-1} in the IR spectra (Fig. 2, step C and Fig. 5). The resins can be divided into three subfamilies (within the studied corpus): shellacs, diterpenoid resins and triterpenoid resins. Shellac's Raman spectra show a band at 3060 cm^{-1} (Fig. 2 step D and Fig. 4(h) and (i)) assigned to the stretching vibration of the aromatic or olefinic CH groups.^[4] This characteristic band appears on the Raman spectra of diterpenoid resins at 3085 cm^{-1} but is absent from those of the triterpenoid resins (Fig. 2 step

D, and Fig. 3). It can be explained by the presence of vinyl groups in pimarane and labdane diterpenoid skeletons, which are almost absent from the mastic and elemi triterpenoids structures (oleanane and euphane).^[5] However, whereas this Raman band appears only as a shoulder, the IR band between 3070 and 3088 cm^{-1} (Fig. 5), assigned to the same group, leads to the conclusion. Concerning the separation of the diterpenoid resins in two groups (Fig. 2, step E), the indications must be taken as a whole and not by the order of importance (Figs 3 and 6, and Figs S2 and S3, Supporting Information, for more detailed spectral areas). On the one hand, copal and sandarac have same major components (e.g. communic acid); on the other hand, both Venice turpentine and colophony come from conifers (*Pinaceae* family) and contain isopimaric and abietic acids.^[33]

One more step that sets apart each diterpenic resin (copal, sandarac, Venice turpentine and colophony) may be proposed, though it is based on minor spectral features (very weak bands or shoulders). For example, a very weak band at 1715 cm^{-1} is present on copal's Raman spectrum but is absent from sandarac's (Fig. S2(b)). The 2988 cm^{-1} shoulder is present on Venice turpentine's Raman spectrum but is absent from the colophony's (Fig. S2(a)). Using these features for material recognition is tricky, because they might not appear on poorer quality spectra.

Be that as it may, this flowchart is appropriate to identify unknown raw materials, but preferentially in the case of 'modern' media because it was built on relatively 'fresh' materials. Therefore, its application in case of aged or altered materials could be misleading since their spectra are likely to be modified, as illustrated previously with the case of colophony. Anyway, this tool can attest the presence of a specific material in a varnish mixture, by the presence on its Raman and IR spectra of its characteristic bands. For example, the presence of a band at 3080 cm^{-1} on both Raman and IR spectra of a varnish will prove the presence, in the mixture, of a diterpenic resin (Figs 3 and 5). However, such interpretations have to be carefully established because sometimes the mixture components can interfere with each other. For that, further investigations on experimental varnishes with different constituents have to be carried out, to test the robustness of the proposed discriminative flowchart.

Conclusion

Raman analyses of natural organic materials by visible and near-IR wavelengths show that only FT-Raman allows a proper collection of their Raman spectra, since it avoids totally their fluorescence emission. A set of well-defined spectra of a large collection of natural organic reference substances that might be encountered as varnish materials and representing glues, oils, gums and natural resins were obtained. IR analyses in transmission were also performed on the same sample set. The combination of Raman spectroscopic features with the IR ones succeeded in building an algorithm that identifies and discriminates the different media. A flowchart for material recognition is proposed: the four chemical families represented by our samples (resins, oils, glues and gums) were easily separated, and, further, within the resins family, four subgroups were clearly set apart: triterpenic resins, shellacs, colophony and Venice turpentine, and finally copal and sandarac. This flowchart should be used with caution for the determination of a varnish composition with main relevance for the presence of a substance, as the spectrum of a mixture could mask some minor components. It can also be useful for the

identification of unknown raw materials, whether they are fresh or from archaeological contexts. Another limitation would arise with degradation/aging of these natural organic materials when their spectra may be significantly modified (as exemplified in this study with colophony). This work on unaged reference samples is a first step of a study in progress, on the one hand, on ancient cultural heritage samples, and on the other, on the extension of the reference database for natural organic materials and their alterations.

Acknowledgements

Linda Berger is thanked for the preparation of the varnish films. This work was partly supported by GdR 3174 of CNRS: ChimARC 'Bio-géo-physico-CHIMie des ARchéomatériaux et des biens Culturels'.

Supporting information

Supporting information may be found in the online version of this article.

References

- [1] J.-P. Echard, B. Lavedrine, *J. Cult. Herit.* **2008**, *9*, 420.
- [2] M. Derrick, *J. Am. Inst. Conserv.* **1989**, *28*, 43.
- [3] P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. G. M. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk, *Anal. Chim. Acta* **2000**, *407*, 261.
- [4] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, L. Daffner, *Spectrochim. Acta, Part A* **1996**, *52*, 1639.
- [5] J. S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects* (2nd edn), Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, **1994**.
- [6] J. Mallégol, J. L. Gardette, J. Lemaire, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 257.
- [7] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *64*, 345.
- [8] D. Scalarone, M. Lazzari, O. Chiantore, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *68–69*, 115.
- [9] M. T. Domenech-Carbo, L. Osete-Cortina, J. D. Canizares, F. Bolivar-Galiano, J. Romero-Noguera, M. A. Fernandez-Vivas, I. Martin-Sanchez, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 1265.
- [10] M. Regert, V. Alexandre, N. Thomas, A. Lattuati-Derieux, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1101*, 245.
- [11] R. J. Stacey, C. R. Cartwright, C. McEwan, *Archaeometry* **2006**, *48*, 323.
- [12] J.-P. Echard, C. Benoit, J. Peris-Vicente, V. Malecki, J. V. Gimeno-Adelantado, S. Vaiedelich, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *584*, 172.
- [13] D. Scalarone, J. van der Horst, J. J. Boon, O. Chiantore, *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 607.
- [14] M. Regert, T. Devière, A.-S. Le Hô, A. Rougeulle, *Archaeometry* **2008**, *50*, 668.
- [15] J.-P. Echard, S. Vaiedelich, in *De la peinture de chevalet à l'instrument de musique: vernis, liants et couleurs*, Ed. Cité de la Musique: Paris (France), **2008**, p.104.
- [16] J. Pilc, R. White, *NG Tech. Bull.* **1995**, *16*, 73.
- [17] R. White, J. Kirby, *NG Tech. Bull.* **2001**, *22*, 64.
- [18] J.-P. Echard, M. Cotte, E. Dooryhee, L. Bertrand, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2008**, *92*, 77.
- [19] G. Carboni, M. V. Russo, F. Spinelli, F. Talarico, *Anal. Chim.* **2003**, *93*, 849.
- [20] J.-P. Echard, L. Bertrand, A. von Bohlen, A.-S. Le Hô, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, B. Soulier, A. Lattuati-Derieux, S. Thao, L. Robinet, B. Lavédrine, S. Vaiedelich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *49*, 197.
- [21] M. P. Colombini, G. Giachi, F. Modugno, P. Pallecchi, E. Ribecchini, *Archaeometry* **2003**, *45*, 659.
- [22] L. Burgio, R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 1491.
- [23] H. G. M. Edwards, M. J. Falk, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 211.
- [24] G. D. Smith, R. J. H. Clark, *J. Archaeol. Sci.* **2004**, *31*, 1137.
- [25] H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, **2005**.

- [26] W. Winkler, E. Ch. Kirchner, A. Asenbaum, M. Musso, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 59.
- [27] P. Vandenabeele, D. M. Grimaldi, H. G. M. Edwards, L. Moens, *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, *59*, 2221.
- [28] P. Vandenabeele, M. Ortega-Aviles, D. T. Castilleros, L. Moens, *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *68*, 1085.
- [29] A. Nevin, J.-P. Echard, M. Thoury, D. Comelli, G. Valentini, R. Cubeddu, *Talanta* **2009**, *80*, 286.
- [30] R. H. Brody, H. G. M. Edwards, A. M. Pollard, *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 1325.
- [31] M. Derrick, S. C. Stulik, J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Trust Publications, Getty Conservation Institute: **1999**.
- [32] R. H. Brody, H. G. M. Edwards, A. M. Pollard, *Biopolymers* **2002**, *67*, 129.
- [33] J. H. Langenheim, *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*, Timber Press: Portland, USA, **2003**.

Supplementary Information

| Chemical Composition | Material | Description | IR analyses | Raman analyses | |
|-----------------------------------|--------------------|---------------|----------------|----------------|---|
| Diterpenoids | Congo copal | Raw | | X | |
| | | Grain | | X | |
| | | Varnish | X | X | |
| | Manila copal | Raw | | X | X |
| | | Grain | | X | X |
| | | Varnish | X | X | |
| | Colophony | Raw | | X | X |
| | | Grain | | X | X |
| Sandarac | Raw | | X | X | |
| | Grain | | X | X | |
| Venice turpentine | Raw | Sticky liquid | X | X | |
| | Varnish | | X | X | |
| Triterpenoids | Elemi | Raw | | X | |
| | | Grain | | X | |
| | | Varnish | X | X | |
| | Mastic | Raw | | X | X |
| Grain | | | X | X | |
| Acids, colouring matter and waxes | Shellac (Platina)* | Raw | Flat fragments | X | |
| | | Varnish | | X | |
| | Shellac (Cherry)* | Raw | Solid fragment | X | X |
| | | Varnish | | X | X |
| Proteinaceous media | Rabbit skin glue | Raw | Grain | X | |
| | | Varnish | | X | |
| | Fish glue | Raw | / | X | X |
| | | Varnish | | X | X |
| | Isinglass glue | Raw | / | X | X |
| | | Varnish | | X | X |
| Polysaccharides | Arabic gum | Raw | Grain | X | |
| | | Varnish | | X | |
| Triglycerides | Linseed oil | Raw | Liquid | X | |
| | | Varnish | | X | |

Table S1. List of the studied materials with their chemical composition, their aspect and the different analyses that were performed. X: Performed analyses, *: commercial names (Laverdure).

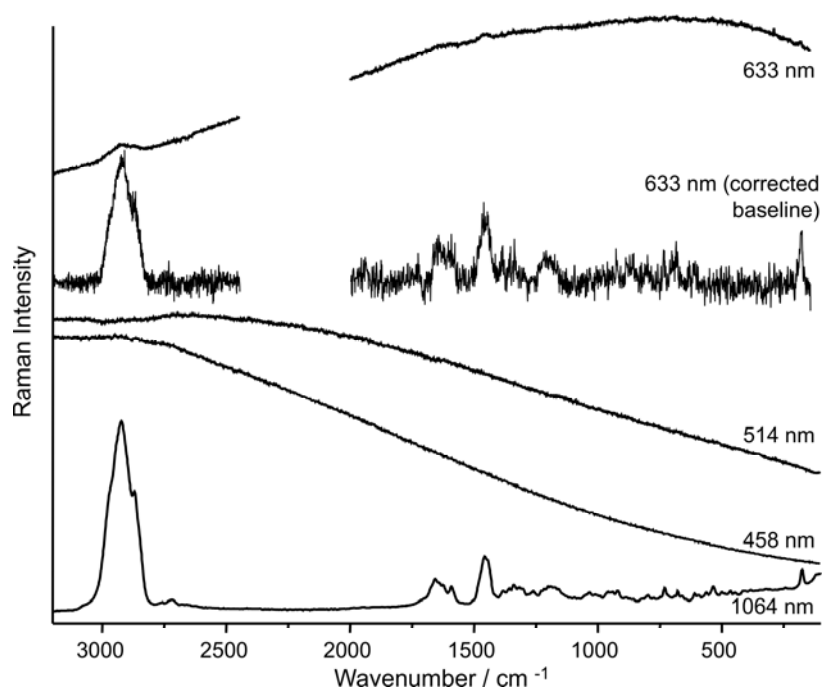


Figure S1. Raman spectra of elemi with different excitation wavelengths. This figure is an example of the ability of FT-Raman analyses to give viable data. Indeed, the corrected baseline spectrum of elemi recorded with a 633 nm laser excitation reveals some Raman bands but the poor signal-to-noise ratio led to deteriorated band shapes and weak features. The different materials that show a Raman signal with visible wavelength excitations are the following: Congo copal (633, 514 and 458 nm), Manila copal (633 and 514 nm), colophony (633 nm), sandarac (633 nm), Venice turpentine (633 and 458 nm), mastic (633 and 458 nm) and finally arabic gum (633 nm); while fluorescence emission completely hid the Raman signal for the others. For such organic media, a near infrared excitation wavelength is useful in order to improve the (Raman signal)/(fluorescence signal) ratio.

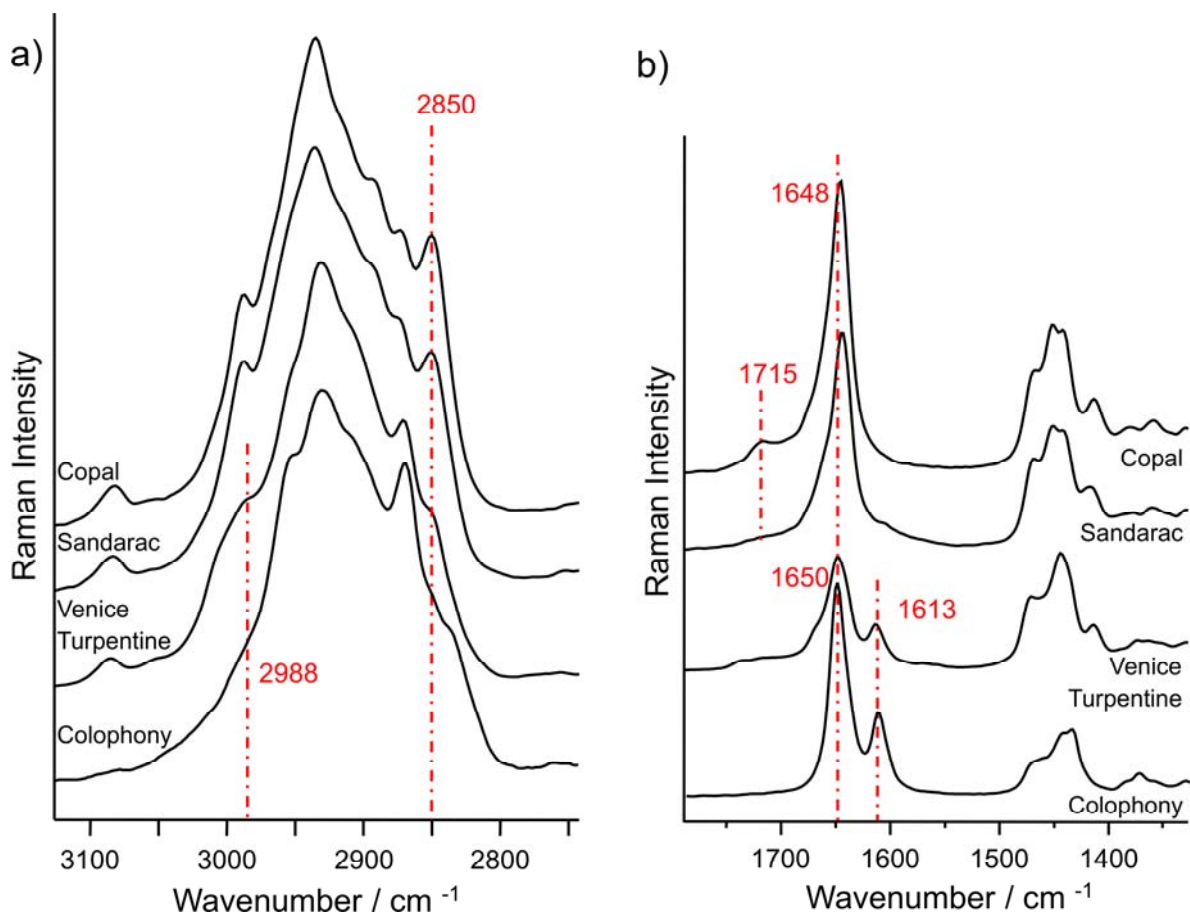


Figure S2. Detailed areas of the diterpenoid resins' FT-Raman spectra. The pointed bands are those chosen to separate the two groups of diterpenoids (see text for details). a) region between 3200 and 2750 cm^{-1} , b) region between 1800 and 1350 cm^{-1} .

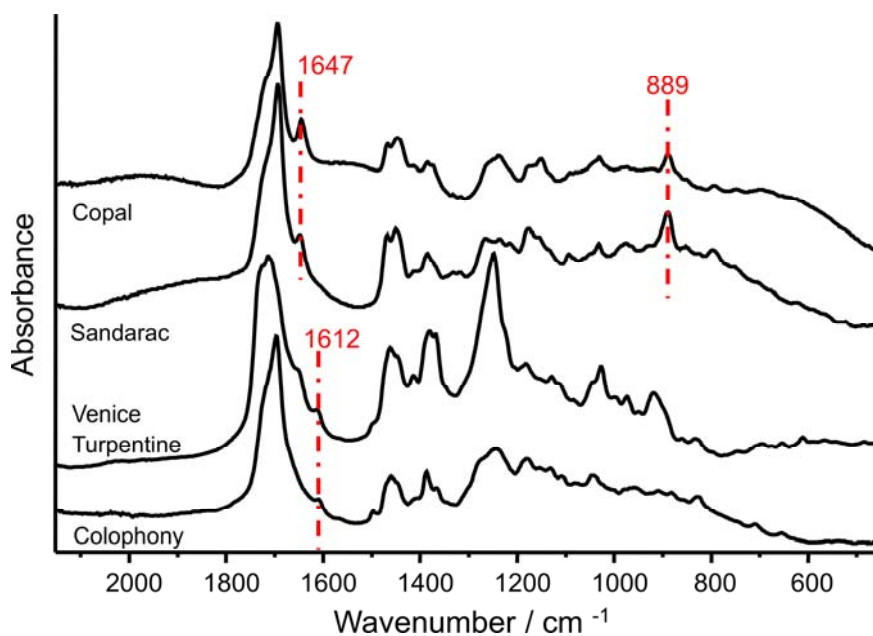


Figure S3. Detailed area of the diterpenoid resins' IR spectra (between 2500 and 500 cm^{-1}). The pointed bands are those chosen to separate the two groups of diterpenoids.

IV.3. Les résines archéologiques : un premier exemple

Parmi les composés organiques, les résines sont des matériaux qui se conservent relativement bien en raison de la présence de composés terpéniques dont le squelette hydrogéné-carboné est particulièrement stable. Ces résines peuvent donc être retrouvées dans certains contextes archéologiques sous forme de fragments ou, de résidus macroscopiques sur des fragments de récipients céramiques par exemple. La question de leur identification s'inscrit dans la problématique de la gestion des approvisionnements (étude de provenance) et peut aussi fournir des informations sur les éventuels traitements/transformations ou leurs usages.

Une première approche de ces matériaux a été réalisée au cours du stage de Master 2 de Céline Daher : "Caractérisation par spectroscopie vibrationnelle de substances naturelles organiques. Application aux résines archéologiques" (2009) en collaboration avec Martine Regert (Centre d'études Préhistoire, Antiquité, Moyen Âge - CÉPAM, UMR 6130 CNRS et Université de Nice Sophia Antipolis) et Anne-Solenn Le Hô (LC2RMF, UMR 171). Le corpus étudié est essentiellement issu d'un site archéologique portuaire du Yémen : Sharma, daté du XI^e siècle (Rougeulle, 2004). Ce site a livré de nombreux fragments de résines à l'aspect plutôt bien conservé et des résidus plus ou moins calcinés retrouvés sur des tessons de céramiques. L'étude d'une sélection d'échantillons de Sharma par des méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse (Regert *et al.*, 2008) a montré qu'une majorité sont des copals de Madagascar ou d'Afrique de l'Est, et que les résidus sur tessons sont des olibans (encens) d'origine probablement locale. Le corpus disponible offre la possibilité d'aborder les différentes situations/états des échantillons qu'il est possible de rencontrer pour les résines dans les contextes archéologiques, afin d'évaluer pour les spectroscopies vibrationnelles les contraintes de mise en œuvre et les informations chimiques accessibles.

Les résultats obtenus soulignent divers aspects de la complémentarité des approches par spectroscopie Raman et infrarouge en mode micro-ATR. Pour les résidus calcinés, même avec une excitation à 1064 nm, il apparaît difficile d'obtenir des spectres Raman car ils sont généralement masqués par une émission intense. Les seuls signaux vibrationnels exploitables correspondent au carbone amorphe. Les mesures en micro-ATR-IR ont permis d'obtenir une empreinte vibrationnelle de la structure moléculaire pour des résidus calcinés, malgré quelques contraintes pour assurer un contact correct entre le cristal ATR et l'échantillon. Avec ce type d'échantillon, il semble donc que la spectroscopie Raman montre quelques limites de sensibilité pour détecter une structure moléculaire. Les résidus de celle-ci ne sont probablement pas présents/conservés en quantité suffisante pour donner un signal dépassant les émissions de

fluorescence. Les analyses micro-ATR-IR apparaissent plus sensibles et donc plus adaptées à ces échantillons fortement dégradés.

Une possibilité pour lever les limites rencontrées avec les analyses Raman est d'avoir recours à la diffusion Raman exaltée de surface (*Surface Enhance Raman Spectroscopy* : SERS) (Lau *et al.*, 2008 ; Leona, 2009 ; Brosseau *et al.*, 2009). Un des procédés de mise en œuvre consiste à utiliser une solution de colloïde d'argent déposée directement sur l'échantillon qui permet d'obtenir, avec une longueur d'onde d'excitation proche de celle de la résonance des nanoparticules, une exaltation de la diffusion Raman (Van Elslande *et al.*, 2008). Quelques tests ont été pratiqués sur un échantillon d'oliban calciné avec une solution colloïdale de citrate d'argent. De faibles signaux Raman ont pu être enregistrés soulignant le caractère prometteur de cette approche. Cependant de plus amples expérimentations sont à réaliser pour cerner les conditions d'analyse optimales, éventuellement les colloïdes à utiliser (or, cuivre, argent) et le savoir faire de mise en œuvre de la mesure, assez délicat à manier pour obtenir des résultats reproductibles.

Les fragments de résine identifiés comme des copals présentent des apparences et des couleurs diverses qui laissent supposer des conditions de conservation ou des matériaux d'origine différente. Des observations visuelles classent les échantillons en trois groupes : jaune peu altéré en surface, orange avec surface craquelée mais relativement peu altérée, et rouge foncé avec une croûte friable en surface. Les cœurs des fragments présentent en général un aspect plutôt similaire et translucide. Comme les échantillons disponibles autorisent des prélèvements, ils offrent aussi la possibilité de caractériser différents états d'un même matériau en comparant la surface et le cœur de spécimens d'apparence distincte.

Une première approche pour suivre le vieillissement de ces résines a été proposée à partir des spectres Raman et infrarouge correspondant à ces différents états d'altérations. La décomposition du massif correspondant à l'élongation des liaisons carbone-hydrogène (sur une fenêtre entre 2800 et 3200 cm^{-1}) permet d'obtenir un suivi quantitatif des structures correspondantes. Des phénomènes comme l'oxydation, la cyclisation ou la réticulation ont pu être évoqués en regard des évolutions des signatures vibrationnelles.

Seul un échantillon par groupe d'apparence visuelle a pu être traité en détail lors du stage de M2. Ces études sont donc actuellement poursuivies avec la thèse de Céline Daher pour documenter précisément les différents états d'altération. Un traitement détaillé des différentes régions des spectres vibrationnels pourrait permettre de proposer des indices pour distinguer les différents stades de dégradation. Plus largement, les modifications des spectres Raman et infrarouge avec le vieillissement des matériaux doivent être examinées pour préciser les limites des critères proposés pour leur identification (Daher *et al.*, 2010).

IV.4. Pigments et coloration de vernis d'instruments de musique

Dans le cadre d'une étude sur les vernis d'instruments de musique développée par Jean Philippe Échard (Laboratoire de Recherche et de Restauration du Musée de la Musique, Cité de la Musique, Paris) (Echard et Lavédrine, 2008), un intérêt particulier a été accordé à cinq instruments d'Antonio Stradivari datés entre 1692 et 1724 et conservés au Musée de la Musique. Afin d'étudier en détail leurs vernis et l'ensemble de leur stratigraphie des micro-prélèvements ont été autorisés. En raison du prestige de ces instruments et du challenge analytique posé par ces échantillons de nombreuses personnes/institutions ont été sollicitées pour cette étude. Ce sont donc sept institutions/laboratoires qui ont apportés leur contribution : Laboratoire de recherche et de restauration Musée de la musique, Cité de la musique ; IPANEMA - Synchrotron SOLEIL ; Institute for Analytical Sciences (ISAS) Dortmund ; Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC) ; Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (LC2RMF) ; Staatliche Akademie der Bildenden Künste Institut für Technologie der Malerei Stuttgart ; Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR).

La contribution du LADIR concerne l'identification des grains de pigments dispersés dans la couche de vernis de quatre des cinq instruments. Ils présentent une couleur rouge, ont des tailles comprises entre un et dix micromètres, et contribuent à la coloration des vernis et l'aspect des instruments. Après avoir été repérés au microscope optique, se posait le problème de leur identification. Nous avons exploité les performances de microanalyse de la spectroscopie Raman pour analyser directement sans aucune préparation les grains colorés dispersés à l'intérieur des prélèvements de vernis. La sélection du volume d'analyse par microscopie confocale permet d'accéder à la signature du pigment seul. Une excitation dans le visible (à 514 ou 458 nm) offre une minimisation du volume d'analyse et un bon compromis entre l'intensité de la diffusion Raman et celle de la luminescence. Ce compromis est aussi probablement favorisé par l'utilisation de puissances laser particulièrement faibles. Initialement destinées à assurer la préservation des échantillons, elles permettent peut être aussi de limiter la stimulation de la luminescence du pigment. Par contre, avec ces longueurs d'ondes, le spectre Raman du vernis est complètement masqué par sa luminescence. Pour le pigment, même englobé dans le vernis, il s'est avéré possible de définir un volume d'analyse permettant d'accéder à sa signature vibrationnelle malgré sa fluorescence ou celle du vernis présent.

Deux pigments différents ont ainsi été identifiés. L'un, organique avec la signature d'un colorant de la famille des anthraquinones qui se rapproche de celle de l'acide carminique, l'autre, inorganique correspondant à l'hématite. Cette identification structurale d'un pigment

laqué et d'un oxyde de fer est originale dans le contexte des vernis des Stradivarius, et étant donné les caractéristiques des échantillons, elle représente aussi une performance analytique. Ceci ouvre la possibilité de réaliser l'analyse et l'identification des pigments inclus dans les vernis, directement sur les instruments sans prélèvement ou préparation. Il serait alors possible d'obtenir une meilleure représentativité des analyses par rapport à l'objet, en dépassant les micro-prélèvements, mais aussi d'entreprendre des mesures non-invasives sur de plus larges collections d'instruments.

Les résultats des différents aspects de ces études sur les vernis des Stradivarius du Musée de la Musique sont présentés dans la publication :

Nature of the extraordinary finish of Stradivari's instruments.
Échard J.-P., Bertrand L., von Bohlen A., Le Hô A.-S., Paris C., **Bellot-Gurlet L.**, Soulier B., Lattuati-Derieux A., Thao S., Robinet L., Lavédrine B. et Vaiedelich S. (2010) *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 197-201.

IV.5. Bilan et perspectives

Le potentiel des spectroscopies vibrationnelles pour l'étude des substances naturelles organiques issues d'objets du patrimoine est souligné par les premiers résultats obtenus. Tout d'abord l'association des signatures Raman et infrarouge permet de proposer des critères simples pour reconnaître les différentes familles de composés présents dans les recettes de vernis sur bois : gommés, colles, huiles, gommés laqués, résines diterpéniques et triterpéniques (Daher *et al.*, 2010). L'association des deux techniques permet de renforcer les conclusions proposées, en particulier lorsque la qualité des spectres obtenus directement sur objet ou micro-prélèvement est dégradée par les conditions de mise en œuvre ou des tailles d'échantillons non optimales.

La complémentarité des deux approches a aussi été soulignée pour l'étude des résidus organiques retrouvés en contexte archéologique. Pour des résines présentant différents états de dégradation, les spectroscopies Raman et infrarouge ont montré leurs capacités à qualifier les évolutions structurales associées. Elles pourraient donc contribuer à l'étude de ces mécanismes de dégradation. Par ailleurs lorsqu'une combustion ou un traitement thermique a fortement altéré la structure moléculaire des composés, les sensibilités respectives des deux méthodes permettent de retenir la plus adaptée à la détection des constituants résiduels.

Pour l'étude des pigments dispersés dans les vernis, ce sont les performances de micro-analyse de la spectroscopie Raman et les capacités à caractériser les composés organiques et inorganiques qui ont été exploitées. Ajoutés au caractère totalement non-invasif des mesures,

cela ouvre la perspective d'études plus larges sur ces techniques de rehaussement des couleurs des vernis.

Ces études ouvertes depuis 2008 sur les matériaux organiques sont actuellement développées dans le cadre de la thèse de Céline Daher (débutée en septembre 2009) sur le thème : "Vers une caractérisation spectroscopique non-destructive des substances naturelles organiques issues d'objets du patrimoine". L'enjeu est d'améliorer par spectroscopie vibrationnelle la connaissance et la description physico-chimique de ces matériaux, qui sont souvent constitués de mélanges, qui ont parfois subi des altérations, pour apporter des informations dans les champs des études sur les résines archéologiques et sur l'histoire des techniques des vernis sur bois.

Un volet concerne la définition des protocoles expérimentaux adaptés aux diverses situations rencontrées. Il s'agit en spectroscopie Raman de spécifier les longueurs d'onde d'excitation optimales. Mais aussi de préciser les informations qu'il est possible d'enregistrer dans des situations à priori comparables. Par exemple les appareillages dotés d'un laser dans le proche-infrarouge à 785 nm sont actuellement très répandus dans les laboratoires. Ils permettent souvent de s'affranchir de la fluorescence des composés organiques, mais les détecteurs CCD utilisés ont des fenêtres de sensibilités qui limitent très fortement leur efficacité pour enregistrer les diffusions Raman au-delà de $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. L'utilisation de la partie normalement la plus intense des spectres, correspondant aux élongations des liaisons carbone-hydrogène (vers $2800\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$), est donc rendue délicate, alors qu'elle rassemble une bonne part des critères proposés à partir des spectres enregistrés en FT-Raman avec une excitation à 1064 nm (Daher *et al.*, 2010). Il s'agira alors de proposer des protocoles d'exploitation des spectres qui prennent en compte ces différentes situations.

Toujours en spectroscopie Raman, pour les situations où le choix de la longueur d'onde d'excitation ne permet pas de s'affranchir des signaux de luminescence, ou pour les très faibles quantités de matière disponibles, il faudra exploiter les potentialités du SERS (*Surface Enhance Raman Spectroscopy*). Les modalités de mise en œuvre avec une préparation minimale ou si possible nulle des échantillons sont à préciser, tout comme les colloïdes les plus performants à recommander.

En spectroscopie infrarouge les dispositifs micro-ATR (*Attenuated Total Reflectance*) sont particulièrement bien adaptés à nos situations d'analyses non-destructives ou de micro-prélèvements. Au-delà, les microanalyses sont souhaitables pour étudier l'hétérogénéité des systèmes (comme les multicouches des vernis). Ceci est réalisé, soit avec un dispositif micro-ATR, soit en microscopie IR sur des coupes minces obtenues par microtomie, dont la préparation est particulièrement délicate pour les échantillons hétérogènes. Les choix

seront guidés, en fonction des situations rencontrées et des difficultés à préparer des sections minces, par les limites des résolutions spatiales et l'accessibilité des appareillages souhaitables (en laboratoire ou couplés au rayonnement synchrotron).

Sur le plan de la reconnaissance des composés organiques naturels issus d'objets du patrimoine, il faut compléter la caractérisation du corpus des matériaux de référence et poursuivre l'évaluation des variations des signatures vibrationnelles avec leur vieillissement. Ceci pour assurer les critères de discrimination proposés, mais aussi potentiellement pour renseigner les états de conservation et proposer des diagnostics. Ceci pourrait s'effectuer sur la base d'outils simples à mettre en œuvre, à partir de paramètres quantitatifs extraits des spectres.

La question des mélanges entre différents composés sera abordée, comme cela a pu être fait pour les produits de corrosion du fer (voir partie III.5). La possibilité de renseigner les combinaisons de produits d'avère particulièrement prometteuse pour les aspects concernant les techniques de préparation des vernis, mais aussi des éventuelles préparations des matériaux en contexte archéologique.

D'une façon générale il s'agira de proposer une stratégie analytique non-destructive exploitant les signatures moléculaires pour compléter, optimiser, voire dans certains cas s'affranchir des protocoles d'analyses actuels utilisant les méthodes séparatives.

Du côté de l'étude des pigments dispersés dans les vernis, cet aspect dépasse le cadre de la thèse de Céline Daher. Ce sont principalement les pigments laqués (composé organiques fixés sur un support minéral) qui posent des questions spécifiques d'identification. Les différentes techniques utilisées pour fixer les molécules organiques à leur support minéral, et les éventuelles interactions entre celles-ci et le vernis environnant, sont susceptibles de modifier leur signature vibrationnelle. L'influence de ces différents paramètres est à préciser afin de consolider les identifications ou fournir des hypothèses sur les procédés de préparation. Un projet sur ces aspects est actuellement développé par Elsa Van Elslande (LC2RMF, UMR 171) et nous y participons pour contribuer au volet exploitant la spectroscopie Raman.

Bibliographie

- Brosseau C. L., Rayner K. S., Casadio F., Grzywacz C. M. et Van Duyne R. P. (2009). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a direct method to identify colorants in various artist media, *Analytical Chemistry*, **81**, 7443-7447.
- Colombini M. P. et Modugno F., Eds. (2009). Organic mass spectrometry in art and archaeology, Wiley, pp. 493.
- Daher C., Paris C., Le Hô A.-S., Bellot-Gurlet L. et Échard J.-P. (2010). A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes, *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 1204-1209.
- Echard J. P. et Lavédrine B. (2008). Review on the characterisation of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy, *Journal of Cultural Heritage*, **9**, 420-429
- Edwards H. G. M., Farwell D. W., Williams A. C., Barry B. W. et Rull F. (1995). Novel spectroscopic deconvolution procedure for complex biological systems: vibrational components in the FT-Raman spectra of ice-man and contemporary skin, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **91**, 3883-3887.
- Edwards H. G. M., Farwell D. W. et Daffner L. (1996). Fourier-Transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I, *Spectrochimica Acta Part A*, **52**, 1639-1648.
- Evershed R. P. (2008). Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution, *Archaeometry*, **50**, 895-924.
- Lau D., Livett M. et Praver S. (2008). Application of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the analysis of natural resins in artworks, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 545-552.
- Leona M. (2009). Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface-enhanced resonance Raman scattering, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 14757-14762.
- Regert M., Langlois J., Laval E., Le Hô A.-S. et Pagès-Camagna S. (2006). Elucidation of molecular and elementary composition of organic and inorganic substances involved in 19th century wax sculptures using an integrated analytical approach, *Analytica Chimica Acta*, **577**, 140-152.
- Regert M. (2007). Elucidating pottery function using a multi-step analytical methodology combining infrared spectroscopy, mass spectrometry and chromatographic procedures, dans "*Theory and practice of archaeological residue analysis*", Barnard H. et Eerkens J. W., Eds., British Archaeological Reports, **S1650**, 61-76.
- Regert M., Devièse T., Le Hô A.-S. et Rougeulle A. (2008). Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the Middle Ages using structural characterization of terpenoid resins, *Archaeometry*, **50**, 668-695.
- Ribechini E., Orsini S., Silvano F. et Colombini M. P. (2009). Py-GC/MS, GC/MS and FTIR investigations on Late Roman-Egyptian adhesives from *opus sectile*: new insights into ancient recipes and technologies, *Analytica Chimica Acta*, **638**, 79-87.
- Rougeulle A. (2004). Le Yémen entre Orient et Afrique : Sharma, un entrepôt du commerce médiéval sur la côte sud de l'Arabie, *Annales Islamologiques*, **38**, 201-253.
- Van Elslande E., Lecomte S. et Le Hô A.-S. (2008). Micro-Raman spectroscopy (MRS) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) on organic colourants in archaeological pigments, *Journal of Raman Spectroscopy*, **39**, 1001-1006.
- Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H. G. M., De Reu M. et Van Hooydonk G. (2000). Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta*, **407**, 261-274.

V. Conclusion générale et perspectives

Les recherches présentées dans ce manuscrit retracent les évolutions des thématiques abordées et des approches analytiques mises en œuvre depuis le doctorat. Initialement centrées sur les études de provenance de l'obsidienne par analyse élémentaire, les travaux se sont orientés vers la caractérisation structurale par spectroscopie Raman, puis élargis à l'étude des produits de corrosion du fer. Actuellement ce sont les substances naturelles organiques qui sont abordées en associant spectroscopies Raman et infrarouge. Autour de la physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel, ce sont donc des problématiques liées aux études de provenance, à l'histoire des techniques, aux mécanismes et diagnostics des altérations qui sont traitées, avec des implications dans les champs de : l'archéométrie, de la conservation et des matériaux analogues.

Sur l'obsidienne, les résultats obtenus dans des contextes géographiques et chrono-culturels diversifiés (Amérique andine, Méditerranée occidentale et orientale, Proche-Orient) ont souligné les performances qu'il est possible d'obtenir sur le plan analytique avec les analyses élémentaires. Il est aussi possible, et nécessaire, d'ajuster la démarche en fonction des questionnements et des situations. La technique d'analyse souhaitable, ou la combinaison de méthodes, est à déterminer selon le nombre d'éléments dosés, la précision requise, le caractère non-destructif, la mise en œuvre de la mesure, et la "portabilité" des instruments. Au panel des approches disponibles s'ajoute maintenant la caractérisation structurale non invasive par spectroscopie Raman. Celle-ci, évaluée dans le contexte de la Méditerranée occidentale pourrait offrir dans d'autres situations des paramètres discriminants originaux.

Les perspectives de recherche sur la physico-chimie de l'obsidienne s'organisent tout d'abord autour de la définition et l'organisation des stratégies les plus efficaces pour aborder le traitement de très larges séries d'échantillons, en particulier par l'articulation de différentes méthodes, dont notamment le recours aux nouveaux instruments de fluorescence X portables. Une autre direction concerne la discrimination des sources qui présentent la même signature compositionnelle, ou des affleurements différents d'un même ensemble volcanique. Dans ces situations, la sensibilité de la spectroscopie Raman pour caractériser la structure de ce verre naturel pourrait offrir des paramètres pertinents pour effectuer une différenciation supplémentaire après détermination de la composition chimique. Ceci dans la mesure où les variabilités existantes au sein des affleurements de matière première puissent être convenablement appréhendées.

Les travaux effectués sur les produits de corrosion du fer ont été l'occasion, avec la considération d'environnements de conservation variés (sols, béton, atmosphère), d'explorer divers avantages de la micro-spectroscopie Raman : souplesse de mise en œuvre, sensibilité à détecter l'ensemble des phases mises en jeu (même les plus amorphes), micro-analyses et leur association avec la cartographie. Ceci a permis d'accéder à la caractérisation de très nombreux échantillons dans le détail de leurs hétérogénéités et ainsi fournir des observations représentatives des corpus traités. L'usage de la cartographie a été systématisé pour fournir une imagerie structurale qualitative des couches de corrosion. Face au besoin de paramètres quantitatifs pour élaborer des diagnostics sur la réactivité des objets, une procédure de traitement des cartographies hyperspectrales a été proposée. Les images "quantitatives" ainsi obtenues rendent compte des proportions entre les phases détectées et donnent une composition globale sur les zones explorées.

La spectroscopie Raman a ainsi acquis un rôle central parmi les différentes techniques mises en œuvre pour la description et la connaissance des systèmes de corrosion. Ces contributions ont permis de faire évoluer, pour chacune des situations abordées, les descriptions des mécanismes de corrosion envisagés et, soulignent les perspectives d'application à des stratégies de diagnostic et de conservation. C'est maintenant l'ensemble des protocoles développés qui est utilisé en routine par les équipes travaillant sur la corrosion avec lesquelles nous collaborons.

Cette mise à l'épreuve dans des situations toujours plus variées fait surgir de nouveaux questionnements sur : d'autres phases rencontrées, les limites des quantifications proposées, le besoin de préciser les relations entre des états structuraux (notamment liés à des tailles de grains), et les signatures vibrationnelles. Chacun de ces aspects ouvre des pistes de recherches pour lesquelles sont sollicitées de nouvelles approches destinées à extraire des spectres Raman des paramètres sur les caractéristiques structurales des phases, qui peuvent être mis en relation avec leurs mécanismes de formation et leurs réactivités. Ce besoin de corrélérer différents paramètres conduit au couplage de mesures complémentaires sur les mêmes échantillons, et à la réalisation d'expériences permettant de suivre leurs évolutions. Généralement réalisées séparément, ces analyses qui impliquent la spectroscopie Raman pourraient être réalisées simultanément. Notamment en tirant profit des sondes Raman déportées par fibre optique qui peuvent s'interfacer avec d'autres dispositifs de mesure, comme ceux utilisant des faisceaux de rayons X qui peuvent offrir des micro-analyses sur des zones avec des dimensions compatibles avec celles obtenues en diffusion Raman.

Au-delà des études destinées à mieux exploiter les informations contenues dans les spectres Raman, les procédures de diagnostic pour la conservation qui peuvent en découler

bénéficient des possibilités techniques actuellement offertes par les spectromètres mobiles. Ces dernières permettent donc d'envisager une utilisation des protocoles en dehors du laboratoire de recherche.

Les substances naturelles organiques issues des objets du patrimoine constituent un axe de recherche récemment ouvert pour développer l'usage des spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge) en utilisant pleinement leurs potentialités. L'enjeu est l'élaboration de stratégies analytiques moins invasives ou qui optimisent le traitement d'un microéchantillon pour en retirer davantage de renseignements. Ceci en exploitant la plateforme instrumentale du LADIR (excitatrices variées pour le Raman, micro-ATR-IR, ...) et le savoir-faire, en particulier en SERS (*Surface Enhance Raman Spectroscopy*).

Deux champs d'application sont visés : les résines et résidus organiques retrouvés en contexte archéologique et les vernis sur bois. Ceci pour des problématiques de circulation des matières premières, d'histoire des techniques, et de connaissance des matériaux pour une conservation adaptée. Les premiers résultats obtenus ont souligné la complémentarité des spectroscopies Raman et infrarouge pour identifier les composés et étudier leurs mécanismes de dégradation. Les vernis ont aussi donné l'occasion d'employer la spectroscopie Raman pour caractériser des pigments utilisés pour leur coloration. Les capacités ainsi confirmées des spectroscopies vibrationnelles pour la description physico-chimique de ces matériaux ouvre pour les prochaines années un large champ de recherches.

Une thèse vient de débiter au LADIR sur cette thématique. Elle vise à définir et améliorer les protocoles expérimentaux qui vont permettre d'enrichir la connaissance des composés organiques et de leurs altérations au travers de leurs signatures vibrationnelles. C'est aussi dans ce cadre que s'effectue la participation à un projet blanc retenu par l'ANR en 2010 (EXSUDARCH : EXSUDats et goudrons végétaux ARCHéologiques : chimie, fabrication et utilisations ; coordination : Martine Regert, CÉPAM - UMR 6130). Dans une approche alliant chimie, archéologie et botanique, il s'agira d'entreprendre des études analytiques systématiques de ces matériaux organiques naturels pour préciser les connaissances sur les substances exploitées, leurs modes de transformation et leur socio-économie. Une approche chronologique et géographique large a été retenue (du Néolithique aux périodes récentes, de l'ouest de l'Europe jusqu'à la péninsule arabique) pour bénéficier de corpus significatifs et d'ensembles chrono-culturels permettant de faire émerger de grandes zones d'exploitation chrono-géographiques. Un des axes concerne le développement des stratégies analytiques destinées à une étude optimale de ces matériaux complexes et souvent mal conservés. Il est proposé d'utiliser les spectroscopies vibrationnelles en articulation avec les méthodes séparatives déployées dans le projet. D'un côté,

comme techniques de tri/sélection des échantillons par leurs capacités à détecter les composés organiques et inorganiques, et d'un autre côté comme complément ou peut-être alternative aux méthodes destructives. Le croisement des données chimiques, archéologiques et botaniques, mais aussi des sources textuelles et des données de l'archéologie expérimentale devraient, à l'issue du programme, permettre de préciser les modalités de gestion de ces exsudats et goudrons végétaux.

Par les différentes approches déployées autour de la physico-chimie des matériaux anciens, notre objectif est de contribuer à l'archéométrie et aux problématiques de la conservation du patrimoine. Ces études sur des objets souvent complexes posent de nombreux "challenges" analytiques. Des méthodologies adaptées sont à développer avec des contraintes particulières liées par exemple, au caractère non invasif ou non destructif des mesures et, le cas échéant, de micro-analyses ou d'imageries pour appréhender les hétérogénéités des systèmes. D'un autre côté, le besoin de décrire les mécanismes d'altérations nécessite de comprendre le rôle, l'interaction et l'influence de paramètres diversifiés. Ceci est nécessaire pour la proposition de stratégies de préservation efficaces en évitant des approches empiriques.

Actuellement des systèmes portables offrent un fort potentiel de développement pour l'étude des matériaux anciens, que ce soit pour des analyses élémentaires (fluorescence X) ou structurales (Raman, infrarouge). Les progrès instrumentaux proposent des dispositifs actuellement à maturité qui présentent cependant, la plupart du temps, des performances ou des polyvalences plus limitées que les appareils de laboratoire. Mais leur mise en œuvre est particulièrement appropriée aux exigences des objets du patrimoine, en accédant directement aux collections sur leurs lieux de stockage, d'exposition ou d'existence (patrimoine architectural), généralement sans prélèvement ou nécessité d'une préparation particulière d'échantillon. Il est alors possible d'aborder des questions spécifiques liées à ces objets, ou de revisiter les problématiques sur leurs origines, techniques ou dégradations, grâce à l'étude d'objets plus nombreux et plus diversifiés. Cependant les conditions de mesure souvent peu favorables et/ou les performances réduites des appareillages utilisés, ne donnent pas toujours des signatures directement interprétables. Une bonne connaissance préalable des matériaux et des résultats potentiels est donc essentielle. En amont il est donc nécessaire de réaliser des études en laboratoire, dans les meilleures conditions, pour définir les procédures à déployer et les informations qui seront accessibles dans les situations moins favorables. Ces stratégies sont actuellement développées pour les matériaux abordées jusqu'à présent dans notre travail, mais sont aussi plus largement applicables pour d'autres problématiques dans le contexte de la physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel.

Du côté des spectroscopies vibrationnelles de nombreux travaux restent à entreprendre pour une meilleure exploitation des informations présentes dans les spectres. Les relations entre les signatures spectroscopiques, les structures et les propriétés des matériaux peuvent fournir divers paramètres répondant à nos questionnements. L'étude d'échantillons considérés comme "références" est à développer en cherchant à relier leurs caractéristiques à leurs propriétés vibrationnelles et optiques. C'est aussi l'utilisation de la décomposition ou de la reconstitution des spectres à partir de modèles simples mettant en jeu des paramètres décisifs, qui peuvent offrir des indicateurs sur les spécificités ou les propriétés de ces matériaux.

Pour conduire ces recherches, différents atouts sont à notre disposition. La connaissance opérationnelle de techniques d'analyses élémentaires et structurales permet leur utilisation et l'exploitation raisonnée de leurs résultats. Parmi ces techniques, les spectroscopies vibrationnelles ont la particularité de connaître actuellement un fort développement pour l'étude des matériaux anciens. L'expérience acquise sur le savoir-faire nécessaire à leur utilisation, sur les limites et possibilités des instrumentations, et sur les approches de traitements des spectres sont des avantages pour en tirer le meilleur profit. Par ailleurs, la connaissance et l'appréhension des problématiques liées aux matériaux anciens ont été enrichies par l'intervention sur des questionnements diversifiés et par la pratique du travail dans un contexte largement pluridisciplinaire.

RÉSUMÉ

L'étude de la physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel peut nous renseigner sur les activités humaines dans lesquelles les objets anciens ont été impliqués, depuis leur sélection, leur transport, leurs transformations, leurs usages et jusqu'à leur abandon. De plus la préservation de cet héritage culturel nécessite la compréhension des mécanismes l'altération afin de contrôler et prévenir les processus de dégradation.

Ce manuscrit présente les activités de recherches développées autour de la physico-chimie des matériaux anciens réalisées depuis mon doctorat, période au cours de laquelle les questions abordées se sont diversifiées. Les travaux s'articulent actuellement autour de trois axes : "archéométrie", avec les études de provenance et l'histoire des techniques ; "conservation", avec l'étude et le diagnostic des dégradations ; enfin "analogues", avec les mécanismes d'altérations à long terme. Les approches analytiques mises en œuvre se sont élargies, partant des analyses élémentaires pour aborder puis développer les caractérisations structurales à l'aide des spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge).

Après une présentation de mes activités d'enseignement et d'encadrement, trois chapitres retracent les sujets de recherche abordés. La première partie : "Physico-chimie d'un verre naturel : l'obsidienne, un marqueur des réseaux d'échange", présente les travaux effectués sur les études de provenance de l'obsidienne avec des approches fondées sur leurs compositions élémentaires puis leurs propriétés structurales. La seconde : "Produits de corrosion des métaux ferreux : de la caractérisation structurale des analogues aux mécanismes et à la prévision de l'altération", expose les méthodologies introduites avec la spectroscopie Raman pour caractériser les produits de corrosion. Les informations fournies sont destinées à faire évoluer les mécanismes envisagés et proposer des éléments de diagnostic pour la conservation et la restauration. La dernière partie : "Projets en développement : les substances naturelles organiques issues d'objets du patrimoine" présente les premiers résultats obtenus sur un axe de recherche récemment ouvert. Il s'agit de contribuer à une reconnaissance des produits utilisés, soit bruts, soit transformés, soit mis en œuvre dans des vernis, pour des problématiques de circulation des matières premières, d'histoire des techniques ou de conservation.

Mots-clés : Matériaux du patrimoine culturel, analyse élémentaire, analyse structurale, spectroscopies vibrationnelles.

ABSTRACT

Physico-chemistry of cultural heritage materials can bring informations about human activities through their selection, transport, transformation and their surrender. Moreover the conservation of cultural heritage needs the understanding of alteration mechanisms in order to control and prevent degradation processes.

This manuscript presents the research activities developed around physico-chemistry of ancient materials since my PhD, a period during which the tackled questions were diversified. Now researches are organised around three directions: "archaeometry", with the provenance studies and the history of techniques; "conservation", with the diagnostic and the study of degradations; and "analogues", with the long term alteration mechanisms. Analytical approaches implemented were diversified, from elementary analyses to structural characterisation using vibrational spectroscopies (Raman and infrared).

After the presentation of my teaching and training activities, three chapters present the tackled research subjects. The first part: "Physico-chemistry of a natural glass: obsidian, a marker of exchange networks", present the works performed on obsidian provenance studies using their elementary composition, and then their structural properties. The second part: "Corrosion products of ferrous metals: from structural characterisation of analogues to alteration mechanisms and its prevention", describe the methodologies introduced using Raman spectroscopy to characterise corrosion products. The deduced informations should contribute to the description of mechanisms and provide diagnosis indicators for conservation and restoration. The last part: "Projects under development: natural organic substances from cultural heritage artefacts" present the first results obtained on this recently opened research field. The aim is to contribute to the recognition of substances used, either raw or transformed, or used in varnishes, these for taking part in problematics around material circulation, history of techniques or conservation purpose.

Keywords: Cultural heritage materials, elementary analysis, structural analysis, vibrational spectroscopies.