Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments.

Michel Bouchard

▶ **To cite this version:**

Michel Bouchard. Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments.. Matériaux. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2001. Français. NNT : . tel-00131055

HAL Id: tel-00131055
https://theses.hal.science/tel-00131055

Submitted on 14 Feb 2007

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.

MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Laboratoire de Minéralogie

THESE

Soutenue pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Discipline : Spectroscopie/Archéométrie/Minéralogie

Présentée publiquement
par
Michel BOUCHARD-ABOUCHACRA

Le 5 Décembre 2001

Titre:

Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et Physico-chimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments

Directeur de thèse :
Pr. D.C. SMITH

JURY

Pr. Fernando RULL ……. (Rapporteur)
Pr. Constantin CARABATOS-NEDELEC……. (Rapporteur)
Pr. Denis VIALOU…….…… (Examinateur)
Mr. Gaston GODARD……... (Examinateur)
Mlle Nathalie HUET ……. (Examinateur)
Pr. David C. SMITH ……. (Directeur)

- ERRATUM-

Previous studies (1-3) have attributed the Raman spectrum of *langite* to that of *brochantite* (4), this was partly due to the existence of a mixture within the mineral standard sample of *brochantite* and a correlation of the acquired Raman spectrum with incorrect data (5). Please reconsider the Raman spectra of *brochantite* as being spectra of *langite*.

1. Bouchard M, (5 décembre 2001), PhD thesis, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France, pp.360.
2. Bouchard, M, Smith D.C (2003), Spectrochimica Acta A, 59, 10, 2247-2266.
3. Bouchard M, Smith D.C (2005) in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, H. Edwards & J. Chalmers Ed., Royal Society of Chemistry, UK.
4. Frost R.L., Spectrochimica Acta A., 2003, 59, 1195-1204.
5. Schmidt, M., Lutz, H. D., (1993), *Phys. Chem. Minerals*, 20, 27-32.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout particulièrement le professeur David C. SMITH, pour le temps qu'il m'a consacré, le sujet de cette thèse, son enseignement et ses conseils, l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et enfin, pour avoir veillé au bon déroulement de ces trois ans d'études passionnantes et passionnées.

Je tiens à adresser toute ma reconnaissance au professeur Henry de LUMLEY, directeur de l'IPH, qui m'a dirigé, au commencement de mon DEA, vers ce laboratoire d'accueil.

Je remercie également feu le Pr. Jacques FABRIES et le Pr. Michel GUIRAUD, directeurs du laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle, de m'avoir accueilli pendant ces années au sein de leur laboratoire et de m'avoir permis de réaliser ce projet dans les meilleures conditions.

Mes remerciements s'adressent également au Pr. Constantin CARABATOS-NEDELEC qui par ses conseils et sa connaissance du monde méditerranéen m'a aidé au fur et à mesure de ma thèse : *Choukran kabiran*.

L'étude des vitraux expérimentaux a vu le jour grâce au concours du Pr. CARABATOS-NEDELEC et de M. Hervé DEBITUS, artisan verrier, que je remercie particulièrement.

Je souhaite aussi exprimer mes remerciements à M. Michel LORBLANCHET et M. Guy ASTRUC, pour mon initiation aux prélèvements dans les diverses grottes du Quercy, pour leur aide, leurs nombreux conseils et leur sollicitude.

J'adresse également mes remerciements au Pr. Denis VIALOU et à Mme Aguida VIALOU qui, après m'avoir aidé par leurs conseils, m'ont accordé toute leur confiance pour l'analyse des pigments paléolithiques de l'abri de Santa Elina.

De sincères remerciements également aux nombreux conservateurs, restaurateurs, historiens et physicien qui m'ont accordé leur confiance et leur aide pour l'analyse des différents objets archéologiques présentés et étudiés dans ce mémoire: M. Stephane ARRONDEAU, Mme Christine BOUCLET-RIQUIER, M. Alain DANDRAU, Mme

Florence DUSSERE, Mme Brigitte LANDRIER, M. Guy-Michel LEPROUX, M. Daniel LEVINE, M. Romain PIGEAUD, Mlle Nathalie RICHARD.

Je tiens à remercier aussi les différents membres du jury qui m'ont fait l'honneur et l'obligeance de présider cette soutenance de doctorat : Le Pr. Fernando RULL, le Pr. Denis VIALOU, M. Gaston GODARD, Mlle Nathalie HUET, le Pr. Constantin CARABATOS et le Pr. David C. SMITH.

Enfin, je souhaite également remercier tout le personnel du Laboratoire de Minéralogie ainsi que le personnel des unités de physique-chimie de Paris VI et de Paris VII qui, par leur sympathie et leur gentillesse, ont rendu mon travail agréable et fructueux ; ces remerciements s'adressent particulièrement à Georges LEVY, Philippe BLANC, Madeleine SELO, Jacques SKROK, Benjamin RONDEAU, Louis LATOUCHE, Marianne GHELIS, Claude PERRON, Ambre LUGUET, Jean AUBART, Stéphanie TRUONG, Claire LETORT, Philippe IRISSON, Elizabeth MALASSIS, Mlle Amélie PORTERON, ainsi qu'à toutes les personnes que j'aurai pu oublier de citer ; j'espère qu'il ne m'en tiendront pas rigueur.

Je tiens aussi à exprimer tous mes remerciements aux personnes qui de par leurs aides respectives m'ont permis de financer ma thèse grâce à de 'petits travaux': Mon grand-père d'abord, mais aussi le Pr. David Smith, Sophie Crançon, l'association des *Amis du Muséum*, etc.

Mes remerciements vont également à mes parents, grands-parents ainsi qu'à Alexandra, sans le soutien moral et technique desquels, cette thèse n'aurait jamais pu aboutir. Ce mémoire leur est particulièrement dédié.

A mes parents, mes grands-parents
et à Alexandra.

SOMMAIRE

Remerciements *2*

Sommaire *5*

Introduction *10*

Chapitre 1: Méthodes et techniques d'analyse *14*

I. Examens optiques **14**

II. Techniques d'analyse **14**

II.1 La Microscopie Raman 15

II.1.1 Historique et situation actuelle de la Microscopie Raman 15

II.1.2 Avantages et limites de la Microscopie Raman 16

II.1.3 Théorie et mécanismes 18

Principe 18

Les bandes Raman 26

Intensités relatives ou absolues 27

La fluorescence, parasites et phénomènes connexes 28

II.1.4 Instrumentation 32

II.2 La Microscopie Raman *in situ* 35

II.2.1 Instrumentation 36

La microsonde Labram *Infinity* ® 37

La microsonde Kaiser *HoloLab Series 5000* ® 37

II.3 La Diffraction des Rayons-X (DX) 38

II.3.1 Principe 39

II.4 Le MEB et l'EDX 41

II.4.1 Théorie et principe 41

II.4.2 Instrumentation 43

II.5 Notes sur la Fluorescence X 43

Chapitre 2: Un travail de fond : établir une base de données Raman conséquente concernant les pigments et les produits de corrosion des métaux 44

I. Problématique 44

II. Résultats 46

II.1 Correction des étiquetages 46

II.2 Etat de la question et étude des spectres existants..... 47

II.3 Fiches minéralogiques et spectres Raman 48

III. Lexique par groupe 49

IV. Lexique par ordre alphabétique..... 50

Chapitre 3: Les pigments Préhistoriques 88

I. Introduction..... 89

II. Etat de la question : les premiers pigments de l'Histoire de l'Art -aperçu- .. 90

II.1 Historique..... 90

II.2 Datation de l'art pariétal 91

III. Composition physico-chimique et minéralogique des peintures préhistoriques..... 91

III.1 Les oxydes de fer anhydres..... 95

III.2 Les oxydes de fer hydratés (ou hydroxydes de fer) 95

III.3 Les oxydes et hydroxydes de manganèse 96

III.4 Le carbone..... 98

III.5 Les liants et les charges 98

III.6 La calcite..... 99

III.7 Le mélange pigments rouges / pigments noirs..... 100

IV. Analyses..... 102

IV.1 Les prélèvements 102

IV.2 Protocole expérimental..... 102

V. Les grottes du Quercy (Lot, France) 103

V.1 Résultats : Article in *Journal of Raman Spectroscopy* (1999)..... 103

VI. Le site de Santa Elina (Mato Grosso, Brésil) 112

VI.1 Localisation 112

VI.2 Problématique et Corpus 112
VI.3 Résultats 113
VI.3.1 Les pigments rouges 114
VI.3.2 Explication de la coloration « violet » des pigments 116

VII. Le site de Mayenne-Science (Mayenne, France) 119
VII.1 Localisation et description 119
VII.2 Intérêt 119
VII.3 Corpus 120
VII.4 Résultats 122
VII.4.1 Les pigments noirs 123
VII.4.2 Les pigments rouges 125

VIII. Conclusion du Chapitre 3 126

Chapitre 4: Les Métaux et produits de corrosion 128

I. La corrosion -principe- 130

II. Corpus 133
II.1 Les monnaies 134
II.2 Les objets métalliques archéologiques 135

III. Protocole expérimental et analyses 138
III.1 Résultats 139
III.1.1-Produits d'altération des métaux à base de cuivre 139
Les chlorures 139
Les hydroxy-carbonates 150
Les sulfures et hydroxy-sulfates de cuivre 153
Les phosphates et nitrates 156
Les produits « complexes » 157
Les oxydes 157
Autres produits 162
III.1.2 Produits d'altération des métaux à base de zinc 163
Cas de l'oxyde de zinc 163
Cas de l'oxydation préférentielle : « dezincification » 166
III.1.3 Produits d'altération des métaux à base d'argent 168
Cas de l'oxyde d'argent (Ag_2O) 168
Cas de l'oxydation préférentielle 170

III.1.4 Produits d'altération des métaux à base de plomb 172
Les carbonates et hydroxy-carbonates 172
Les oxydes 174
III.1.5 Produits d'altération des métaux à base de fer 175
Effet du laser sur les oxy-hydroxydes de fer 177
Le cas particulier du lingot en fer de Ste Marie de la Mer 180
III.1.6 Autres produits d'altération 191

IV. Conclusion du Chapitre 4 193

Chapitre 5: Les Vitraux 194

I. Aperçu historique 196

II. Composition et altération des vitraux 197
II.1 Composition du verre 197
II.1.1 Le vitrifiant 198
II.1.2 Les alcalins et alcalino-terreux 199
II.2 La coloration des vitraux 202
II.2.1 Les colorants 202
II.2.2 Autres composants : décolorants, opacifiants, etc. 206
II.3 L'altération des vitraux 207
II.3.1 Les vitraux sur verrière 208
II.3.2 Les vitraux archéologiques 209
II.3.3 Autres types d'altération des vitraux 210

III. Les techniques d'analyse physique 210

IV. Les vitraux modernes 211
IV.1 Expérimentation 213
IV.2 Résultats 215
IV.2.1- Le verre 215
Analyse par MR 215
Analyse par EDX (section polie), Fluorescence X et Photospectrométrie 225
IV.2.2 Les minéraux chromophores 225
Résultats (attribution des bandes Raman) 226
IV.2.3 Les interactions pigments / verre 237
Pigments jaunes sur verre 243
Pigments verts sur verre 245

Pigments bleus sur verre....248
Pigments noirs sur verre....253
Pigments marrons sur verre....256
Pigments rouges sur verre....259
IV.2.4 Conclusion (vitraux expérimentaux)....259

V. Les vitraux archéologiques....260
V.1 Corpus....260
V.2 Résultats....263
V.2.1 Identification de l'hématite dans les pigments archéologiques (grisaille)....263
V.2.2 Présence de chrome dans les pigments archéologiques....264
V.2.3 Présence de cobalt dans les pigments archéologiques....265
V.2.4 Produits de corrosion des vitraux : identification....266
V.2.5 Traces de sertissage : identification des produits de corrosion du plomb....268

VI. Conclusion du Chapitre 5....269

Conclusion et discussion....271

Table des illustrations du texte....276

Tableaux du texte....277

Spectres du texte....277

Bibliographie....279

Annexes....

INTRODUCTION

Cette thèse est tout d'abord une *aventure* dans trois domaines d'applications archéologiques encore peu, ou pas du tout explorés par la Microscopie Raman : il s'agit **des pigments préhistoriques**, des **produits de corrosion de métaux** et **des vitraux**.

L'objectif poursuivi dans ce mémoire n'est en aucune façon de traiter des mécanismes détaillés de la corrosion des métaux, ni d'établir un ouvrage complet traitant des verres et vitraux, ni encore, d'effectuer une étude colorimétrique des pigments de peintures préhistoriques.

L'objectif de cette étude est indubitablement d'évaluer les capacités et de démontrer l'efficacité d'une méthode d'analyse récemment appliquée au domaine de l'Art et de l'Archéologie.

Pourquoi appliquer la Microscopie Raman (MR) à l'Art et à l'Archéologie ?

Parce que, en premier lieu, la MR est une technique jeune en comparaison avec la Diffraction des rayons-X ou avec la spectrométrie Infra-Rouge ; parce qu'il a fallu attendre le début des années 1960 pour que, grâce au développement des sources de lumières monochromatiques puissantes (de type laser), la MR puisse connaître un véritable essor technologique; et, enfin, parce que depuis cette date, la MR peut être appliquée à tous les domaines nous environnant et que l'Archéologie reste un des derniers terrains encore peu explorés.

Les premiers travaux menés par MR en Archéologie traitaient de pigments de peintures (Delhaye *et al*., 1985; Guineau, 1987; Best *et al.*, 1992 ; Bussotti *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 1997; Rull & Alvarez, 1998 ; Rull, 2001 ; Rull *et al*., 1994, 1999; Smith & Barbet, 1999; Withnall, 1998, 1999, 2000) et de gemmes (ex : Délé-Dubois *et al.*, 1980, 1997, Pinet *et al.*, 1992 ; Smith & Rondeau, 2001); puis, des secteurs plus diversifiés se sont greffés à cette branche de *l'archéometrie* : les céramiques (ex : Fry *et al.*, 1998, Colomban, 2001a,b) ou encore la différentiation ou l'identification d'objets en os, ivoire, peau, résine, etc. (ex : Courpy & Brissaud (1996), Edwards *et al.*, 1996, 1998a,b,c; Brody *et al.*, 1998a,b).

L'handicap majeur lié aux sciences « jeunes » tel que la MICROSCOPIE Raman est la déficience relative de bases de données de ***spectres de référence***. On verra dans la partie consacrée à ce sujet qu'un des principes de base de l'identification par MR repose sur la comparaison du spectre du produit inconnu avec des spectres de référence de produits étalons. Une base de données faiblement documentée contrarie donc toute identification un tant soit peu complexe. C'est la raison pour laquelle la première partie de ce mémoire est consacrée à l'élaboration d'une base de données liée aux produits susceptibles d'être observés lors de l'étude des pigments préhistoriques et des produits d'altération des métaux. Il serait assurément intéressant que le même projet soit conduit

en ce qui concerne les produits d'altération des vitraux mais cela est un sujet à part, qui, s'il a été entamé ici, sera très certainement poursuivi en dehors de ce mémoire.

Outre la constitution de cette base de données, *trois* applications archéologiques de la MR ont été effectuées dans cette étude, notamment en raison de leurs aspects novateurs.

L'étude de la **composition des peintures préhistoriques par MR**, amorcée en 1998 (Bouchard, 1998, Smith *et al.*, 1998), voit son achèvement dans le présent mémoire. Ce type d'analyse, encore inexploré jusqu'en 1998, s'applique ici à deux sites, l'un au Brésil, l'autre en France (Mayenne) ; leurs analyses viennent corroborer les résultats obtenus sur les trois grottes quercynoises initiatrices de ce projet de recherche.

L'étude des peintures préhistoriques nous permettra d'expliquer les difficultés de la MR lors de l'analyse de produits opaques ou fortement absorbants, tels que les oxydes de manganèse, et d'évaluer les avantages de la MR, notamment lors de l'analyse et de la distinction des matériaux organiques, tel que le charbon de bois, des matériaux inorganiques, tels que les oxydes de manganèse, tous deux étant de couleur noire.

L'étude des pigments rouges est également un des fils directeurs de ce mémoire, confirmant subséquemment la nette prédominance de l'hématite dans les peintures rouges paléolithiques. La découverte du spectre Raman d'une nouvelle phase minérale, qui semble se situer entre la goethite et l'hématite (que nous avons nommée « goethite désordonnée » (Bouchard, 1998 ; Smith *et al.*, 1999)), et qui fut identifiée dans des prélèvements de peintures préhistoriques, tout comme sur les parois « vierges », soulève les questions difficiles et complexes des transformations de phases d'origines **géologiques, anthropiques ou climatiques.**

Le deuxième axe majeur de ce mémoire concerne **l'analyse par MR des produits de corrosion de métaux d'origines archéologiques** (Bouchard, 1999a,b). L'étude de la corrosion des métaux non-archéologiques par MR a déjà été abordée dans quelques articles mais l'objectif novateur de la présente étude est de dénombrer et de différencier, de manière ***non-destructive***, divers produits de corrosion sur une gamme d'objets archéologiques aussi diversifiés de par leur provenance que de par leur composition. Les résultats, très variés, permettent d'aborder les problèmes de la corrosion préférentielle dans un alliage ou de la conservation-stabilisation liée à la détection de produits d'altération « dangereux » pour l'objet (corrosion active).

L'ampleur des matériaux existants au sein même de « l'archéologie des métaux » nous a conduits à restreindre notre champ d'étude à quelques métaux précis, sélectionnés principalement en fonction de leur représentativité dans les objets archéologiques. C'est donc le cuivre, connu depuis des millénaires et cité dans des ouvrages aussi anciens que la Bible ou l'Iliade, qui est le métal le plus représenté dans ce mémoire. Le fer, ainsi que le plomb, sont deux autres métaux majeurs en archéologie sur lesquels il a été tenté d'identifier les différentes phases d'altération. Enfin, d'autres métaux, tels que le zinc, l'aluminium ou le nickel, beaucoup moins représentés en archéologie ou tout simplement plus récemment exploités par l'Homme, ont aussi été abordés dans cette étude.

Le corpus des objets métalliques étudiés dans ce mémoire est lui aussi très diversifié. Les monnaies constituent une partie importante de ce corpus en raison de leur bonne représentativité au fil des siècles, leur facilité de datation ainsi que la simplicité de leur manipulation (petite taille). Le reste des objets métalliques, très éclectique, concerne aussi bien des objets cérémoniels précolombiens que des boucles de chaussures (ou ceintures) du XVI/XVII^{ème} siècle.

Enfin, **l'étude des vitraux** constitue le troisième et dernier volet de ce mémoire et concerne principalement l'analyse des pigments (minéraux chromogènes) de surface, l'étude du verre lui-même, ainsi que l'altération de ce dernier. De multiples études parallèles, notamment *en section,* permettront d'évaluer les capacités de la MR par rapport à d'autres techniques d'analyses spectroscopiques telles que la Diffraction X, la microscopie éléctronique, la Fluorescence-X ou la Photospectrométrie.

L'étude des vitraux permettra de préciser les limites et les inconvénients de la MR : l'impossibilité d'analyser des verres colorés dans la masse par des atomes sous forme de colloï des métalliques (ex : coloration au jaune d'argent ou au cuivre) et la difficulté à acquérir un spectre du gel de silice amorphe, produit d'altération majeur des verres. Cependant, contrairement à d'autres méthodes non-destructives ne fournissant que des résultats élémentaires (telles que le PIXE), la MR permet d'obtenir la composition détaillée et exacte, la structure des minéraux chromogènes ainsi que de suivre leur réaction avec les autres composants du pigment.

Nous venons d'exposer les raisons du choix de ces trois domaines d'étude. Toutefois, soulignons le fait que ces trois « articulations » sont loin d'être *étrangères* l'une à l'autre. En effet, si l'on traite dans le chapitre lié aux métaux des produits de corrosion du cuivre et du fer, ou encore de ceux du plomb, on aura l'occasion de retrouver ces mêmes produits dans les pigments préhistoriques (pour le fer) ou encore dans les sertissages et les pigments des vitraux archéologiques …

Le principe même de l'étude menée ici est fondé sur la « *non-destructibilité* » des échantillons archéologiques. Ceci constitue, comme nous le verrons plus tard, l'un des principaux avantages de la MR. Nous avons cependant été amené à intervenir (sciage) sur un de ces objets (en l'occurrence, un lingot de fer). En règle générale, ce mode opératoire peut être appliqué aux objets archéologiques qui présentent peu de valeur historique ou matérielle et est effectué à des fins de simplification logistique (transport, …).

Dans la définition du terme de **Restauration**, donnée par l'Encyclopédie Universalis (1995), on trouve : « *la conservation comme la restauration des métaux exige l'élimination des produits d'altération et le choix que l'on fait alors entre patine agent de corrosion, que l'on enlève, et patine noble, que l'on garde, est très révélateur* ». Même si l'on n'adhère pas, pour notre part, au terme de « patine noble » qui veut probablement signifier ici « passivant » (?), la définition donnée ci-dessus décrit parfaitement le rôle que peut, et doit jouer la Microscopie Raman en archéologie des métaux. Ainsi, l'identification de produits de corrosion passifs est une opération aussi

importante que l'est l'identification de produits actifs, et ceci, parce que si l'on s'avise d'éliminer cette couche passivante, on risque de relancer tout le processus de corrosion avec les risques conséquents.

Ce problème, soulevé ponctuellement pour les métaux, est également inhérent aux deux autres domaines concernés par cette étude. Il est donc primordial d'identifier la composition d'un verre et d'une grisaille, ou encore, d'identifier la composition d'une peinture rouge préhistorique avant toute opération de Restauration ou de Conservation. Ce point, tout aussi bien applicable au domaine industriel contemporain qu'au domaine communément qualifié d'« Héritage Culturel » (Smith *et al*., 2000), le sera d'autant mieux si l'opération est menée de manière TOTALEMENT Non-Destructive. Voici donc succinctement l'essentiel des objectifs auxquels aspirent l'évaluation de la Microscopie Raman réalisée dans ce mémoire.

METHODES ET TECHNIQUES D'ANALYSE

I. Examens optiques

Le but recherché lors des examens optiques est, dans la plupart des cas, de se faire une idée de la **répartition** et de la **représentativité** des différentes phases minérales en présence dans l'échantillon à analyser.

En effet, un des problèmes majeurs des techniques d'analyses « ponctuelles » telles que la MR, se manifeste par la représentativité du micro-échantillon analysé. En d'autres termes, il est fort possible de fausser une interprétation si l'on se voit généraliser à tout l'échantillon les résultats acquis sur simplement un ou deux points d'analyse.

Les solutions à ce problème sont :

1) d'une part, l'observation préalable de la répartition des grains et des cristaux, et,
2) d'autre part, la multiplication des points d'analyse sur la totalité de la section à étudier.

Les observations ont été donc faites à trois niveaux :

- à l'échelle macroscopique tout d'abord, c'est à dire à l'œil *nu*.
- à une échelle intermédiaire, soit au binoculaire à des grossissements de 6,8× à 45×.
- à l'échelle microscopique, quand cela s'avérait nécessaire, au microscope optique à des grossissements de 50×, 100×, 500× et 1000× ou, au microscope électronique à balayage (MEB) à des grossissements jusqu'à 4500×.

Le principe même des études constituant ce mémoire étant basé sur la *Non-destruction* des échantillons archéologiques, aucune lame mince ou section polie n'a été effectuée à des fins d'observation minéralogique sous microscope (à l'exception des vitraux expérimentaux -observation par MEB-).

II. Techniques d'analyse

Les différentes techniques d'analyses utilisées dans le cadre de ces recherches ne sont développées que lorsque celles-ci représentent un intérêt particulier. Cela est le cas de la Microscopie Raman (MR) méthode principale et fil directeur de cette étude ainsi

que, dans une moindre mesure, de la Microscopie électronique couplée à la sonde électronique (MEB/EDX) ou encore, de la Diffraction des rayons-X (DX).

Les autres techniques analytiques, telles que la Spectrophotométrie ou la Fluorescence-X ont été utilisées ponctuellement par le Laboratoire des Verreries St Just (St Gobain Glass) en particulier lors de l'étude de la composition de certains verres (voir Chapitre 5, *IV.2.2*).

II.1 La Microscopie Raman

II.1.1 Historique et situation actuelle de la Microscopie Raman

Chandrasekhara Venkata Raman (prix Nobel 1930) et K.S Krishnan passent pour être les premiers expérimentateurs de l'effet Raman lors de l'observation de la réflexion d'un rayon de lumière solaire sur une surface d'eau (Raman & Krishnan, 1928), mais c'est L. Brillouin et A. Smekal qui, en 1923, firent les premières prévisions de la réflexion inélastique de la lumière.

Ces premières observations ont encore pendant quelques années été étayées par les travaux de Cabanes (1928), Landsberg & Mandelstam (1928), Rocard (1928), Raman & Krishnan (1929), et enfin ceux de Placzek (1934) avant que la théorie de « l'effet Raman » ne sombre dans un sommeil latent …

Ce ne fut que grâce au développement du laser (Schawlow & Townes, 1958, Mainman, 1960) que le principe Raman renaquit ayant ainsi acquis une source d'excitation idéale (très faible divergence, intensité élevée, monochromaticité, polarisation bien définie, etc.). Jusqu'alors, la source de lumière excitatrice exigeait des lampes très puissantes, le plus souvent au mercure munies de filtres isolant l'une des raies émises (Colthup *et al.* 1964 ; *Encycl.Univ.*, 1995).

D'autres avancées technologiques participèrent au renouveau de la Spectroscopie Raman dans les années 1950-60 : les détecteurs à plaques photographiques, les spectrographes à prismes, les photomultiplicateurs (cellules photoélectriques à multiplicateurs d'électrons par émission secondaire), les filtres holographiques à haute résolution, les détecteurs CCD, ou encore les micro-ordinateurs...

Peu de temps après, Delahaye & Migeon (1966), Delahaye & Dhamelincourt (1975) puis Dhamelincourt et Bisson (1977) mirent au point le principe de la MICROscopie Raman en réduisant considérablement le point d'impact, inférieur au micromètre *indépendamment* de l'intensité du signal Raman.

De nos jours, outre les applications médicales (ex : Kline & Treado, 1997; Shim & Wilson, 1997; Wentrup-Byrne *et al*., 1997), biochimiques (ex : Wynn-Williams & Edwards, 1999 ; Newton *et al*., 1999), extra-terrestres (ex : Hill *et al*., 1999 ; Edwards *et al*., 1999) ou industrielles (ex : de-Wall *et al*., 2000 ; Agnely *et al*., 2000 ; ISA, 1984),

la MR trouve de plus en plus de nouvelles applications fructueuses dans l'analyse physico-chimique *non-destructive* de géomatériaux (Smith, 1987) ou biomatériaux provenant d'objets de valeur d'intérêt artistique ou archéologique. On peut citer les bijoux, les roches, les céramiques, les vitraux, les métaux corrodés, les résines, les tissus (ex : Pinet *et al.*, 1992; Colomban, 2001 ; Colomban & Trepoz, 2001 ; Colomban *et al.*, 2001 ; Brody *et al.*, 1998 ; Fry *et al.*, 1998 ; Smith & Edwards, 1998; Bouchard & Smith, 2000c et Smith & Bouchard, 2000 -*issus du présent mémoire*-), ou encore les pigments, qu'ils soient inorganiques (ex : Delhaye *et al.*, 1985; Guineau, 1987, 1991; Best *et al.*, 1992, Bell *et al.*, 1997; Bussotti *et al.*, 1995; Rull & Alvarez, 1998; Smith & Barbet, 1999; Withnall, 1998, 1999) ou organiques (ex : Coupry *et al.*, 2000) qu'ils soient préhistoriques (Bouchard, 1998; Smith *et al.*, 1999a -*issus du présent mémoire*-; Edwards *et al.*, 1999a), historiques (ex : Vandenabeele & Moens, 1999 ; Smith & Barbet, 1999; Smith, 2000) ou contemporaines (ex : Vandenabeele *et al.*, 2001). Il existe par exemple un domaine bien marqué de la MR qui est réservé aux gemmes (ex : Dhamelincourt & Schubnel, 1977; Dele *et al.*, 1978 ; Pinet *et al.*, 1992) : la MR permet d'identifier les origines naturelles (géologique aussi bien que géographique) ou artificielles des gemmes grâces aux micro-inclusions et devient ainsi une technique de prédilèction pour l'étude de ce genre de matériaux.

II.1.2 Avantages et limites de la Microscopie Raman

Les avantages de la MR sont nombreux, mais cette technique présente aussi quelques limites :

Avantages :

- Cette méthode est tout d'abord **non destructive** -elle conserve l'objet ou l'œuvre étudié-. On peut même faire des analyses *in situ*; elle ne nécessite a priori aucune préparation avant analyse (polissage, pastillage, montage, etc.), elle est donc idéale pour l'étude de tout objet de valeur, tels que les objets archéologiques.

- Elle ne nécessite qu'un **infime volume d'échantillon.** Contrairement à la spectrométrie Infra-Rouge (IR) qui demande quelques dizaines de milligrammes, la MR ne nécessite qu'un volume de quelques microns cube ou même un seul microcristal.

- Elle permet l'étude de **milieux non cristallisés** tels que le verre, les liquides, les gaz ou toute autre matière organique (ex : charbon de bois, résine).

- Elle trouve une application dans le domaine des Arts : il s'agit de la capacité à identifier un produit à travers une vitre ou une quelconque protection transparente (Smith & Rondeau, 2000). Ceci permet d'éviter de manipuler l'objet à étudier ou de le sortir de sa vitrine ou de sa protection (ex : pour les peintures ou les pastels). Un objectif « longue focale » est alors nécessaire pour effectuer l'analyse.

- Autre avantage -et non des moindres-, la MR permet d'identifier les différentes sortes de polymorphes[1] d'une même espèce minéralogique (ex : *l'aragonite* et la *calcite*, le *quartz* et la *cristobalite*, la *goethite* et la *lépidocrocite*). Elle devient alors un outil complémentaire essentiel pour toute étude optique par microscope. Cet avantage est d'autant plus important que la nature de certains polymorphes renseigne précieusement sur les conditions thermodynamiques de leurs formations (température, pression, etc.). On peut citer l'exemple soulevé par G. Turrell (1996) concernant le minéral de formule Al_2SiO_5 dont il est plutôt aisé de distinguer et de reconnaître les trois espèces polymorphes (*sillimanite*, *andalusite* et *disthène*) par une étude optique (dans certains cas la Spectrométrie Raman reste nécessaire), alors que dans le cas de TiO_2, il serait plus difficile de distinguer les différents polymorphes (*brookite*, *rutile* et *anatase*) uniquement par la méthode optique, leurs spectres Raman étant par contre très différents. Notons également que, à l'instar de la DX et à l'inverse à l'analyse élémentaire, la MR permet d'identifier **simultanément** la structure physique du matériau analysé ainsi que sa composition chimique élémentaire.

- Enfin, la miniaturisation des instruments est aussi un avantage majeur qui permet d'effectuer des analyses *in situ* grâce à des sondes portables ou transportables (voir ce chapitre, *II.2*).

Limites :

- Plus le minéral est coloré ou de structure complexe, plus l'acquisition est longue -quelquefois plusieurs dizaines de minutes-. Ceci est dû à une très forte absorption des rayons laser par les minéraux opaques. Aussi, est-il quelquefois conseillé d'utiliser un rayonnement laser de couleur proche de celle de l'échantillon, afin de réduire l'absorption; ex : un laser vert à ion argon pour les cristaux verts et un laser rouge à néon pour les cristaux rouges (cette « astuce » permet également d'augmenter l'intensité du signal Raman par un effet de résonance ou de pré-résonance, voir ce chapitre, *II.1.3*).

- Les éléments analysés doivent également rester stables sous l'effet d'un échauffement local possible, conséquence directe du phénomène dont il a été question dans le point précédent. Selon Merlin (1990), une focalisation sur une surface de 1 µm² correspond à une densité d'énergie de 1 mégaWatt/cm². La solution à ce problème passe par une réduction de l'intensité du laser excitateur ou par une défocalisation du point d'impact.

- La fluorescence, phénomène fréquent dans de nombreuses méthodes spectroscopiques, l'est également en MR. Elle constitue un inconvénient majeur dans l'étude de certains produits organiques et plus rarement dans le cas de certains produits minéraux (voir ci-dessous, *II.1.3, la fluorescence*).

[1] Se dit de minéraux de même formule chimique mais de structure minéralogique différente.

- Enfin, certaines phases régies par des règles de symétries bien précises, ne peuvent donner de spectre Raman. Ces phases, tels que NaCl ou tels que certains métaux (Au, Cu ...) sont identifiées par les règles physiques de la théorie des groupes décrites ci-dessous.

II.1.3 Théorie et mécanismes

La MR est basée sur le phénomène des vibrations des liaisons entre les atomes, et plus particulièrement sur la réponse de ces liaisons à une excitation lumineuse. La MR fournit alors un spectre unique caractéristique à chaque matériau.

Ces vibrations, identifiées par les différents décalages de fréquence de la lumière visible, ultraviolette ou infrarouge diffusée par l'échantillon, dépendent de la cristallochimie du minéral et elles peuvent nous renseigner sur (Dhamelincourt et Bisson, 1977; Pinet *et al.*, 1992) :

- la nature du cristal (à la fois sa structure et sa composition chimique) ;
- l'état de cristallinité d'un minéral ;
- son degré d'ordre.

Le principe de l'identification d'un spectre obtenu consiste alors à comparer l'empreinte spectrale d'un matériau inconnu à celle d'échantillons « étalons », à condition bien sûr, de disposer d'une base de données suffisamment étoffée (Smith & Edwards, 1998).

Principe

La lumière est réfléchie par la surface de particules dont l'orientation aléatoire provoque une distribution de l'intensité lumineuse dans toutes les directions de l'espace

(Bouguer, P., Traité sur la gradation de la lumière, Paris , 1760).

Le principe physique de cette méthode repose sur les différentes manières dont la lumière est renvoyée lorsqu'elle arrive sur la surface de l'objet (autrement dit, une couche d'atomes).

- une partie de cette lumière est réfléchie par la première couche d'atome ;
- une seconde est transmise dans les cristaux isotropes ou anisotropes selon des règles d'optique ;
- une troisième est absorbée et transformée en chaleur,
- et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace.

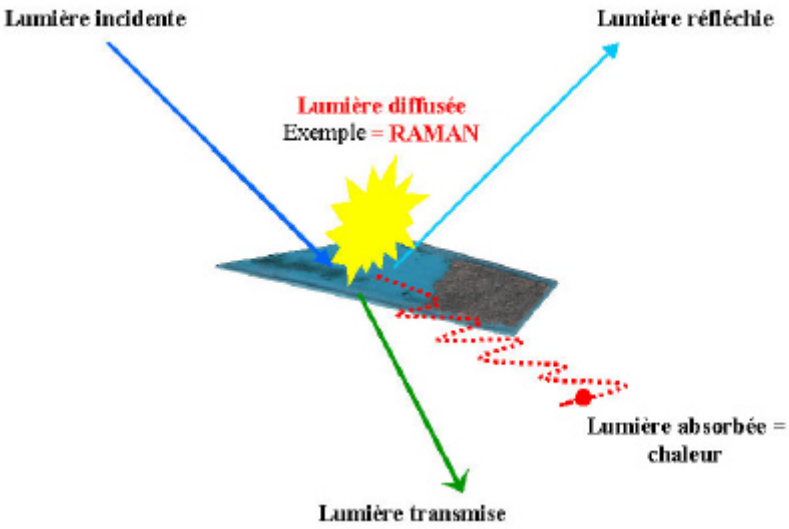


Figure 1. Les différents phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière.

Pour toute liaison entre les atomes d'une molécule ou d'un cristal vibrant à une fréquence ν_v, on peut faire correspondre une valeur particulière de l'énergie de la molécule. On représente ces valeurs par E_0, E_1, E_2, E_3, etc. L'écart entre ces niveaux d'énergie est noté ΔE et on note :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu_v = hc\bar{\nu}_v$$

On préfère alors aux fréquences de vibrations moléculaires de l'ordre de $\sim 10^{12}$ ou 10^{13} Hertz, une graduation de l'échelle horizontale en « nombre d'onde », fonction reliée à la fréquence et à la longueur d'onde par une relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

avec h = constante de Planck, c = vitesse de la lumière, ν = fréquence, $\bar{\nu}$ = nombre d'onde et λ = longueur d'onde.

Ainsi, le nombre d'onde est l'inverse de la longueur d'onde (cm) et s'exprime en cm^{-1}. Précisons également que le zéro de l'échelle des nombres d'ondes relatifs coï ncide avec la radiation excitatrice (autrement dit, c'est la bande Rayleigh -le rayonnement excitateur- sur le spectre Raman qui sera à la position « 0 cm^{-1} » de nombre d'onde relatif).

D'autre part, grâce à la loi de distribution de Boltzmann, on peut calculer pour un système à l'équilibre le nombre de molécules possédant à chaque instant les énergies E_0, E_1, E_2, E_3, etc. On note ce nombre N_{E0}, N_{E1}, N_{E2}, etc., il correspond alors aux populations des différents niveaux d'énergie. Le rapport de ces nombres entre deux niveaux successifs s'exprime par l' équation d'Arrhénius :

$$\frac{N_{E1}}{N_{E0}} = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

k = constante de Boltzmann, T = température absolue.

Cela revient à dire que le niveau inférieur est le plus peuplé et que sa population décroît exponentiellement, en fonction de l'énergie du niveau considéré.

L'énergie transportée par un quantum ou « photon » de lumière excitatrice est égale à $h\nu_0$. Une grande partie de la lumière diffusée qui sort de l'échantillon a la même longueur d'onde que la lumière excitatrice : c'est la diffusion **Rayleigh** ou *élastique*.

Cependant, une infime partie (10^{-9} à 10^{-12} fois)[1] est diffusée avec une longueur d'onde différente de la longueur d'onde excitatrice ($h\nu_0$) ; ce sont les diffusions **RAMAN** et Brillouin ou encore *inélastiques*.

Remarque : *L'effet Raman résulte de l'interaction des ondes électromagnétiques avec les modes vibrationnels ou rotationnels des liaisons des atomes d'une molécule, alors que l'effet Brillouin est quant à lui basé sur l'interaction de ces ondes avec les modes translationels des liaisons de ces atomes.*

Ainsi, comme le montre la figure ci-dessous :

- si l'électron, excité par la longueur d'onde incidente -$h\nu_0$- retombe dans le même niveau d'énergie de départ E_0, (il réémet alors des photons à la même longueur d'onde $h\nu_1 = h\nu_0$), il s'agit de diffusion Rayleigh dont il a été question ci-dessus.

- si l'électron, excité par la longueur d'onde incidente retombe dans un niveau d'énergie supérieur au niveau de départ (il émet alors une longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde incidente), on parle de diffusion Raman Stokes ($E_1 < E_0$ et ΔE est négative).

- Enfin, si l'électron, excité par la longueur d'onde incidente retombe dans un niveau inférieur d'énergie, émettant une longueur d'onde plus grande, on parle alors de diffusion Raman anti-Stokes ($E_1 > E_0$ et ΔE est positive).

[1] Pour un gaz ou un liquide dit « optiquement vide » (c'est-à-dire dont les poussières ou les particules diffusantes ont été éliminées par des filtrations répétées) le rapport des intensités Stokes / Rayleigh est de l'ordre de 10^{-3}.

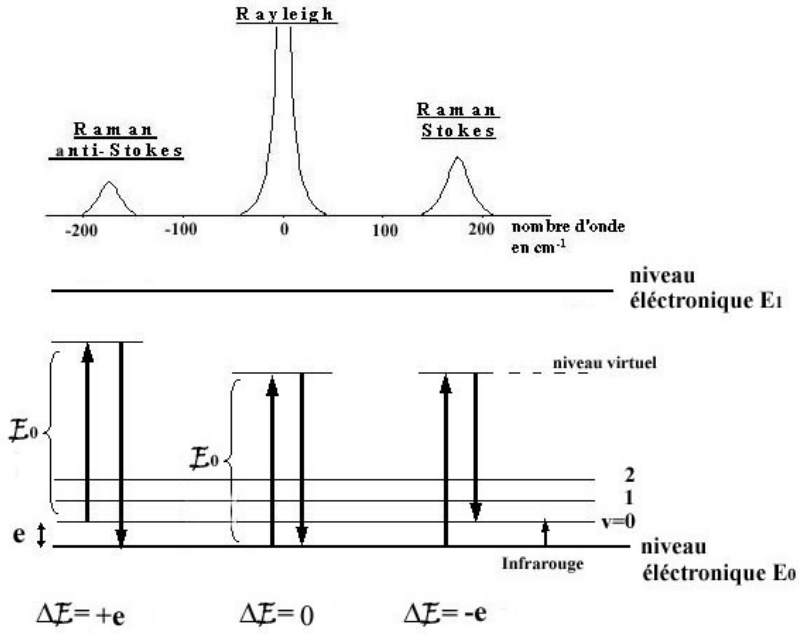


Figure 2. Position des bandes Raman correspondantes respectivement aux transitions : Raman anti-Stokes, Rayleigh et Raman Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions.

La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux moins peuplés, est plus faible que celle qui est observée pour les transitions Stokes ; de plus, elle décroît exponentiellement en fonction de l'énergie du niveau de départ. Cette constatation, couplée à la symétrie qui existe entre les vibrations Stokes et anti-Stokes par rapport aux vibrations Rayleigh, conduit à choisir les vibrations Stokes pour l'étude Raman *classique*. Même si la grande majorité des chercheurs adoptent les vibrations Stokes avec un signe positif de nombre d'onde (comme sur le schéma ci-dessus), il peut arriver que certaines présentations inversent les deux vibrations, de sorte que les vibrations Stokes apparaissent en dessous de la bande excitatrice (ex : Ferraro & Nakamoto, 1994).

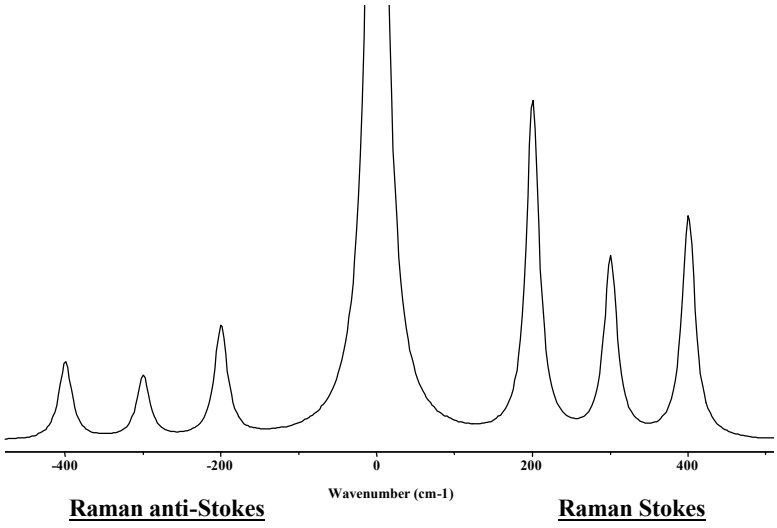


Figure 3. Intensités comparées des bandes Raman *anti-Stokes* et Raman *Stokes*. La bande Rayleigh au '0 cm^{-1} (relatif)' se trouve en réalité à 19455,25 cm^{-1} (absolu) pour une radiation excitatrice verte (514,5 nm ; Ar^{+}).

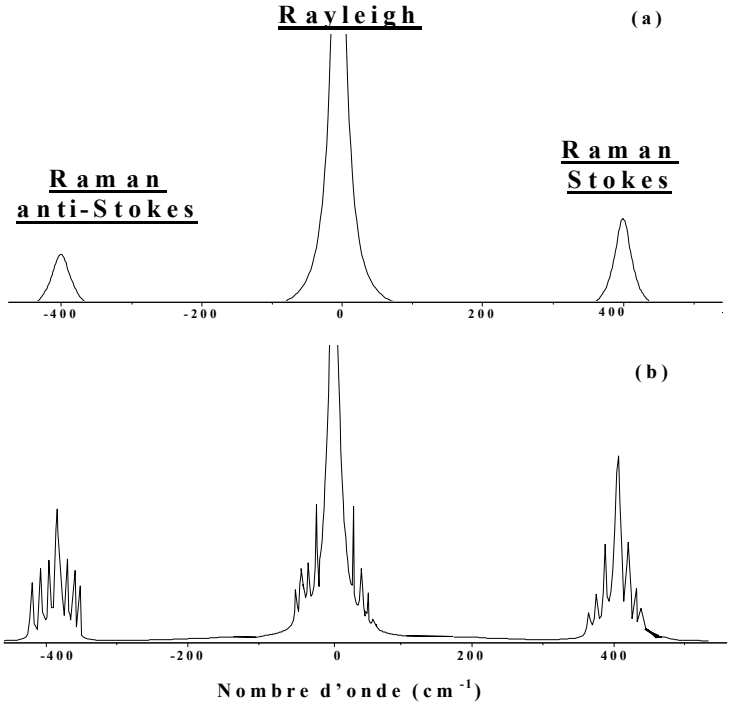


Figure 4. Schéma théorique représentatif des bandes Rayleigh, Raman *anti-Stokes* et Raman *Stockes* dans une molécule diatomique : sous la forme liquide (a) et sous la forme gazeuse (b). Dans ce dernier spectre on voit nettement les bandes correspondantes aux vibrations rotationnels de part et d'autre des trois principaux pics.

En général, la plupart des spectres Raman des minéraux présentent des bandes situées entre 100 cm^{-1} (et ceci afin que le signal Raman ne soit pas perturbé par la bande Rayleigh très intense) et 1600 cm^{-1}, ainsi que des bandes situées dans des zones spécifiques à certaines vibrations de la molécule (ex : 3450-3750 cm^{-1} pour les liaisons O—H).

Spectres vibrationnels, règles de sélection

(*Encycl.Univ.*, 1995)

Une molécule à N atomes peut être traitée comme un système mécanique à 3 N degrés de liberté, parmi lesquels on compte trois translations d'ensemble, trois rotations (ou deux rotations seulement pour une molécule linéaire). Les 3 N _ 6 (ou 3 N _ 5) mouvements restants rendent compte des déformations internes à la molécule, qui correspondent aux vibrations moléculaires.

Le traitement classique des vibrations d'une molécule polyatomique consiste à résoudre un système d'équations de Lagrange, dans lesquelles interviennent les énergies cinétique et potentielle. Dans l'hypothèse harmonique, le mouvement peut se résoudre en un ensemble de « modes normaux », auxquels sont associées des « coordonnées normales ». Pour chacun d'eux, tous les atomes vibrent en phase à la même fréquence, mais avec des amplitudes différentes. L'analyse des 3 N _ 6 vibrations d'une molécule à grand nombre d'atomes ne peut être menée qu'en mettant en œuvre les moyens de calcul puissants disponibles de nos jours. Cependant, une analyse simplifiée, ne mettant en jeu que les propriétés de symétrie d'un édifice polyatomique, peut suffire si l'on se contente de dénombrer les modes vibrationnels et de déterminer leur activité en absorption infrarouge ou en diffusion Raman.

Cette activité, qui détermine la possibilité d'observation d'un mode vibrationnel donné, soit par absorption, soit par diffusion lors de l'interaction avec un rayonnement, peut être corrélée à des « règles de sélection ». Ces dernières gouvernent les possibilités de couplage de l'onde électromagnétique avec le mouvement moléculaire, lorsque celui-ci s'accompagne d'une variation des propriétés liées à la polarisation électrique de la molécule : moment dipolaire $\vec{\mu}$ et polarisabilité moléculaire α.

Moment dipolaire **:** Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est une propriété vectorielle. Lorsque le barycentre des charges positives (noyaux atomiques) ne coï ncide pas avec celui des charges négatives (électrons), la molécule est assimilable à un dipôle électrique formé de deux charges ponctuelles + q et _ q situées à une distance $\vec{r}$:

$$\vec{\mu} = q\vec{r}$$

Polarisabilité moléculaire **:** La polarisabilité moléculaire traduit, quant à elle, la faculté de déformation du nuage de charges électriques sous l'influence d'un champ électrique uniforme, et se définit par :

$$\vec{P} = \alpha\vec{\varepsilon}$$

où $\vec{P}$ est le moment électrique induit et $\vec{\varepsilon}$ le vecteur champ électrique. La direction du moment induit ne coï ncide pas, en général, avec celle du champ, et la valeur de α varie selon l'orientation de la molécule.

En fait, α n'est pas, comme pourrait le laisser penser la formule ci-dessus, un simple coefficient de proportionnalité, mais correspond à un tenseur de rang 2 représenté par une matrice d'ordre 3 symétrique. Chaque composante du champ E_0 peut induire une déformation du nuage électronique, donc un moment induit dans les trois directions de l'espace (Felidj *et al*., 1998) :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

On pourra trouver, en partie, les développements du « traitement classique » de l'effet Raman dans la publication de Felidj *et al*., (1998).

Les règles de sélection peuvent se résumer de la manière suivante :

- Une vibration de coordonnée normale Q peut donner lieu à une absorption Infrarouge, si elle modifie l'une des composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}_i$, c'est-à-dire si la dérivée $(\partial m_i / \partial Q)_0$ n'est pas nulle au voisinage de la position d'équilibre.
- Une vibration de coordonnée normale Q est active en diffusion Raman, si elle fait varier une des composantes α_{ij} de la polarisabilité, c'est-à-dire si la dérivée $(\partial \alpha_{ij} / \partial Q)_0$ n'est pas nulle.

Symétrie des molécules et tables de caractères

Si les variations du moment électrique et de la polarisabilité paraissent intuitivement accessibles pour des molécules di- ou triatomiques, il n'en est pas de même pour des édifices polyatomiques à grand nombre d'atomes.

Une méthode très élégante permet de tourner cette difficulté, en se fondant uniquement sur les propriétés de symétrie des molécules, et en faisant appel à des résultats connus de la *théorie des groupes*. Toutes les propriétés utiles à la prévision des spectres vibrationnels sont contenues dans la *table de caractères* du groupe. Les 3 N mouvements de la molécule, translations, rotations et modes normaux de vibration, se rangent dans cette table en fonction de leurs propriétés de symétrie, ainsi que les 3 composantes du vecteur moment dipolaire et les 6 du tenseur de polarisabilité.

L'analyse vibrationnelle, c'est-à-dire le dénombrement et l'activité des modes de vibration en Raman ou Infrarouge, s'effectue à partir de ces tables par un calcul très simple où intervient le nombre d'atomes inchangés au cours d'une opération de symétrie.

Voici certaines règles simples qui concernent les modes actifs et inactifs en Raman et IR :

- Certains modes de vibration peuvent être inactifs à la fois en diffusion Raman et en absorption Infrarouge.

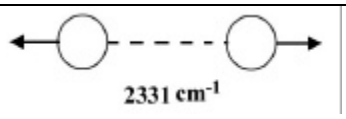
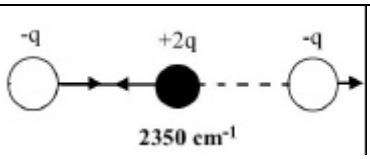
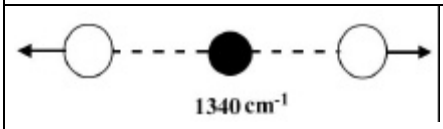
- Si la molécule possède un centre de symétrie, il n'existe aucune vibration commune aux spectres Raman et infrarouge : celles qui sont symétriques par rapport à ce centre (*g*, de l'allemand *gerade*) sont actives en Raman et inactives en infrarouge. Les vibrations antisymétriques par rapport à ce centre (*u*, de l'allemand *ungerade*) sont au contraire actives dans le domaine de l'infrarouge et inactives en Raman (règle de mutuelle exclusion). La présence simultanée de certains modes, à la fois dans les spectres Raman et Infrarouge, indique de façon certaine l'absence de centre de symétrie.

- La présence d'au moins un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux se traduit par l'apparition de modes dégénérés, donc confondus à une même fréquence. Le nombre apparent de bandes ou de raies peut ainsi devenir inférieur aux 3N _ 6 prévus. C'est le cas classique, par exemple, des édifices tétraédriques, comme CCl_4, qui ne présentent que 4 bandes au lieu de 9.

- Les vibrations symétriques sont toutes actives en Raman et se traduisent par des raies intenses et polarisées (par exemple, pulsation symétrique du benzène et des cycles aromatiques). Les vibrations non totalement symétriques ou dégénérées donnent des raies dépolarisées.

En plus des modes fondamentaux prévus dans l'hypothèse harmonique, des bandes correspondant à des «harmoniques » ou à des « combinaisons » de modes apparaissent aussi dans les spectres expérimentaux. Ces bandes s'interprètent par des transitions entre niveaux non consécutifs dans le diagramme énergétique. Leur intensité est souvent beaucoup plus faible dans le spectre Raman que dans l'Infrarouge.

Exemples partiels des molécules de N_2 et de CO_2.

		Activité Raman	**Activité IR**
N_2		+	-
CO_2		- pas de modification de la polarisation	+
		+ modification de la polarisation	-

Spectre Raman de résonance

Lorsque la radiation excitatrice est proche d'une bande d'absorption électronique de la molécule, on observe une exaltation de l'intensité de certaines raies du spectre Raman. Cette exaltation s'interprète par un effet de résonance. En théorie, il faut distinguer la résonance exacte, dans laquelle l'excitation coï ncide avec le maximum d'absorption, de la pré-résonance, plus fréquemment observée, puisqu'il suffit de s'approcher des bandes électroniques du chromophore moléculaire (c'est-à-dire du groupe d'atomes qui, dans la molécule, est à l'origine de sa « couleur ») pour que l'exaltation se produise.

L'accroissement de l'intensité, qui peut atteindre des valeurs très élevées (10^6 dans des cas favorables), résulte d'un couplage des transitions vibrationnelles et électroniques ; les raies exaltées correspondent à la structure vibrationnelle de la bande d'absorption électronique mise en jeu. Le phénomène peut cependant se compliquer car l'interaction vibrationnelle peut concerner non plus un seul niveau électronique excité, mais aussi le couplage vibronique de deux états électroniques excités. L'état de polarisation des spectres de résonance peut être très différent de ce qui est observé en diffusion Raman ordinaire, si bien que les mesures de polarisation apportent des données très utiles à l'interprétation des spectres.

En pratique, les effets de résonance sont mis à profit, grâce à un choix judicieux de la radiation excitatrice, pour exalter sélectivement le spectre de vibration de certaines molécules (dans un mélange complexe ou une solution diluée), d'un groupement d'atomes impliqué dans un chromophore porté par une macromolécule.

Cet effet sera particulièrement mis à profit dans les différentes études menées dans ce mémoire, la plupart des espèces minérales analysées étant fortement colorées et donc fortement susceptibles d'entrer en résonance avec la radiation excitatrice utilisée.

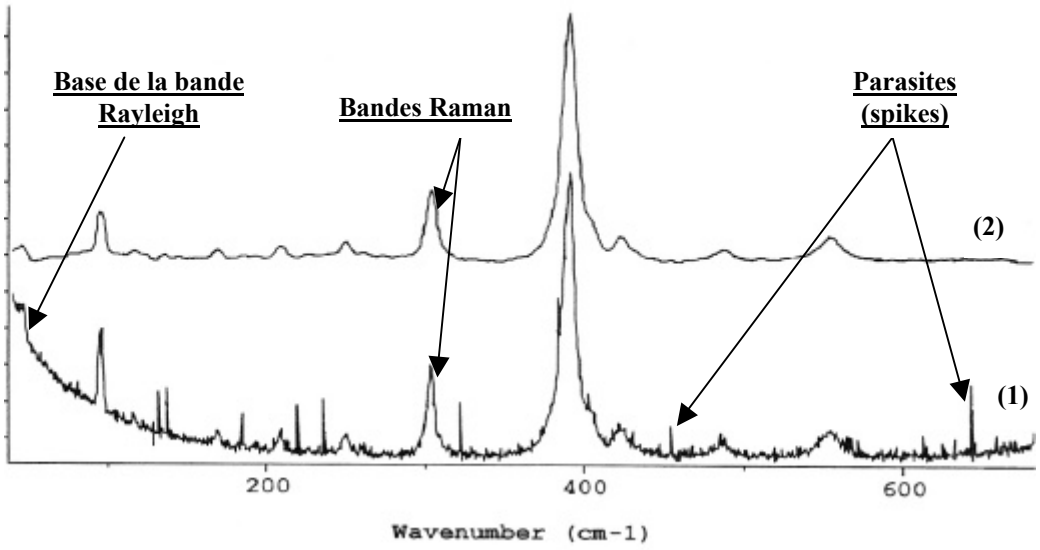
Les bandes Raman

S'il arrive qu'il faille décomposer le spectre Raman en détail pour identifier l'espèce étudiée, souvent, il suffit d'une simple comparaison avec un autre spectre de référence pour identifier l'espèce en question.

Les propriétés des bandes Raman sont très différentes selon l'état physique et le degré de cristallinité du matériau étudié. Ainsi, le verre amorphe donnera des bandes larges (« des bosses ») alors que les minéraux bien cristallisés donneront de très fines bandes. L'épaisseur de ces bandes est principalement due à l'anharmonicitée des vibrations moléculaires. En outre, que le matériau soit gazeux, liquide ou solide, l'allure du spectre dépendra des conditions d'analyse (température, pression ...). Dans l'état cristallin, les effets thermodynamiques (comme une élévation de température) viennent s'ajouter à des effets de structure (impuretés, sites vacants, imperfections de la maille cristalline, états amorphes ...) et influent de la sorte sur la largeur des bandes Raman.

On ne traite dans ce mémoire que de matériaux se trouvant dans un état solide/cristallin, amorphe ou vitreux ; nous ne développons donc pas les caractéristiques propres à l'état liquide et gazeux, points déjà largement détaillés dans d'autres ouvrages tels que Ferraro & Nakamoto (1994) ou Turrell & Corset (1996).

Enfin, l'opération consistant à lisser[1] les spectres Raman « bruts » n'est pas acceptée par tous les spécialistes ; en effet, le bruit de fond observable sur un spectre est difficilement éliminable sans nuire aux pics réellement caractéristiques de l'échantillon. Dans notre cas, un lissage partiel et une légère correction de la ligne de base ont été effectués sur les spectres qui en présentaient vraiment la nécessité.



Spectre(s) Raman {1}d'une goethite. (1) brut, (2) après traitement informatique adapté.

Intensités relatives ou absolues

Un point délicat de la Microscopie Raman, lié à l'intensité des signaux, doit encore être soulevé : il s'agit de l'orientation des cristaux.

En effet, selon cette orientation, l'intensité (et non la longueur d'onde) peut varier (on retrouve de la même façon ce problème avec d'autres méthodes telles que la diffraction-X). Il est donc souhaitable de mesurer les cristaux sous un minimum de deux orientations (axe cristallographique, plan de clivage, axe optique, etc.) (Smith, 1996).

Un autre point primordial lié à l'intensité absolue des bandes Raman est l'angle solide de collecte de la lumière diffusée, autrement dit, l'intensité collectée (Ù), fonction de l'ouverture numérique de l'objectif (ON) (Univ. du Maine, 2000) ;

Cette variable est notée : $Ù = 2\pi[1- \cos(\alpha)]$

[1] Le lissage consiste principalement à éliminer les parasites (*spikes*) interférant avec les réelles bandes Raman.

L'ouverture numérique et l'angle de collecte (α) sont généralement fournis par le fabricant. Le tableau suivant montre la surface analysée en fonction de la valeur de α (selon Univ. du Maine, 2000).

Objectif	ON	α (°)	Ù (sr)	% espace
× 10	0,25	14	0,2	1,6
× 50 long focal	0,50	30	0,8	6,7
× 50	0,75	49	2,1	16,9
× 100	0,90	64	3,5	28,2

La fluorescence, parasites et phénomènes connexes

La fluorescence représente un des problèmes majeurs de la MR : en effet, une fois excitée par le laser, cette fluorescence masque le signal Raman du produit. Elle serait, d'après Wopenka (1990), plus importante dans les minéraux contenant du fer, mais il est vrai que la fluorescence est en réalité un phénomène beaucoup plus courant sur les matériaux organiques (Pasteris, 1988).

Le problème de la fluorescence est particulièrement prononcé dans ce domaine précis où les matières organiques « cohabitent » souvent avec les matières minérales, comme c'est le cas pour de nombreux pigments. Il arrive donc fréquemment que le signal Raman soit quelque peu, voire totalement, masqué par la fluorescence.

Ce fait trouve une explication dans la durée respective de ces deux phénomènes (Turell & Corset, 1996). Dans le cas de l'effet Raman, la durée de désexcitation des électrons est inférieure à quelques picosecondes (10^{-12}s) (voir figure 5), alors que dans le cas de la fluorescence ou de la phosphorescence, l'effet atteint en moyenne les 10^{-9} secondes, temps suffisamment long pour masquer totalement ou en partie l'effet Raman.

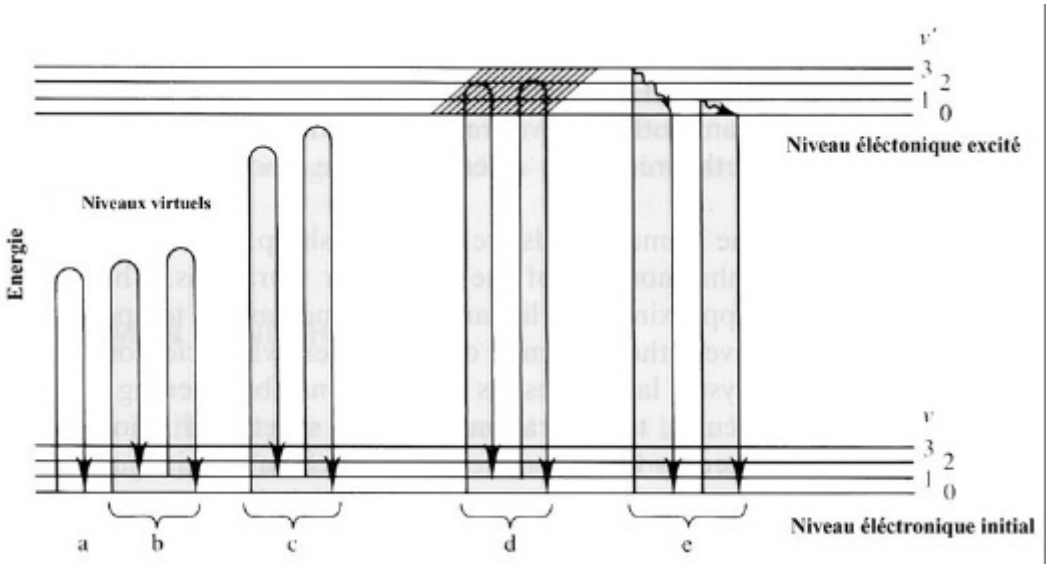
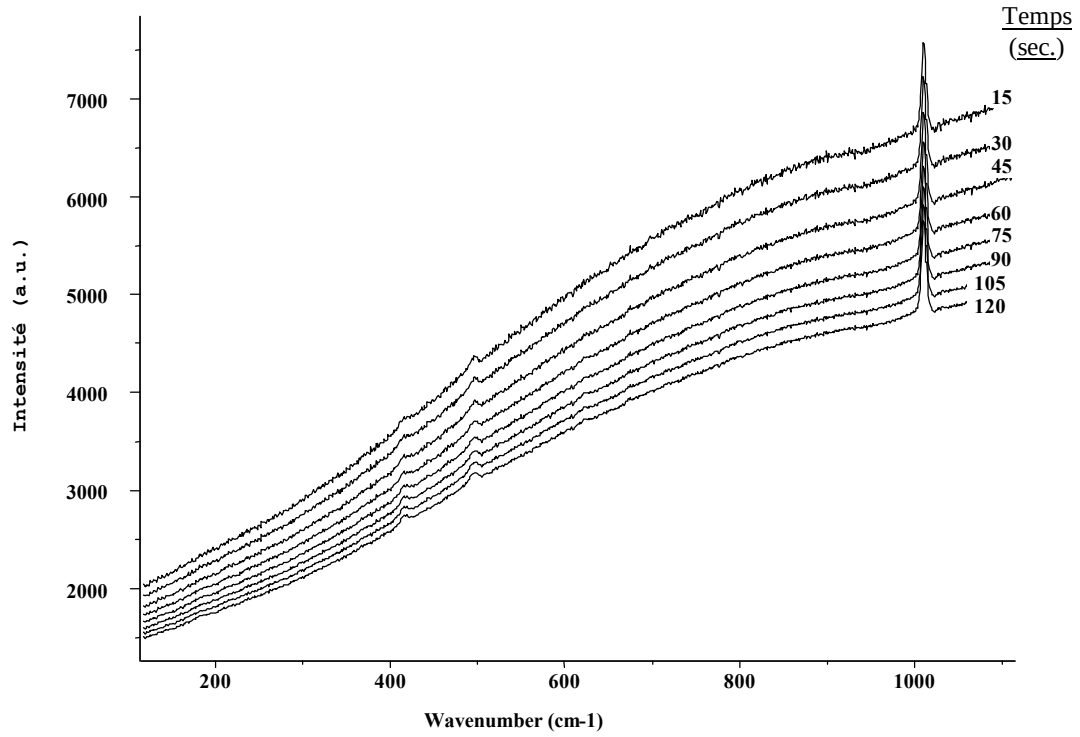


Figure 5. Mécanisme de différents modes d'émission : (a) Rayleigh, (b) non-résonance Raman, (c) pré-résonance Raman, (d) résonance Raman et (e) résonance fluorescence ; selon Turrell & Corset (1996).

Il existe certaines règles ou astuces qui permettent de réduire ou d'éliminer la fluorescence d'un échantillon. La plus simple, mais quelquefois négligée, quand il s'agit d'un échantillon hétérogène (ex : des prélèvement de pigments de peinture) est de choisir, grâce au microscope, une autre zone d'analyse ne présentant pas de défauts de fluorescence. Il est en effet courant que dans un même échantillon, selon la taille des cristaux par exemple, les différents grains ne « fluorescent » pas de la même manière.

Dans certains cas, la fluorescence peut même être réduite en prolongeant l'exposition sous le laser à très faible puissance, afin de ne pas endommager l'échantillon, l'intensité des bandes Raman restant constante. Cette expérience a été réalisée sur certains échantillons particulièrement fluorescents (figure ci-dessous).

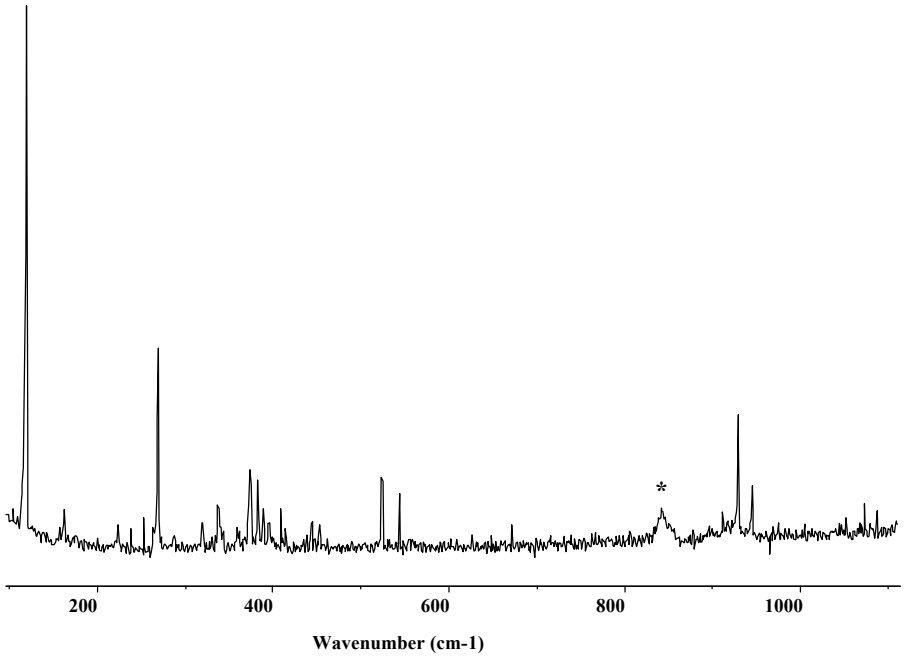


Spectre(s) Raman {2}du gypse identifié sur un vitrail du XVII-XVIII^{ème} siècle. La fluorescence peut être réduite par une prolongation de l'exposition (temps en sec.) de l'échantillon sous le laser -de haut en bas, DGVI 3 à 10-

Une autre solution est d'utiliser une source lumineuse de plus faible énergie (de type « proche Infra-rouge » (NIR) à 1064 nm) qui ne pourra pas provoquer les transitions d'électrons responsables de la fluorescence. Cependant, pour compenser la faible réponse du signal (18 fois moindre), il est alors nécessaire d'utiliser une méthode de transformation de Fourier (Chase, 1987).

De nombreuses autres méthodes, plus ou moins efficaces, tentent de combattre la fluorescence. On peut citer un dernier exemple (le plus efficace, mais aussi le plus onéreux) qui consiste à déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'une réponse Raman, souvent instantanée, par rapport au temps nécessaire à une réponse de la fluorescence électronique, souvent beaucoup plus long (Kamogawa, 1988 ; Sharma, 1989). Il ne reste plus par la suite qu'à fixer la durée de l'excitation par le laser (laser à impulsion -de l'ordre de la nanoseconde-) ainsi que celle de l'acquisition correspondante.

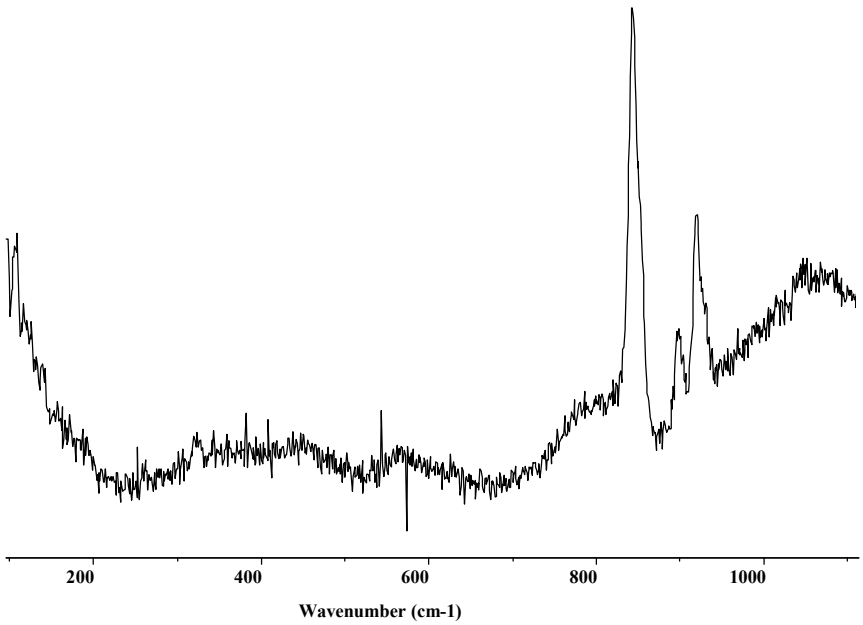
Le rayonnement émis par les lasers à gaz est un autre type de problème auquel nous avons dû faire face. Ce rayonnement, qui n'est pas strictement monochromatique, provoque l'émission de raies additionnelles dites '*plasma'* qui peuvent fausser les résultats si elles ne sont pas éliminées. Une technique couramment usitée consiste à utiliser un filtre '*interférentiel'* spécifique à chaque longueur d'onde excitatrice qui permet de filtrer ces raies *plasma* avant que le laser ne pénètre dans le microscope.



Spectre(s) Raman {3} des raies *plasma* du laser vert à ions Ar^+ (acquisition sans filtre interférentiel). Les bandes marquées d'un astérisque correspondent aux bandes de l'objectif du microscope (voir ci-dessous).

Il est cependant possible que certaines raies, notamment vers les petites longueurs d'ondes, (ex : l'intense raie à ~117 cm^{-1}) réussissent à passer à travers le filtre interférentiel et se retrouvent dans le spectre Raman du produit analysé.

D'autres phénomènes peuvent venir perturber les analyses ; il s'agit des différents éléments environnants qui peuvent, soit se superposer à l'excitation du laser (par exemple la lumière de la salle), soit encore, interférer avec le laser (ex : les couches de protection internes des objectifs du microscope -de type *Olympus* en l'occurrence-). Ce dernier phénomène se produit assez souvent, de sorte que toutes les bandes caractéristiques de cette couche ont été clairement identifiées afin qu'aucune n'interfère avec les bandes Raman réelles de l'échantillon analysé. Ces bandes sont principalement observées lors de l'utilisation d'intensités élevées comme c'est le cas lors de l'analyse des verres (intensité à la source ~ 1W) (voir spectre Raman 4).



Spectre(s) Raman {4}« brut » de la couche interne de l'objectif *Olympus* -BGPA04- Bandes à 844, 895 et 921 cm^{-1} avec des intensités relatives toujours respectées.

II.1.4 Instrumentation

(*Encycl.Univ.*, 1995).

La fenêtre spectrale la plus utilisée pour l'analyse de l'effet Raman se situe entre les absorptions électroniques (ultraviolet) et vibrationnelles (infrarouge). C'est précisément dans cette gamme de longueur d'onde que l'on dispose le plus facilement des différents matériaux optiques et électroniques de haute performance.

La figure 6 résume schématiquement le fonctionnement d'un spectromètre Raman. En voici énumérés les principaux organes :

(1) La source laser, qui délivre, dans un faisceau de très faible divergence, une radiation monochromatique polarisée. Un filtrage soigné débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou du fond continu de lumière incohérente provenant du dispositif de pompage optique du milieu actif.

(2) Des optiques de transfert (miroirs, etc.) chargées de diriger la lumière excitatrice vers le microscope.

(3) Le microscope, où l'on retrouve les différents objectifs chargés de l'illumination optimale de l'échantillon et de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que de son transfert vers l'entrée du spectromètre proprement dit. L'objet à analyser est posé sur le porte-échantillon du microscope.

(4) Le spectromètre, qui effectue l'analyse spectrale du rayonnement et qui comporte généralement plusieurs étages de disperseurs à réseaux, de 2 à 4 disposés en cascade, de manière à accroître la pureté spectrale du système d'analyse.

Le spectromètre comporte soit un prémonochromateur, soit un filtre holographique qui élimine très efficacement les radiations réfléchies ou diffusées à la longueur d'onde du laser, suivi d'un spectrographe dispersif. Un autre type d'instrument, plus spécialement adapté à l'excitation dans le proche infrarouge à 1,06 µm, afin d'éviter la fluorescence, réalise l'analyse spectrale grâce à un interféromètre à *transformée de Fourier* couplé à un micro-ordinateur. L'avantage le plus évident du système multicanal réside dans la simultanéité des mesures de toutes les composantes spectrales. Toutes les informations, perdues au cours de l'opération de balayage dans un spectromètre monocanal, sont conservées et mises en mémoire grâce au système multicanal, ce qui améliore le rapport signal/bruit et permet de détecter des raies qui, antérieurement, n'émergeaient pas du bruit de fond. La simultanéité des mesures permet de s'affranchir des variations d'intensité de la source de lumière et même d'enregistrer des spectres Raman excités par des lasers en impulsions de durée très brève (de 10 nanosecondes à quelques dizaines de picosecondes).

(5) Le photomultiplicateur qui traduit les photons en signal électrique.

(6) Le détecteur photoélectrique : deux dispositions sont adoptées selon le type de détecteur photoélectrique employé. Dans les spectromètres du type « monocanal», utilisant un photodétecteur unique, l'analyse des différents éléments du spectre est effectuée séquentiellement, par rotation des axes des réseaux, de manière à faire défiler les différentes radiations focalisées dans le plan d'une fente qui isole une bande passante étroite. Dans une génération plus performante d'instruments appelés « spectromètres multicanaux », le détecteur photoélectrique est constitué d'une mosaï que du type CCD (*charge coupled device*) refroidie à basse température.

(7) La dernière partie de l'instrument assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le développement des techniques numériques de traitement et la puissance des systèmes micro-informatiques disponibles ont permis d'accroître la qualité des mesures spectroscopiques et d'assurer, en même temps, la gestion des différentes fonctions du spectromètre.

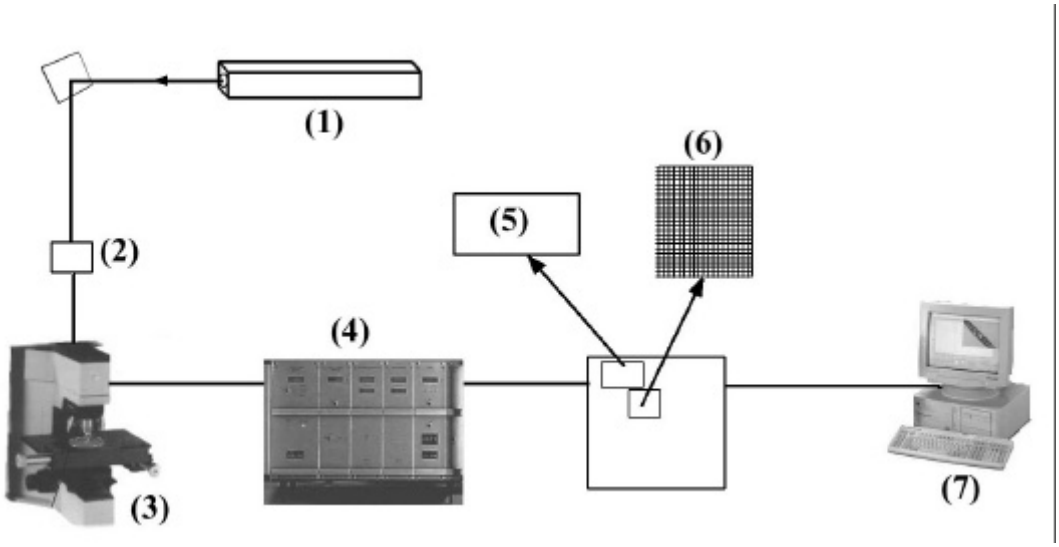


Figure 6. Schéma synoptique du principe de la Microscopie Raman.

L'appareillage Raman principal utilisé lors des recherches développées dans ce mémoire est constitué d'une Microsonde Raman DILOR XY® (Figure 7). Après un calibrage de l'appareil par le diamant (bande à 1332 ± 1 cm^{-1}), les échantillons sont directement placés sous le faisceau du laser excitateur, sur la platine du microscope. Ainsi, la répartition des grains peut être convenablement examinée à plusieurs grossissements afin de choisir les cristaux individuels à analyser.

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- Un laser rouge à He/Ne de longueur d'onde 632,8 nm; une puissance de 30 mW à la source du laser (considérablement réduite par différents filtres, miroirs et objectifs) une intensité laser sur l'échantillon inférieure à 7 mW; des objectifs de ×5, ×10, ×50 ou ×100, soit des grossisements de 50, 100, 500 et 1000; la largeur des fentes du spectromètre est fixée à 200 µm; un détecteur de type CCD multicanal; des temps d'analyse de 50 à 200 s. et des accumulations de 2 à 10 fois.
- Un laser vert à Ar^+ avec une bande excitatrice à 514,5 nm a également été utilisé avec des puissances réduites afin de ne pas endommager l'échantillon : des intensités à la source de 10 mW à 1 W (pour les verres). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles citées ci-dessus.

La précision instrumentale est de ± 1 cm^{-1} pour une justesse de ± 3 cm^{-1}. Les spectres présentés dans ce mémoire ont été quelques fois traités par une légère correction de la ligne de base et par un léger lissage afin de mieux observer certaines bandes.

Afin de ne pas provoquer d'échauffement local et de ne pas brûler les échantillons photosensibles, il est de mise de commencer l'analyse avec une intensité lumineuse

faible et de l'augmenter au fur et à mesure. On peut également maintenir une intensité faible et prolonger la durée d'analyse.

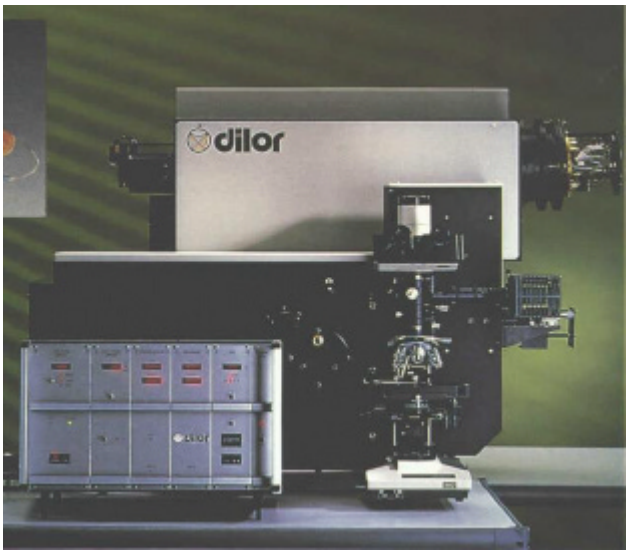


Figure 7. Photographie de l'appareillage DILOR XY®.

II.2 La Microscopie Raman *in situ*

Depuis peu, l'intérêt porté à la spectrométrie Raman par les archéologues, les industriels ou les scientifiques de tous bords a favorisé le développement de microsondes « mobiles » (MRM -Smith, 1999-) ou « transportables ».

Dans le premier cas, l'appareillage nécessite d'être porté par trois ou quatre personnes, dans le second, l'appareillage est plus miniaturisé et peut être porté par une seule personne. Il est même prévu (à moyen terme, ~2008) d'envoyer sur la planète Mars une Microsonde Raman de la taille d'une cannette de soda afin d'effectuer des analyses extraterrestres de la planète en question (exemple : Wang, 1996, 1998).

Il eût été alors regrettable, compte tenu des avancées technologiques, de ne pas utiliser dans le cadre de ce mémoire la principale qualité de la MR : l'analyse *in situ*. Deux études ont donc été entreprises à l'aide de deux sondes MRM Raman différentes : une sonde DILOR Labram Infinity® et une sonde KAISER HoloLab Series 5000®.

La première étude entre dans le cadre d'une analyse de différentes sculptures mésoamericaines du Musée de l'Homme en vue de leur transfert au Quai Branly (Smith & Bouchard, 2000 ; Smith, 2000). Une microsonde Raman DILOR Labram® a donc été louée et acheminée dans la réserve du département Amérique du Musée de l'Homme. Cette étude, d'une importance capitale au point de vue des archéologues et muséographes, a permis de n'infliger aux œuvres aucun transport en dehors de leur réserve, limitant ainsi considérablement tous risques potentiels pour des objets d'une telle valeur.

La seconde étude a, quant à elle, été effectuée avec une sonde KAISER HoloLab Series 5000®, qui présente deux avantages majeurs : une longueur d'onde excitatrice à 785 nm (sensée réduire la fluorescence) ainsi que la possibilité d'adjoindre des fibres optiques reliées au spectromètre (voir ce chapitre, *II.2.1*). Les analyses ont porté dans ce cas sur des échantillons qui présentaient une fluorescence importante lors des analyses à partir d'excitations à 632,8 ou 514,5 nm.

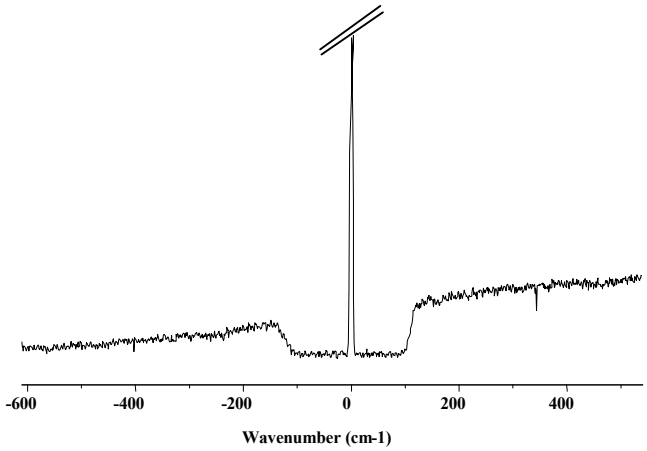
Si l'utilisation des fibres optiques a pu être évaluée globalement dans le cadre de cette étude (sur divers objets de dimensions inférieures ou égales au m²), elle n'a pas trouvé de réelles applications sur des sites archéologiques. En effet, l'analyse *in situ* d'œuvres (peintures pariétales ou vitraux sur verrière) à partir de fibres optiques joue pour le moment un rôle *secondaire* en comparaison avec le sujet principal de l'étude, autrement dit, l'évaluation des capacités de la Microscopie Raman dans les trois domaines : *pigments, métaux* et *verres*.

Le corpus des objets analysés par la microsonde Raman DILOR Labram® est développé dans le *tableau 5* du chapitre 4. Le objets analysés par la sonde KAISER HoloLab® sont quant à eux plus diversifiés et seront mentionnés, si nécessaire, au fur et à mesure, dans les trois chapitres de ce mémoire relatifs aux pigments, métaux et vitraux.

II.2.1 Instrumentation

Filtres Notchs

Les deux sondes Raman DILOR Labram® ainsi que la sonde KAISER HoloLab® ont été équipées de filtres ***Notchs***. Ces filtres qualifiés d' « *interférentiels de rejection »*, à bande passante très étroite, ont pour principal objectif d'éliminer la réponse Rayleigh trop intense et fortement néfaste au détecteur (CCD). S'ils ont l'avantage de générer peu de perte de signal, ils empêchent par contre toute acquisition d'informations proches de la bande excitatrice (<100, 150 ou 200 cm^{-1} selon les modèles) (voir spectre Raman 5).



Spectre(s) Raman {5}expérimental avec filtre *Notch*, région de la bande Rayleigh.

La microsonde Labram *Infinity* ®

La microsonde Raman Jobin-Yvon-Dilor Labram *Infinity*® présente certains avantages non négligeables par rapport à la sonde DILOR XY® : sa taille réduite (875×570×505 cm), un système combiné qui permet d'utiliser aisément, au choix, le laser rouge (He/Ne, 632 nm, puissance à l'échantillon : 6 mW) tout comme le laser vert (diode laser 532 nm, puissance à l'échantillon : 5 mW); mais il a surtout l'avantage de disposer (pour le prototype décrit) d'une sortie verticale et horizontale du laser via un objectif de microscope, permettant ainsi l'analyse de petits objets comme ceux de plus grandes tailles (figure 8).

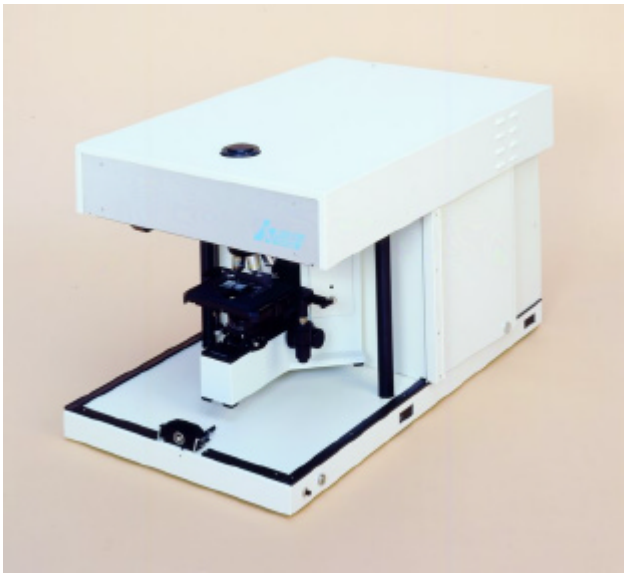


Figure 8. Photographie de l'appareillage DILOR *Labram* Infinity® ; *ISA*©.

La microsonde Kaiser *HoloLab Series 5000* ®

Outre la très petite taille de cet appareil (il est portable par une seule personne), et au-delà de l'avantage lié au filtre *Notch* déjà mentionné ci-dessus, l'utilisation d'un filtre *holographique* fait de cette microsonde un appareil relativement performant.

Le passage extrêmement facilité entre l'analyse par fibres optiques et l'analyse par le microscope classique en fait aussi un outil de qualité pour l'analyse *in situ* et non destructive.

Figure 9. Photographie de la microsonde KAISER *HoloLab Series 5000* ® ainsi que le détail des fibres optiques et objectifs utilisés ; *KAISER Optical* ©.

Probablement verrons-nous un jour, à l'instar du British Muséum (pourvu d'une Microsonde modèle Dilor *Labram*®), la plupart des grands Musées équipés de Microsondes Raman (ne prenant pas plus de place qu'une valise) au sein même de leur réserve et permettant ainsi une étude systématique de la nature exacte des divers objets archéologiques.

Encore plus ambitieux, mais non moins réaliste, l'installation d'un appareil similaire sur un site archéologique (terrestre ou sous-marin..), préhistorique (en grotte, ou en plein air), ou industriel (pont, bâtiments ou usines en construction) avec la possibilité instantanée d'obtenir la nature exacte de tel ou tel produit de corrosion, de différentier instantanément des objets en ivoire d'objets en os, ou de savoir de quels types de pigments sont constitués une peinture ou un pastel sans effectuer le moindre prélèvement.

II.3 La Diffraction des Rayons-X (DX)

La diffraction des Rayons-X a pour principal rôle dans cette étude de corroborer les résultats acquis par MR sur les échantillons minéralogiques *étalons*. Le détail de cette double analyse par MR et par DX est développé dans le chapitre relatif à la *base de*

données Raman (Chapitre 2). Nous nous contenterons ici de rappeler brièvement les principes généraux de cette méthode classique d'identification, hautement efficace et fort ancienne en comparaison avec la MR. Il est cependant nécessaire de signaler que la diffraction-X est une méthode semi-destructive qui nécessite une préparation préalable de l'échantillon (broyage, lame, etc. -les monocristaux peuvent être analysés sans préparation mais ils nécessitent quand même un prélèvement-) et qui requiert un temps d'acquisition des données souvent plus long qu'en MR.

II.3.1 Principe

(Valfort)

Les rayons-X, dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur qu'un atome (~1Å), se situent dans le spectre des ondes électromagnétiques entre les rayons γ et l'ultraviolet.

Sur la base du même principe d'identification que la MR (« finger print »), le spectre DX d'une espèce inconnue est comparé à des spectres de références (répertoriés par des fiches *JCPDS* ou *ASTM* du nom de la banque de données qui les rassemble). Les principaux domaines concernés par cette méthode sont :

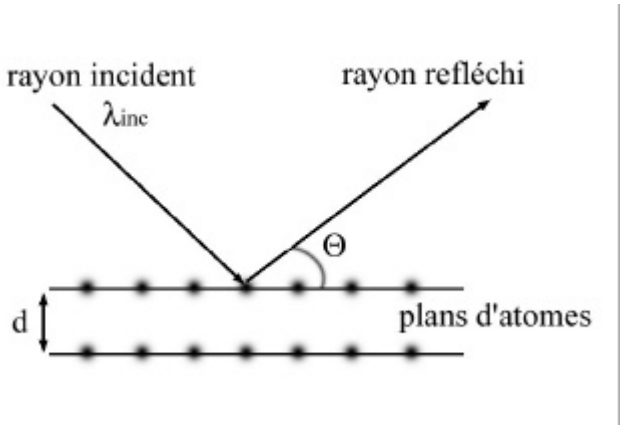
- l'identification des matériaux ;
- la détermination de leur structure cristalline : organisation des atomes, distances interréticulaires, paramètres de la maille, angles des liaisons (on les détermine en partie grâce aux intensités des raies et grâce à la loi de Bragg), etc.

Même si l'on peut effectuer des analyses sur des monocristaux (chambre de GANDOLFI), les analyses les plus couramment menées par DX portent sur l'étude de composés réduits en poudre.

Le principe consiste alors à placer le matériau réduit en poudre sur une lame, dans une enceinte appropriée, à le soumettre à un bombardement de rayons-X monochromatiques et à enregistrer le spectre de diffraction émis pas ce matériau. Les poudres sont préparées dans un mortier en agate afin d'obtenir de fines particules qui se présenteront théoriquement dans des orientations aléatoires lorsqu'elles seront disposées sur un porte-échantillon en verre.

Grâce à la **loi de Bragg**, on peut relier la valeur θ_{hkl} de chaque raie à la distance interréticulaire (d) entre chaque plan cristallin (hkl).

$$\boxed{\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta}$$



Avec : λ_{inc} (longueur d'onde du faisceau de rayons-X incident), d_{hkl} (distances interréticulaires entre les différents plans cristallins, et 'hkl' les indices de *Miller*), θ (l'angle formé par le rayon incident par rapport aux plans réticulaires). L'angle de diffraction est l'angle formé entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, il est équivalent à 2θ.

Notons qu'il existe deux types de diffraction de rayons-X selon le type de faisceau incident et le mode de collecte du rayon diffracté :

1) la diffraction « en dispersion d'énergie », où le faisceau de rayons incidents est polychromatique et le détecteur ponctuel.

2) la diffraction « en dispersion angulaire », où le faisceau de rayons incidents est monochromatique et le détecteur étendu spatialement. Il s'agit du mode de diffraction utilisé dans cette étude (Figure 10). Dans ce dernier cas, qui nous concerne particulièrement, la longueur d'onde (λ) est fixée et les intensités diffractées sont observées pour des valeurs discrètes de θ qui est reliée aux distances réticulaires d_{hkl}.

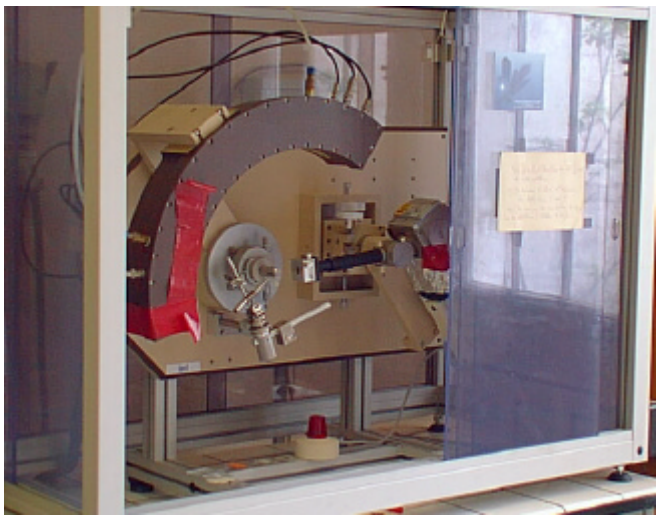


Figure 10. Photographie de l'enceinte utilisée pour l'analyse par diffraction X (INEL).

Les avantages de la technique de diffraction-X en dispersion angulaire sont, entre autres, une meilleure résolution intrinsèque et une moindre influence des orientations préférentielles des cristaux d'une poudre (celles-ci sont moyennées en intégrant les intensités mesurées le long des *cercles de diffraction*). Les inconvénients majeurs retenus sont la difficulté de réalisation d'un faisceau monochromatique, la perte d'intensité par rapport à un faisceau polychromatique et le problème d'observation des grands angles de diffraction.

Toutes les analyses effectuées par DX ont respecté les conditions expérimentales suivantes : il s'agit d'un appareil *INEL* agrémenté d'un générateur de rayons-X '*XRG2500'* et d'un détecteur multicanal '*CPS120'*. Les puissances utilisées sont de 40 kV pour une intensité de 20 mA. Deux tubes anticathodes ont été utilisés (un de cuivre et un de fer) afin d'optimiser au maximum les analyses menées sur un corpus de minéraux très variés.

II.4 Le MEB et l'EDX

La microscopie électronique (ME) est une méthode d'observation qui utilise un faisceau d'électrons de haute énergie électronique. Elle doit son invention aux limites d'observation de la microscopie classique optique (agrandissement de ×500 ou ×1000 avec des résolutions de l'ordre du 0,2 µm). C'est donc la nécessité d'observer des microorganismes à des grossissements de l'ordre de 10.000× qui a favorisé l'apparition du ME dans les années 1930.

Le premier type de ME à être utilisé fut un MET (Microscope Electronique à Transmission) mis au point par Max Knoll et Ernest Ruska en 1931. Le premier MEB (Microscope Electronique à Balayage) apparut en 1942 et fut commercialisé en 1965.

II.4.1 Théorie et principe

(Robertson, 1995)

Le ME fonctionne sur le même principe que le microscope optique (MO) avec, comme variante majeure, un faisceau d'électrons (pour le ME) au lieu d'un faisceau de lumière (pour le MO).

Le faisceau d'électrons est formé dans ce que l'on appelle 'la source d'électrons' et il est accéléré grâce à un potentiel électrique. Le faisceau est ensuite focalisé à l'aide de lentilles magnétiques et à l'aide de fentes (de 2 à 100 µm) pour finir sous la forme d'un faisceau monochromatique focalisé sur l'échantillon à analyser. Des interactions ont alors lieu entre le faisceau d'électrons et l'échantillon ; les effets et les modifications sont traduits en images. Ces électrons peuvent pénétrer dans l'échantillon jusqu'à une profondeur d'environ 200 nm (pour une énergie fixée du faisceau incident de 20 kV).

La production des électrons *rétro-diffusés* varie avec le **Numéro Atomique** *moyen* (en toute rigueur avec la densité éléctronique moyenne) du volume analysé (il faut également tenir compte des éléments tels que l'O, le Cl, etc.). Ainsi, les éléments avec un numéro atomique plus élevé apparaîtront plus clairs que les éléments plus légers. Voici un exemple appliqué à un cas qui nous intéresse, celui des vitraux : le plomb (^{82}Pb) apparaîtra en blanc à l'écran alors que le silicium (^{14}Si) de numéro atomique plus léger apparaîtra en noir/gris clair. Cette méthode est donc principalement utilisée pour différencier des éléments de numéros atomiques différents dans un même échantillon.

L'analyse par *électrons secondaires* se base sur l'effet provoqué par un électron passant suffisamment proche d'un atome pour communiquer une partie de son énergie à un atome de plus faible énergie. Ceci produit une légère perte en énergie et une modification de la trajectoire de l'électron incident. C'est un autre électron issu de l'atome ionisé par l'électron incident, qui est émis avec une très faible énergie cinétique (5 KeV). Il est alors désigné comme électron secondaire. Notons que chaque électron incident peut produire plusieurs électrons secondaires. L'utilisation des électrons secondaires permet d'obtenir une image topographique de l'échantillon analysé. Le relief de l'échantillon est alors strictement lié à la production d'électrons secondaires qui proviennent d'une profondeur inférieure ou égale à 10 nm. Le comptage des électrons secondaires se fait alors après que ces derniers aient été collectés par un « collecteur » d'électrons secondaires.

Lorsque le Microscope Electronique est couplé à un système d'analyse élémentaire, on peut analyser les rayons-X émis par l'échantillon. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Cette excellente technique d'analyse chimique *qualitative* peut aussi être utilisée à des fins *quantitatives* après un étalonnage précis.

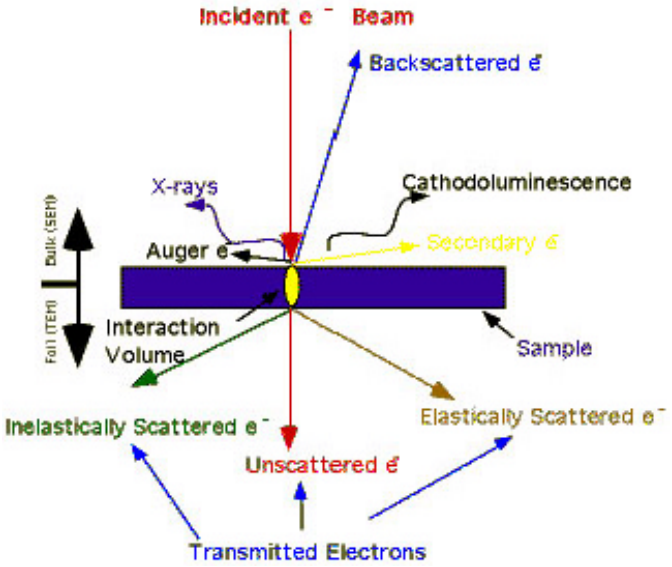


Figure 11. Différents modes de diffusion, diffraction et réflexion des électrons incidents ; selon Robertson (1995).

II.4.2 Instrumentation

L'appareillage utilisé est un microscope électronique à balayage de type : JSM-840A avec un tube de modèle : Link (Oxford) -analytical LZ-5- couplé à un détecteur Tetra. Le mode de traitement des spectres est réalisé par le logiciel ISIS.

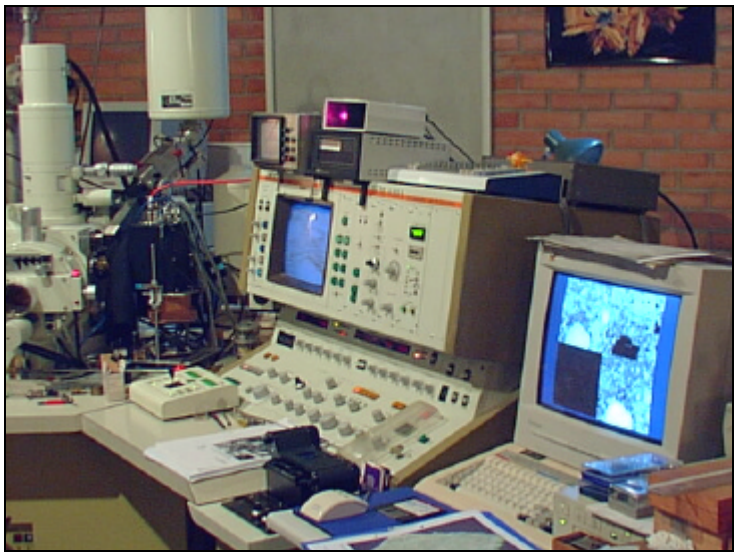


Figure 12. Photographie de l'appareillage utilisé lors des analyses par MEB/EDX ; (JSM-840A).

II.5 Notes sur la Fluorescence X

La Fluorescence X est une technique physique très puissante pour l'analyse chimique. Elle se base sur les émissions de radiations caractéristiques des éléments chimiques lorsque ces derniers sont soumis à des radiations de rayons-X de haute énergie.

Les applications les plus courantes sont aussi bien qualitatives (tout matériau solide, tous les éléments à partir du Na) que quantitatives. Elle permet d'identifier les éléments majeurs et mineurs du type : Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, ou les éléments traces (sur pastilles), exemples : Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Hf, W, Pb, Th, U.

Cependant, cette méthode reste une détermination élémentaire et ne fournit pas de composition minérale exacte de l'échantillon analysé.

Dans notre cas, elle a été particulièrement utile afin d'identifier certains éléments chromogènes présents en très faible quantité dans certains verres (voir chapitre 5, *IV.2.2*).

Les analyses ont été effectuées au sein et par le laboratoire des Verreries St Just (*St Gobain*).

UN TRAVAIL DE FOND : ETABLIR UNE BASE DE DONNEES RAMAN CONSEQUENTE CONCERNANT LES PIGMENTS ET LES PRODUITS DE CORROSION DES METAUX

III. Problématique

Il a été souligné dans les chapitres précédents la nécessité de disposer d'une base de données de spectres Raman de référence afin d'identifier plus aisément les échantillons analysés.

Ce travail constitue le premier axe majeur de ce mémoire. Nous avons eu la chance de pouvoir accéder aux prestigieuses collections de minéraux de la Galerie de Minéralogie du MNHN. Ceci nous a notamment permis de construire une ***base de données*** de spectres Raman de références de quelques pigments et de produits d'altération les plus couramment rencontrés sur des métaux tels que le *cuivre*, le *fer*, le *plomb*, le *zinc*, etc. (Bouchard & Smith, 2002, *in prep.*).

Cette démarche a des avantages certains mais aussi certains inconvénients. Ainsi, si nous avons pu disposer de plus de 70 sortes de minéraux différents, il était plus difficile d'obtenir des échantillons véritablement 'purs'. En effet, les échantillons de minéraux de la Galerie étant des échantillons naturels, il est fréquent de trouver l'espèce recherchée en association avec des espèces de paragenèse. On a ainsi pu observer des échantillons étiquetés : « *goethite/limonite/hématite sur galène et blende* » (35.614) ; « *goethite sur sidérite* » (2.264) ; « *manganite et polianite* » (150.30), etc. Ce problème peut même se présenter sans que ce ne soit notifiée sur l'étiquette du minéral la multiplicité des phases effectivement présentes. Ce fut par exemple le cas lors de l'analyse d'un échantillon d' « *anglésite* » où le résultat de l'analyse a dévoilé une quantité assez importante de *cerussite* associée à l'*anglésite.*

Remarque : *La forte opacité de certains types de minéraux analysés dans cette partie ainsi que les règles de sélection Raman, réduit fortement le nombre de spectres Raman de cette base de données ; ainsi, les échantillons étiquetés « chalcocite », « eurubexite + chalcopyrite (bornite, analyse DX) », « acanthite », « galène », « chlorargyrite », « melanothallite », « percylite », « chrysocolle » n'ont pu permettre d'établir une fiche minéralogique de ces espèces en vue d'une identification ultérieure sur des objets archéologiques métalliques altérés.*

Les spectres Raman obtenus sur les différents minéraux étudiés ne peuvent prétendre au qualificatif de « spectre de référence » que si les informations fournies par ces derniers sont corroborées par une autre méthode d'analyse. C'est la raison pour laquelle

nous avons choisi d'analyser par diffraction des rayons-X (DX) tous les échantillons devant constituer des spectres de référence. La figure suivante représente le principe d'une telle double-analyse.

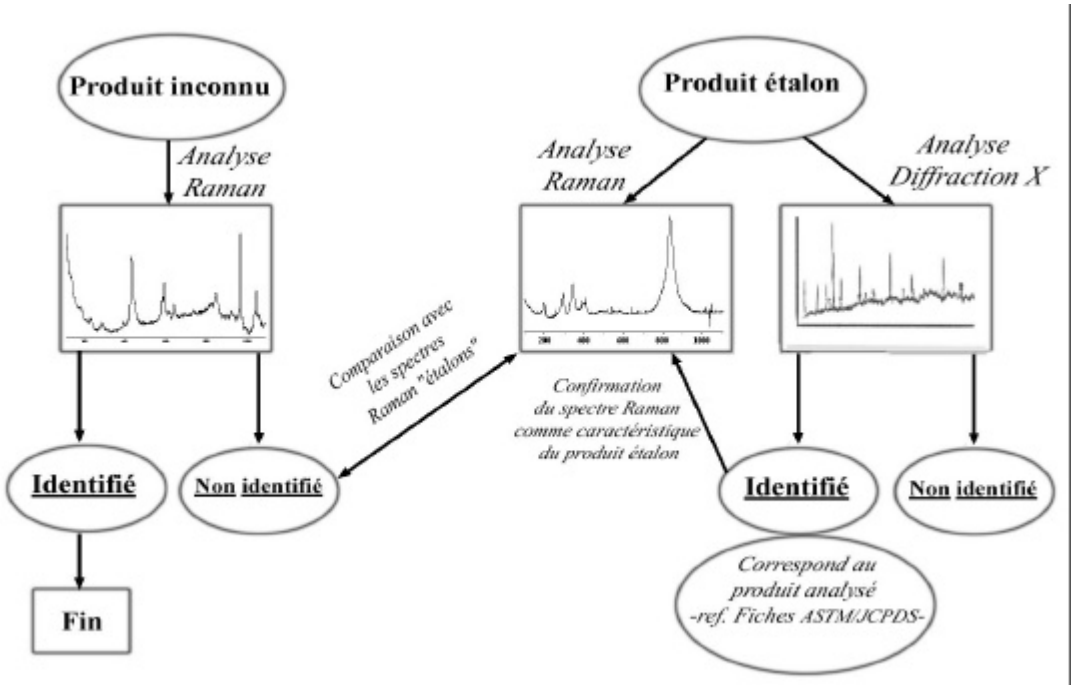


Figure 13.

Ainsi, parallèlement à l'analyse de produits inconnus (voir Chapitres 4, 5 et 6), nous procédons à l'analyse par MR et par DX d'un échantillon synthétique ou naturel (géologique) de divers produits.

⟶ Si le spectre DX correspond à l'appellation donnée à l'échantillon, le spectre Raman peut alors être considéré comme représentatif de ce minéral et être désigné « ***spectre de référence*** ». Ultérieurement, ce spectre introduit dans une *base de données Raman*, permettra d'identifier les spectres inconnus acquis entre-temps.

⟶ Si le spectre DX ne correspond pas à l'appellation de l'échantillon, alors deux possibilités se dégagent :

1/ soit la nouvelle identification présente un intérêt quelconque, alors l'échantillon se voit ré-attribuer un nom exact correspondant à l'identification de son spectre DX et le spectre Raman est enregistré sous le nouveau nom (ex : les échantillons étiquetés « *brochantite* », s'avèrent être par DX de l'*antlérite* ; on considère quand même leur spectre Raman et on identifie ces derniers comme étant des spectres d'*antlérite*).

2/ soit la nouvelle identification ne présente aucun intérêt, alors on essaye d'obtenir un autre prélèvement d'un autre échantillon afin de renouveler l'opération.

Remarque : *L'acquisition des spectres de référence a exigé des prélèvements en raison des analyses par diffraction X, méthode malheureusement « (semi)-destructive ». On verra ultérieurement comment certains échantillons dont il n'a pas pu être fait de prélèvements (conservation à l'abri de l'air, sous verre) n'ont pu voir leur spectre Raman confirmé par une analyse DX (voir molysite, fiche minéralogique 22).*

IV. Résultats

IV.1 Correction des étiquetages

Un autre problème majeur s'est posé lors de la mise en place de ce programme. Il s'agit de la dénomination des espèces minérales et leur étiquetage. En effet, si l'on considère l'année d'acquisition de certains minéraux étudiés (celle-ci varie entre le tout début du XIX^{ème} siècle et la période actuelle) on peut considérer leur attribution à telle ou telle espèce minérale comme réellement douteuse.

Cette hypothèse s'est malheureusement vérifiée à de nombreuses reprises par des résultats non concordants avec les anciennes données relatives aux minéraux étudiés. Il ne faut cependant pas imputer ces erreurs de dénomination à la seule solde des collectionneurs minéralogistes, amateurs ou confirmés, qui ont aidé à la constitution de la galerie actuelle. Les exemples suivants en disent long sur la fragilité et l'inconstance historique des caractérisations physico-chimiques et minéralogiques des espèces minérales :

Au début de ce siècle une fatale confusion vint troubler la nomenclature minéralogique. En effet, après avoir découvert - un peu trop tardivement - que la goethite (α-FeOOH) et la lépidocrocite (γ-FeOOH) étaient deux minéraux distincts optiquement (A. Lacroix, 1901), une inversion fit que la goethite fut nommée lépidocrocite et inversement. Actuellement, ces deux espèces sont distinguées par des morphotypes géographiques ainsi que par des analyses physiques telles que la diffraction X (détails *in* Chapman & Hall, 1998).

Un autre exemple se traduit par les travaux de Jambor (1996) et concerne deux polymorphes de formule $Cu_2Cl(OH)_3$: la paratacamite et la clinoatacamite. La confusion entre ces deux polymorphes, découverte relativement récemment, concerne un grand nombre d'études effectuées avant 1996. Ce point sera amplement détaillé dans le chapitre traitant des « chlorures de cuivres » (voir chapitre 4*, IV.1.1*).

Les exemples sont heureusement rares et concernent en général les espèces minérales encore peu connues ou très instables dans des conditions ambiantes. On peut, dans notre cas, considérer que la plupart des analyses combinées par Microscopie Raman et diffraction X permettent d'obtenir des identifications exactes du minéral ainsi que des spectres Raman de référence. Enfin, signalons que la correction des étiquetages se révélait parfois évidente (changement de nom d'une espèce depuis plusieurs années, exemple d'un échantillon étiqueté « chessylite » et qui est en fait de l'azurite), ou plus pertinentes comme dans le cas de la brochantite qui se trouve être de l'antlérite, la langite qui se trouve être de la brochantite (avec très peu de langite) ou encore, celui de la xanthosidérite (voir fiche minéralogique 12) qui s'avère être un mélange de goethite et de lépidocrocite.

IV.2 Etat de la question et étude des spectres existants

Le flou existant et la difficulté d'établir une base de données de spectre de référence ne concerne pas uniquement l'étiquetage des minéraux. D'autres problèmes viennent se greffer à ceux précédemment cités.

1) La *variabilité des résultats* entre les différents auteurs pour une même espèce analysée est le premier de ces problèmes. La variation peut évidemment être due à la différence instrumentale entre les différentes équipes de recherche mais elle est surtout due à la *mauvaise interprétation* des spectres et à la mauvaise attribution de certaines bandes Raman. On peut ainsi citer les travaux de De Faria (1997) où celui-ci répertorie un certain nombre de travaux menées sur les oxy-hydroxydes de fer, dont les résultats sont quelque peu éclectiques (voir Chapitre 3, *III*).

2) La *pureté de certains échantillons commerciaux* : le cas cité par Andersen (1982) concernant le pigment « Naples yellow » est très représentatif. Trois échantillons commerciaux supposés être du $Pb_2(SbO_4)_2$ (Gettens & Scout, 1966) ont été analysés : le premier donne un oxyde antimoniate de plomb $[Pb_2Sb_2O_6(O,OH)]$; le deuxième est constitué du même oxyde complété par du Sb_2O_3 ; dans le troisième on trouve du $PbCO_3$ et du $PbCrO_4$; ainsi, aucun des trois échantillons ne correspond à la formule attendue.

3) Enfin, le *décalage de langage* entre historiens, artistes et physiciens ou même chimistes et minéralogistes est lui aussi un problème réel. Le « cadmium yellow » est l'exemple approprié. Dénommé ainsi par les artistes à cause de sa couleur, il est en fait constitué de sulfure de cadmium.
   De plus, ces noms varient selon les localités, les périodes et les recettes spécifiques à chaque artiste ou peintre : le « prussian blue » est en fait du ferricyanure de fer $[Fe_4(Fe(CN)_6)_3]$, le « cobalt blue » de l'aluminate de cobalt.

Dans cette ordre d'idée, la phrase de Michel Pastoureau (1990) sied à merveille : « La couleur du peintre n'est pas celle du physicien et celle du physicien n'est pas celle du poète ».

IV.3 Fiches minéralogiques et spectres Raman

Cette étude ne présente naturellement pas la totalité des pigments préhistoriques ou des produits de corrosion associés aux différents métaux (et pour cause, on en recense plusieurs centaines). Ceci doit donc constituer un projet de recherche futur visant à enrichir l'actuelle base de spectres Raman présentées ici.

La plupart des spectres présentés dans le cadre de ce chapitre concernent des espèces minérales existantes ou susceptibles d'exister sur les métaux étudiés. Nous tâcherons de comparer nos résultats avec ceux d'ores et déjà existants dans la littérature (si le cas se présente), notamment quand d'importantes divergences entre les spectres seront notées.

Les minéraux présentés dans la partie suivante ont été identifiés par MR et confirmés par DX. On présente chaque minéral accompagné de sa fiche minéralogique (Dud'a & Rejl, 1992 ; brgm) et de son spectre Raman. La référence précédant le nom du minéral analysé (ex : F1) renvoit à la fiche de diffraction-X correspondante au minéral en annexe 4 ainsi qu'à la microphotographie du minéral en annexe 3 (celle-ci ne sera effectuée que si la microphotographie du minéral présente un certain intérêt).

Notons en ce qui concerne les spectres qui suivent, la remarque faite par Nakamoto (1986) au sujet de la fragilité des liaisons métal—métal et leur sensibilité à des décompositions photochimiques et/ou thermales. Cet auteur indique également que les vibrations correspondantes à ces liaisons se situent, à cause de la relative faiblesse des liaisons M—M et de l'importance de la masse des atomes métalliques, dans la fenêtre des bas nombres d'ondes aux environs de 100 à 250 cm^{-1}.

La région des hauts nombres d'ondes (~3400 cm^{-1}), qui correspond aux vibrations des liaisons O—H des minéraux ou des molécules d'H_2O a, dans la majeure partie des cas, été sondée à la recherche d'éventuelles traces de ces groupements. Les bandes Raman suivies d'un astérisque (*), correspondent à des bandes de *faible intensité* ; les bandes avec 2 astérisques correspondent à des bandes de *très faible intensité*. Les bandes les plus intenses sont soulignées.

V. Lexique par groupe

Oxydes

Page

F1- Cuprite 51
F2- Ténorite 51
F3- Hématite (oligiste) 52
F4- Litharge et massicot 53
F5- Minium 54
F6- Oxyde de Zinc 55
F7- Zincite 57
F8- Cassitérite 59
F9- « Oxyde de Cobalt » 60
F10- Eskolaï te 61

Oxy-Hydroxydes

F11- Goethite 61
F12- Lépidocrocite 62
F13- Manganite 63

Sulfates et Hydroxy-Sulfates

F14- Antlérite 64
F15- Chalcanthite 65
F16- Brochantite 65
F17- Linarite 67
F18- Anglésite 68

Sulfures

F19- Covélite 69

Phosphates et Hydroxy-Phosphates

F20- Libethenite 69
F21- Pseudomalachite 70

Chlorures et Hydroxy-Chlorures

F22- Molysite 71
F23- Chlorargyrite (Cérargirite) 72
F24- Matlockite 72
F25- Cotunnite 73
F26- Mendipite 73
F27- Atacamite 74
F28- Atacamite & Clinoatacamite (mélange) 75
F29- Botallackite 76
F30- Calumetite 76
F31- Cumengite 77
F32- Boleite 77
F33- Fiedlerite 78
F34- Laurionite 78

Carbonates et Hydroxy-Carbonates

F35- Cerussite 79
F36- Smithsonite 79
F37- Azurite 80
F38- Malachite 81
F39- Hydrocerussite 82
F40- Aurichalcite 83
F41- Rosasite 84
F42- Hydrozincite 84

Hydoxy-Silicates

F43- Dioptase 85

Mixtes

F44- Connellite 86
F45- Buttgenbachite 86
F46- Phosgenite 87
F47- Pyromorphite 87

VI. Lexique par ordre alphabétique

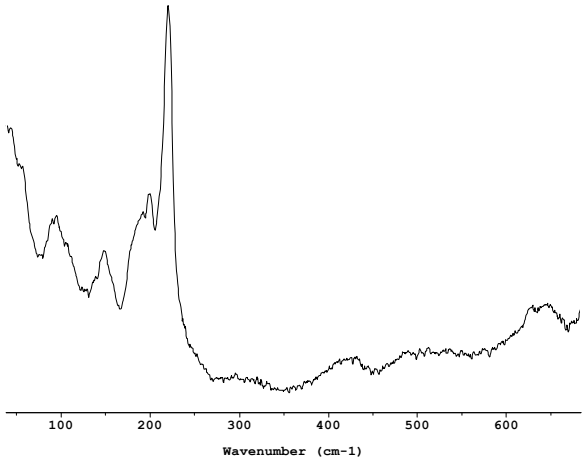
	Page	*Fiche*
Anglésite	F18	*68*
Antlérite	F14	*64*
Atacamite	F27	*74*
Atacamite & Clinoatacamite (mélange)	F28	*75*
Aurichalcite	F40	*83*
Azurite	F37	*80*
Boleite	F33	*77*
Botallackite	F29	*76*
Buttgenbachite	F45	*86*
Brochantite	F16	*65*
Calumetite	F30	*76*
Cassitérite	F8	*59*
Cerussite	F35	*79*
Chalcanthite	F15	*65*
Chlorargyrite (Cérargirite)	F23	*72*
Connellite	F44	*86*
Cotunnite	F25	*73*
Covélite	F19	*69*
Cumengite	F31	*77*
Cuprite	F1	*51*
Dioptase	F43	*85*
Eskolaï te	F10	*61*
Fiedlerite	F33	*78*
Goethite	F11	*61*
Hématite (oligiste)	F3	*52*
Hydrocerussite	F39	*82*
Hydrozincite	F42	*84*
Laurionite	F34	*78*
Lépidocrocite	F12	*62*
Libethenite	F20	*69*
Linarite	F17	*67*
Litharge et massicot	F4	*53*
Malachite	F38	*81*
Manganite	F13	*63*
Matlockite	F24	*72*
Minium	F5	*54*
Mendipite	F26	*73*
Molysite	F22	*71*
Oxide de Cobalt	F9	*60*
Oxyde de Zinc	F6	*55*
Phosgenite	F46	*87*
Pseudomalachite	F21	*70*
Pyromorphite	F47	*87*
Rosasite	F41	*84*
Smithsonite	F36	*79*
Ténorite	F2	*51*
Zincite	F7	*57*

F1- Cuprite

Oxyde Cu_2O

Groupe Spatial : *Pn*3*m*

***Etymologie**: du latin cuprum = cuivre (Haidinger, 1845) et du grec* Kuproe*. **Dureté**: 3,5 à 4 (fragile). **Couleur**: brun-rouge, rouge, gris de plomb à noire. **Transparence**: translucide. **Éclat**: adamantin, semi-métallique à mat. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: conchoïdale, inégale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus, terreux et fibreux. **Densité**: 6,1. **Système cristallin**: cubique. **Forme des cristaux**: octaèdres, hexaèdres, dodecaèdres, aiguilles. **Luminescence**: parfois rouge framboise sombre. **Paragenèse**: ténorite, azurite, malachite, cuivre.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
cuprite	**cuprite + *(1 pic)***	**cuprite**	MNHN	195-167	Cornwall/G.B
cuprite	**cuprite**	**cuprite + quelques cristaux d'atacamite**	MNHN	23-481	Devonshire/G.B

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

BS CU 12	**55**	**93**	**148**	**186**	**195**	**218**		*		**495***		**638***

F2- Ténorite

Oxyde CuO

Groupe Spatial : *C*2/*c*

***Étymologie**: du nom du botaniste italien M.Tenore (Semmola, 1841). **Dureté**: 3 à 4 (fragile). **Couleur**: gris acier à noire. **Transparence**: opaque. **Éclat**: métallique, gras. **Clivage**: indistinct. **Cassure**: conchoïdale à inégale. **Morphologie**: cristaux, agrégats écailleux et terreux (mélaconite), revêtements. **Densité**: 5,8 à 6,4. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: tablettes. **Paragenèse**: chalcosine, cuprite, limonite.*

Bandes Raman :

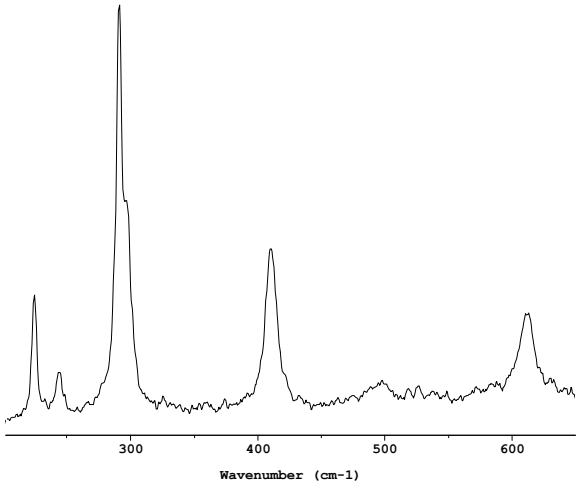
Aucun échantillon étalon de *ténorite* n'a pu être analysé à cause de la très forte absorption d'énergie à laquelle est sujet ces types de minéraux fortement opaques (voir Chapitre 4, *IV.1.1*).

F3- Hématite (oligiste)

Oxyde α-Fe_2O_3

Groupe Spatial : *R*3_*c*

***Etymologie**: du grec haima = sang (Pline). **Dureté**: 6,5 fragile. **Couleur**: brun-rouge, gris-noir, noire. **Transparence**: translucide, opaque. **Éclat**: métallique, mat. **Clivage**: non clivable, existe seulement une divisibilité dépendant de la structure en macles, selon /0001/. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, agrégats en rosettes, en écailles, grenus, massifs, noduleux et rayonnants, oolites, pseudomorphoses. La variété écailleuse se nomme spécularite. **Densité**: 5,2 à 5,3. **Système cristallin**: rhomboédrique. **Forme des cristaux**: tablettes, écailles, rhomboèdres, macles. **Magnétisme**: faible inclusions de Ti, Al, Mn. **Paragenèse**: sidérite, limonite, magnétite, pyrite, quartz, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
hématite	**Monocristaux***	hématite	MNHN	106-191	Mont Dore, France
hématite		hématite	MNHN	104-1132	Stromboli, Italie
hématite		hématite	MNHN	106-408	Pouzac, France

* pas de possibilité d'effectuer de DX en poudre. Néanmoins, par déduction, et par comparaison avec d'autres spectres Raman d'hématites certifiées, les spectres Raman présenté ici appartiennent avec certitude à l'hématite.

L'hématite en littérature :

L'hématite est l'espèce la plus stable des oxydes de fer ; dans les sols, elle se forme à partir de la ferrihydrite (par arrangement structural et déshydratation). *L'oligiste* est un ancien nom de l'hématite qui est actuellement peu utilisé par les minéralogistes mais qui se retrouve dans les ouvrages généraux de vulgarisation. Il existe également de nombreuses substitutions possibles de l'hématite par des ions Cr, Mn, mais surtout de par l'Al. Ces atomes influent, comme dans le cas de la goethite, sur les paramètres de maille (a).

L'eau sous forme de groupements OH peut exister dans les hématites mal cristallisées. Ces groupements disparaissent si la température dépasse les 160°C alors que l'eau structurale ne disparaît pas à moins de 1000°C. Cette substitution en OH (hydrohématite de Wolska & Schwertmann, 1993) compense d'après certains auteurs un déficit de charge induit par les lacunes cationiques.

L'hématite est maintenant assez bien identifiée et définie par MR. De nombreux travaux ont été menés sur cette espèce minérale, que ce soit sous la forme de produits de corrosion d'objets ferreux, ou sous forme de pigments colorants. La plupart des auteurs s'accordent à admettre comme bandes caractéristiques de l'hématite les 7 bandes

présentées dans le tableau suivant ainsi que la bande à 1310-1330 cm^{-1} qui correspond à un effet « two magnon ».

Signalons enfin que les bandes Raman citées ci-dessous sont caractéristiques d'une hématite bien cristallisée. La bande à 411 cm^{-1} est, entre autres, particulièrement sensible aux variations causées par les substitutions (ex : Al, Mn, …) ou par la température de l'échantillon (voir Chapitre 4, *IV.1.5*).

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

NC HT 15	**224**	**245**	**291**	**299***	**411**	**498**	**611**

F4- Litharge et massicot

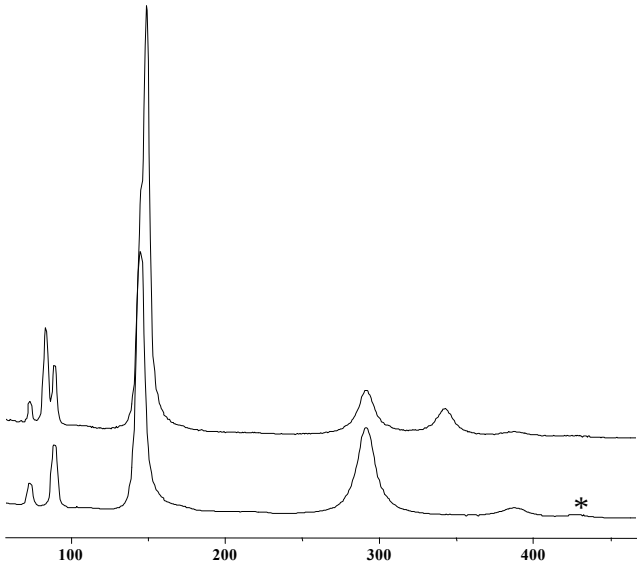
Oxyde PbO

Litharge

Groupe Spatial : *P4/nmm*
***Etymologie**: du grec Liqarguroe (pierre d'argent.*
***Clivage** : distinct selon 110.*
***Couleur**: rouge.*
***Dureté** : 2.*
***Densité**: 9,2.*
***Système cristallin**: tétragonal .*

Massicot

Groupe Spatial : *Pbma*
***Clivage** : distinct selon 100, ou 010*
***Couleur**: jaune à jaune rouge*
***Dureté** : 2.*
***Densité**: 9,6.*
***Système cristallin**: orthorhombique .*



Spectre du haut (AUPB03) : mélange litharge & massicot,
spectre du bas (AUPB04) : massicot seul

ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
Oxyde de Plomb	**litharge/massicot**	**litharge/massicot**	Lab. Minéralogie

S'il existe de nombreuses méthodes pour obtenir le protoxyde de plomb ou PbO (ex : par voie sèche : pyrolyse d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates de plomb, ou par voie humide : électrolyse, …), la nature du produit recueilli à température

ordinaire dépend des conditions de refroidissement, des dimensions, de la forme et du degré de perfection des cristallites formées à haute température (> 448°C). Un refroidissement lent tend à produire la forme la plus stable thermodynamiquement à température ambiante : le *litharge* (rouge) : α-PbO ou γ-PbO, alors qu'un refroidissement plus brutal tend à conserver l'autre forme de PbO β- (jaune), le *massicot* (Pascal, 1963). En pratique, et selon Pascal (1963), on obtient un mélange des deux polymorphes. Les attributions de bandes données par Bell *et al*. (1997) (B) pour le litharge et pour le massicot sont présentées dans le tableau suivant. La présence de carbonates de plomb (cerussite, hydrocerussite ou plumbonacrite) a également été détectée par MR grâce à la présence de faibles bandes aux nombres d'ondes 1051 et 1054 cm^{-1}.

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

Ref.	Espèce attribuée									
B	Massicot				143		289		385	
B	Litharge					145	285	336		
Pt (AUPB04)	(cristaux jaunes), massicot	73		89	144		291		387	426*
Pt (AUPB02)	(cristaux rouges), litharge + massicot	73	84	89	144*	148	291	342	387	426*

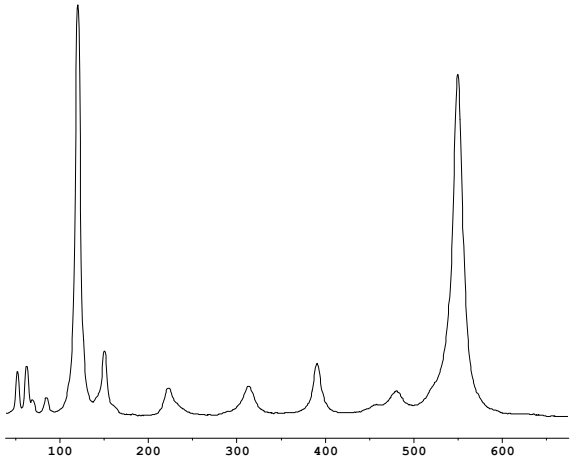
* épaulement

F5- Minium

Oxyde Pb_3O_4

Groupe Spatial : *P*4*b*2-

***Etymologie**: du nom de la rivière Minius, dans le nord-ouest de l'Espagne. **Dureté**: 2 à 3. **Couleur**: rouge clair à brun-rouge. **Transparence**: non transparent. **Éclat**: mat, gras. **Clivage**: parfait selon nord-ouest de I'Espagne /110/. **Cassure**: terreuse. **Morphologie**: écailles, agrégats pulvérulents. **Densité**: 8.2. **Système cristallin**: tétragonal. **Forme des cristaux**: écailles Microscopiques. **Paragenèse**: galène, cerussite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
Pb_3O_4	**minium**	**minium**	Debitus	synthétique	

Le spectre Raman du minium est maintenant bien admis avec les bandes caractéristiques développées dans le tableau suivant (B : Bussotti *et al*., 1997 ; Be : Bell *et al*., 1997 ; S : Smith & Barbet, 1999 et Pt : présent travail).

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}).

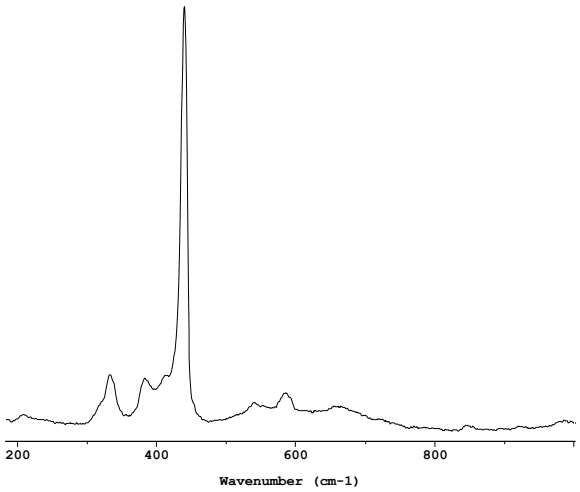
Ref.									
B		121	151	224	314	391			549
Be		122	149	223	313	390		480	548
S	32, 53, 64, 71, 86	121	151	223	314	391		481	550
Pt, FQVI04	**51, 60, 70, 84**	**120**	**150**	**223**	**313**	**391**	*	**480**	**549**

* très faible bande

Les deux bandes majeures du spectre sont la bande à 120 cm^{-1}, qui correspond selon Bussotti *et al*. aux vibrations de déformation de l'angle O—Pb(IV)—O, et la bande à 549 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison Pb(IV)—O.

F6- Oxyde de Zinc

Oxyde ZnO



ETIQUETTE	**Résultats par DX**	**Résultats par Raman**	**Origine**
oxyde de zinc	**oxyde de zinc***	**oxyde de zinc**	Lab. minéralogie

* produit Prolabo, Rhône-Poulenc, N°29-211

Les différentes bandes que nous présentons ont été attribuées aux différents modes de symétrie suivants par Damen *et al*. (1966), Philips (1993) et Xu *et al*. (1998).

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}) -CA ZN 09-

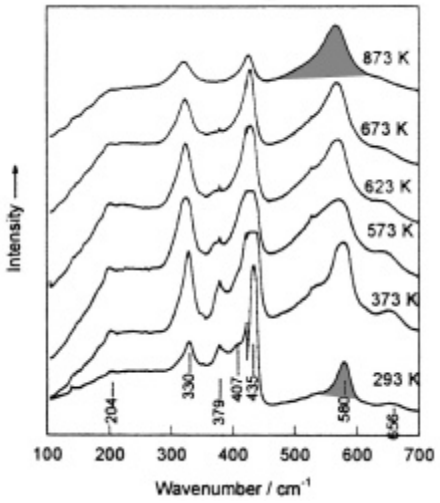
Mode de symétrie/ interprétation	*Effet Multiphoton*	*Effet Multiphoton*	A^1_T	E^1_T	E_2	E^1_L	Dédoublement de la bande à ~330 cm^{-1}
	205*	**332**	**380**	**410***	**437**	**582**	**658***

Mode de symétrie / interprétation	*Effet Multiphoton à ~ 1050 cm^{-1} ou infime pollution par l'hydrozincite*	*Effet Multiphoton identifié à 1084 cm^{-1}*	*Effet Multiphoton*
	1062	**1076**	**1150**

Mode de symétrie / interprétation	*infime pollution par l'hydrozincite*	*infime pollution par l'hydrozincite*	*Bandes O-H*	*Bandes O-H*	*Bandes O-H*
	1371*	**1550***	**3413**	**3509**	**3573**

Les spectres Raman de l'**oxyde de zinc** donnent des bandes à 205*, ~330, 380, 410*, 437, ~580 et 658* cm^{-1} (CAZN09). Ces bandes correspondent parfaitement aux observations de Bell *et al*. (1997) et de Xu *et al*. (1998). Ce dernier auteur a notamment montré les variations d'intensité des bandes à 437 et 580 cm^{-1} en fonction de la température à laquelle est soumis l'échantillon. Ainsi, à 873°K, la bande à 580 cm^{-1} est assez intense (et très large) et lorsque la température diminue jusqu'à atteindre la température ambiante (293°K), l'intensité de la bande à 580 cm^{-1} diminue, alors que celle de la bande à 437 cm^{-1} augmente.

Dès lors, la largeur de la bande à 580 cm^{-1} peut être considérée comme caractéristique d'un état **désordonné** ou **amorphe**, alors que l'intensité et la largeur de la bande à 437 cm^{-1} serait un signe de **bonne cristallisation** du minéral (bande très fine). L'infime pollution par de *l'hydrozincite* pourrait fort bien expliquer la présence des 3 bandes à ~1062, 1371*, 1550* cm^{-1} (voir fiche 42) ; cette hypothèse peut également convenir pour justifier la présence des bandes de vibrations des liaisons O—H vers les 3400-3500 cm^{-1}. Malheureusement, aucun spectre des bandes O—H de *l'hydrozincite* n'a pu être acquis dans cette zone de nombre d'onde, de sorte que l'on ne peut, avec certitude, attribuer ces bandes aux vibrations des liaisons O—H de l'hydrozincite ou, à celle de l'eau adsorbée sur des cristaux de ZnO, phénomène déjà observé par Philips (1993).



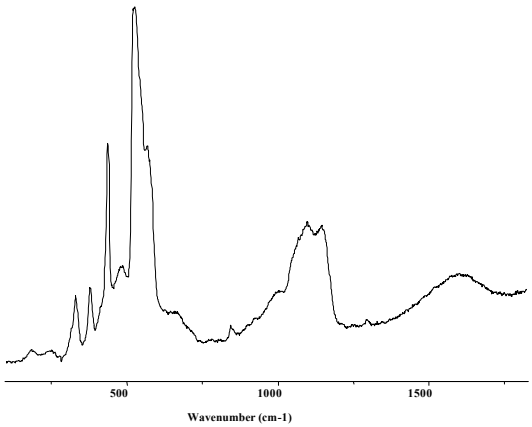
Spectre(s) Raman {6}de l'oxyde de zinc en fonction de la température (Xu *et al*., 1998).

F7- Zincite

Oxyde (Zn,Mn)O

Groupe Spatial : *P*63*mc*

***Étymologie**: d'après la composition chimique (Haidinger, 1827). **Dureté**: 4,5 à 5 (fragile). **Trace**: jaune orangé, brun-jaune. **Couleur**: rouge, composition chimique rouge-jaune, rouge-brun. **Transparence**: translucide, opaque. **Éclat**: adamantin, semi-métallique. **Clivage**: parfait. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux rares, agrégats grenus et feuilletés. **Densité**: 5,4 à 5,7. **Système cristallin**: hexagonal. **Paragenèse**: calcite, willemite, franklinite, rhodonite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
zincite	**zincite**	**zincite**	MNHN	98-463
zincite	**zincite**	**zincite**	MNHN	98-438
zincite	**zincite+ ???**	**?**	MNHN	68-192
zincite	Monocristal*	**?**	MNHN	58-18

* par d'analyse par DX en poudre

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

CA ZN 04	*98-463*					437	480	527	545	573			
CA ZN 02	*98-438*	205	330	379	410	437	480	525	543	571	1069	1094	1596

La différentiation par MR entre *oxyde zinc* et *zincite* n'est pas une chose aisée. En effet, la zincite a été très peu étudiée par MR alors que l'oxyde de zinc a déjà fait l'objet de quelques recherches (ex : Bell *et al*., 1997 ; Xu *et al*., 1998). D'autre part, ces deux minéraux ne se différencient dans leur formulation chimique que par la présence variable du manganèse dans la zincite [(Zn, Mn)O] (Nickel & Nichols, 1991), alors que cet élément est théoriquement absent de l'oxyde de Zn « pur » (ZnO).

Les spectres Raman obtenus sur quatre échantillons naturels différents étiquetés « zincite » (ref. 98-463, 98-438, 58-18 et 68-192) donnent trois sortes de spectres Raman différents. Deux de ces échantillons ont été confirmés par l'analyse DX comme étant de la zincite pure, il s'agit des échantillons 98-463 et 98-438.

Les différences entre la zincite et le ZnO sont particulièrement caractérisées par les bandes Raman à 480, 525 et 543 cm^{-1}, ainsi que par la bande observée à ~571 cm^{-1} dans la zincite et à ~582 cm^{-1} dans le ZnO. Ces bandes de la zincite (de formule, rappelons-le : (Zn, Mn)O) peuvent être comparées à celles des oxydes de Mn de type MnO et MnO_2 situées respectivement à 521 et 547 cm^{-1} pour MnO et à 490, 523 et 576 cm^{-1} pour MnO_2 (voir Tableau 16, Bernard *et al*., 1993, 1994). Les similitudes constatées proviennent très certainement du fait que ces bandes correspondent aux différentes vibrations et élongations des liaisons et des angles du groupement Mn—O. La deuxième de ces zincites (98-438), correspond au spectre Raman CAZN02 (deuxième spectre en partant du haut des *Spectres Raman* {7} présentés ci-dessous) et présente, en addition aux bandes

déjà mentionnées, certaines bandes caractéristiques de ZnO (205, 330, 379, 410 et 437 cm^{-1}).

L'échantillon 68-192 présente de par ses spectres Raman et de par ses spectres DX peu de similarités avec la zincite et certaines différences notoires dans les spectres (Raman et DX) de ce minéral nous permettent d'affirmer qu'il s'agit d'une autre espèce ou d'une zincite modifiée (substitution en Mn plus importante par exemple…).

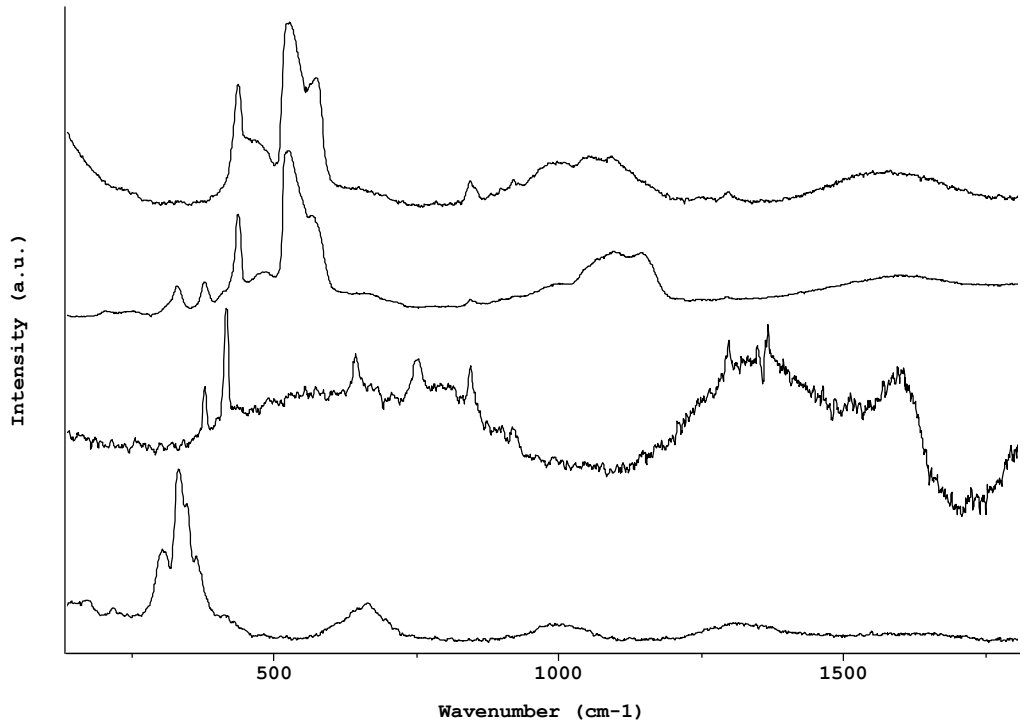
Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}) du 3ème échantillon étiqueté « zincite » (68-192).

CA ZN 07	*68-192*	143	171	217	305	332	348	364	412	660	988	1317

Enfin, le 4ème échantillon étiqueté « *zincite* » (58-18) est, quant à lui, clairement distinct des autres spectres Raman de zincite définis ci-dessus (98-463 et 98-438). Aucune analyse par DX en poudre n'a pu être menée sur cet échantillon (monocristal), de sorte que l'on ne peut pour l'instant définir la composition exacte de ce minéral.

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}) du 4ème échantillon étiqueté « zincite » (58-18).

CA ZN 03	*58-18*		379	416	643	751	844	918	1603



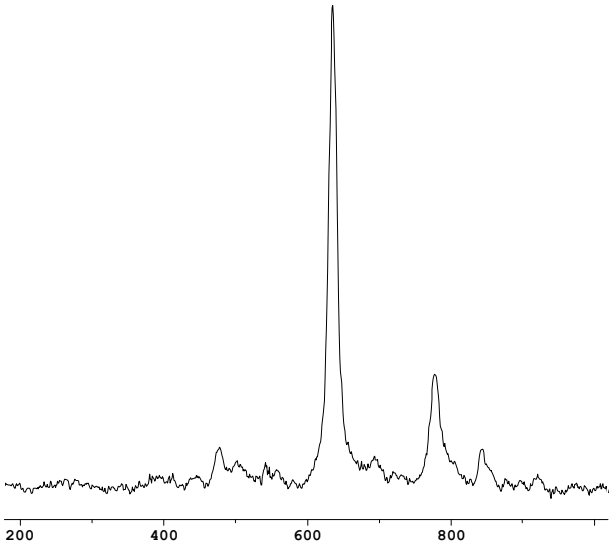
Spectre(s) Raman {7}des différents échantillons étiquetés « zincite ». Seuls les deux spectres du haut correspondent à des zincites pures (de haut en bas CAZN04, CAZN02, CAZN03 et CAZN07).

F8- Cassitérite

Oxyde SnO_2

Groupe Spatial : *P*4/*mnm*

***Etymologie**: du grec kassiteros - étain (Beudant, 1832). Dureté: 7 (fragile). **Couleur**: brune, noire, jaune, grise. **Transparence**: translucide, non transparente. **Éclat**: adamantin, métallique. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**; cristaux, agrégats grenus et en rognons, pseudomorphoses, galets. **Densité**: 6,8 à 7. **Système cristallin**: quadratique. **Forme des cristaux**: prismatiques, bipyramidaux, rarement aciculaires, macles. inclusions de Fe, Ta. **Paragenèse**: fluorite, scheelite, wolframite, topaze.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
cassitérite	**cassitérite**	**cassitérite**	MNHN	104-1036	Quimza cruz, Bolivie

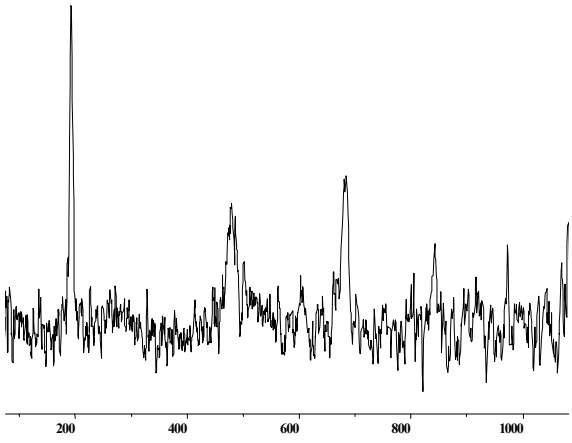
Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

BO CU 14	**475**	**635**	**776**	**842**

F9- « Oxyde de Cobalt »

Oxyde Co_xO_y
(Hachette Multimédia, 2001)

Etymologie : *cobalt = de l'allemand Kobold (génie malfaisant des mines) (Brandt, 1733). Les minerais riches en cobalt sont rares. On trouve surtout des arséniures, des sulfures et des arséniosulfures, comme la smaltine $CoAs_2$ et la cobaltine CoAsS, dans lesquels le cobalt est généralement associé au fer et au nickel.*
Soit bivalent, soit trivalent, le cobalt réagit à chaud avec les halogènes, l'oxygène, le soufre, et est attaqué par les acides. Inaltérable à la température ordinaire, le cobalt s'oxyde au rouge et donne l'oxyde « salin » Co_3O_4.
Les sels du cobalt $^{2+}$ (cobalteux) sont stables à l'air. L'oxyde cobalteux CoO, par fusion avec un oxyde acide, donne des composés définis dont certains sont utilisés, quelquefois depuis très longtemps (bleus de Nippour vers 1500 av. J.-C.), comme pigments en peinture (bleu de cobalt) ou comme couleur de grand feu en céramique. C'est le cas du smalt (silicate de cobalt), du bleu Thénard (aluminate de cobalt), du bleu azur (stannate de cobalt), du vert turquoise (aluminate et chromite de cobalt). Le vert de Rinmann et les roses de cobalt eux, sont des mélanges d'oxyde cobalteux et d'oxyde de zinc ZnO pour l'un, d'oxyde cobalteux et de magnésie MgO pour l'autre.
Les sels de cobalt $^{3+}$ (cobaltiques) sont des oxydants forts ; ils sont donc instables en solution. Le sesquioxyde Co_2O_3 hydraté est un oxyde amphotère : oxyde acide, il donne les cobaltites ; oxyde basique, il donne les sels cobaltiques. Le cobalt III donne des complexes extrêmement nombreux dont les plus importants sont les cobaltiammines, les cobalticyanures et les cobaltinitrites.



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
oxyde de cobalt	**indéterminé**	**oxyde de cobalt**	Atelier *Debitus*

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

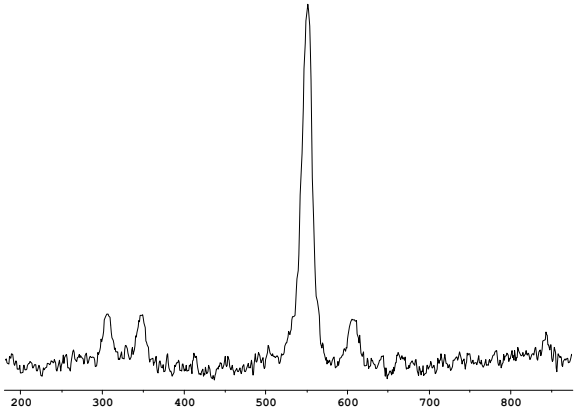
FB VI05 & FU CO 03	**193**	**478**	**682**

F10- Eskolaï te

Oxyde Cr_2O_3

Groupe Spatial : *R*3_*c*

***Clivage** : pas de clivage*
***Couleur**: noire*
***Dureté** : 8.*
***Densité**: 5,2.*
***Système cristallin**: trigonal .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
oxyde de Cr	**eskolaï te**	**eskolaï te**	Atelier *Debitus*

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

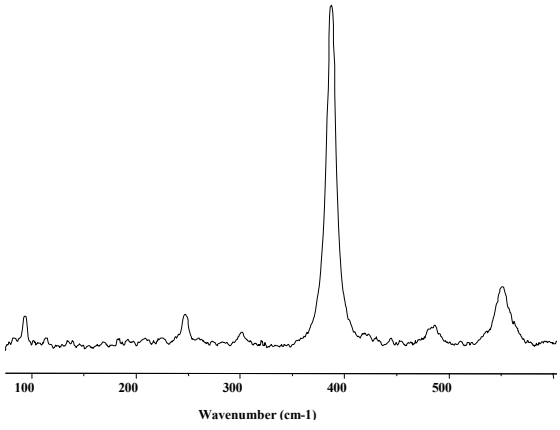
FB VI 03	**305**	**347**	**550**	**607**

F11- Goethite

Oxy-Hydroxydes α-FeOOH

Groupe Spatial : *Pbnm*

***Étymologie**: du nom du poète allemand J. W. Goethe (1749 - 1832) (Lenz, 1806). **Dureté**: 5 à 5,5 (fragile). **Trace**: jaune. **Couleur**: brune, noire. **Transparence**: translucide, opaque. **Éclat**: adamantin, semi-métallique, soyeux. **Clivage**: parfait. **Cassure**: inégale, rugueuse. **Morphologie**: cristaux, stalactites, agrégats massifs et terreux à organisation rayonnante, oolites, concrétions, pseudomorphoses. **Densité**: 4,3. **Système cristallin**: orthorhombique. **Forme des cristaux**: prismes, fibres. **Magnétisme**: paramagnétique. **Paragenèse**: sidérite, pyrite, hématite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX*	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
goethite	goethite	goethite	MNHN	117-495	Chaillac, Indre, Fr
goethite, limonite, hématite sur blende	goethite + blende	goethite + hématite	MNHN	35-614	
xanthosidérite	goethite + lépidocrocite	goethite + lépidocrocite	MNHN	60-147	Frieddrichsode, RFA

* détail des fiches DX des différentes goethites in *Bouchard, 1998.*

Goethite en littérature :

Ref.															
F				243		299			385			479		550	685
J							307		393						
K		215	232	241*	284	298	312	374	386	399	413	478	515	545	
T						298			397		414	474		550	
W						299			387					554	
Pt	**92**			**247**		**300**			**387**			**485**		**552**	

F : De Faria *et al*., 1997 ; J : Johnson, 1990 ; K : Kustova *et al*., 1992 ; T : Thibeau *et al*., 1978 ; W : Williams *et al*., 1996; Pt : présent travail (BAGO11).

C'est le plus stable et le plus abondant des oxy-hydroxydes de fer. L'ion Fe^{3+} dans le site octaédrique peut être l'objet de substitutions par des ions métalliques, le plus souvent par des ions tels que l'Al^{3+} dont le rayon atomique (0,53 Å) est inférieur à celui du Fe^{3+} (0,64 Å). Cette substitution peut aller jusqu'à 1/3. Ces facteurs influent sur les paramètres de maille (a) et sur les liaisons hydrogènes et peuvent constituer une des causes de l'écart par rapport aux spectres théoriques. Des lacunes cationiques (Wolska & Schwertmann, 1993) ont également été notées dans la structure de la goethite . Nous avons aussi observé et identifié la structure d'une goethite « désordonnée », caractérisée par rapport à une goethite *normale* par de larges bandes Raman et un décalage en nombre d'onde d'un certain nombre d'entre elles (Smith *et al*., 1999).

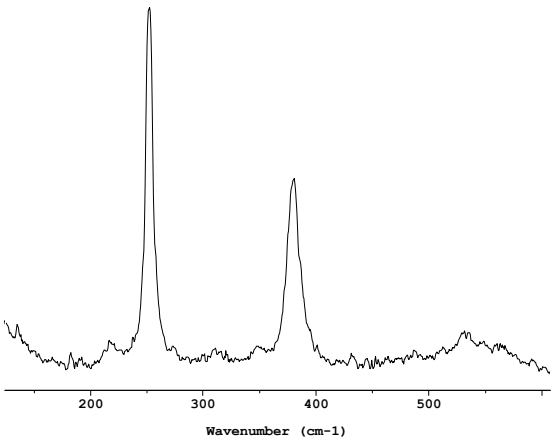
Même si ce minéral est le plus stable des oxy-hydroxydes de fer, la relative ambiguï té à laquelle est sujette la structure des produits d'altération du fer implique une variabilité au sein des spectres Raman de la goethite en littérature. Ainsi, la bande à 92 cm^{-1}, identifiée dans le cadre de cette étude, semble n'avoir jamais été enregistrée, probablement à cause de la basse position en nombre d'onde de cette bande.

F12- Lépidocrocite

Oxy-Hydroxydes γ-FeOOH

Groupe Spatial : *Amam*

***Etymologie**: du grec lepís = écaille et kroké = fibre (Ullmann, 1813). **Dureté**: 5 (fragile). **Couleur**: rouge. **Transparence**: translucide, opaque. **Éclat**: adamantin, semi-métallique, soyeux. **Clivage**: parfait. **Cassure**: inégale. **Morphologie**: cristaux, agrégats écailleux; fibreux, en rosettes, ainsi qu'en poudre. **Densité**: 4,0. **Système cristallin**: orthorhombique. **Forme des cristaux**: tablettes. **Paragenèse**: goethite, limonite, hématite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX*	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
lépidocrocite	**lépidocrocite+ hématite**	lépidocrocite+ hématite	MNHN	95-74	Cjzeuil, France
lépidocrocite	**lépidocrocite**	lépidocrocite	MNHN	102-43	Siegen-Westphalie, Allemagne

* détail des fiches DX des différentes lépidocrocites in *Bouchard, 1998*

C'est le polymorphe stable de la goethite *(voir la confusion entre ces deux espèces (ce chapitre, II.1).* Les bandes Raman de la lépidocrocite sont bien établies dans la littérature, même si l'on observe des fluctuations dans les résultats de certains auteurs (F : De Faria *et al*., 1997 ; J : Johnson, 1990 ; T : Thibeau *et al*., 1978 ; W : Williams *et al*., 1996 ; Pt : présent travail (BALE02)).

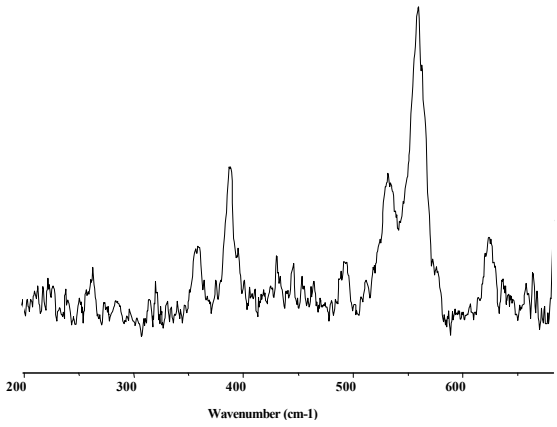
Ref.							
F	245		373	493	522	650	1303
J	257		393				
T	252		380				
W	250		376				
Pt	**252**		**379**		**530**		

F13- Manganite

Oxy-Hydroxydes γ-MnOOH

Groupe Spatial : *B*21/*d*

***Étymologie**: d'après la composition chimique (Haidinger, 1827). **Dureté**: 4 (fragile). **Couleur**: noire, grise, brun foncé. **Transparence**: opaque, translucide en rouge sur fragments minces. **Éclat**: semi-métallique, mat. **Clivage**: parfait. **Cassure**: inégale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus, terreux, aciculaires et rayonnants, concrétions. **Densité**: 4,3 à 4,4. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: prismes, aiguilles, macles. **Paragenèse**: calcite, barytine, hématite, pyrolusite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
manganite	**manganite**	**manganite**	MNHN	150-130

* détail de la fiche DX de la manganite in *Bouchard, 1998.*

Malgré la forte opacité et la coloration noire de ce minéral, il a été possible d'enregistrer un spectre Raman en utilisant une très faible intensité laser (≤1 mW) pendant une durée d'analyse plus importante que celle qui fut imposée aux autres échantillons (500 secondes). Le spectre obtenu (Pt : présent travail) correspond parfaitement à celui présenté par Bernard *et al*. (1993) pour ce produit du Mn.

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}).

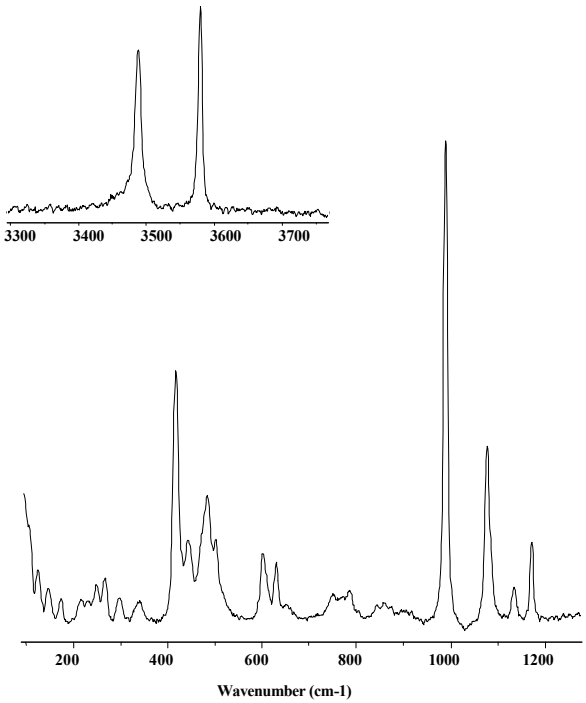
ref.						
B	358	388	*	528	555	620
Pt / BAMA06	357	387	490*	530	558	622

F14- Antlérite

Hydroxy-Sulfate $Cu_3\ SO_4\ (OH)_4$

Groupe Spatial *: Pnam*

Étymologie*: du nom de la localité d'Antler Mine (Arizona, E.U) (Hillebrand. 1889).* ***Dureté****: 3,5. Trace: vert clair.* ***Couleur****: verte.* ***Transparence****: translucide.* ***Éclat****: vitreux.* ***Clivage****: bon.* ***Morphologie****: cristaux, agrégats grenus fibreux et pulvérulents.* ***Densité****: 3,9.* ***Système cristallin****: orthorhombique.* ***Forme des cristaux****: tablettes, prismes.* ***Paragenèse****: atacamite, brochantite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
antlérite	**antlérite**	**antlérite**	MNHN	99-991	
brochantite	**antlérite**	**antlérite**	MNHN	107-679	Chuquicamata, Chili
brochantite	**antlérite**	**antlérite**	MNHN	101-197	Mexique

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

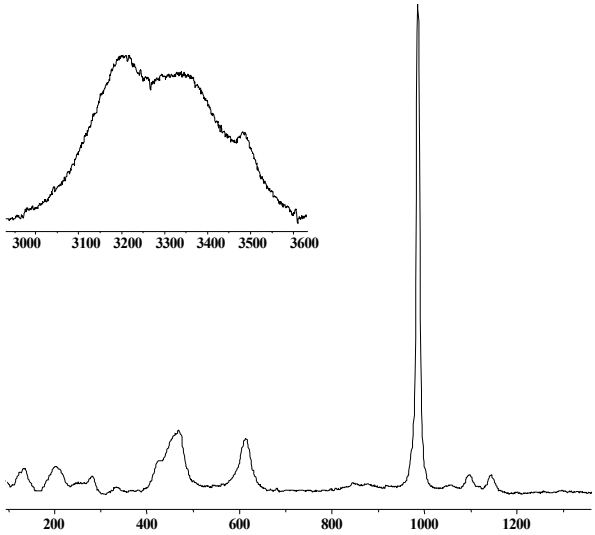
BO CU 08	**125**	**146**	**172**	**231**	**249**	**266**	**297**	**339**	**417**	**444**	**469**	**483**

501	**603**	**629**	**750**	**785**	**989**	**1078**	**1133**	**1171**	**3487**	**3579**

F15- Chalcanthite

Sulfate hydraté $CuSO_4.5H_2O$

Groupe Spatial : *P*1-



***Etymologie**: du grec khalkos = cuivre et anthos = fleur (Kobell, 1853). **Dureté**: 2,5. **Couleur**: bleue. **Transparence**: transparente. **Éclat**: vitreux. **clivage**: imparfait selon /110/. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, encroûtements, stalactites, veinules grenues et obliquement fibreuses. **Densité**: 2,2 à 2,3. **Système cristallin**: triclinique. **Forme des cristaux**: tablettes épaisses, prismes courts. inclusions de Fe, Mg, Co. **Paragenèse**: pickeringite, epsomite, mélantérite, fibroferrite.*

ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
chalcanthite	**chalcanthite**	**chalcanthite**	MNHN

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

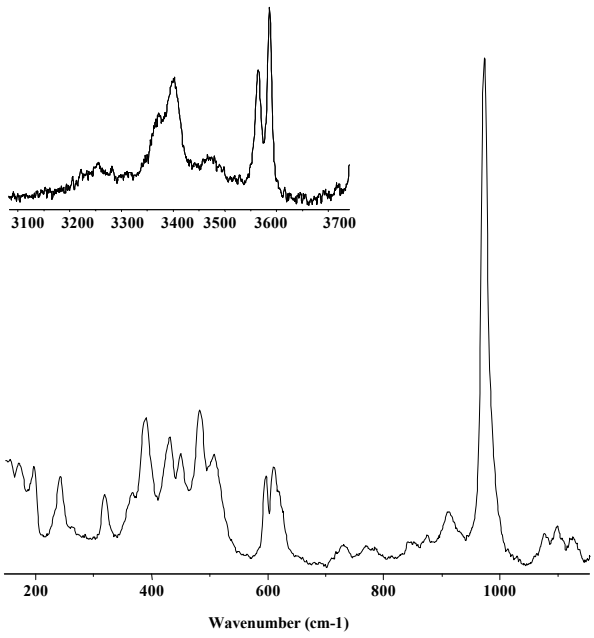
CU CU 04	**124**	**135**	**202**	**281**	**332***	**426**	**465**	**612**	**986**	**1096**	**1143**

3206	**3345**	**3482**

F16- Brochantite

Hydroxy-Sulfate
$Cu_4SO_4(OH)_6$

Groupe Spatial : 2/*m*



***Étymologie**: du nom du minéralogiste français A. J. F. M. Brochant de Villiers (1772-1840) (Lévy, 1824). **Dureté**: 3,5 à 4. **Couleur**: vert émeraude, vert-noir. **Transparence**: transparente à translucide. **Éclat**: vitreux, nacré. **Clivage**: bon **Morphologie**: cristaux, agrégats fibreux, grenus et aciculaires. **Densité**: 3,97. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: prismatiques. **Genèse**: secondaire. **Paragenèse**: linarite, azurite, antlérite, malachite.*

ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
langite	**brochantite + langite**	**brochantite**	MNHN	65-44	Lostivithiel/G.B

L'échantillon de *langite* analysé ici traduit bien la confusion longtemps entretenue concernant ce minéral. Celui-ci a en effet été faussement considéré comme identique à la brochantite; aujourd'hui la langite est considérée comme un dimorphe de la wroewolfeite (Chapman & Hall, 1998).

L'analyse DX de l'échantillon fourni une majorité de pics de la brochantite (fiche DX, 16) ainsi que 4 pics attribuables à la langite. Ces deux minéraux sont très semblables de part leur formulation chimique (langite : $Cu_4SO_4(OH)_6.H_2O$ et la brochantite : $Cu_4SO_4(OH)_6$) qui ne les differencie que par un goupement H_2O additionnel pour la langite. Leurs différences minéralogiques sont par contre plus marquées (groupe spatial et système cristallin de la brochantite : 2/m et monoclinique alors que pour la langite : Pc et orthorhombique). L'analyse par MR de ce microéchantillon n'a pas permis de mettre en évidence les cristaux de langite identifiés par DX ; ce fait évoque bien toute la fragilité d'une interprétation liée à des analyses ponctuelles.

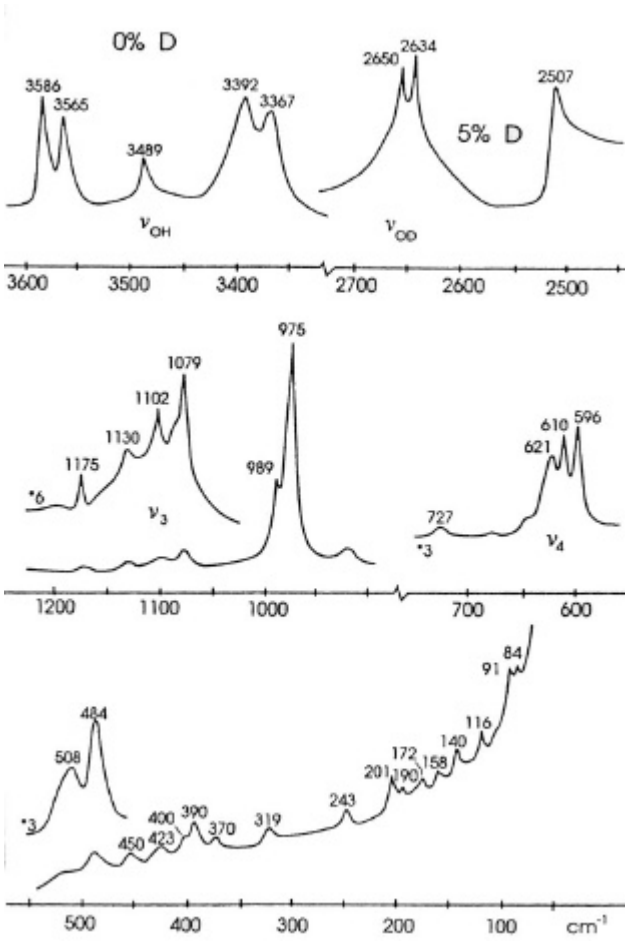
Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

BS CU 06	**171**	**195**	**233***	**243**	**319**	**366**	**389**	**429**	**449**	**483**	**506**	**597**	**611**	**621**

730*	**769***	**785***	**911**	**974**	**1078**	**1098**	**1125***

3252	**3369**	**3398**	**3563**	**3585**

Le spectre Raman présenté ci-dessus de cet échantillon a pu être facilement corrélé à celui de la brochantite grâce à la comparaison avec le spectre Raman de brochantite publié par Schmidt & Lutz (1993).



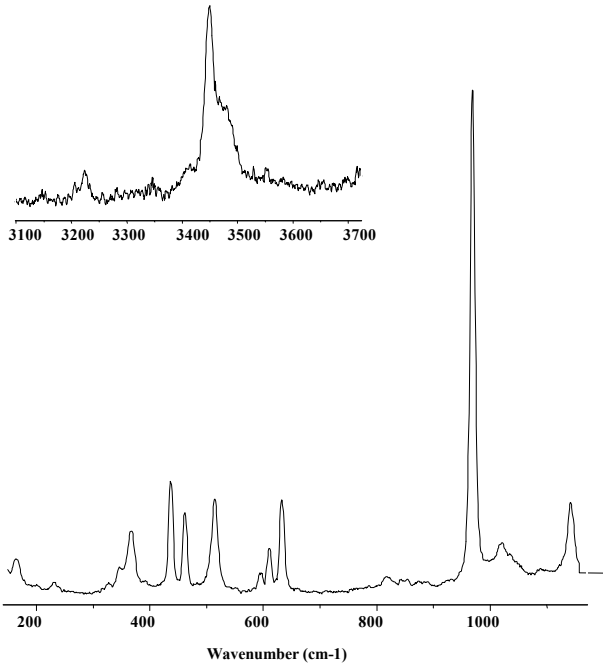
Spectre(s) Raman {8}de la brochantite selon Schmidt & Lutz (1993).

F17- Linarite

Hydroxy-Sulfate $CuPbSO_4(OH)_2$

Groupe Spatial : *P*21/*m*

***Etymologie**: du nom du lieu de sa découverte, Linares (Espagne) (Brooke,1822). **Dureté**: 2,5. **Couleur**: azur. **Transparence**: translucide. **Éclat**: vitreux. **Clivage**: parfait. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus et mousseux. **Densité**: 5,3 à 5,5 **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: en prismes (striés), en tablettes. **Paragenèse**: aurichalcite, cerussite, antlérite. etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
linarite	**linarite**	**linarite + malachite**	MNHN	74-131	Cumberland/G.B

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})
Le spectre Raman présenté correspond à la malachite

BS CU 04	**163**	**230**	**326***	**345**	**365**	**436**	**461**	**513**	**594**	**610**	**632**	**818***	**968**

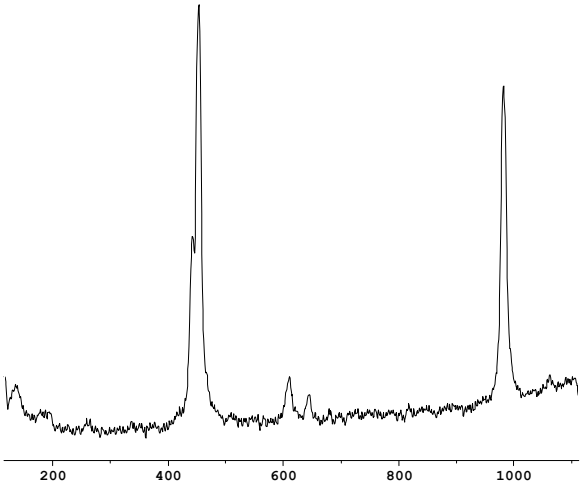
1019	**1141**		**3220**	**3448**	**3471**

F18- Anglésite

Sulfate $PbSO_4$

Groupe Spatial : *Pbnm*

Etymologie: du nom de l'île d'Anglesey (Grande-Bretagne) *(Beudant, 1832). **Dureté**: 3 (fragile). **Trace**: blanche. **Couleur**: incolore, blanche, grise. **Transparence**: transparente à translucide. **Éclat**: adamantin, soyeux. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, grains, stalactites, rarement agrégats. **Densité**: 6,3. **Système cristallin**: orthorhombique. **Forme des cristaux**: prismes, tablettes, bipyramides. **Luminescence**: jaune-orange, blanc-jaune à crème. **Paragenèse**: galène, cerussite, limonite).*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
anglésite	**anglésite + cerussite**	**anglésite + cerussite***	MNHN	99-399	Broken Hill/Australie

* Le spectre Raman présenté correspond à l'anglésite en accord avec les résultats de Black *et al*.,1995.

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

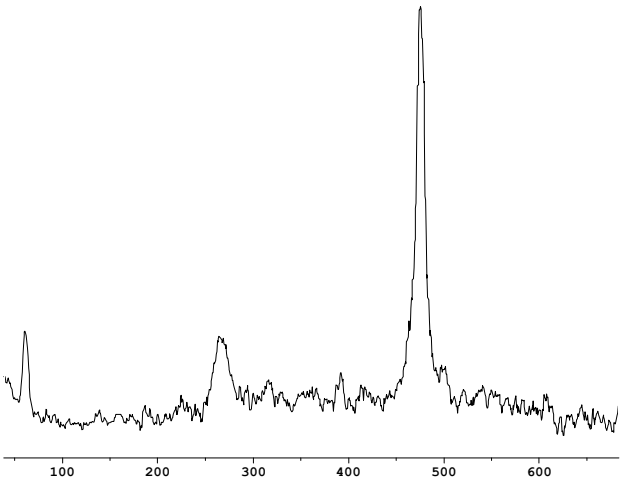
DE PB 04	**134***	**442**	**453**	**608**	**643**	**982**	**1060***

F19- Covélite

Sulfure CuS

Groupe Spatial : *P*63/*mmc*

***Étymologie**: du nom du minéralogiste italien N.Covelli (1790-1829) (Beudant, 1832). **Dureté**: 1,5 à 2 (fragile). **Couleur**: bleu indigo tirant vers le violet. **Transparence**: opaque. **Éclat**: mat ou résineux. **Clivage**: parfait selon /0001/. **Morphologie**: cristaux rares, en général agrégats massifs grenus, croûtes et pseudomorphoses. **Densité**: 4,68. **Système cristallin**: hexagonal. **Forme des cristaux**: tablettes hexagonales. **Paragenèse**: bornite, chalcosine, chalcopyrite, pyrite, énargite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
covélite	**covélite**	**covélite**	MNHN	124-354	Bor/Yougoslavie

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

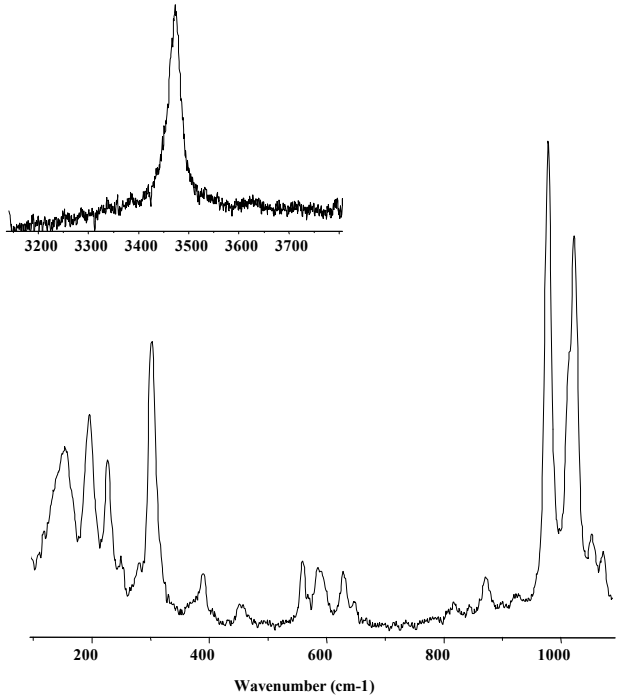
BS CU 08		61	263	470

F20- Libethenite

Hydroxy-Phosphate Cu_2PO_4OH

Groupe Spatial : *Pnnm*

***Etymologie**: du nom de la localité de Lubietova (en allemand Libethen), en Tchécoslovaquie (Breithaupt, 1823). Dureté: 4 (fragile). **Couleur**: vert foncé, vert-noir. **Transparence**: transparente, translucide. **Éclat**: gras, vitreux. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: inégale, conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus. Densité: 3,9 à 4,0. **Système cristallin**: orthorhombique. **Forme des cristaux**: bipyramides, prismes courts. **Paragenèse**: cuprite, malachite, pseudomalachite, limonite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
libethenite	**libethenite**	**libethenite**	MNHN

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

CU CU 10	**153**	**195**	**226**	**302**	**388***	**557**	**587**	**627**	**870**	**975**

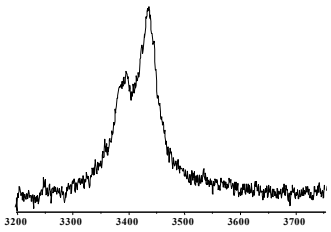
1011	**1021**	**1051***	**1070***		**3469**

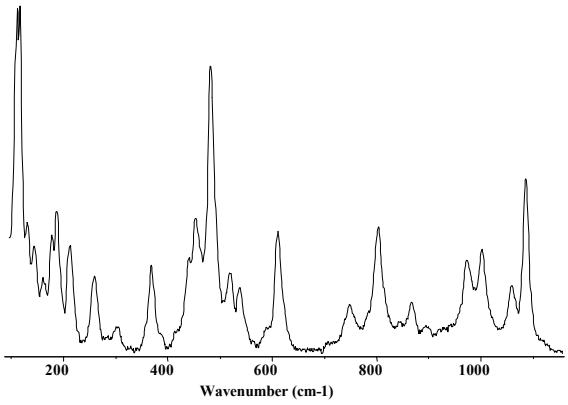
F21- Pseudomalachite

Hydoxy-Phosphate $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$

Groupe Spatial : *P*21/*a*

***Étymologie**: formé des mots pseudos= faux et malachite (Hausmann, 1832). **Dureté**: 4,5 (fragile). **Couleur**: vert foncé, vert émeraude. **Transparence**: transparente. translucide. **Éclat**: vitreux. gras. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: rognons, stalactites, agrégats en grappes, rarement cristaux. **Densité**: 4,34. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: prismes. **Paragenèse**: azurite, malachite, limonite, calcédoine, etc.*





ETIQUETTE	**Résultats par DX**	**Résultats par Raman**	Origine
pseudomalachite	**pseudomalachite**	**pseudomalachite**	MNHN

Dans les deux types d'altérations phosphatées du cuivre présentés ci-dessus (la *pseudomalachite* et la *libethenite*) on peut facilement distinguer les bandes attribuables aux groupements PO_4^{3-} sous sa forme <u>libre</u> (ν_1=969, ν_4=595 et ν_3=1046 cm^{-1}) (Derbyshire & Withnall, 1999). Les légères variations de positions en nombre d'onde de ces bandes, par rapport aux bandes théoriques du groupement libre, sont bien évidement dues aux diverses liaisons de ce même groupement avec les autres composants du minéral (en l'occurrence, Cu et OH).

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}).

CU CU 12	**176**	**186**	**211**	**260**	**368**	**438**	**452**	**482**	**520**	**609**	**747**	**802**	**866**	**974**

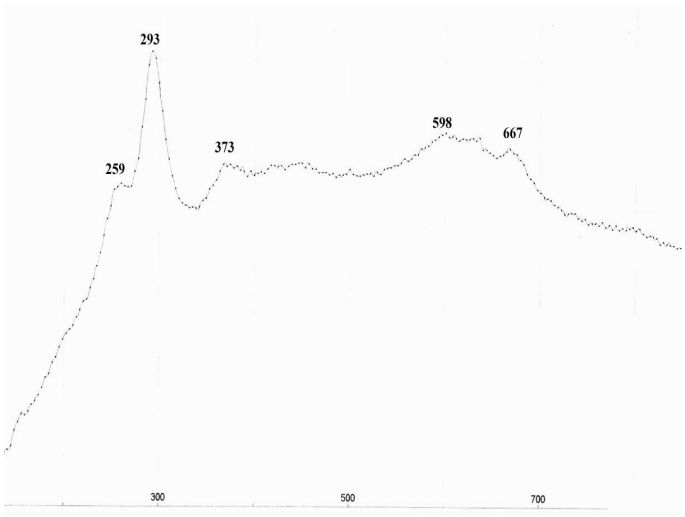
1001	**1060**	**1086**	**3389**	**3432**

F22- Molysite

Chlorure $FeCl_3$

Groupe Spatial : *R*3-

***Couleur**: brun/rouge, jaune ou rouge sang.*
***Clivage**: parfait selon 0001.*
***Densité**: 2,9.*
***Système cristallin**: Trigonal-Rhombohédrique.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
molysite	Impossible sous verre	?	MNHN	100-976

Le problème des chlorures de fer évoque le même type d'enjeu que pour les chlorures de cuivre (voir chapitre 4, *IV.1.1*). Ce type d'altération, extrêmement néfaste pour l'objet en lui-même, est d'autant plus difficile à étudier qu'il est particulièrement instable thermodynamiquement sous sa forme non hydratée.

Nous avons eu la chance de disposer d'un échantillon de *molysite* dans la collection de minéraux de la Galerie de minéralogie du MNHN. Cet échantillon est conservé à l'abri de l'air dans une boite en verre (annexe 3, photo VE). C'est la raison pour laquelle aucune analyse par diffraction-X n'a pu être effectuée sur cet échantillon comme ce fut le cas sur la majorité des produits présentés dans ces fiches.

L'analyse MR a profité dans ce cas précis d'une sonde Kaiser HOLOLab® transportable (voir chapitre 1, *II.2*).

Notons que l'obstacle constitué par la boite en verre n'en représentait pas vraiment un pour une analyse par MR. En effet, un des avantages de cette méthode est de pouvoir analyser des objets à travers toute matière transparente.

Malheureusement, compte tenu de la faible documentation concernant l'étude de ce type de produits d'altération par MR, les spectres acquis ne peuvent être comparés à des fins de confirmation.

Colthrup *et al*. (1964), signalent néanmoins que la liaison M—Cl (où M est un métal) est observée avec des bandes Raman dans la région des 354-597 cm^{-1} ainsi qu'avec une bande à 293 cm^{-1}. Cette dernière bande étant attribuée, à des vibrations d'élongation de M—Cl.

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

		259*	**293**	**373***	**598***	**667***

F23- Chlorargyrite (Cérargirite)

Chlorure AgCl

Groupe Spatial : *Fm*/3*m*

***Etymologie**: dérive de sa composition chimique. **Dureté**: 1,5. **Trace**: blanche. **Couleur**: grise, jaunâtre, noire. **Transparence**: non transparente. **Éclat**: résineux, adamantin, mat. **Clivage**: non clivable. **Cassure**: irrégulière. **Morphologie**: encroûtements, voiles, cireux, grenu. **Densité**: 5,5. **Système cristallin**: cubique. **Forme des cristaux**: hexaèdres, macles, hexaoctaèdres. **Paragenèse**: acanthite, bromargyrite, ambolite.*

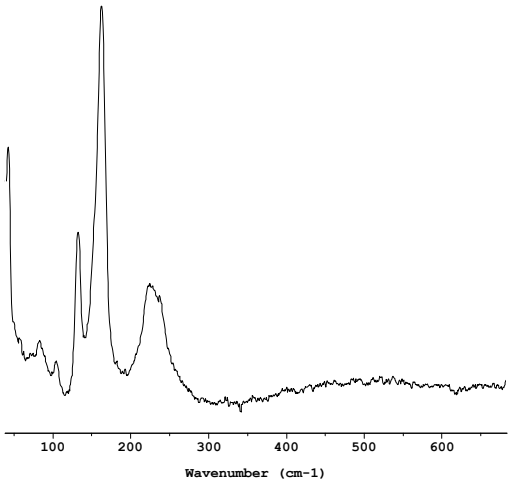
ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
cérargirite / chlorargyrite	**chlorargyrite + Ag métal + ?**	Voir chapitre 4, *IV.1.3*	MNHN	196-402	Chararcillo/Chili

F24- Matlockite

Halogénure mixte PbClF

Groupe Spatial : *P*4/*nmm*

***Clivage** : parfait selon 001.*
***Couleur**: jaune, incolore, vert jaune ou jaune foncé.*
***Dureté** : 2,5*
***Densité**: 7,1*
***Système cristallin**: tétragonal .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
matlockite	Attente de Confirmation	**matlockite**	MNHN	68-329

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

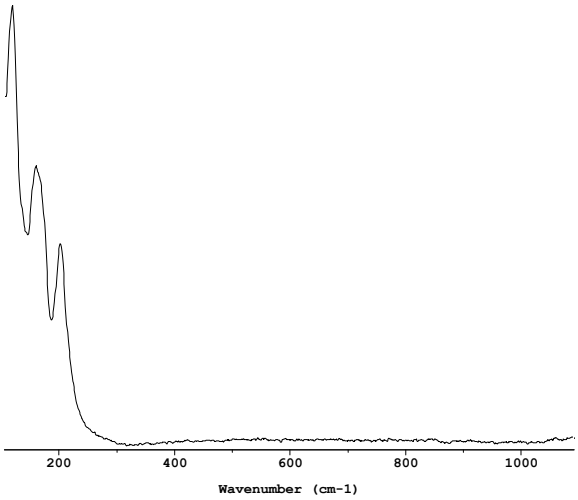
DI MA 17	84	105	132	155	163	227	238

F25- Cotunnite

Chlorure $PbCl_2$

Groupe Spatial : *Pnam*

***Clivage** : parfait selon 001.*
***Couleur**: incolore, vert, jaune ou blanc.*
***Dureté** : 1,5-2*
***Densité**: 5,55.*
***Système cristallin**: orthorhombique.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
cotunnite	Attente de Confirmation	**cotunnite**	MNHN	104-13
cotunnite	Attente de Confirmation	**cotunnite**	MNHN	110-383

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

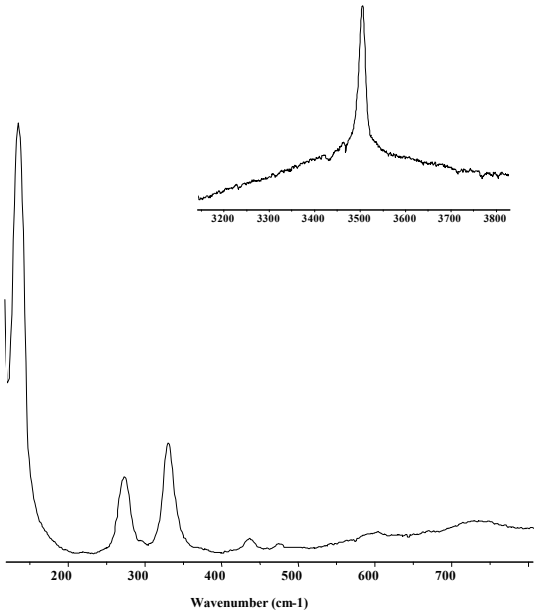
DM CO 4	**158**	**169**	**202**

F26- Mendipite

Oxy-chlorure $Pb_3O_2Cl_2$

Groupe Spatial : *P*212121

***Clivage** : distinct selon 010 et 100*
***Couleur** : incolore, blanc, jaune*
***Dureté** : 2,5.*
***Densité**: 7*
***Système cristallin**: Orthorhombique .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
mendipite	Attente de Confirmation	**mendipite**	MNHN	98-853	Mendip hill/ U.K

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

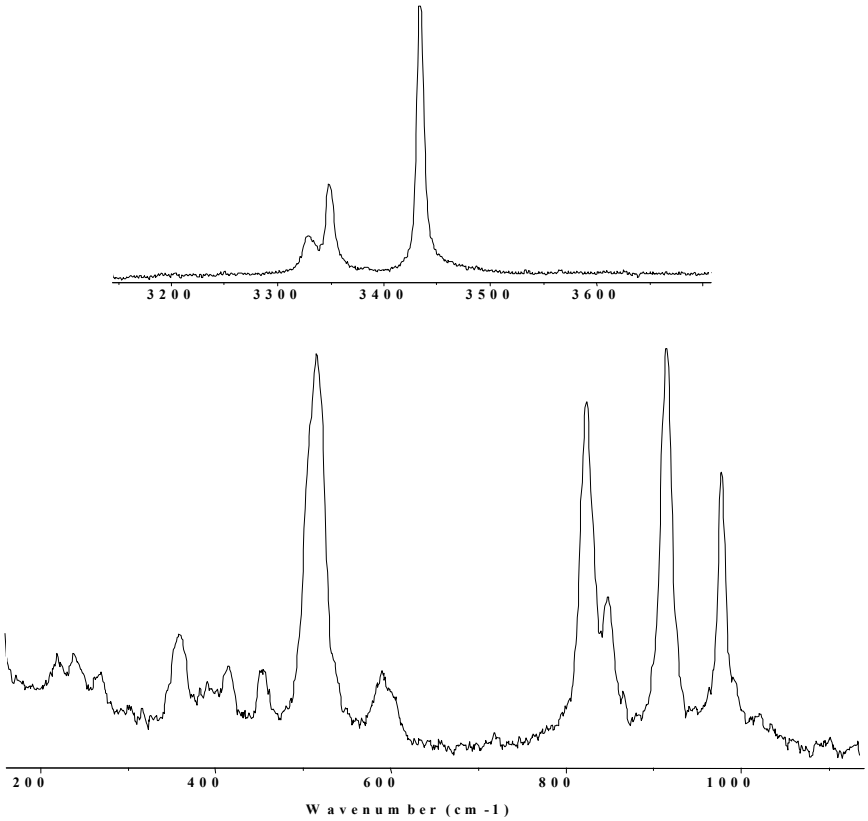
FA CU 9	**134**	**273**	**330**	**435**	**474***	**601***	**732***		**3504**

F27- Atacamite

Hydroxy-Chlorure $Cu_2Cl(OH)_3$

Groupe Spatial : *Pmcn*

***Etymologie**: du nom de la province d'Atacama, dans le nord du Chili (Blumenbach, 1805). **Dureté**: 3 à 3,5 (fragile). **Couleur**: verte, vert foncé, vert noirâtre. **Transparence**: translucide à transparent. **Éclat**: vitreux à adamantin. **Clivage**: bon selon (010). Cassure conchoïdale. **Morphologie**: cristaux en épieux, aiguilles, tablettes, agrégats sphériques et fibreux. **Densité**: 3,76. **Système cristallin**: orthorhombique. **Forme des cristaux**: prismatiques, tabulaires, rarement pseudo-octaédriques, isométriques. **Paragenèse**: cuivre, cuprite, malachite, limonite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
atacamite	**atacamite**	**atacamite**	MNHN	46-6	
antlérite	**atacamite**	**atacamite**	MNHN	166-156	Chuquicamata, Chili

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

BN CU 39	**139***	**149**	**218**	**266**	**358**	**411**	**449**	**512**	**595***	**820**	**843**	**911**	**974**

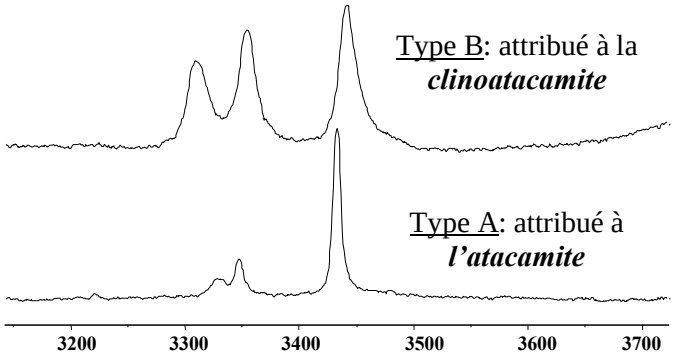
3329	**3349**	**3433**

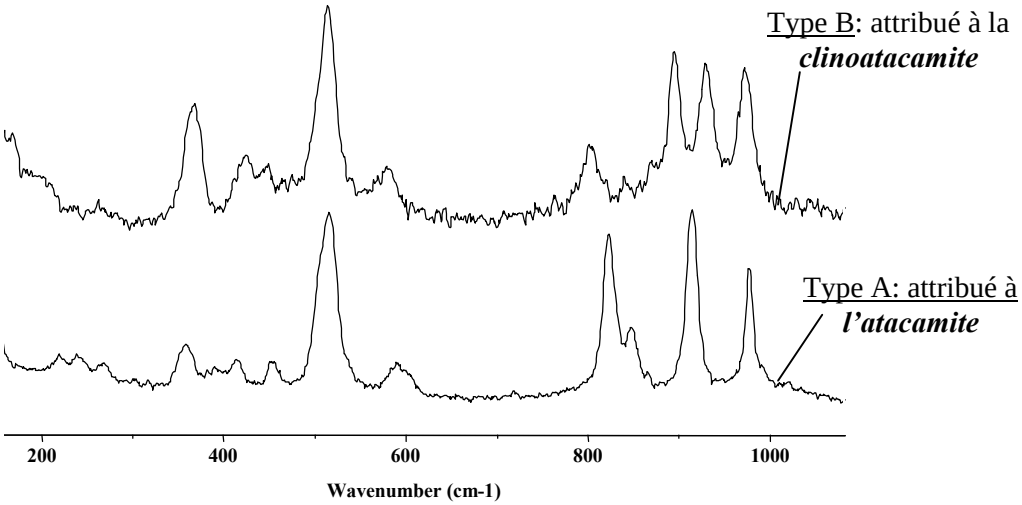
F28- Atacamite & Clinoatacamite (mélange)

Hydroxy-Chlorures polymorphes: $Cu_2Cl(OH)_3$

Groupe Spatial : respectivement *Pmcn* et *P*21/*n*

Voir Chapitre 4, *IV.1.1*





ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
Nantokite	**atacamite + clinoatacamite**	**atacamite+ clinoatacamite**	MNHN	99-258	Broken Hill/Australie
Nantokite	**atacamite + clinoatacamite**	**atacamite+ clinoatacamite**	MNHN	97-348	Chili

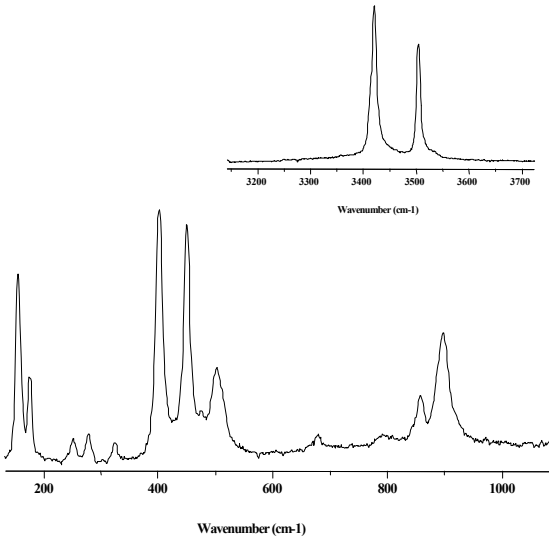
Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}) : Voir Chapitre 4, *IV.1.1*

F29- Botallackite

Hydroxy-chlorure
$Cu_2(OH)_3Cl$

Groupe Spatial : $P2_1/m$

***Couleur**: verte, vert bleu, bleu.*
***Densité**: 3,6.*
***Système cristallin**: Monoclinique .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
botallackite	**botallackite***	**botallackite**	Getty Institut		Levant mine, Cornwall
botallackite	**botallackite***	**botallackite**	Getty Institut	1971.254	B.M NHM

** Analyse par le British National Muséum*

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

FM CU 6	**115**	**155**	**175**	**251**	**279**	**324**	**401**	**450**	*	**503**	**678***	*	**857**	**897**

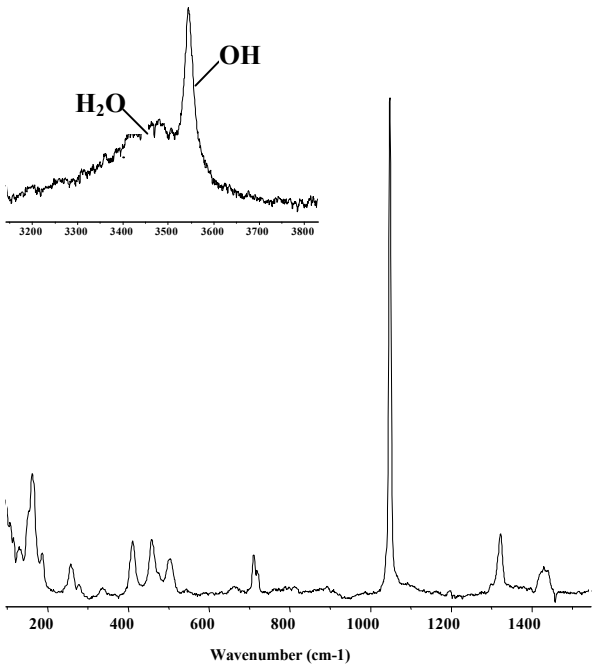
3420	**3504**

F30- Calumetite

Hydroxy-Chlorure hydraté
$Cu(OH,Cl)_2.2H_2O$

Groupe Spatial : inconnu

***Clivage** : parfait selon : 001.*
***Couleur**: bleu, bleu-blanc.*
***Dureté** : 2.*
***Densité**: 3,6.*
***Système cristallin**: Orthorhombique .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
calumetite	Attente de Confirmation	**calumetite**	MNHN	167-245	USA/calumet/Michigan

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

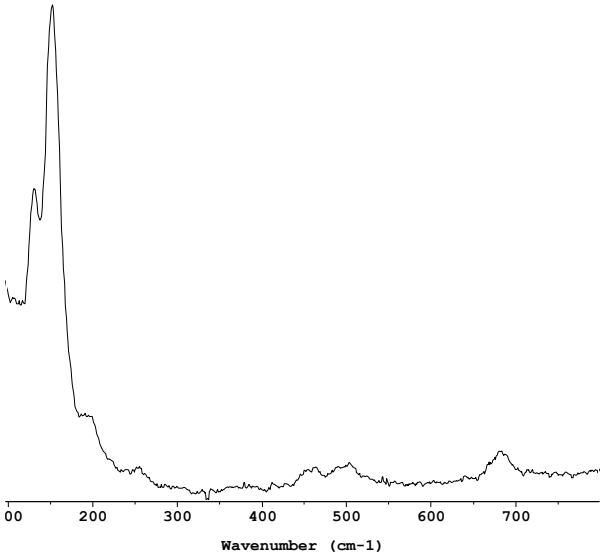
EI CU 8	**128**	**139**	**145**	**164**	**184**	**193**	**236**	**259**	**314**	**347**	**409**	**451**	**489**	**595**	**622**

843	**985**		**1041**	**1054**

F31- Cumengite

Hydroxy-chlorure complexe
$Cu_{20}Pb_{21}Cl_{42}(OH)_{40}$
Groupe Spatial : *I*4/*mmm*

***Clivage* :** *distinct selon 101, imparfait selon 110.*
Couleur*: bleu « indigo ».*
Dureté *: 2,5.*
Densité*: 4,7.*
Système cristallin*: tétragonal .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
cumengite	Attente de Confirmation	**cumengite**	MNHN	170-133

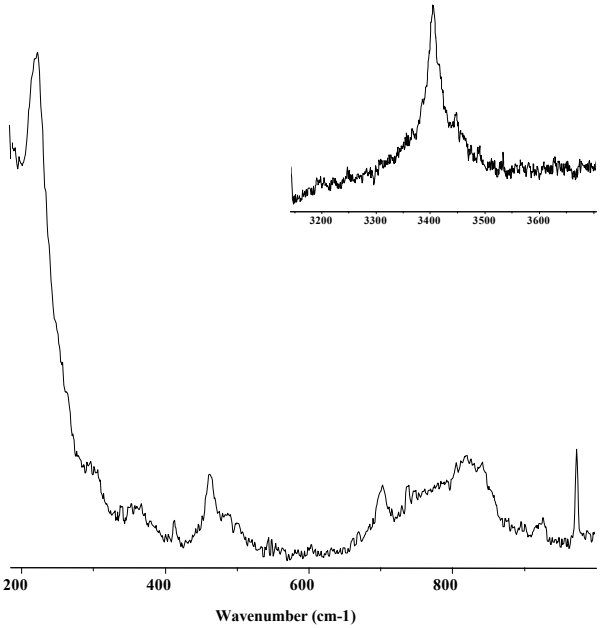
Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

FA CU 7	**130**	**152**	**197***	**255***	**459***	**498***	**683**

F32- Boleite

Hydroxy-chlorure complexe
$Ag_9Cu_{24}Pb_{26}Cl_{62}(OH)_{48}$
Groupe Spatial : *Pm*3*m*

Étymologie*: du nom de la localité de Boléo, Mexique (Mallard, Cumenge, l891).* ***Dureté****: 3,5.* ***Trace****: vert clair, bleu clair.* ***Couleur****: bleu clair, bleu d'azur, bleu au foncé.* ***Transparence****: translucide.* ***Éclat****: vitreux à nacré.* ***Clivage****: excellent selon /001/, bon selon /101/.* ***Morphologie****: Cristaux.* ***Densité****: 4,8 à 5,1.* ***Système cristallin****; quadratique.* ***Forme des cristaux****: pseudocubiques, pseudododécaédriques.* ***Paragenèse****: atacamite, cuprite, azurite, malachite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
boleite	Attente de Confirmation	**boleite**	MNHN	170-119	Mexique

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

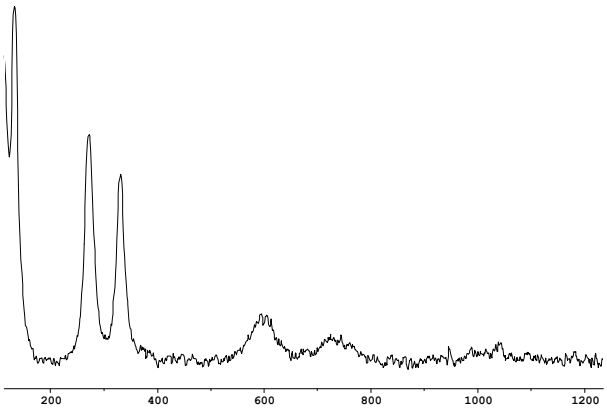
EI CU 9	**151**	**161**	**221**	**298***	**357***	**462**	**487***	**703**	**823***	**925***	**3406**

F33- Fiedlerite

Hydroxy-chlorure $Pb_3Cl_4(OH)_2$

Groupe Spatial : *P*1-

Système cristallin *: triclinique ;*
clivage *:(distinct) selon 001 ;*
couleur : *incolore ou blanc ;*
dureté *: 3,5 ;*
densité *: 5,88 .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
fiedlerite	Attente de Confirmation	**fiedlerite**	MNHN	107-808	Laurion/ Grèce

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

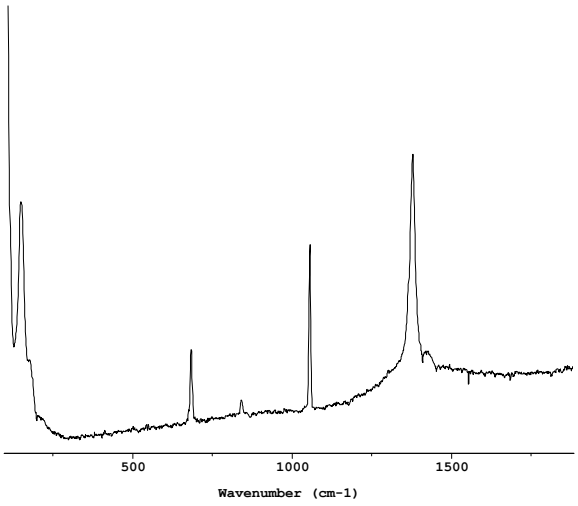
GE CU 10	133	272	331	600	~737

F34- Laurionite

Hydroxy-chlorure PbCl(OH)

Groupe Spatial : *Pnam*

Étymologie*: du nom de la ville de Laurion en grèce.*
Clivage *: distinct selon 010*
Couleur*: incolore ou blanc.*
Dureté *: 2,5*
Densité*: 6,2.*
Système cristallin*: orthorhombique .*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
laurionite	Attente de Confirmation	**laurionite**	MNHN	100-435	Laurion/Grèce

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

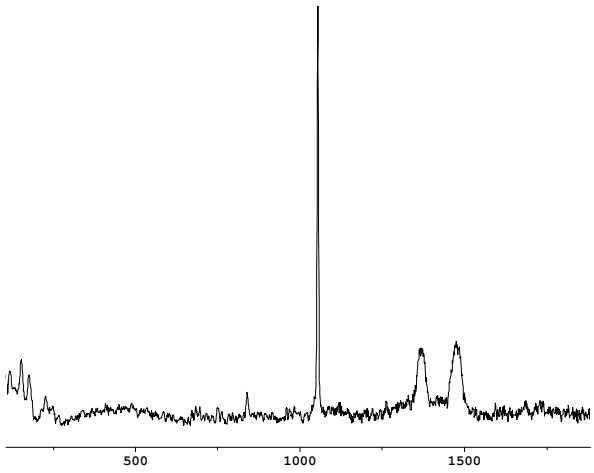
FA CU 06	**150**	**176**	**217****		**683**		**840**		**1055**	**1377**	**1425***

F35- Cerussite

Carbonate $PbCO_3$

Groupe Spatial : *Pmcn*

***Étymologie**: du latin cerussa = blanc de plomb (Haidinger, 1845). **Dureté**: 3 à 3,5 (fragile). **Trace**: blanche. **Couleur**: incolore, jaune, brune, grise et noire. **Transparence**: transparente. translucide. **Éclat**: adamantin. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: inégale, conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus, rarement fibreux, stalactites. **Densité**: 6,4à 6,5. **Système cristallin**: orthorhombique. **Forme des cristaux**: tablettes, bipyramides, aiguilles, macles. **Paragenèse**: anglésite, galène, pyromorphite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité	Photo
cerussite	**cerussite**	**cerussite**	p.	P.gi-718	Broken Hill/Australie	3

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

CX PB 05		152	176	225	246	1052	1370	1477

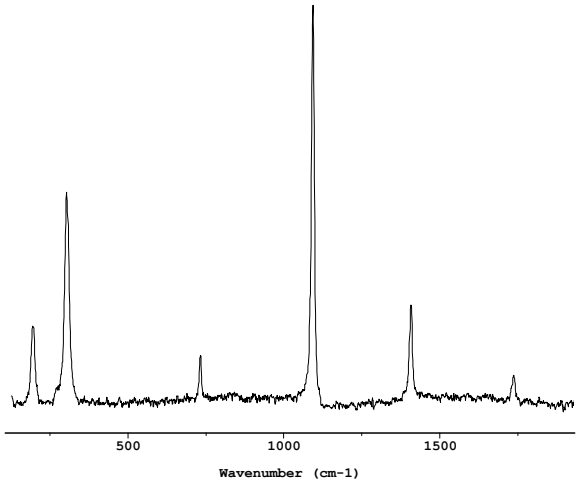
Ces bandes correspondent parfaitement aux observations faites par Brooker *et al*. (1983) dans une étude consacrée à l'identification des différents oxy-hydroxycarbonates de plomb par IR et par MR.

F36- Smithsonite

Carbonate $ZnCO_3$

Groupe Spatial : *R*3_*c*

***Étymologie**: du nom du minéralogiste anglais J. Smithson (1765-1829). **Dureté**: 5 (fragile). **Couleur**: blanche, jaune, rouge, orange, verte, bleu-vert. **Transparence**: transparente, translucide. **Éclat**: vitreux, nacré. **Clivage**: parfait. **Cassure**: inégale. **Morphologie**: cristaux, croûte cristalline, stalactites, agrégats grenus et pierreux. **Densité**: 4,3 à 4,5. **Système cristallin**: rhomboédrique. Forme des cristaux: rhomboèdres. **Luminescence**: parfois blanche, blanc bleuâtre ou blanc verdâtre. **Paragenèse**: galène, hydrozincite, sphalérite, hémimorphite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
smithsonite	**smithsonite**	**smithsonite**	p.	P.61-661	Laurium /Grèce

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1}). (G : Griffith, 1987 ; Pt : présent travail)

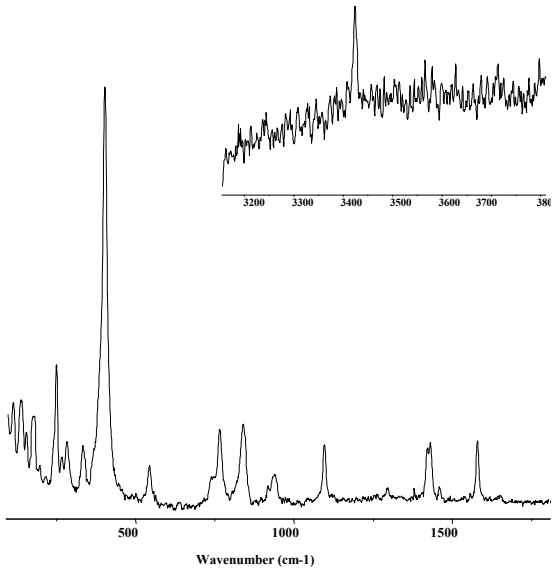
ref.										
G	140				733		1093		1412	
Pt / CXZN03		192	301		731		1089		1404	1734

F37- Azurite

Hydroxy-Carbonate $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

Groupe Spatial : $P2_1/a$

***Etymologie**: du persan lazaward = bleu (Beudant, 1824). **Dureté**: 3,5 à 4 (fragile). **Trace**: bleu clair. **Couleur**: bleu azur. **Transparence**: transparent, opaque. **Éclat**: vitreux. **Clivage**: imparfait. **Cassure**: conchoïdale, inégale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus, terreux, rayonnants, pseudomorphoses. **Densité**: 3,7 à 3,9. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: tablettes, prismes trapus. **Paragenèse**: chalcosine, cuprite, malachite, limonite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
azurite	**azurite** + *2 pics*	**azurite**	MNHN	34-130	Chessy/France

Il existe quelques divergences (bandes Raman à 155, 240, 267, 739, 1295 cm^{-1}) au niveau des spectres répertoriés dans la littérature (B : Bell *et al*., 1997 ; M : McCann *et al*., 1999 ; Pt : présent travail). Ces divergences peuvent être imputées à l'espèce non identifiée, existante dans l'échantillon en addition à l'azurite[1]. Les autres bandes correspondent parfaitement aux données présentées par McCann *et al*. (1999) et par Bell *et al*. (1997).

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

Ref.														
M					248				398	*463*	552	*669*		763
B	145		180		250		284	335	403		545		746	767
Pt	**139**	**155**	**177**	**240***	**249**	**267***	**283**	**334**	**402**		**543**		**739**	**764**

Ref.									
M	838	932	1095		*1368*	1429		1576	
B	839	940	1098			1432	1459	1580	
Pt	**839**	**938**	**1098**	**1295**		**1424**	**1458**	**1578**	**3423**

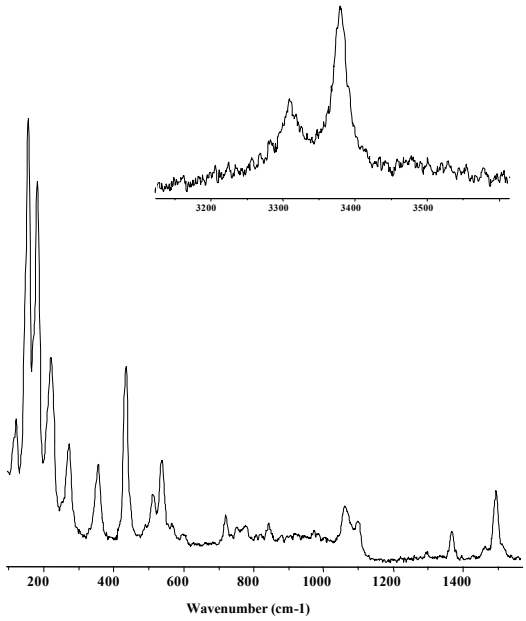
[1] faibles pics DX, N° 6 & 19 à d = 3.53 & 2.24

F38- Malachite

Hydroxy-Carbonate $Cu_2CO_3(OH)_2$

Groupe Spatial : $P2_1/a$

***Etymologie**: du grec malakhê (μαλακη) = mauve. **Dureté**: 4 (fragile). **Trace**: vert clair. **Couleur**: verte, vert foncé. **Transparence**: translucide. **Éclat**: vitreux, soyeux, gras. **Clivage**: bon. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus, massifs, sédimentaires, fibreux et terreux, croûtes, imprégnations, pseudomorphoses. **Densité**: 4,0. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: prismes. **Paragenèse**: cuivre, cuprite, chalcopyrite, azurite, linarite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
malachite / limonite	**malachite** + *3 pics*	**malachite**	MNHN	135-109	Horhausen/RFA
malachite	**malachite** + *3 pics*	**malachite**	MNHN	2-469	Schotz-tyrol/Autriche

Le spectre Raman de la malachite est connu depuis longtemps. Néanmoins, il subsiste quelques divergences au niveau des spectres répertoriés dans la bibliographie. Le tableau suivant recense certains spectres Raman plus ou moins récents de malachite (B : Bell *et al*., 1997 ; G : Guineau 1987 ; P : Pinet *et al*., 1992 ; Pt : présent travail)

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

Ref.													
B		155	178	217	268	354	433	509		553	558		
G				225	274	355	437	516	540			604	724
P	118	155	180	220	270	355	436		538				722
Pt		154	180	219	270	355	434	(L)	538			(L)	721

Ref.								
B	757	1051	1085			1492		
G	757	1064	1104	1372		1498		
P	753	1058	1094					
Pt	753	1067	1100	1367	1462	1493	3308	3378

L'essentiel des bandes Raman caractéristiques de la malachite est globalement correctement reproduit par les trois auteurs référencés ci-dessus. On peut cependant observer, dans certains de ces spectres, des bandes appartenant à d'autres espèces minérales: c'est notamment le cas de la linarite -(L) dans le tableau ci-dessus- qui est un hydroxy-sulfate mixte de cuivre et de plomb ($CuPbSO_4(OH)_2$) et qui est identifiée ici grâce à deux bandes Raman caractéristiques à 512 et à 597 cm^{-1}. Ces bandes ont été

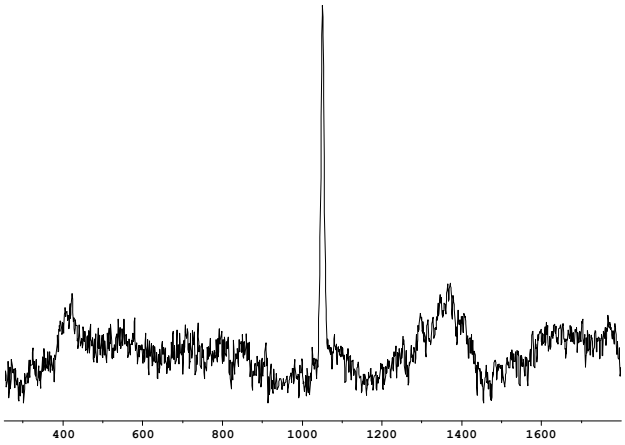
observées de la même façon dans nos propres échantillons étalons de malachite. La co-présence de *linarite* et de *malachite* au sein de différents autres échantillons de la *galerie de minéralogie* vient conforter cette hypothèse (voir *Linarite*, fiche 17). Néanmoins, la présence de linarite dans cet échantillon de malachite n'a pas été confirmée par l'analyse DX, cette espèce étant probablement en trop infime quantité.

La bande à 118 cm^{-1} citée par Pinet *et al*. (1992) également observée dans un certain nombre de nos propres échantillons, provient probablement d'une bande parasite du laser excitateur à 514,5 nm (voir Chapitre 1, *II.1.3*). Les bandes à 3308 et 3378 cm^{-1} correspondantes aux liaisons OH dans les cristaux de malachite, ainsi que la bande à 1462 cm^{-1}, ne semblent pas avoir été répertoriées par les auteurs mentionnés ci-dessus.

Enfin, la présence de trois pics supplémentaires dans le spectre DX de la malachite[1] n'a pu être assignée à une quelconque espèce minérale.

F39- Hydrocerussite

Hydroxy-Carbonate
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
Groupe Spatial : Ind.



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
hydrocerussite	**hydrocerussite**	**hydrocerussite+ plumbonacrite+** cerussite (?)	MNHN	96-433

Deux échantillons de minéraux étiquetés « hydrocerussite » ont fait l'objet d'une analyse par DX et par MR. Les deux échantillons présentent des résultats très similaires. Les bandes Raman attribuables à l'hydrocerussite **exclusivement** sont les bandes à 321 et 3534 cm^{-1}. L'hydrocerussite est donc bel et bien présente dans ces échantillons (confirmée par l'analyse DX) alors que d'autres phases semblent également exister avec plus ou moins d'inconsistance (analyse par MR). La plumbonacrite par exemple, est caractérisée par une bande Raman spécifique à 420 cm^{-1}(en gris dans le tableau ci-dessous). La bande à *~1371* cm^{-1} est par contre de trop faible intensité pour qu'on puisse l'attribuer à la plumbonacrite (1385 cm^{-1}) ou à la cerussite (1373 cm^{-1}) ; cette même bande se situe, pour l'hydrocerussite, à ~1363 cm^{-1} (Brooker *et al*., 1983).

[1] pics à *d spacing* ~ 4.20, 3.35 et 3.20

De la même manière, bien que la bande à *~1052* cm^{-1} soit assez intense, elle ne peut pour l'instant servir de discriminant entre les trois espèces que sont la cerussite, l'hydrocerussite et la plumbonacrite. Cette bande est en effet présente dans les spectres Raman des trois espèces minérales avec de légères variations en nombre d'onde (± 1 à 2 cm^{-1}) (Brooker *et al.*, 1983, (Br)). Il ressort de tous ces résultats que ces deux échantillons sont composés d'un mélange d'**hydrocerussite**, de plumbonacrite et probablement de cerussite.

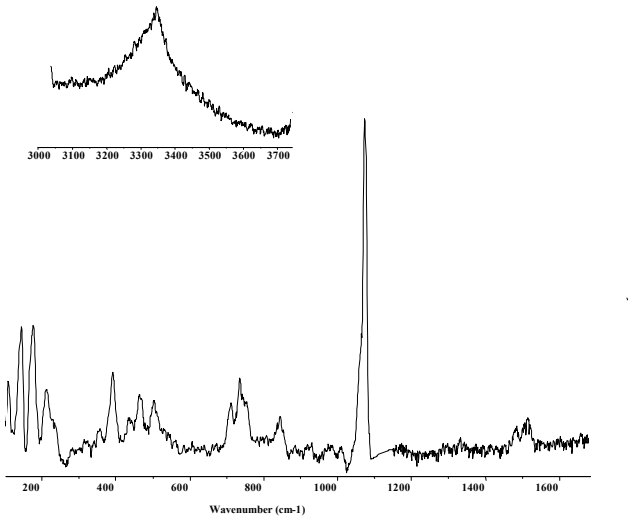
Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

Ref.																			
Br	49	74	106	126	325	415	681	695	705	770	865	1028	1049	1052	1363	1395	1645	1735	3533
Pt					**321**	421								*1052*	*1371*				**3534**

F40- Aurichalcite

Hydroxy-Carbonate
$(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$
Groupe Spatial : *P*21/*m*

***Etymologie**: de aurus (or) et chalcus (cuivre) = cuivre jaune. **Dureté**: 2 (fragile) **Couleur**: bleu clair, bleu verdâtre. **Transparence**: translucide. **Clivage**: parfait selon /010/. **Morphologie**: petits cristaux, agrégats mousseux ou grenus. **Densité**: 3,9. **Système cristallin**: rhomboédrique. **Forme des cristaux**: aiguilles, cristaux en feuillets et en tablettes. **Paragenèse**: hydrozincite, limonite, smithsonite, hémimorphite.*



ETIQUETTE	**Résultats par DX**	**Résultats par Raman**	Origine	**Localité**
aurichalcite	**aurichalcite**	**aurichalcite**	MNHN	Yuanga Cubanza/Congo

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

BN CU 2	**141**	**175**	**211**	**234**	**354***	**389**	**437***	**463**	**503**	**709**	**734**	**750**	**843**

1074	**1479**	**1511**	**~3331**

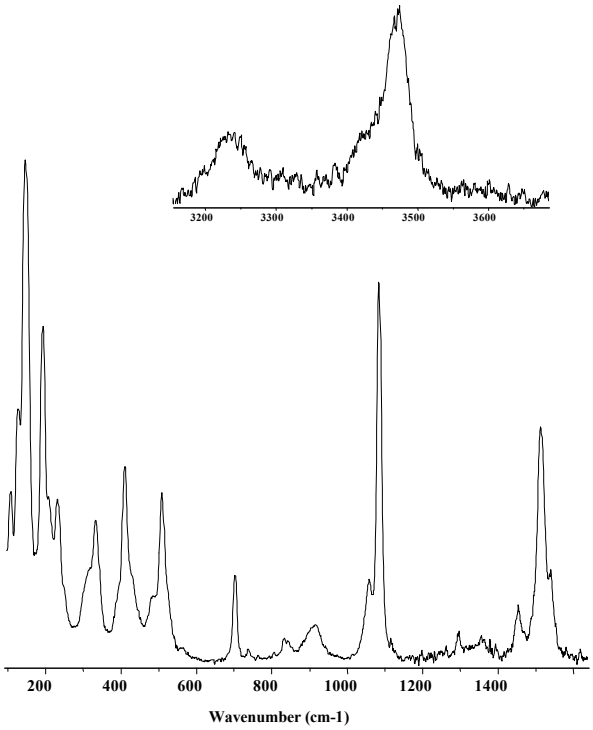
F41- Rosasite

Hydroxy-Carbonate

$(Zn,Cu)_2CO_3(OH)_2$

Groupe Spatial : *P*21/*a*

***Étymologie**: du nom de la mine Rosas, en Sardaigne (Lovisato, l908). **Dureté**: 4 (fragile). **Couleur**: verte, vert foncé. **Transparence**: translucide. **Éclat**: vitreux, soyeux, gras. **Clivage**: bon. **Cassure**: conchoïdale. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus, massifs, sédimentaires, fibreux et terreux, croûtes, imprégnations, pseudomorphoses. **Densité**: 4,0. **Système cristallin**: monoclinique. **Forme des cristaux**: prismes. **Paragenèse:** cuivre, cuprite, chalcopyrite, azurite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
rosasite	**rosasite**	**rosasite**	MNHN	167-40	Guelamine/Mexique

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

BN CU 35	**126**	**146**	**193**	**208***	**231**	**308***	**332**	**390***	**409**	**482***	**508**	**702**	*	**833***	**843**

1060	**1086**	**1453**	**1514**	**1540**	**3232**	**3422***	**3470**

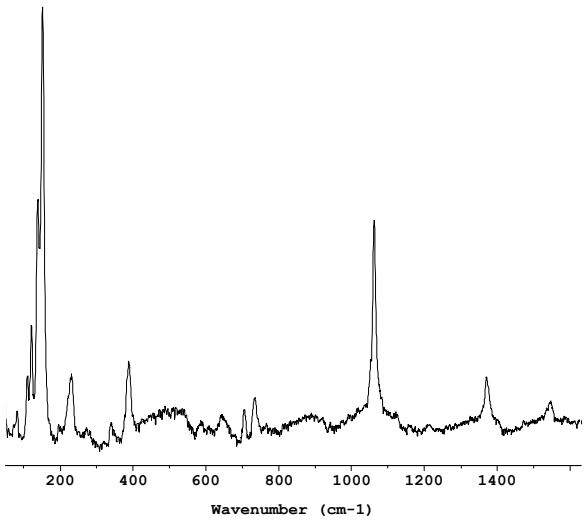
F42- Hydrozincite

Hydroxy-Carbonate

$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$

Groupe Spatial : *C*2/*m*

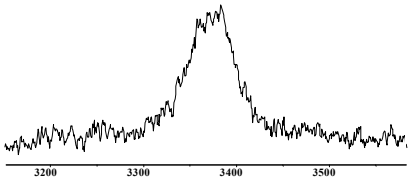
***Etymologie**: d'après sa composition (Kenngot, 1853) **Dureté**: 2 à 2,5 (fragile). **Trace**: blanche. **Couleur**: blanche, jaune clair, grise, rosée, bleu clair. **Transparence**: habituellement non transparente, translucide. **Éclat**: agrégats cristallins nacrés, agrégats massifs soyeux à mat. **Clivage**: parfait selon /100/. **Morphologie**: cristaux, agrégats terreux, pulvérulents, rarement massifs, stalactites, croûtes. **Densité**: 3,2 à 3,8, assez variable. **Système cristallin**: monoclinique, rarement amorphe. **Forme des cristaux**: tablettes. **Paragenèse**: aurichalcite, sphalérite, cerussite, smithsonite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
hydrozincite	**hydrozincite**	**hydrozincite**	MNHN	100-385	Les Malines/ France

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

CS ZN 3	**81**	**121**	**139**	**152**	**230**	**340****	**389**	**704**		**732**		**1061**	**1371**	**1544**

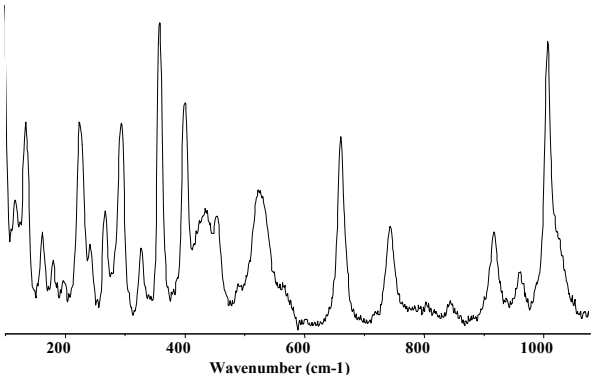


F43- Dioptase

Silicate hydraté $CuSiO_3.H_2O$

Groupe Spatial : *R*3-

***Etymologie**: du grec dia= à travers et opsis = vision (Haüy, 1801). **Dureté**: 5 (fragile). **Trace**: verte. **Couleur**: vert émeraude, vert foncé. **Transparence**: translucide. **Éclat**: vitreux. **Clivage**: bon selon /1011/. **Cassure**: conchoïdale à inégale. **Morphologie**: cristaux, druses, agrégats massifs. **Densité**: 3,3. **Système cristallin**: rhomboédrique. **Forme des cristaux**: prismes courts, isomériques. **Paragenèse**: calcite, chrysocolle, malachite, etc.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
dioptase	**dioptase**	**dioptase**	MNHN

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

CU CU 08	**133**	**140**	**161**	**225**	**240***	**265**	**294**	**325**	**357**	**400**	**431**	**452**	**525**	**660**	**743**

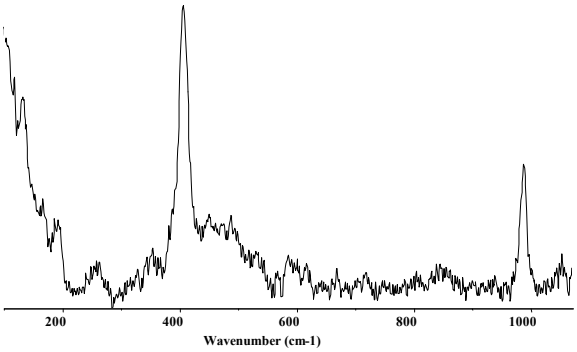
916	**960**	**1006**	**1025**		**3371**

F44- Connellite

Mixte $Cu_{19}Cl_4SO_4(OH)_{32}.3H_2O$

Groupe Spatial : *P*62*c*-

***Etymologie**: du nom du chimiste écossais A. Connell (1794-1863) (Dana,1850). **Dureté**: 3. **Couleur**: vert-bleu, bleu clair. **Transparence**: translucide. **Éclat**: vitreux. **Clivage**: non clivable. **Morphologie**: cristaux, agrégats rayonnants, fibreux. **Densité**: 3,41. **Système cristallin**: hexagonal. **Forme des cristaux**: prismatiques, aciculaires. **Paragenèse**: azurite, brochantite, malachite.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°
connellite	**connellite**	**connellite**	MNHN	96-955

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

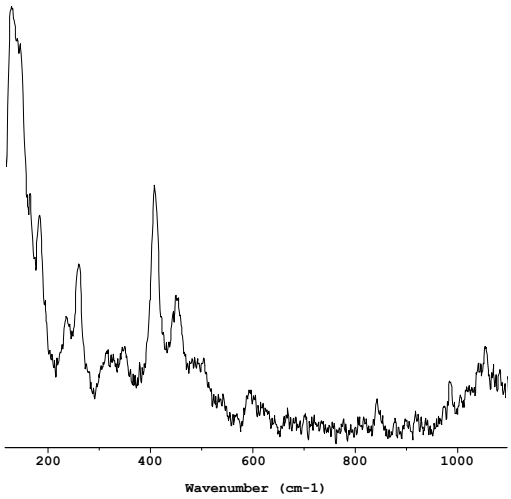
CU CU 5	**130**	**254***		**403**		**984**	

F45- Buttgenbachite

Mixte $Cu_{18}(NO_3)_2(OH)_{32}Cl_3.H_2O$

Groupe Spatial : *P*63/*mmc*

***Dureté**: 3.*
***Couleur**: bleu.*
***Densité**: 3,42.*
***Système cristallin**: hexagonal.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
buttgenbachite	Attente de Confirmation	**buttgenbachite**	MNHN	179-128	Sikasi Katangu

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

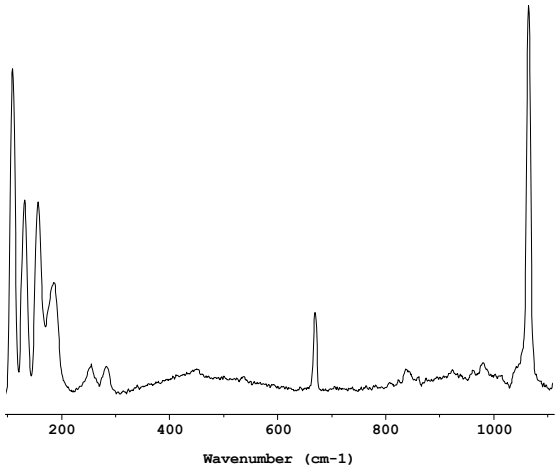
EI CU 08	184	193	236	259	314	347	409	451	489	595	622	843	985	1041	1054

F46- Phosgenite

Mixte $Pb_2CO_3Cl_2$

Groupe Spatial : *P*4/*mbm*

***Etymologie** : du grec phosgen (phos = lumière et gennan engendrer) (Breithaupt, 1841). **Dureté**: 2,5 à 3. **Couleur**: blanche, grise, jaune, verdâtre, rose. **Transparence**: transparente, translucide. **Éclat**: adamantin, vitreux, gras. **Clivage**: parfait selon /110/ et /001/. **Cassu**re: conchoïdal. **Morphologie**: cristaux, agrégats grenus et massifs. **Densité**: 6 à 6,3. **Système cristallin**: quadratique. **Forme des cristaux**: prismes courts, tablettes ou pyramides (souvent à nombreuses faces). **Paragenèse**: cerussite, anglésite et autres minéraux de plomb.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine	N°	Localité
phosgenite	**phosgenite**	**phosgenite**	MNHN	98-1718 / 170-94	Mexique

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

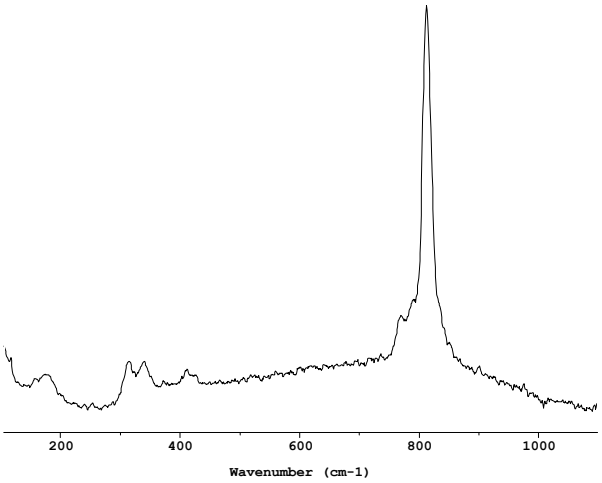
CR PH 3	**47**	**53**	**81**	**87**	**129**	**154**	**181***	**252**	**281**		**668***	**1063**

F47- Pyromorphite

Phosphate-chlorure $Pb_5(PO_4)_3Cl$

Groupe Spatial : *P*63/*m*

Etymologie: du grec pyr - "feu" et morphe - "forme."
***Clivage** : imparfait selon 1001*
***Couleur**: vet, jaune, marrons ...*
***Dureté** : 3,5-4.*
***Densité**: 6,85.*
***Système cristallin**: hexagonal.*



ETIQUETTE	Résultats par DX	Résultats par Raman	Origine
pyromorphite	**pyromorphite**	**pyromorphite**	p.

Bandes Raman (nombre d'onde en cm^{-1})

CX ME 6	**177**	**313**	**340**	**410***	**769**	**789**	**814**

LES PIGMENTS PREHISTORIQUES

« Ah ! messieurs les antédiluviens gaulois de cinq à six mille ans, auteurs de si belles choses, votre art n'a guère progressé depuis que vous l'exerciez avec tant d'amour, car à l'arrivée de César parmi vos successeurs, il n'existait rien d'aussi parfait que vos œuvres de sauvages. […] »

« […] Je n'admettrai jamais que tous les monuments de la vieille Egypte puissent être primés, sous le rapport de l'antiquité de l'art, par le mince contenu d'une vitrine de notre grande exposition, sur laquelle nous avons lu : premiers âges de la pierre, inscription prétentieuse et hasardée, qu'il eut été prudent de réserver. »[1]

[1] **Léon Fallue**, *de l'Art récemment qualifié Antédiluvien, examen critique*, (*1867)*

I. Introduction

On a choisi de traiter dans ce chapitre des **pigments préhistoriques**, préférant ceux-ci aux pigments antiques des fresques romaines, aux tableaux de la Renaissance ou aux pigments industriels modernes pour les différentes raisons suivantes :

- l'étude par Microscopie Raman des pigments préhistoriques est un domaine tout à fait novateur ; ce travail constitue ***une première*** dans ce secteur d'étude et de recherche archéométrique.
- l'étude de ces mêmes pigments préhistoriques peut être extrapolée sans aucune difficulté à toute autre sorte de pigments plus récents, aussi bien au domaine des Arts qu'à celui de l'industrie.

En outre, cette partie assure la continuité avec les précédentes recherches menées depuis 1998 et portant sur la composition des pigments dans les peintures préhistoriques Quercinoises des trois grottes de *Pergouset*, des *Fieux* et des *Merveilles* (Bouchard, 1998 ; Smith *et al.*, 1998, 1999, Smith & Bouchard 2001). Son objectif essentiel est de compléter les premiers résultats acquis et de perdurer l'étude avant d'aborder d'autres domaines d'applications de la MR, tout aussi novateurs, tels que les vitraux et les produits de corrosion des métaux.

Outre la présentation des découvertes postérieures à 1998 et concernant les trois grottes du Quercy sus-citées, l'étude se fonde sur l'analyse de pigments provenant de deux autres sites du Paléolithique Supérieur. Il s'agit de l'abri de *Santa Elina* au Brésil (Mato Grosso) et de la grotte de *Mayenne-Science* en France (Mayenne). Nous tenterons dans une première partie de faire le point sur la situation historique de l'étude des pigments préhistoriques et, dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats obtenus sur les sites en question.

Un premier travail *de reconnaissance* a été effectué avant toute analyse par MR : l'observation des échantillons prélevés, sous microscope binoculaire, dans le but d'établir la composition générale de l'échantillon, de repérer d'éventuels grains d'un intérêt particulier (ex: grains noirs dans un échantillon de peinture rouge et inversement) et de prendre des microphotographies de ces échantillons.

Cependant, deux problèmes majeurs se sont posés :

1) Celui de la réflexion de la lumière sur les cristaux lors de leur observation. En effet, selon l'angle que fait la lumière incidente avec le plan des cristaux, la lumière réfléchie peut varier énormément dans la tonalité des couleurs (du noir au rouge en passant par le gris ou l'orange par exemple pour des cristaux d'hématite). Il faut donc rester critique quant à l'attribution des couleurs aux différents échantillons microscopiques étudiés.

2) Celui de la représentativité du grain -ou du cristal- étudié par rapport à l'ensemble du micro-échantillon prélevé (ce second point sera traité plus en détail dans la partie *III*).

Les sujets essentiels à la compréhension de la problématique seront brièvement rappelés ci-dessous.

II. Etat de la question : les premiers pigments de l'Histoire de l'Art -aperçu-

Sans s'attarder sur une explication trop générale de l'art pariétal, nous chercherons plutôt, dans cette partie, à considérer l'aspect technologique de cet art et à étudier plus profondément la composition même de ces peintures, autrement dit la matière première utilisée pour leur mise en œuvre. En France, les traces d'un art pariétal profond sont cantonnées à la vallée de la Vezère, à la Dordogne, au Quercy, à la basse vallée de l'Ardèche et aux Pyrénées.

L'étude de la préhistoire, de l'art préhistorique ou encore plus précisément celle des représentations pariétales (« *l'art du monde des ténèbres* ») a pendant longtemps été reléguée au profit des civilisations plus récentes (Grèce et Rome antique ...), idéalisées par les humanistes des siècles précédents.

Ainsi, la peinture pariétale n'a provoqué d'intérêt chez ces mêmes intellectuels qu'à partir du siècle dernier. Après avoir été traitée de « graffitis » gallo-romains par les détracteurs de la période « antédiluvienne » (Fallue, 1867), après avoir été attribuée à des réfugiés révolutionnaires (Massenat et Chauvet, 1902), elle fut enfin reconnue pour ce qu'elle était vraiment, c'est à dire : *la plus ancienne trace d'expression artistique durable de tous les temps*... (Cartaillac, 1902).

II.1 Historique

La reconnaissance des peintures pariétales n'ayant eu lieu qu'à partir du XIX^{ème} siècle, leur considération physico-chimique n'a été que très tardive. Ainsi, au tout début, les archéologues se contentaient le plus souvent de relater la présence de telle tache « ocre » ou de telle ligne noire. Par la suite, d'autres archéologues se sont intéressés de plus près à la composition physico-chimique de ces peintures. Bien que ces premières considérations se soient limitées à une '*solubilité'* ou une *'insolubilité'* des pigments, à la *présence ou non* de matière organique, on parvint à reconnaître la présence de *carbonate de chaux*, on supposa la présence de silice, et on confirma un mélange de *sesquioxyde de fer* (ou *oligiste*) (Ballet *et al.*, 1979) et d'oxyde de manganèse (Moissan, 1902).

Vint par la suite une étude des objets retrouvés à proximité des peintures (broyeur, pilon, bloc ou amas de matières premières). Tout cela a permis un premier inventaire des matières colorantes utilisées à l'époque préhistorique (Laming-Emperaire, 1962; Leroi-Gourhan, 1969; Hours, 1980).

Enfin, la troisième étape de l'évolution de l'analyse des peintures pariétales consista en une analyse minéralogique de la nature des colorants, de leur origine géographique, et de leur mode de mise en œuvre (broyage, mélange...); ceci n'apparut qu'à partir de la fin du XX^{ème} siècle avec l'essor de méthodes physico-chimiques révolutionnaires telles que : la Microspectrométrie Infra-Rouge, les accélérateurs de particules, le Microscope Electronique à Balayage (MEB), à transmission (MET), la diffraction X (DX), ou encore la Microspectrométrie RAMAN (MSR, MR)...

II.2 Datation de l'art pariétal

Notons brièvement que la datation des motifs préhistoriques peut se faire de différentes manières :

1) Par analyse directe des peintures à base de charbon de bois. La méthode la plus couramment utilisée est celle du ^{14}C fondée sur la désintégration des noyaux de cet élément radioactif.
2) Par des datations indirectes comme celles de charbons de bois contemporains de la peinture (recouverts de pigments de peinture ou en contexte stratigraphique). On a ainsi pu, par datation relative, attribuer aux premiers colorants rouges portant des traces d'utilisation une date de 200 000/300 000 ans B.C. (Terra Amata, Alpes maritimes)

Il existe également une autre méthode de datation, elle aussi « relative », qui se fonde sur *l'analyse stylistique* de l'œuvre. Cette méthode permet de situer l'œuvre dans un milieu chronologique précis.

III. Composition physico-chimique et minéralogique des peintures préhistoriques

Il ne sera en aucune façon fait mention dans cette section de *concentration* des diverses espèces minéralogiques présentes dans ces prélèvements, on ne parlera qu'en termes de *taille* de grains et en termes d'*absence*/*présence* de telle ou telle phase. La raison de cette discrimination de langage tient au fait que la proportion des cristaux de pigments par rapport à ceux d'autres éléments (la calcite par exemple) est fortement liée à la variabilité de deux facteurs :

a. l'altération différentielle
b. le mode de prélèvement.

Comme nous l'avons souligné précédemment (Bouchard, 1998), la représentativité du cristal analysé -par rapport à la totalité de l'échantillon- dans une méthode microscopique telle que la MR doit être maniée avec d'extrêmes précautions; une interprétation trop hâtive peut fausser les résultats quant à la composition réelle et globale de l'échantillon étudié. Une solution simple consiste à multiplier les points d'analyse afin d'obtenir une cartographie plus correcte de la composition réelle de l'échantillon.

Si les pigments naturels se trouvent à l'affleurement de gisements géologiques et sédimentaires, les Préhistoriques choisissaient la matière première en fonction des propriétés particulières des différents pigments et ils savaient adapter le matériau en fonction de leur projet. C'est notamment le cas du chauffage des « ocres », phénomène chimique décrit entre autres par Chaptal (1807) : « *Les ocres, les bruns-rouges, si abondants sur notre globe, doivent leur couleur à des oxydes très divisés du fer. On peut même très aisément en varier les nuances par la chaleur : c'est ainsi que les ocres jaunes passent au rouge...* ».

Ce mode de transformation a été depuis quelques années mis en évidence dans plusieurs sites pariétaux du Paléolithique Supérieur ; on peut citer la grotte du *Rennes* à Arcy sur Cure (Yonne) (Leroi-Gourhan, 1962) ou encore de celle de *La Ferrassie* en Dordogne (Peyrony, 1934).

Si comme nous l'avons vu au chapitre 2, ce phénomène a depuis longtemps été mis en évidence au point de vue minéralogique (ex : Kryukova *et al.*, 1991 ; Kustova *et al.*, 1992 ; Wolska & Schwertmann, 1993), et s'il était encore largement utilisé industriellement au début du XX^{ème} siècle, il a été approfondi dans le cadre d'un contexte pariétal préhistorique par Perinet & Onoratini (1987) et Pomies (1997), le but étant de distinguer par MET et par DX, les hématites naturelles des hématites provenant de goethites chauffées.

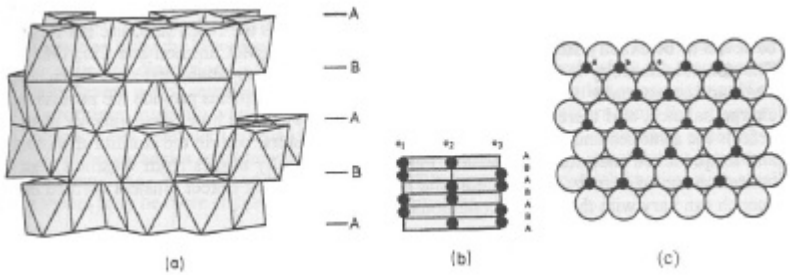


Figure 14. Structure de l'hématite ; (a) représentation en couches d'octaèdres, (b) distribution des cations (en noir) pour plusieurs couches d'anions, (c) pour une couche d'anions ; selon Waychunas, 1991.

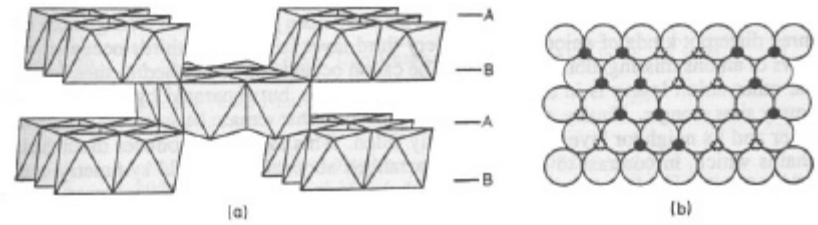


Figure 15. Structure de la goethite ; (a) présentation en couches d'octaèdres, (b) distribution pour une couche d'anions ; les petits cercles représentent les cations selon leur position par rapport à la couche d'anions; selon Waychunas, 1991.

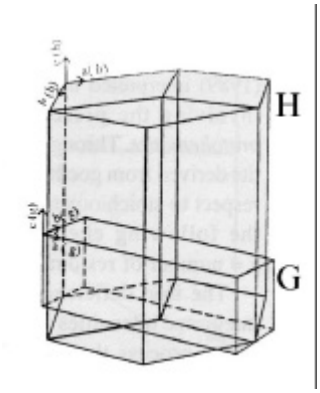


Figure 16. Relations entre les réseaux cristallins de l'hématite (H) et de la goethite (G) ; selon Gualtieri & Venturelli (1999).

Les éléments minéraux les plus souvent identifiés dans les peintures préhistoriques étant les produits issus du fer ou du manganèse, nous allons référencer ci-dessous les diverses espèces de minéraux existants ou susceptibles d'être trouvés dans les études menées. Mais rappelons tout d'abord certaines données générales liées au fer et au manganèse.

Le fer (Fe)

Cet élément chimique de symbole Fe et de numéro atomique 26 est un métal ductile et malléable mais qui présente une forte affinité à la corrosion. Sans entrer dans les détails atomistiques de cet élément (distribution des électrons sur les couches électroniques : $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^6\ 4s^2$), il faut noter que c'est parce que le fer perd facilement ses deux électrons 4s qu'il se transforme en ion ferreux Fe^{2+}. De couleur vert pâle lorsqu'il est hydraté, cet ion peut aussi s'oxyder en ion ferrique Fe^{3+} (qui fournira l'hématite, la goethite ou la ferrihydrite par exemple) et procurer tous les degrés d'oxydation jusqu'à l'ion Fe^{6+} (ion ferrate). Le fer peut même, dans certains cas, se comporter comme un élément électronégatif (*Encycl. Univ*., 1995).

Géologiquement, c'est surtout sous la forme divalente que l'on trouve le fer dans les roches magmatiques et métamorphiques du manteau de la croûte terrestre (pyroxènes, amphiboles, olivines). En surface (dans les roches superficielles et sédimentaires), le fer

se libère et se transforme en oxy-hydroxydes, en sulfures, sulfates, carbonates, etc., en fonction de l'environnement et des conditions de températures, pH, humidité, etc. (Pomies, 1997).

Nombre d'ouvrages développent en détail les transformations des produits du fer issus de redissolution, réarrangement, hydratation, etc. (ex : Schwertmann, 1991). Ces points seront détaillés au fur et à mesure, et en fonction des produits étudiés dans ce mémoire.

Le manganèse (Mn)

(*Encycl.Univ*., 1995)

Le manganèse de symbole Mn et de numéro atomique 25, est connu depuis la préhistoire mais la nature même de ce corps n'a été identifiée qu'en 1774 (C. W. Scheele). Cet élément qui représente 0,1 % de la croûte terrestre n'est jamais rencontré à l'état métallique à cause de sa forte électronégativité.

Géologiquement, on peut le trouver dans les roches endogènes où il substitue partiellement des ions de charge ou de rayon ionique voisin (Mn^{3+} ~0.625 Å, selon la coordination) dans le réseau cristallin des amphiboles, pyroxènes, péridots, etc., mais également, en association au Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans les produits d'altération de ce dernier. Il semble se concentrer dans les silicates de fin de cristallisation du magma (les *pegmatites*). On peut également le trouver dans les roches sédimentaires sous forme d'oxydes de manganèse trivalents ou tétravalents (dont le représentant le plus important dans cet état d'oxydation est la pyrolusite [quadratique] ou la ramsdellite [orthorhombique] -tous les deux de formule MnO_2-).

Le manganèse apparaît avec des degrés d'oxydation de 0 (métal) à 7+ (permanganates). Le degré d'oxydation 2+ (ex : MnO, $Mn(OH)_2$, $Mn(Cl, F, Br)_2$, $MnCO_3$, MnS, …) est le degré le plus stable mais, reste plus difficile à oxyder que le Cr^{2+} et le Fe^{2+} à cause de la grande stabilité de sa structure électronique en $3d^5$ ($1s^2\ 2s^2\ p^6\ 3s^2p^6d^5\ 4s^2$). Contrairement au degré d'oxydation 2+, les composés du Mn sous la forme 3+ sont très peu stables, très oxydants et fortement colorés. Ils ne peuvent d'ailleurs exister qu'à l'état anhydre (ex : Mn_2O_3, MnF_3, $Mn_2(SO_4)_3$). Notons enfin qu'il existe de nombreuses autres espèces complexes où le Mn est dans un mélange entre les états 3+ et 4+ (exemples : la birnessite et la todorokite).

Avant d'établir une liste des différents pigments susceptibles d'être trouvés dans les peintures préhistoriques, il semble primordial de dénoncer la multiplication des appellations provenant de termes artistiques (peinture) ou archéologiques, et ceci parallèlement à de véritables termes minéralogiques établis et répertoriés dans la littérature -IMA, *International Mineralogical Association*-. Ce mélange de dénominations entraîne un flou certain dans l'identification exacte et inconditionnelle des matériaux ; ce phénomène heureusement peu développé dans la peinture

préhistorique est plus fortement accentué dans les domaines de polychromie plus récents (ex : sculpture, enluminures, etc.).

Nous avons donc entrepris de classer ces termes en deux catégories :

- Les termes issus de la vulgarisation, les anciens termes, les roches ou mélanges de minéraux seront notés en *italique.*
- Les termes minéralogiques reconnus par l'IMA seront notés en caractères normaux.

Enfin les espèces minérales ayant fait l'objet d'une analyse dans cette étude seront soulignées.

Regroupés sous le terme général d' « ocres » par certains préhistoriens, les oxydes de fer correspondent en fait à deux catégories : les espèces *anhydres* et les espèces *hydratées*.

III.1 Les oxydes de fer anhydres

(Waychunas, 1991)

On y trouve :

L'hématite ou *oligiste :* α-Fe_2O_3; (Voir fiche minéralogique 3).

La wüstite : ($Fe_{1-x}O$). Ce minéral est rare à la surface de la terre mais il peut exister dans de plus importantes proportions dans le manteau inférieur ; étant constitué de Fe^{2+}, il est très instable à l'air libre et ne semble pas être d'un quelconque intérêt dans notre étude.

La magnétite : Fe_3O_4 ou [Fe^{2+} $Fe_2^{3+}O_4$], de valence mixte et de couleur noire.

La maghémite : γ-Fe_2O_3. C'est un polymorphe de l'hématite que nous rencontrerons souvent dans les produits de corrosion des objets ferreux (voir Chapitre 4, *IV.5*). Il peut être issu de l'oxydation de la magnétite entre 200 et 500° C.

Les substitutions mineures ou majeures par le Ti sont relativement courantes pour l'hématite, la magnétite et la maghémite (ex : titanomaghémite).

III.2 Les oxydes de fer hydratés (ou hydroxydes de fer)

Cas particulier de l'hydrohématite et de la protohématite :

L'hydrohématite correspond d'après Wolska (1981) à une hématite où des groupements $OH^{(-)}$ remplaceraient des atomes d'oxygène. Les charges seraient alors rétablies par des sites Fe^{3+} vacants ; d'où une formule générale (pour une échelle stoechiométrique avec *O total* fixe) :

$Fe_{2-x/3}(OH)_xO_{3-x}$ **avec x de 0 à 0.666**

L'hydrohématite serait formée par déshydrogénation de la goethite à basse température. L'augmentation des sites vacants permettrait à cette sorte d'hématite d'être bien différenciée en DX (augmentation de l'intensité de certaines bandes selon Wolska).

La protohématite, produite elle aussi par déshydrogénation de la goethite, serait caractérisée par une plus grande proportion d'H (sous forme OH) et serait métastable ou stable à basse température (Yariv & Mendelovici, 1979 ; Kryukova *et al.*, 1991 ; Kustova *et al.*, 1992). Selon ces auteurs, hydrohématite et protohématite seraient différenciées en absorption IR.

$Fe_{2-x/3}(OH)_xO_{3-x}$ **avec x de 0.55 à 1**

Remarque: pour x=0, la formule chimique correspond à celle de l'hématite. Pour x= 1.5, elle correspond à celle de la goethite, etc.

Ces deux espèces encore mal définies sont loin de faire l'unanimité parmi les chercheurs. C'est notamment le cas de Serna & Iglesias (1986) qui considèrent que ces produits ne sont que des hématites mal cristallisées.

La goethite : α-FeOOH; (fiche minéralogique 11).

L'akaganéite : β-FeO(OH,Cl);

La lépidocrocite : γ-FeOOH; (fiche minéralogique 12).

La feroxyhyte : δ'-FeOOH; ce polymorphe de la goethite et de la lépidocrocite est peu fréquent dans la nature ; instable à l'air, il se transforme en goethite.

La ferrihydrite: hydroxyde de fer de structure et de composition mal définie ; Nickel & Nichols (1991) en donnent pour formule : $Fe_{4-5}(OH,O)_{12}$.

Les espèces suivantes, issues de la vulgarisation, sont aussi mal définies (Picon, 1937 ; Couraud & Laming-Emperaire, 1979 ; Nickel & Nichols, 1991) : *Limonite* (mélange d'oxy-hydroxydes de fer) ; *xanthosidérite* ; *turgite* ; *spécularite ; aétite ; latérite* ou *terre de Sienne* (variété de *limonite* avec « 1 à 4 % de Mn et 36 à 46 % de *peroxyde de fer* ») ; *terre d'ombre* (de couleur plus foncée que la précédente, elle contiendrait plus de manganèse -jusqu'à 12%-) ; s*anguine* (nom attribué à « l'ocre rouge » par Chauvet, 1903) ; *jaune de mars, brun de mars, violet de mars*...(différents oxy-hydroxydes de fer entre la goethite et l'hématite, il s'agit de produits industriels généralement obtenus par chauffage).

III.3 Les oxydes et hydroxydes de manganèse

(Couraud & Laming-Emperaire, 1979; Nickel & Nichols, 1991)

Le nombre élevé de degrés d'oxydation du Mn implique l'existance de phases minérales très nombreuses et compliquées. Burns & Burns (1979) répertorient les différents types d'oxy-hydroxydes de manganèse existants et en décomptent près de 41 espèces. Nous ne pourrons citer la totalité des variétés et nous nous limiterons en conséquence aux plus courantes.

Poar ailleurs, si on note différents tons de couleur selon la densité dans les composés manganiques en général (gris brun, gris métallique, noir dense, rouge ou brun orangé), les produits manganifères utilisés dans les pigments préhistoriques et identifiés à nos jours restent uniquement de couleur noire, ou fortement opaque et sont, de par là même, difficilement analysables par MR (voir chapitre 1, *II.1*). Ainsi, si les rares spectres Raman obtenus permettent quelques fois d'identifier le genre général « oxyde de manganèse », il est beaucoup plus délicat de chercher à discerner les différents types d'oxydes existants (signal Raman en général trop faible pour obtenir suffisamment de détails). Notons que sur les oxydes de Mn synthétiques ou plus récents (ex : Bernard, 1994), l'analyse Raman fournit beaucoup plus de résultats, l'altération des oxydes étant en général moins importante que dans le cas des pigments préhistoriques.

On peut citer comme exemples d'oxydes noirs susceptibles d'être observés sur les pigments préhistoriques étudiés:

L'hausmannite : Mn_3O_4;

La manganite (appelé aussi *acerdèse*) : γ-MnOOH ; (fiche minéralogique 13)

La pyrolusite ou *polianite* : β-MnO_2 ;

La ramsdellite : γ-MnO_2 ;

La nsutite : $Mn(O,OH)_2$;

La groutite : α-MnOOH ;

L'ocre noir ou terre noire : argile riche en dioxyde de manganèse et en graphite.

Vient s'ajouter à toutes ces espèces *simples* de fer et de manganèse, une multitude d'oxydes substitués par des éléments tels que l'aluminium, le chrome, le germanium, le titane, le zinc, etc. et qui peuvent eux aussi être de couleur noire ; on peut citer pour exemple : la franklinite [$(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$] ou encore la jakobsite [$(Mn,Fe,Mg)(Fe,Mn)_2O_4$].

Tous ces composés montrent l'importance du travail à effectuer si on veut un jour disposer d'une banque de données de spectres Raman de référence de TOUS les produits susceptibles d'être observés dans les pigments préhistoriques. C'est une des raisons pour lesquelles nous nous limitons dans cette étude aux produits étalons *non substitués*.

On sait également que d'autres minéraux peuvent rentrer en compte dans la composition des peintures préhistoriques. C'est le cas de la pyrite ou la marcasite (FeS_2) (Menu & Walter, 1992) de couleur noire, l'illite (constituant de l'argile et de couleur blanche), le talc, également de couleur blanche ou enfin, la jarosite (Pomies, 1997).

Nous ne traiterons pas de ces espèces minérales car nous n'avons pas eu à les rencontrer dans les analyses que nous avons effectuées.

III.4 Le carbone

Cet élément nous intéresse particulièrement ; il a été mis en évidence dans plusieurs sites de notre étude, tels que la grotte de *Pergouset* (Quercy, France), la grotte de *Mayenne-Science* (Mayenne, France) et le site de *Santa Elina* (Brésil). Son identification a permis de clarifier certaines zones d'ombres concernant la composition des œuvres, ou encore d'entrouvrir les possibilités d'une datation des œuvres par la méthode du carbone 14.

Le carbone amorphe est identifié dans le cadre de cette étude par MR, grâce à ses deux bandes Raman à 1332 et ~1580 cm^{-1}, correspondant respectivement aux liaisons sp_3 et sp_2 du carbone. L'origine de celui-ci est souvent végétale dans le cadre des études antérieurement menées (ex : Lorblanchet *et al.*, 1990) ; il est alors issu de bois calciné (l'identification de l'espèce de bois utilisée peut alors être faite grâce à l'anthracologie). Dans le cas d'ossements calcinés, on devrait observer la présence d'apatite - $Ca_5(PO_4)_2$ (F,OH,Cl)- caractérisée en MR par les pics spécifiques au groupement (PO_4) (~ 961, 1046, 1071 cm^{-1}).

III.5 Les liants et les charges

Le liant est un ingrédient essentiel de la plupart des peintures qui permet l'adhérence entre les différentes particules du colorant et lui confère le pouvoir d'adhésion au support.

La nature chimique de ce liant peut être très variable. En ce qui concerne les peintures préhistoriques, très peu de liants organiques ont été mis en évidence à ce jour (des liants organiques à base d'huiles -acides gras- ont été décelés par analyse CPG-SM dans certaines grottes des Pyrénées ariégeoises (Pepe *et al.*, 1991), à *Enlène*, les Tro*is* Frères ou *Fontanet* (Menu & Walter, 1993)). Il n'en demeure pas moins que les liants les plus couramment rencontrés sont des liants à base d'eau chargée en ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}. Ce type de liant, au demeurant naturel ou intentionnel (voir ci-dessous, *III.7*), a permis le maintien des cristaux de pigment sur la paroi et la longue conservation des motifs pariétaux (Ballet *et al.*, 1979; Couraud & Laming-Emperaire, 1979).

Enfin, M. Lorblanchet (1995) avait démontré -en se basant sur la technique des aborigènes d'Australie- que la salive pouvait jouer le rôle de liant pour le *crachis*.

Jusqu'à présent, les analyses faites en Quercy, à *Cougnac, Pech Merle* et *Marcenac* n'ont jamais révélé l'existence d'un liant, mis à part la calcite. Jamais donc de liant n'a encore été trouvé dans le Lot. Il est probable en revanche, comme il l'a été démontré à *Lascaux*, que l'eau de la paroi ait joué ce rôle intentionnellement ou accidentellement.

La « charge » est un autre ingrédient de certaines peintures paléolithiques que des chercheurs (par exemple Menu & Walter, 1993 ; Ballet *et al.*, 1979) font correspondre à des recettes bien définies. Celles-ci, si elles s'avèrent reproductibles et facilement identifiables, seraient alors susceptibles de permettre la mise en place d'une signature de chaque motif préhistorique. Elles sont constituées en général de feldspath potassique ou d'un mélange avec de la biotite (analyses par MEB). Selon ces mêmes auteurs, ces minéraux jouent le rôle « de charge et améliorent les conditions de dépôt sur le support et les possibilités de conservation ».

III.6 La calcite

Le rôle joué par la calcite dans les prélèvements a longuement été développé dans le précédent mémoire relatif aux grottes du Quercy (Bouchard, 1998) ; on peut en rappeler les principaux fils directeurs :

- La proportion de calcite dans les échantillons de pigments ne peut être un facteur déterminant, étant donné qu'elle est fonction de différents paramètres (ex : les conditions atmosphériques ou encore les conditions géologiques de formation de cette calcite).

- On peut en revanche, confirmer l'existence de calcite sous différentes formes et couleurs : des microcristaux inférieurs ou égaux à 3 µm, des macro-cristaux de l'ordre du millimètre, ainsi que des calcites roses/oranges, grises, blanches translucides ou opaques...

Cette variabilité dans la forme et la couleur au sein d'un même site archéologique, ou encore, au sein d'un même échantillon, nous avait amené à nous poser la question : *quels est les rôles de ces calcites ?*

Les hypothèses alors émises étaient les suivantes (voir Figure 17):

- un de ces types de calcite est issu de la paroi support.

- un de ces types de calcite est issu de l'exsudation de la paroi (dissolution/re-précipitation); ce film jouant alors un rôle protecteur pour la peinture.

- l'eau de la grotte (riche en Ca^{2+} et CO_3^{2-}) a servi de liant, notamment lorsque l'on observe certains cristaux de pigment totalement incrustés dans une *gangue* de calcite.

- un de ces types de calcite provient de la fabrication d'un mélange intentionnel pigment/calcite afin d'atténuer ou de modifier les tonalités du colorant. En effet, la calcite est le plus souvent incolore ou blanche, mais elle présente parfois des colorations dues à des impuretés (Mn, Fe, Mg, et plus rarement Zn, Ba, Sr ou Pb) qui remplacent l'atome de calcium dans le réseau cristallin. On remarque également l'existence de certaines impuretés ou

inclusions, telles que de la « limonite », l'hématite ou le charbon, qui lui confèrent alors, dans le cas d'inclusion d'oxyde de fer, une coloration orange ou rouge foncé (Medenbach & Sussieck-Fornefeld, 1983).

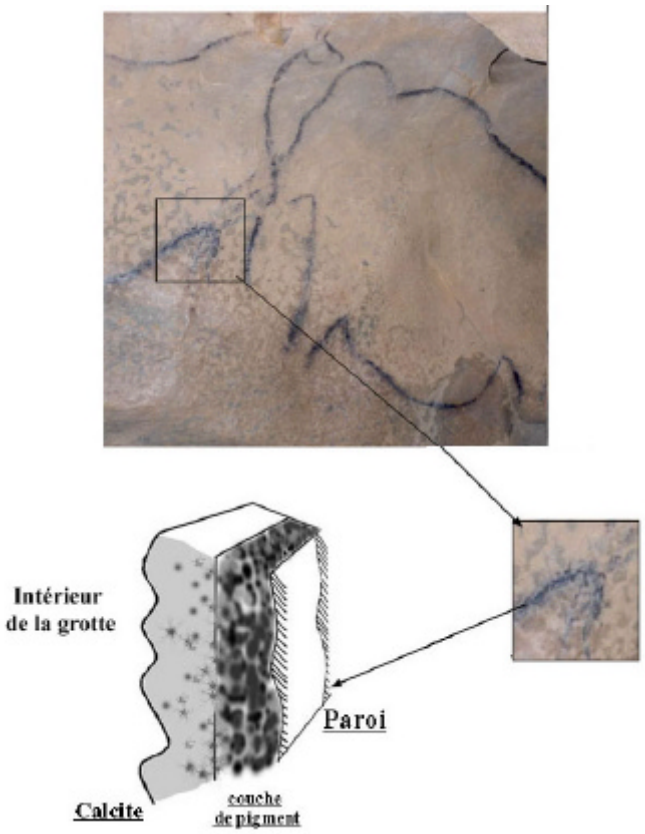


Figure 17.

III.7 Le mélange pigments rouges / pigments noirs

Le mélange de pigments noirs/pigments rouges n'a été observé que dans les trois sites du Quercy (Bouchard, 1998 ; Smith *et al*., 1999), ainsi que dans les prélèvements « violets » de *Santa Elina* (Brésil). Il n'a, au contraire, été observé dans aucun des prélèvements de *Mayenne-Science* (France). Ce type de composition semble alors bien spécifique à un type de région, à une situation géologique ou, pourquoi pas … au mode d'application des Préhistoriques.

Rappelons que la qualification « pigment noir » ne renvoie pas nécessairement aux oxy-hydroxydes de manganèse. Il peut tout aussi bien s'agir de carbone ou encore d'oxydes de fer noirs tels que la maghémite (γ-Fe_2O_3) ou la magnétite (Fe_3O_4). Notons également que le pouvoir colorant des oxydes de fer, notamment l'hématite, est particulièrement efficace ; ainsi, selon Pomiès (1997), 5 à 10% d'hématite suffirait à donner une couleur *rouge vive* à un mélange.

Ce mélange pigments rouges/pigments noirs peut avoir plusieurs origines :

- Une origine **géologique** (antérieure au dépôt du pigment), et provenant de la paroi même de la grotte ; on doit s'attendre alors, si le prélèvement a été correctement effectué, à un très faible pourcentage de l'élément détritique par rapport au pigment principal (≤ 1 %).

- Une origine **sédimentaire** : correspondant à un mélange naturel au sein même du gisement où l'homme préhistorique a recueilli ces pigments. On sait que le rayon ionique du fer et du manganèse sont quasiment identiques (Fe^{3+}=0.628 Å, Mn^{3+}= 0.625 Å), il est donc naturel de trouver des substitutions isomorphes Fe^{3+}/Mn^{3+} aboutissant à divers mélanges d'oxydes de fer/oxydes de manganèse dans les gisements. Une étude (Boughriet *et al*., 1995) a démontré que selon le rapport Mn/Fe, on obtient différents oxydes avec des substitutions variables de manganèse : pour un rapport Mn/Fe ≥ 34.4, le gisement contient essentiellement de la todorokite, alors que pour un rapport Mn/Fe ≤ 1 la composition majoritaire du gisement serait un oxyde substitué de la forme α-$Fe^{3+}_{(1-x)}$ Mn^{3+}_{x} OOH, où x = Mn/(Mn+Fe). Cette même étude montre également que le manganèse favorise la conversion des oxy-hydroxydes de Fe^{3+} en un mélange de goethite et jakobsite ($Mn\ Fe_2O_4$) ; la goethite non substituée étant jaune et la goethite substituée noire (*olive, gris*).

Ainsi, le problème de la substitution des oxy-hydroxydes de fer par le manganèse et l'aluminium (Ruan & Gilkes, 1995) est un secteur de recherche très novateur en Microscopie Raman et il serait très intéressant d'approfondir ce sujet dans de futures études.

- Enfin, l'origine peut être **anthropique** (un mélange volontaire de couleurs dans une seule et même préparation, ou une superposition de motifs). Cette dernière hypothèse ne manquant pas d'exemples pour l'étayer ; on peut citer la grotte de *Lascaux,* où des bisons ont été peints en rouge puis en noir, ou un aurochs en noir puis en rouge (Joubert, 1996). Un autre exemple est la grotte de *Niaux* où l'on parle dans ce cas « d'esquisse » (Menu & Walter, 1992; San-Juan, 1990).

Un autre exemple est celui de *Cougnac* (Lot), où l'on observe la présence d'oxyde de manganèse noir (1-2 % de MnO_2) dans un motif peint en rouge, alors qu'une tache rouge sur le sol, à proximité de la peinture serait dispensée de cet oxyde additionnel (Lorblanchet *et al*., 1990). Doit-on parler de superposition ou plutôt de présence géologique ?

D'après E. Cartaillac (1902) : « un emploi judicieux du noir et du brun a donné aux fonds rouges un modelé étonnant », d'autant plus que « les lumières oranges et rouges des torches et des lampes devaient rendre les noirs plus profonds, tout en éclaircissant les rouges et en renforçant leur brillance. »

Cette promiscuité de différents minéraux dans les pigments du Quercy et de *Santa Elina* reste donc inexpliquée et nécessiterait une étude plus approfondie à laquelle la MR, pour une meilleure compréhension, pourrait encore être associée.

IV Analyses

IV.1 Les prélèvements

Il pourrait être à juste titre souligné ici que, bien que le terme « Non-destructif » ait été maintes fois utilisé dans le texte ci-dessus, les analyses des pigments préhistoriques ont nécessité des prélèvements et donc une destruction partielle, aussi infime soit-elle, des peintures (de l'ordre du µm, invisible à l'œil nu)…

La réponse à cette remarque se réduit à une explication matérielle liée au financement de l'opération. En effet, l'analyse totalement Non-destructive par une sonde mobile, que l'on placerait *dans* ou *à proximité* du site étudié, avec des fibres optiques qui peuvent atteindre 500 m de long est parfaitement réalisable. Le seul obstacle à la réalisation de ce projet est uniquement financier : la location, le transport et l'utilisation d'une sonde mobile (voir Chapitre 1, *II.1*) nécessitant un investissement financier non négligeable.

En ce qui concerne les prélèvements, une étude optique par binoculaire a préalablement été réalisée afin de choisir:

1- l'emplacement le moins néfaste à l'œuvre.

2- un emplacement présentant des caractéristiques compatibles avec une analyse Raman (un maximum de cristaux de pigment, un minimum de dépôts organiques, etc.).

3- un emplacement relativement « pur » (peu ou pas de calcite ou de produits d'infiltration).

Les prélèvements ont été effectués par M. Lorblanchet/M. Bouchard, A. et D. Vialou ainsi que par M. Bouchard respectivement sur les sites du Quercy, de *Santa Elina* et de *Mayenne-Science*.

IV.2 Protocole expérimental

L'analyse des échantillons par MR ne nécessite aucune préparation. Les pigments sont directement observés sous microscope, avec des grossissement de 100(×), 500(×) ou 1000(×). La partie à analyser est sélectionnée à l'aide de l'écran vidéo ou des oculaires optiques, et le rayon laser est dirigé vers la zone en question.

Le spectromètre analyse alors l'échantillon ciblé en tenant compte des facteurs imposés par l'opérateur (type de laser, durée d'analyse, nombre d'accumulations, intensité du rayonnement laser, largeur des fentes du spectromètre, filtres, etc.)

V. Les grottes du Quercy (Lot, France)

V.1 Résultats : Article in *Journal of Raman Spectroscopy* (1999)

Cet article paru en 1999 (Smith *et al*., 1999) présente les résultats obtenus dans les trois grottes du Quercy. Il constitue le premier article portant sur l'application de la MR à l'étude des pigments préhistoriques et comprend notamment :

1/ Des résultats obtenus sur les pigments noirs comme sur les pigments rouges.

2/ La distinction dans des peintures préhistoriques de deux pigments noirs très différents de par leur composition : le **carbone amorphe** (*organique*) et les **oxydes de manganèse** (dont l'espèce la plus probable est la bixbyite -Mn_2O_3-) (*inorganiques*).

3/ L'attribution d'une nouvelle bande Raman (92 cm^{-1}) encore jamais répertoriée pour la goethite, probablement parce que de nombreux auteurs n'ont jamais analysé la région des « très bas nombres d'ondes ».

4/ L'identification d'une phase intermédiaire entre la goethite (α-FeOOH) et l'hématite (α-Fe_2O_3) que l'on a nommée « goethite désordonnée » en raison de la largeur typique de ses bandes Raman et de leur position intermédiaire entre les bandes de la goethite et celles de l'hématite ; le spectre Raman de cette espèce minérale n'avait encore jamais été signalé.

5/ L'identification, au passage, de certaines impuretés minérales à l'état de trace (quartz, rutile).

Enfin, tous ces résultats ont été obtenus par la seule technique de la Microscopie Raman.

JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY
J. Raman Spectrosc. **30**, 347–354 (1999)

An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S. W. France

D. C. Smith,[1]* M. Bouchard[1] and M. Lorblanchet[2]

[1] Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS–UPRESA 7058, 61 Rue Buffon, 75005 Paris, France

[2] Unité Toulousaine d'Archéologie et d'Histoire, Université de Toulouse–Le Mirail, CNRS–UMR 5608, 5 Allées Machado, 31058 Toulouse, France

Raman microscopy, with its unique versatility and special advantages of no sample preparation and non-destructive analysis of both inorganic and organic materials, is now well established as the best technique for studying pigments and their fillers in ancient or recent paintings. Here this technique was applied for the first time to prehistoric rock art. Microsampling was carried out on red and black parts of Palaeolithic paintings in the three caves Les Fieux, Les Merveilles and Pergouset in limestone of the Quercy District, Lot Department, France. The initial results are: (a) the identification of 'normal' haematite pigment in red microsamples from each cave; (b) the discovery of an additional, but rare, orange–red phase (A) which seems to be a disordered form of goethite; (c) the confirmation of amorphous carbon in some black microsamples; and (d) the recognition of Mn oxide/hydroxide in some other black microsamples. Hence Raman microscopy is sufficiently powerful for distinguishing different red and different black pigments *without* the use of additional complementary techniques. Hence it is now reasonable to envisage analysis with optical fibres and a remote sensor inside the caves in order to avoid damaging prehistoric rock art by microsampling.
Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

INTRODUCTION

Setting aside for separate detailed attention the artistic, social and chronological aspects of an overall archaeological study of pigments in wall paintings in general (rock art in caves, frescoes in temples, non-artistic wall coverings, etc.), the principal questions remaining concern the geological/biological and physico-chemical nature and history of the pigments. These can be summarized as follows.

First, from a crystallographic and/or molecular point of view, what are the physical structures and chemical compositions of the coloured material(s), of the associated filler(s) and/or binder(s), of the successive layers of substrate upon which the pigment was applied and of any layers of material which were later deposited on top of the pigment?

Second, concerning the mentioned petrographic contexts, what are the microtextural relationships of the associated phases (sizes/shapes of grains, proportions of phases and their microcartographic interrelations)? In the case of the co-existence of two or more colouring phases, was the mixture accidental or deliberate? Also, given the existence of a particular pigment, how can we distinguish that its arrival at its present archaeological emplacement was due to geological, biological or human processes?

* Correspondence to: D. C. Smith, Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS–UPRESA 7058, 61 Rue Buffon, 75005 Paris, France.
E-mail: smith@mnhn.fr

CCC 0377–0486/99/040347–08 $17.50
Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

Third, with regard to the mineralogical/petrogenetic evolution of the pigment (pre-, syn- and post-application), what can be deduced about the provenance of the raw materials used and the techniques of preparation and application of the pigments? Moreover, is there any evidence of infiltration and/or reaction of the pigment and the other layers at, or soon after, its application? Furthermore, is there any evidence of physico-chemical or geological/biological deterioration of the pigment by climatic or other means (fire, flood, lichen, vandalism, etc.)?

Since Raman microscopy is so readily applicable to the non-destructive physico-chemical analysis of geological/biological materials of archaeological interest,[1,2] and especially of pigments,[3–9] this research project was started to examine parietal decoration in prehistoric caves in limestone in the Quercy District, Lot Department, France (Fig. 1). Although the final objective is to carry out routine analysis *in situ* inside the caves using optical fibres and a remote sensor without any microsampling, the project was begun with the laboratory study of sub-millimetre microsamples scraped off parts of the paintings. This paper describes the results from the first stage of the project which explored several of the above-mentioned topics and also searched for differences between pigments in the same cave and in distinct caves.

It is well known, from other chemical or physical analytical techniques, that in prehistoric rock art in general the red and black pigments usually involve respectively Fe oxide/hydroxide(s) and Mn oxide/hydroxide(s) or carbon, but precise physico-chemical characterizations are often lacking. This is also the case in certain caves in Quercy.[10] This new study was undertaken using *only*

Received 20 October 1998
Accepted 29 December 1998

Figure 1. Map of Quercy, Lot Department, S. W. France. Principal rivers, towns (large open circles) and caves in which traces of prehistoric occupation have been demonstrated (crosses).

Raman microscopy (textural analysis along with spectral analysis) in order to test the capability of the technique used alone, since the pigment samples studied here had not previously been analysed by any technique.

Archaeometric problems which may arise when dealing with wall paintings in general include: superposition of some paintings; muddy patches of anthropogenic or natural origin; growth of concretions; crusts of recent 'lamp black' from candles or other lamps; (in)voluntary dispersion of pigment elsewhere on the walls; traces of damage by impact or rubbing; and more recent drawings including graffiti. All of these matters may perturb the analytical data obtained by any technique, and of course also the representativity and interpretation of the data. However, all the microsamples mentioned here were of course extracted with special care to avoid any of these problems.

ARCHAEOLOGICAL BACKGROUND

The wall paintings in the caves of Les Fieux (Miers, Lot), Les Merveilles (Rocamadour, Lot) and Pergouset (St Gery, Lot) may belong partly or entirely to the oldest phase of Palaeolithic rock art of Quercy, that is to say to the Aurignacian and Perigordian periods.[11,12]

Les Merveilles and Les Fieux contain stencilled hands, fingerprint dots and animal figures in red or black pigment (Fig. 2) applied with the spitting technique; these art forms are typical of the first art phase of this region, even if a few motifs of Les Fieux are probably more recent.[13]

In contrast, Pergouset is rich in very beautiful engravings, realistic or fantastic (e.g. a splendid deer, an acephalous man, a vulva); more than 150 engravings have been recorded and traced.[13] The paintings are rare and reduced to simple lines and dots and a black cross. Moreover a special technique was used for the panel I in room IV: a piece of solid red pigment was used as a tool to engrave a set of geometric motifs. Also, it is important to note the complete absence of any archaeological artefacts (unlike the two other caves) despite 18 test excavations in different parts of the cave. The cave was almost certainly frequented only for a short time by very few people, just enough to execute the engravings. Most of the engravings seem to be Magdalenian, according to the depicted themes and the technostylistic approach; however, one radiocarbon date (32 850 ± 520 BP [Gif 96675]) for a piece of charcoal found during an excavation on a rock ledge just below a panel of geometric engravings and red drawings raises the question of the chronological homogeneity of this decorated cave (M. Lorblanchet, unpublished data).

The different kinds of red and/or black figures that have been examined in the three decorated caves are as follows:

(i) from the Les Fieux cave:
  a red line [sample F2];
  a red dot [sample F3];
(ii) from the Les Merveilles cave:
  a black horse [sample M1] from panel IIa;
  a black incomplete horse [sample M2] from panel IV;
  a red dot [sample M6] from panel Id;
(iii) from the Pergouset cave:
  a black line [sample Pt1] from room II;
  a red engraving [sample Pt6] from room IV;
  a painted black cross [sample Pt8] over which a human figure was engraved, from room IV;

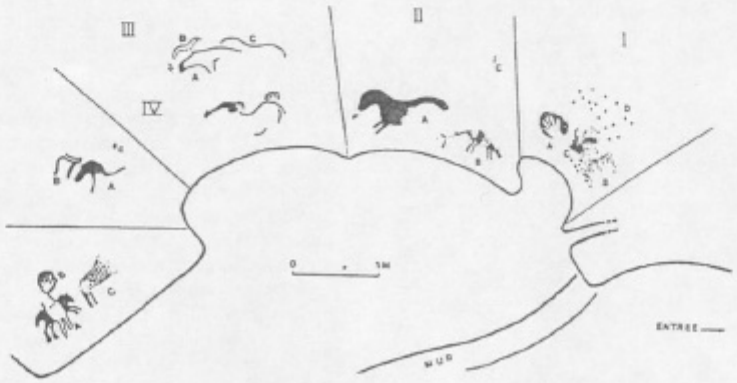


Figure 2. Reproduction of rock art on panels I–VI near the entrance of the Les Merveilles cave (© M. Lorblanchet) showing the locations of three of the analysed microsamples: the red dots [M6] at the top right of panel I; the horse [M1] of panel IIa; and the incomplete black horse [M2] of panel IV.

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

a sample of the piece of the radiocarbon-dated charcoal [sample Pt5] found on a ledge occurring below Pt6 a few metres away from Pt8 from room IV.

A few microsamples from the walls of the caves, but in the vicinity of paintings, were also analysed [Mp1, M2p, M3p, M4p, M5p, Pt2, Pt3, Pt7, Pt9].

RAMAN MICROSCOPY

The Raman microprobe (RMP) employed was a DILOR XY instrument. After wavenumber calibration using the diamond peak at 1332 ± 1 cm^{-1}, the samples were simply placed in turn in the exciting laser beam under the microscope objective. The Raman spectra were measured with the following operational conditions: He–Ne laser excitation at 632.8 nm; 30 mW laser power at the source reduced considerably by various filters and by the optical trajectory; ×10, ×50 or ×100 objective; 300 μm slits; multichannel CCD detection; integration time 50–400 s; and 2–7 accumulations. For the black pigments in Fig. 7, Ar^+ laser radiation at 514.5 nm was used with variable but low laser power to reduce heating of the sample. For routine analysis, ±3 cm^{-1} is considered to be the accuracy when comparing spectra from different samples, on different days, or from different instruments; the precision of RMP being around ±1 cm^{-1}. The spectra published here were sometimes established by the simple addition of one spectrum obtained with the laser beam polarization vertical and one with the laser beam polarization horizontal, without moving the sample at all, in order to take account of the crystal axis orientation effect and of the optical trajectory orientation effect.[14] The spectra presented in Figs 3–7 were sometimes treated by baseline correction and/or minor smoothing.

RESULTS

Red pigment 1

'Normal' haematite (α-Fe_2O_3) was found to occur in pigment samples F2, M6, Pt6 and hence from all three caves (Fig. 3), being identified by eight bands at the characteristic Raman wavenumbers[1,5,15] 225, 244, 293, 299 (shoulder), 410, 494, 610 and 661 cm^{-1}, which varied only slightly within the usual experimental limits. The intensity of the 225 cm^{-1} band is usually relatively weak in most haematites; in the case of the uppermost spectrum the crystal orientation was clearly ideal for the expression of this band. Sample F3 did not give any result owing to a very intense fluorescence from the constitutive crystals. Traces of haematite were also detected in the charcoal block Pt5, and occasionally in the wall in the vicinity of paintings (sample Pt3).

Again in all three caves, the adjacent brilliant white, grey (dull or shiny) or colourless transparent grains were usually of calcite, identified by its characteristic Raman wavenumbers[1,5,15] at 156, 282, 714 and 1086 cm^{-1}; these bands occasionally appeared as contaminants in other spectra measured on the red pigments. In sample Pt6, minor quartz was also detected by its principal band[1,15] at 467 cm^{-1}.

Red pigment 2

Another colouring phase (referred to here as phase A) is sometimes present, along with 'normal' haematite, in red pigment microsamples M6 and Pt6 from the Les Merveilles and Pergouset caves, respectively. This phase A appears in the form of dispersed micrometre-sized orange–brown grains for which most analytical techniques are inapplicable. However, it is also found in

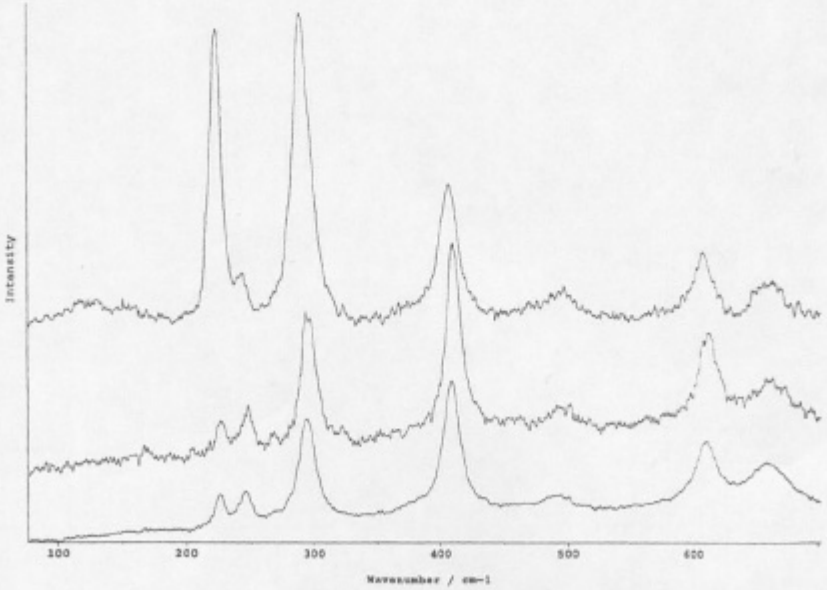


Figure 3. Raman spectra of 'normal' haematite: Les Merveilles (M6-AOHT05BA) (top), Les Fieux (F2-APHT04LD) (middle) and Pergouset (Pt6-APHT14LD) (bottom).

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

microsamples M2p, Pt3, Pt7 and Pt9 which came from the walls of the two caves, but always nearby a painting. Even some black paintings (microsamples M1, M2, Pt1 and Pt8) sporadically revealed traces of phase A. Hence, although phase A occurs in several distinct environments, it is always in a minor quantity. It is nevertheless of significant interest, both geologically and archaeologically, as it may represent a stage in the hydration/dehydration evolution of Fe oxides/hydroxides.

All the Raman spectra obtained gave bands at 92 (wide), 245 (weak), 299 (wide), 400 (very wide), 485 (weak), 559 (very wide) and *ca* 670 cm^{-1} (weak and very wide) (Fig. 4). This superposition of different spectra obtained for phase A emphasizes their similarities: the 92, 299 and 400 cm^{-1} bands are the most significant and frequently observed, whereas the bands close to 245, 485, 559 and 670 cm^{-1} are less pronounced; hence a certain uniformity exists concerning the relatively great width of all the bands and their overall wavenumber position (whose centre is difficult to establish).

All spectra obtained from phase A show the band at 92 cm^{-1}, which apparently has never been recorded before in any Fe oxide/hydroxide, perhaps because Raman wavenumbers below 100 cm^{-1} are often not measured. Whereas in 'normal' haematite the 299 cm^{-1} band is always a shoulder on the predominant 293 cm^{-1} band, here the 299 cm^{-1} band occurs alone, as has been recorded for goethite (α-FeOOH) and for $Fe(OH)_3$.[1,5,16] The 400 cm^{-1} band is so wide (*ca* 375–425 cm^{-1}) that it encompasses the total width of the bands recorded for haematite, hydrohaematite, protohaematite, goethite and feroxyhyte.[1,16,17] The 559 and 670 cm^{-1} bands are difficult to relate to any well characterized Fe oxide/hydroxide.

Figure 5 displays, at the top, an artificial addition of two spectra: a standard goethite and a haematite (from Fig. 3); this clearly reveals a minimum between the 387 and 410 cm^{-1} bands of goethite and haematite respectively. At the bottom, one of the spectra of phase A is reproduced (from Fig. 4). This demonstrates that its maximum intensity (crest) at *ca* 400 cm^{-1} corresponds in wavenumber to the above-mentioned minimum in the upper spectrum; hence this phase cannot represent a simple addition of the spectra of haematite and goethite which would be obtained by the exciting laser beam simultaneously impinging upon adjacent crystals of these two minerals.

Since the mineral species haematite and goethite share the same topology of hexagonal close-packed oxygens and differ essentially only in the distribution of Fe^{3+} cations with the addition of some protons,[18] it seems most reasonable that in an intermediate structure the Fe^{3+} cations may be irregularly situated, with some in typical haematite positions and some in typical goethite positions.

It may be noted that all the other significant peaks in our extra phase are at the same positions as in goethite (92, 299 cm^{-1}) or are rather close thereto (559 cm^{-1}; goethite: 553 cm^{-1}) rather than of haematite (Fig. 5). Furthermore they are all also relatively wide, as is the principal band at 400 cm^{-1}. This leads to the conclusion that phase A of Figs 4 and 5 is best described as "disordered goethite". On the other hand, some bands typical of 'normal' haematite were barely recognizable in other spectra (not shown); it is possible that those spectra represent a different stage of evolution when more cations are in the proper positions for haematite.

The linear binary system Fe_2O_3–H_2O [including polymorphs and various degrees of crystallinity and of cation ordering, but excluding Mn^{2+}, Fe^{2+} and Ti^{4+}, and also the isomorphous cations (Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+})] contains many chemical compounds. Between the two chemical endmembers haematite (α-Fe_2O_3) / maghemite (γ-Fe_2O_3) and ice / water, these include the IMA-recognized species called goethite (α-FeOOH), akaganéite (β-FeOOH), lepidocrocite (γ-FeOOH), feroxyhyte (δ-FeOOH), ferrihydrite and bernalite. These different structures can all be

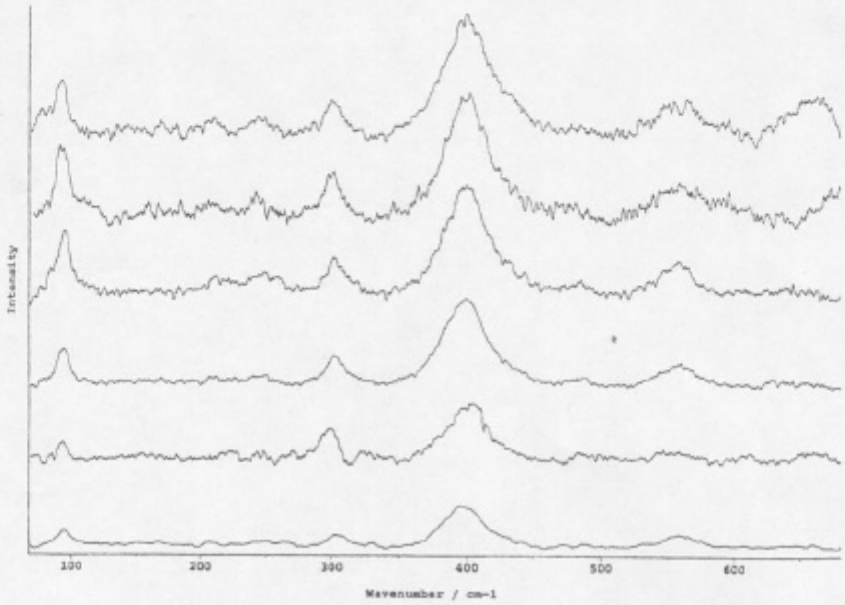


Figure 4. Six different spectra for the extra phase A, referred to here as 'disordered goethite': Pergouset (Pt9-AWPR19BU, Pt9-ATUN07BU, Pt1*-AWUN04BU, Pt3-AWPR14BU, Pt7-AQUN11BU) and Les Merveilles (M1*-AZPR05CF), where * denotes a black pigment which is not carbon.

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

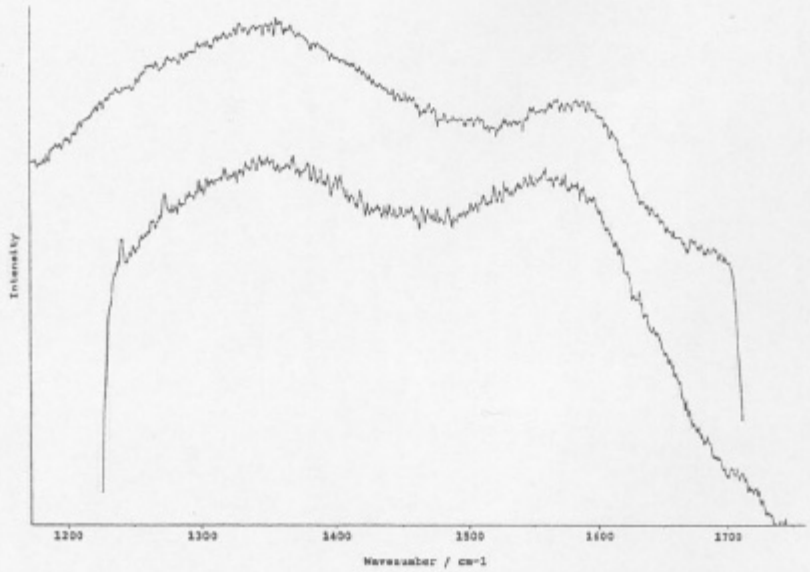


Figure 6. Raman spectra of 'carbon black' from the Pergouset cave: the painted black cross (Pt8-AWBL12BU) (top); and the piece of charcoal found on the ledge a few metres away (Pt5-AUBL17BU) (bottom).

Pt1 (from the Pergouset cave) have a very marked grey-metallic coloration. They did not produce spectra typical of amorphous carbon and hence have a different constitution. Since manganese is well known in prehistoric paintings in some caves in Quercy[10] and elsewhere, it is probable that these black pigments are constituted of one or more Mn oxides/hydroxides. These are notoriously difficult with Raman spectroscopy because of their great opacity and hence great thermal absorption,[21] even in compact mineral form. In the powdered form of pigments, which drastically reduces thermal conductivity, the situation is worse and may lead to photodegradation which in turn may (a) create one or more new mineral phases under the laser beam yielding spectra which do not correspond to the original material before analysis[21] or (b) create an amorphous material which yields no spectrum at all or sometimes an ultra-high fluorescence. It is therefore necessary to employ a low laser power and hence a long counting time.

It is also relevant to mention here that Mn oxides/hydroxides present more variety, and hence more problems, than their Fe counterparts for three reasons: (i) the opacity/photodegradation problem described above is greater with Mn; (ii) in addition to Mn^{2+}, which can make pure R^{2+} or mixed R^{2+}/R^{3+} phases such as magnetite (Fe_3O_4) and hausmannite (Mn_3O_4), there is now also R^{4+} to extend the range of possible chemical compounds, notably to MnO_2 in several polymorphic forms; (iii) Mn oxides/hydroxides provide many kinds of tunnels in their crystal structures which are suitable for occupancy by large low-valent cations such as Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} and Pb^{2+}; these can enter the Mn–O network in sufficient quantity to create true mineral species such as birnessite, romanéchite, todorokite and the hollandite series,[18] several of which are common in Nature.

Several of these grey-metallic powders were examined and no spectrum was obtained with the He–Ne laser or with the Ar^- laser. However, satisfactory results were obtained with the Ar^+ laser by covering the microsample with a few drops of water, as is often recommended for fragile or opaque samples.[21] The benefits are twofold: (i) the water rapidly disperses the heat generated by the laser; and (ii) the water disperses some of the laser light away from its intended trajectory so that a wider sample surface is analysed (this is in part equivalent to defocusing the exciting beam, a method often used with other techniques such as electron microprobe analysis).

Both of these aspects allow a higher laser power (at the objective) and hence a shorter counting time. It is fortunate that the Raman spectrum of water does not interfere in the low-wavenumber range of interest for Fe or Mn oxides. It may be noted that this procedure can lead to the creation of minute gas bubbles which may disturb the analysis (e.g. deflection of the laser beam; physical movement of the microsample). Whereas in the case of pigments from other kinds of painting, especially modern art containing organic colorants or soluble inorganic colorants where the presence of water could affect the pigment, this should not be the case with prehistoric rock art. The pigments have already survived many millennia in a damp atmosphere, often with occasional flooding, such that they should remain stable.

Figure 7 presents the results from sample Pt1. Three bands are observed at 498 (wide), 580 (strong) and 650 cm^{-1} (wide shoulder) with some additional Raman intensity between the last two values; these correspond closely in morphology, but less so in precise wavenumber positions, to those characteristic of bixbyite (Mn_2O_3):[21] 509 (wide), 581 (strong), and 650 cm^{-1} (shoulder) with some Raman intensity between the last two values. The correspondence is equally good, or even better, with the spectra created in solution (and deduced to be Mn_2O_3) during electrochemical studies involving changing the valency of Mn between Mn^{2+} and Mn^{4+}.[21] This correspondence with bixbyite is better than that with any of the other Mn oxides/hydroxides provided in their comprehensive reference study,[21] most of which have their main Raman bands in the range 350–650 cm^{-1}. However,

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

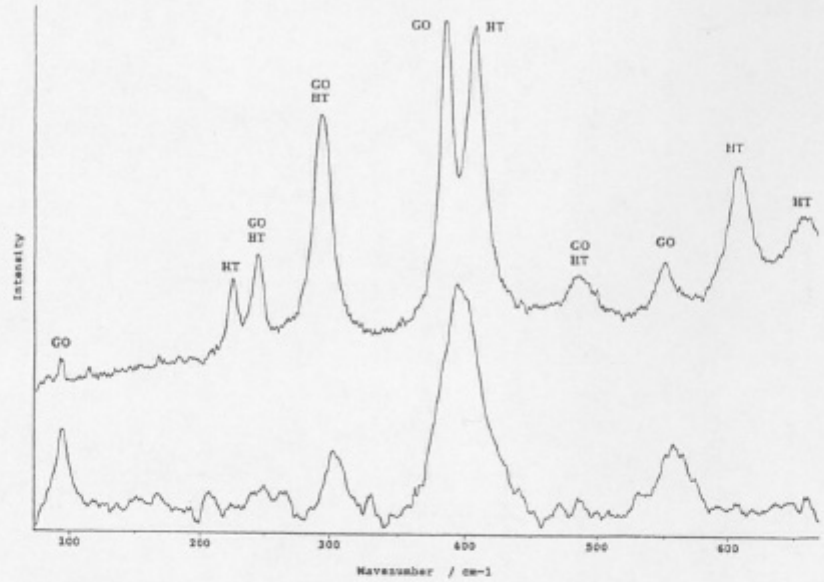


Figure 5. A computerized addition of spectra of haematite (Pt6-APHT14BD) and of a goethite standard (BAGO11BU) (top) and a spectrum of 'disordered goethite' (AZPR05CF) (bottom).

simply related chemically in terms of polymorphism or of hydration/dehydration reactions. In addition, there exist some species such as hydrohaematite, protohaematite and $Fe(OH)_3$ which are not IMA-recognized (poorly characterized or non-natural). Unfortunately, reference Raman spectra of most of these phases are either non-existent or inconsistent.[1,5,16] To complicate the situation further, the terminology in the literature is often neither standardized nor coherent; this is because many old discredited mineralogical names are still used by non-mineralogists and, of course, they are still found when consulting old publications by mineralogists; these include synonyms (e.g. oligiste, przibramite), varieties (e.g. titanohaematite, aluminogoethite) and improper mineralogical terms, improper because they involve not minerals but rocks or powdered mixtures (e.g. red ochre, laterite). There are yet more problems as certain names appear with different compositions (e.g. turgite, limonite, xanthosiderite, as well as the IMA-recognized species ferrihydrite and bernalite). It is thus evident that in order to interpret Raman spectral data correctly, it is essential to create an adequate data bank of Raman spectra of as many as possible of these phases (work in progress). With the data at our disposition, it appears that the extra phase A is a 'disordered goethite', but this does not exclude the possibility that it is the same phase as one or other of those mentioned above, espacially protohaematite or ferrihydrite mentioned by various workers.[16,18,19]

Black pigment 1

Near to these red paintings, a series of black paintings exists in all three caves. The samples can be separated into two categories differing in their morphological aspect.

Samples Pt8 (wall painting) and Pt5 (black small block on a ledge) from Pergouset are both very dark and without any metallic aspect. These properties are typical of carbon black, but of course other materials were possible. Raman microanalysis revealed spectra showing a large massif with two summits around the characteristic positions of sp^2 (*ca* 1580 cm^{-1}) and sp^3 (*ca* 1330 cm^{-1}) carbon (Fig. 6); this spectral morphology, which is essentially identical for both samples, is characteristic of amorphous carbon,[1,5,8,20] which is often given other names when dealing with pigments or with carbon precipitated in laboratory experiments: 'carbon black', 'lamp black,' 'disordered graphite,' etc. Since the band at *ca* 961 cm^{-1} typical of PO_4^{3-} is not present, then this is not 'ivory black' created by burning bones which contain hydroxyapatite $[Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)]$.

The identification of carbon in a pigment by Raman microscopy can thus contribute to increasing the efficiency of an archaeological programme by selecting for radiocarbon dating only those black pigments known to contain carbon.

A sample (Pt9) of the wall occurring *ca* 3–4 cm from the black cross was also examined by Raman microscopy. It showed only calcite with minor 'disordered goethite,' i.e. without carbon. This leads to the conclusion that the painting Pt8 was drawn by the application of a charcoal pencil (e.g. Pt5) and not by using any other more dispersive method, such as the spitting or the blowing techniques explained elsewhere.[13]

In sample Pt5, minor quartz was also detected by its principal bands[1,15] at 128 and 467 cm^{-1}. Rutile (TiO_2) was also detected on the basis of its characteristic bands[1,15] at 144, 239, 446 and 613 $\pm$ 3 cm^{-1}. These may represent contaminants as they were both found, amongst other phases, in a sample of mud (Pt4) collected from the floor of the cave.

Black pigment 2

In contrast to samples Pt5 and Pt8, samples M1, M2, M3, M4 and M5 (from the Les Merveilles cave) and sample

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

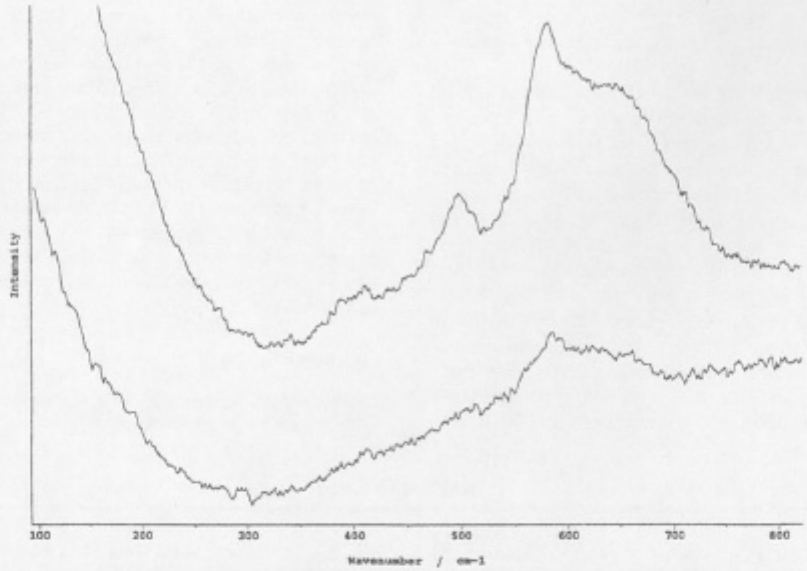


Figure 7. Raman spectra from black pigments of Mn oxide/hydroxide: Pergouset (Pt1-BHMN05LE) (top) and Les Merveilles (M2-BHMN14LE) (bottom).

comparable Raman data on the heavy element-bearing Mn oxides/hydroxides apparently do not exist. No other Raman bands were detected except for some intensity around 400 cm^{-1}.

Samples M1 and M2 from the Les Merveilles cave produced lower quality spectra (Fig. 7) with a similar morphology for the massif between 550 and 700 cm^{-1} but with the first band at *ca* 500 cm^{-1} at the limit of visibility. It is thus less certain that this is pure bixbyite. It is, however, highly probable that all of the pigments of Fig. 7 are constituted by Mn^{3+} oxide in which bixbyite is the major constituent, and in which some impurities such as Mn^{2+}, Mn^{4+} and/or H^{+} are present, either within the bixbyite crystal structure or within independent co-existing minor phases.

These data are significant for several reasons. First, bixbyite (even impure) in sample Pt1 proves absolutely the presence of Mn such that distinction from carbon is possible by Raman microscopy alone. Second the presence of a thin covering layer of water seems indispensable for analysing Mn oxides/hydroxides; hence when analysing rock art *in situ* in caves using optical fibres, it will be necessary to maintain a continuous but fine spray of water on the painting *during* the analysis. Third, as explained above, it is not certain that the bixbyite identified by Raman microscopy is the true phase present in the original pigment; in this case the identity of the true phase would remain to be established. Fourth, the bixbyite may be the true pigment phase, but this raises two intriguing possibilities: either a natural source of bixbyite was found and exploited by prehistoric man (but bixbyite is not very common geologically), or he created the bixbyite, most probably simply by heating and dehydrating Mn hydroxides such as groutite or manganite (both MnOOH); cf. the well known synthesis of haematite (Fe_2O_3) by heating and dehydrating goethite (FeOOH).[16] Such a heating process may have been voluntary (e.g. to modify the colour) or involuntary (e.g. proximity of fire).

Binders and/or fillers

The binder is an important constituent of many paints since it allows adherence between the different particles of colorant and between these and the support. For example, it has been established recently that vegetable oil was employed as a binder in rock art in the French Pyrénées.[22]

No binder has yet been discovered in rock art from Quercy.[13] However, nearby in the famous Lascaux cave in the Dordogne Department (Fig. 1), it has been shown that the water of the cave, full of Ca^{2+} and CO_3^{2-}, served as the unique binder by precipitating calcite.[23,24] In fact, it was because of the imprisonment by calcite crystals on the wall of the Fe and Mn oxides/hydroxides in the paintings that the latter have been conserved for so long.

In this work, many sorts of calcite have been differentiated under the microscope (microcrystals ≤ 3 μm; macrocrystals *ca* 1 mm; pink, orange, grey, white translucent or opaque). A few crystals of Fe oxide are imprisoned in a calcite matrix at Pergouset (sample Pt6). It would obviously be most useful if it became possible to distinguish physico-chemically the numerous different types of calcite mentioned in the Introduction in order to establish if one or other type of the observed calcite was a binder or a filler in Quercy's rock art.

CONCLUSIONS

This study of prehistoric paintings by Raman microscopy is apparently the first in this field. The next logical step is to analyse rock art *in situ* inside the caves by means of a transportable Raman spectrometer coupled by optical fibres to a remote sensor. However, before carrying out such an operation, it is essential to have an adequate database of reference Raman spectra of standard mineral species (e.g. polymorphs and different states of

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

order/disorder or of valency in Fe hydroxides) and also of optimum analytical configurations (e.g. photosensitive powdered opaque Mn oxides).

It was emphasized above that these databases must be accompanied by a substantial improvement in terminological usage which can only be achieved by more scientific exchanges between the three major groups of disciplines involved: art/archaeology/ethnology; geology/petrology/mineralogy/crystallography; physics/chemistry/spectroscopy. It is now possible to be more precise in differentiating the various pigments employed in prehistoric rock art such that vague terms like 'red ochre' may be avoided in the future. It should also be possible to avoid incorrectly using precise terms such as 'haematite' for red pigments which have not been strictly identified.

Despite these database and terminological problems, this initial study nevertheless demonstrates that the Raman microprobe *alone* can indeed non-destructively detect spectral differences corresponding to distinct mineral species in rock art from prehistoric caves, whether concerning the pigments (haematite, 'disordered goethite,' amorphous carbon, Mn oxide/hydroxide), or the substrate (calcite) or trace minerals (quartz, rutile). In particular, it has been shown that Raman microscopy can distinguish between haematite and non-haematite red pigments, and between carbon and Mn oxide/hydroxide black pigment. The latter point demonstrates the characterization of both organic and inorganic materials, something which cannot be done with most other physico-chemical analytical techniques.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to Professor Henry De Lumley for introducing the three co-authors to each other.

REFERENCES

1. D. C. Smith and H. G. M. Edwards, in *ICORS Capetown' 98*, edited by A. M. Heyns, p. 510. Wiley, Chichester (1998).
2. F. Rull and J. Alvarez, in *ICORS Capetown' 98*, edited by A. M. Heyns, p. 512. Wiley, Chichester (1998).
3. B. Guineau, in *Datation–Caractérisation des Peintures Pariétales et Murales (PACT-17)*, edited by F. Delamare, T. Hackens and B. Helly, p. 259. European University Centre for Cultural Heritage, Ravello (1987).
4. R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **24**, 187 (1995).
5. I. Bell, R. J. H. Clark and P. J. Gibbs, *Spectrochimica Acta, Part A* **53**, 2159 (1997).
6. R. Withnall, in *ICORS Capetown' 98*, edited by A. M. Heyns, p. 516. Wiley, Chichester (1998).
7. S. Pages-Camagna, S. Colinart and C. Coupry, in *ICORS Capetown' 98*, edited by A. M. Heyns, p. 508. Wiley, Chichester (1998).
8. D. C. Smith, A. Barbet and A. Dandrau, in *ICORS Capetown' 98*, edited by A. M. Heyns, p. 552. Wiley, Chichester (1998).
9. H. G. M. Edwards, D. W. Farwell and S. Rozenberg, in *ICORS Capetown' 98*, edited by A. M. Heyns, p. 536. Wiley, Chichester (1998).
10. M. Lorblanchet, M. Labeau, J. L. Vernet, P. Fitte, H. Valladas, H. Cahier and M. Arnold, *Rock Art Res.* **7**, No. 1, 4 (1990).
11. M. Lorblanchet, *Extrait Bull. Soc. Etudes Lot* 4, 32 (1970).
12. M. Lorblanchet, in *L'Art Pariétal Paléolithique*, Perigueux (1984).
13. M. Lorblanchet, in *Les Grottes Ornées de la Préhistoire*. Éditions Errance (1993).
14. D. C. Smith, GEORAMAN-96, *Terra Abstracts, Abstr. Suppl. No. 2, Terra Nova* **8**, 23 (1996).
15. M. Pinet, D. C. Smith and B. Lasnier, *Revue de Gemmologie*, p. 11. Association Française de Gemmologie, Paris (1992).
16. G. N. Kustova, E. B. Burgina, V. A. Sadykov and S. G. Poryvaev, *Phys. Chem. Miner.* **18**, 379 (1992).
17. D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva and M. T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 873 (1997).
18. G. A. Waychunas, in *Oxide Minerals. Reviews in Mineralogy*, Vol. **25**, edited by D. H. Lindsley, p. 11. Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (1991).
19. G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, L. P. Solovyeva, V. A. Sadykov, G. S. Litvak and M. P. Andrianova, *Mater. Sci. Eng. A* **149**, 121 (1991).
20. P. F. MacMillan and A. M. Hofmeister, in *Spectroscopy Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy*, Vol. **18**, edited by F. C. Hawthorne, p. 128. Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (1988).
21. M. -C. Bernard, A. Hugot-le Goff, B. Vu Thi and S. Cordoba de Toreesi, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3065 (1993).
22. M. Menu and P. Walter, *Techne* **3**, 11 (1996).
23. O. Ballet, A. Bocquet, R. Bouchel, J. M. D. Coey and A. Cornu, in *Lascaux Inconnu*, XII[e] Suppl. à Gallia Préhistoire, p. 170. CNRS, Paris (1979).
24. C. Couraud and A. Laming-Emperaire, in *Lascaux Inconnu*, XII[e] Suppl. à Gallia Préhistoire, p. 152. CNRS, Paris, (1979).

Copyright © 1999 John Wiley & Sons, Ltd.

VI. Le site de Santa Elina (Mato Grosso, Brésil)

VI.1 Localisation

(Vilhena-Vialou *et al.*, 1995, 1996)

Le site de Santa Elina se trouve dans l'état du Mato Grosso au Brésil. Il s'agit d'un abri situé sous un pli synclinal du massif de la Serra das Arars. Cette chaine formée il y a plus de 550 Ma mesure 400 Km de long et 50 Km de large.

L'abri se trouve à 400 m d'altitude et a été occupé par les Hommes préhistoriques sur 4 à 5 mètres de large. De nombreuses peintures, représentations faunistiques ou humaines, signes et gravures s'étalent sur la paroi sur près de 50 mètres de long et 4 mètres de haut. Les datations radiocarbones (Gif-sur-Yvette) effectuées sur des fragments de charbon ou de bois donnent une occupation quasi-continue de l'abri entre 23 320 ± 1000 et 2 310 ± 70 B.P.

Un grand nombre de galets d'hématite ont été trouvés sur les lieux. Ils proviennent d'une couche située à 50-60 cm de la surface du sol. Certains de ces galets ont été utilisés comme crayons directement appliqués sur la paroi, d'autres, ont manifestement été réduits partiellement en poudre à l'aide de blocs de calcaire.

VI.2 Problématique et Corpus

La problématique liée à ce site se situe dans l'observation de pigments de couleur « violet » dans le corpus des motifs de Santa-Elina. Cette découverte surprenante en soit a entraîné une première étude par MEB/EDX afin d'identifier l'origine de cette coloration peu habituelle (A. et D. Vialou, *non publié*). Les résultats ne sont pour l'instant pas encore débroussaillés. Cependant aucune explication plausible pour cette coloration violette n'a été proposée par les analyses menées par MEB/EDX.

Il a donc été entrepris de comparer ces résultats avec une autre méthode d'analyse. La MR, de par ses nombreuses qualités a été choisie pour identifier la composition de différents pigments de Santa-Elina : rouges, noirs et bien sûr… violets (Smith & Bouchard, 2002).

Ref.	Description du motif	Couleur du motif	Localisation
pr.2	Signe	rouge	18,35 m
pr.7	Homme	noir	6,3 m
pr.10	Cerf	« orange »	0,6 m
Pr.13	Signe	noire	36,5 m
pr.15	Personnage	« violet »	40,3 m
pr.16	Animal	« violet »	42,2 m
pr.17	Indien	rouge	
paroi.1	Tache	« violet »	20 m

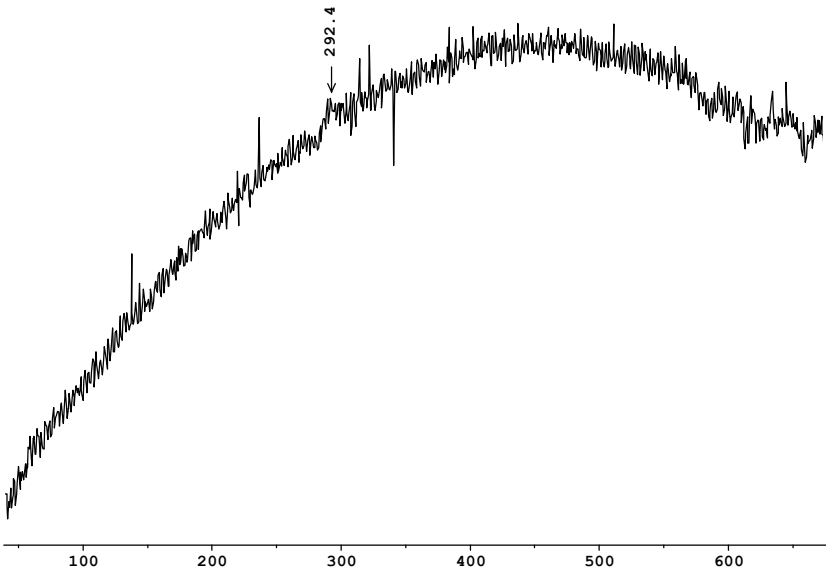
Tableau 1. Motifs de Santa Elina analysés par MR.

VI.3 Résultats

C'est plus particulièrement lors de l'étude par MR des pigments provenant de ce site que la fluorescence s'est montrée la plus intense. Bien que les sources de cette fluorescence ne soient pas tout à fait établies, on peut essayer d'en deviner les principales raisons :

- Certains échantillons ont été « métallisés » pour l'analyse par MEB/EDX. La couche de métallisation préparée par un dépôt de carbone rend alors très difficile toute analyse de surface non-destructive telle que la MR. Il est donc compréhensible que l'on n'obtienne pas de résultats sur ces échantillons en particulier (ex : échantillon *paroi.1* -sc. DE-).
- Dans d'autres cas, la très petite taille des cristaux (≤ 1-2 µm), notamment ceux de calcite, doit également être considérée, indirectement, comme une cause d'handicap pour l'analyse. En effet, sur ce type de microcristaux très altérés, le signal Raman, de très faible intensité, peut être masqué par une fluorescence relativement plus intense.

D'autres échantillons, n'ayant pas fait l'objet d'analyse par MEB/EDX, et donc n'ayant pas subi de métallisation, ont partiellement fourni des résultats, bien que ceux-ci restent de moindre qualité que ceux obtenus sur les pigments des sites parallèlement étudiés (Quercy, Mayenne).



Spectre(s) Raman {9}d'un cristal du prélèvement *pr.15* (personnage, « violet ») ; présence intense de la fluorescence, masquant le signal Raman de l'échantillon.

VI.3.1 Les pigments rouges

L'analyse des prélèvements issus des motifs *rouges* de Santa Elina a confirmé les résultats obtenus sur les autres sites préhistoriques étudiés. En effet, il semble maintenant établi que le principal minéral représenté dans les pigments de couleur rouge des peintures Paléolithiques soit l'hématite (α-Fe_2O_3). Son utilisation intensive au Paléolithique Supérieur (40000-10000 B.C) (exemple : la fosse de *Kostienki* en Russie contenait près de 25 Kg de colorant rouge à base d'oxyde de fer), que ce soit pour le tannage des peaux, la peinture ou les cérémonies rituelles, semble réconcilier la majorité des préhistoriens de l'art.

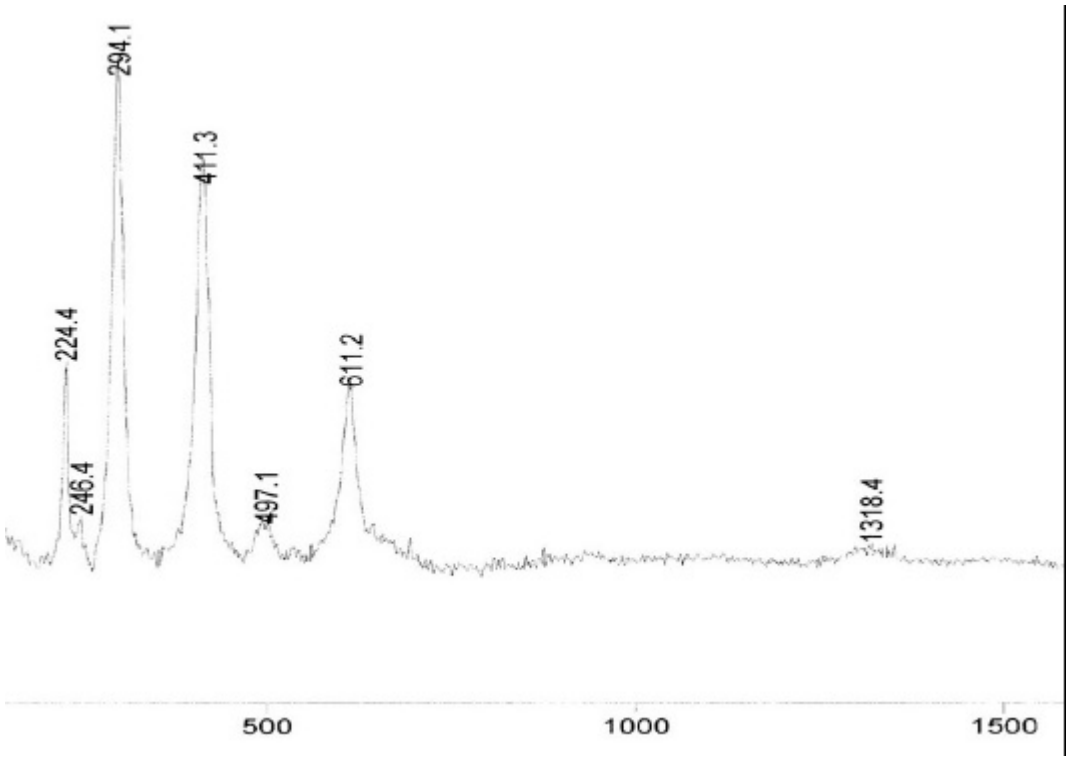
Le spectre Raman de l'hématite est lui aussi maintenant bien établi. Il est caractérisé par les sept bandes suivantes: 225, 244, 293, 299, 410, 494, 610 cm^{-1} et se différencie des autres oxy-hydroxydes de fer par l'allure bien marquée des bandes à ~ 410 et ~ 494 cm^{-1}, et par la présence supplémentaire et caractéristique des bandes à 225 et 610 cm^{-1}; une bande supplémentaire à ~1310 cm^{-1} correspond à un effet « *two-magnon* » (de Faria *et al*., 1997). C'est donc principalement à des spectres de ce minéral (l'hématite) que l'analyse des prélèvements *pr.2* et *pr.17* a abouti (Spectre Raman 10).

L'analyse de motifs « orange » tels que le cerf (*pr.10*) a également confirmé l'unique présence d'hématite dans le mélange (en addition à la calcite). L'explication de cette couleur est simplement liée à la couleur des microcristaux constituant le pigment. En effet, la couleur des cristaux d'hématite observés et analysés, en lumière réfléchie, sous le microscope est clairement *orange* et non plus *rouge sombre* comme dans les prélèvement *pr.2* et *pr.17*. Cette variation de couleur au sein d'une même espèce minérale est courante et trouve principalement son origine dans les impuretés ou les

défauts de structure du minéral. Le choix de ces deux types de nuances soulève la question de l'esthétisme et du choix délicat des couleurs chez le Préhistorique.

Les hématites issues du sol correspondent néanmoins rarement à la formulation théorique, « pure » et stœchiométrique. Il ne serait donc pas surprenant d'observer de légers écarts et variations dans les spectres Raman de ces dernières. C'est ce dernier point qui apparaît comme la plus intéressante voie dans l'étude de l'hématite préhistorique par MR. La substitution des ions Fe^{3+} par des ions Al^{3+} est un paramètre qui influe de manière significative sur un écart des résultats par rapport au produit attendu. D'après Wolska (1993), la substitution Al^{3+}/Fe^{3+} peut aller jusqu'à 1/3 pour la goethite et jusqu'à 1/6 pour l'hématite. S'il s'avère que la MR permet de distinguer les différentes sortes d'hématites selon leur degré de substitution, il serait alors fort intéressant de tenter de localiser les *lieux d'approvisionnement* grâce à cette signature de composition.

Pour l'instant, aucun écart majeur n'a été noté dans les spectres Raman des hématites préhistoriques étudiées dans le cadre de ce mémoire. Cependant, une perspective d'étude d'un intérêt incontestable serait d'établir le spectre Raman d'hématites synthétiques avec des pourcentages variables de substitution par des ions tels que l'Al ou le Mn.



Spectre(s) Raman {10}caractéristique d'une hématite bien cristallisée, obtenu lors de l'analyse d'un cristal rouge issu du prélèvement *pr.2* (signe, rouge) -EOBR03-

VI.3.2 Explication de la coloration « violet » des pigments

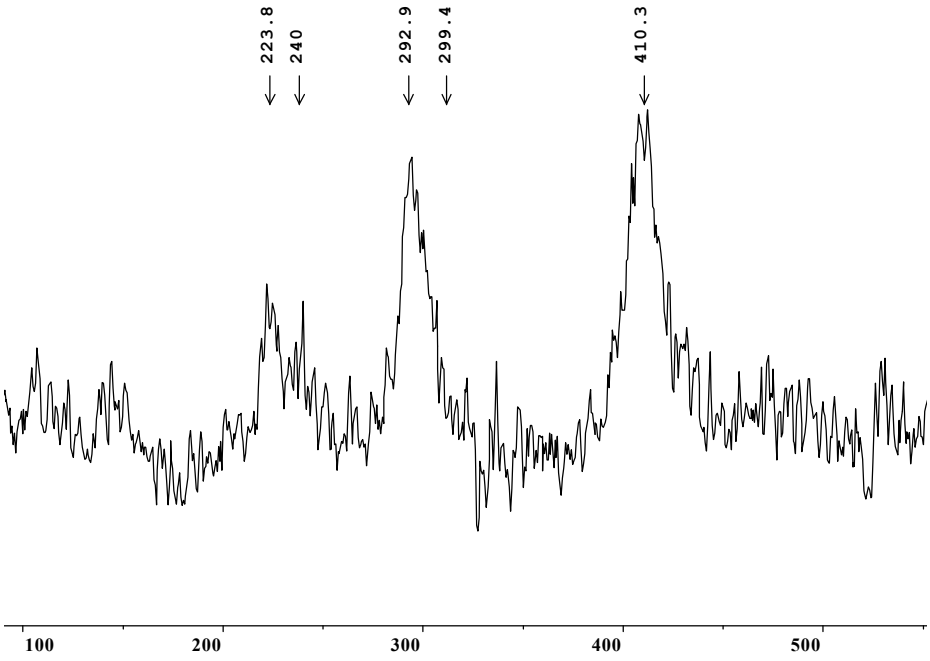
L'observation de la répartition des grains de pigment au microscope à des grossissements de 100× à 1000× a permis de constater que la couleur « *violet »* n'est pas due à des monocristaux violets mais à un mélange de petits cristaux *rouges vifs*/*rouges* (relativement bien cristallisés), des cristaux *noirs* (d'aspect « pseudo-amorphe » et d'assez grosse taille : ~ 30µm) ainsi que des cristaux *blancs*.

Cette observation nous renvoie au point précédemment traité concernant le mélange des *pigments rouges/pigments noirs* ainsi qu'aux trois hypothèses énoncées concernant leurs probables provenances.

Suite à ce constat, nous avons tenté d'analyser par MR les différentes phases minérales en présence (les cristaux rouges/rouges vifs, les cristaux noirs d'aspect « pseudo-amorphe » et les cristaux blancs). L'analyse a été plus particulièrement effectuée sur le prélèvement *pr.15* et *pr.16,* tout deux de couleur « violet *»* et provenant respectivement de la représentation d'un personnage et d'un animal. Les trois types de cristaux décrits ci-dessus sont parfaitement représentés dans ces prélèvements avec des proportions très similaires.

- L'analyse des cristaux rouges foncés et celle des cristaux rouges vifs « bien cristallisés » aboutit au spectre de l'hématite (voir spectre Raman 11) ; notons par ailleurs que l'aspect de ces cristaux est très similaire à celui des cristaux observés dans le prélèvement *pr.2* (rouge), alors que les cristaux d'aspect « pseudo-amorphe » sont absents du prélèvement *pr.2*.
- L'analyse de cette deuxième sorte de cristaux (d'aspect « pseudo-amorphe ») n'a quant à elle donné aucun résultat et présente une très intense fluorescence. Il est fort probable que l'on soit en présence d'une phase d'oxyde de fer ou d'oxyde de manganèse mal cristallisée, comme c'est souvent le cas pour la maghémite, certains types de magnétites, ou encore pour de nombreuses espèces composées du manganèse.

La question soulevée et encore irrésolue se traduit ainsi : ce mélange est-il naturel (d'origine géologique) ou intentionnel (d'origine anthropique) ? Une réponse partielle à cette question pourrait se trouver dans l'analyse des gisements existants à proximité des sites étudiés.

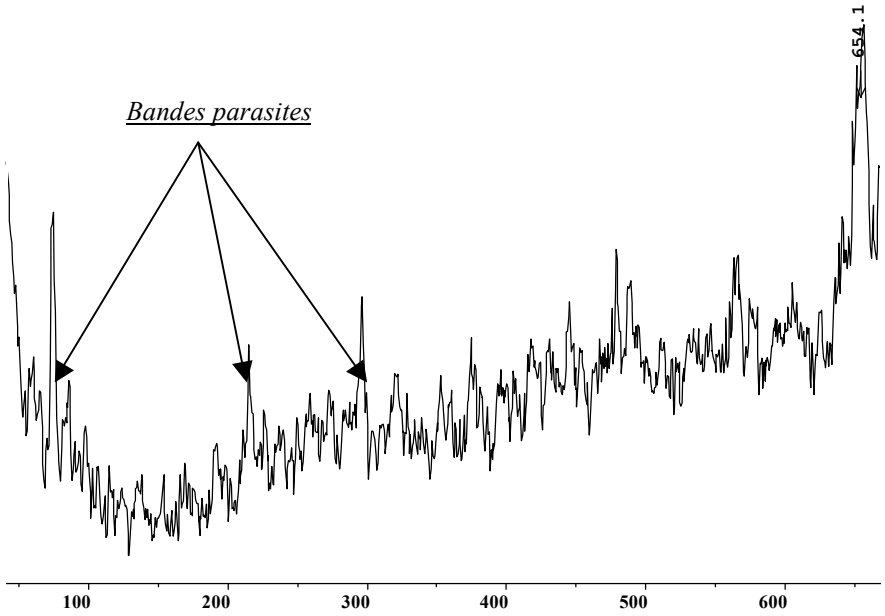


Spectre(s) Raman {11}des cristaux rouges dans le prélèvement *pr.16* (animal, « violet ») - CVBR5-

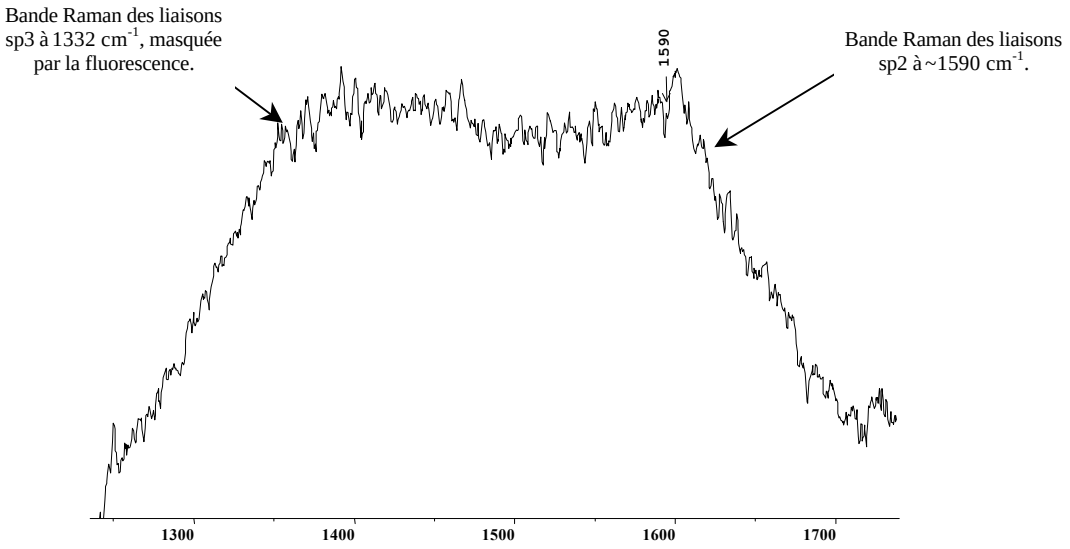
L'analyse des pigments noirs du site de Santa Elina s'est avérée elle aussi assez complexe. C'est, comme nous l'avons déjà signalé, à cause de la forte absorption de ce type d'échantillon que l'analyse doit être menée avec des intensités beaucoup plus faibles et avec des temps d'acquisition plus longs. Néanmoins, une persévérance dans l'étude de ce type de pigment a permis de distinguer, comme ce fut le cas dans la grotte de *Pergouset*, les pigments à base de carbone de ceux à base d'oxyde de manganèse.

L'analyse Raman du prélèvement *pr.7* (représentation d'homme, noire) a abouti à un spectre Raman de faible intensité présentant une bande à ~654 cm^{-1}. Cette bande peut aussi bien être attribuée à de la magnétite (Fe_3O_4), de couleur noire, qu'à un oxyde de Mn dont elle constitue une des bandes les plus caractéristiques (Bernard *et al.*, 1993). On peut donc, pour l'instant, avec la seule bande à 654 cm^{-1}, seulement affirmer que l'on se trouve en présence d'oxydes de fer de type magnétite ou d'oxydes de Mn. Une étude plus poussée de ce pigment devrait permettre de trancher quant à la composition minérale exacte.

L'analyse du prélèvement *pr.13* (signe) noir lui aussi, a abouti quant à elle à l'identification du carbone amorphe grâce au très large massif caractéristique des groupements sp_2 du carbone à ~1590 cm^{-1} (voir spectre Raman 13).



Spectre(s) Raman {12}du pigment noir *pr.7* ; bande à 654 cm^{-1} -FUBR04-



Spectre(s) Raman {13}du pigment noir *pr.13* ; bande à ~1590 cm^{-1} -CGVI16-

VII. Le site de Mayenne-Science (Mayenne, France)

VII.1 Localisation et description

(Bouillon, 1984)

La grotte de Mayenne-Science (localité de Thorigné-en-Charnie/Mayenne) se situe au pied d'une falaise de 20 m de hauteur creusée dans les calcaires carbonifères dit « de Sablé ».

Une quinzaine d'autres grottes ont été identifiées dans un rayon de 1,5 Km autour de Mayenne-Science mais très peu d'entres elles présentent un intérêt majeur d'un point de vue préhistorique, soit en raison d'une absence réelle de matériel, soit encore en raison d'une fouille trop ancienne agrémentée d'une stratigraphie défaillante. Il faut cependant citer la grotte de *la Chèvre,* à proximité de Mayenne-Science, qui a livré de magnifiques matériaux lithiques et osseux dès le début des fouilles, en 1875.

La grotte se présente sous la forme d'une succession de trois salles reliées entre elles par tout un système de boyaux et de chatières. Si l'entrée au Paléolithique Supérieur était située de telle sorte que la lumière du jour puisse éclairer partiellement la salle N°1, les autres salles, notamment la salle N°3 qui contient la majorité des peintures, a toujours été dans une obscurité totale.

La grotte, encore en activité (on enregistre une humidité de 95 à 100% et une température de 11°C), présente un concretionnement très important qui couvre de manière totale certains dessins.

VII.2 Intérêt

Ce site fut découvert en 1967 et ses dessins ou motifs gravés furent étudiés par divers éminents préhistoriens, tels que A. Leroi-Gourhan et R. Bouillon.

Si à l'origine on recensait près de 16 dessins ou groupes de dessins dans la grotte, actuellement, ce sont plus de 40 motifs qui sont répertoriés par R. Pigeaud (2000 a,b, 2001). Nombre d'entre eux sont figuratifs ; les autres font apparaître des animaux avec une nette prédominance du cheval.

Les restes faunistiques ou lithiques découverts ne permettent pas de fixer une date relative aux motifs. De plus, toutes les industries du Paléolithique Supérieur ont été identifiées sous le porche de l'entrée de la grotte (Aurignacien, Périgordien, Solutréen, Magdalénien). Les seules possibilités restantes sont la datation par comparaison stylistique (elle-même fortement controversée) ou éventuellement la datation par ^{14}C pour les peintures au charbon.

L'identification des peintures au charbon devient donc une priorité que nous aurons l'occasion de développer dans les points qui vont suivre.

Enfin, la composition des pigments utilisés dans les différents dessins a été relativement peu étudiée. Certes il existe certaines hypothèses quant à la composition de telle ou telle peinture mais leur identification exacte reste indéterminée. Les prélèvements ont donc été effectués dans le but d'éclaircir les points suivants:

- La composition indéterminée des points rouges.
- La composition incertaine de certains motifs noirs.

VII.3 Corpus

Seize prélèvements ont été effectués en juillet 2000 sous la surveillance de M.G. Briolet et conformément à l'autorisation délivrée par la CIRA (N° 20.061). Une fois les observations préliminaires effectuées à l'aide d'une loupe binoculaire (grossissement ×6), les prélèvements ont été réalisés avec un scalpel, de façon à ne recueillir que quelques µg de matières. Les prélèvements effectués sont invisibles à l'œil nu sur les motifs étudiés (Bahain *et al*., 2001).

Les prélèvements *RAM 3*, *RAM 9* et *RAM 16* pourront être comparés ultérieurement à ceux effectués aux mêmes endroits par H. Valladas et N. Desbordes-Tisnerat, du Laboratoire des faibles radioactivités de Gif-sur-Yvette. Les prélèvements *RAM 3*, *RAM 5* et *RAM 14* (Tableau 2) ont quant à eux fait l'objet d'une analyse par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (L.R.M.H) concernant l'identification éventuelle du *type* de bois utilisé pour fabriquer ces charbons (Pigeaud, 2001, *in prep*.). Ces dernières analyses n'ont malheureusement menées à aucun résultat compte tenu de la trop faible quantité de pigments disponibles.

Ref.	Salle	Secteur/Panneau	Description*	Résultats par MR
RAM3	II	Paroi droite	au dessus de la pseudo-moucheture α	carbone amorphe
RAM4	II	Plafond	Tache naturelle	hématite
RAM5	III	Sect. III, Panneau VIII	Base de la bosse dorsale du Mammouth N°8	carbone amorphe
RAM6	III	Sect. II, Panneau IX	Base de la tache rouge R6	hématite
RAM12	III	Sect. VI, Panneau XVI	En bas à gauche de la tache rouge R7	hématite
RAM13	III	Sect. VI, Panneau XVI	Tache rouge ε sous le début du dos du cheval N°15	hématite
RAM14	III	Sect. VIII, Panneau XIX	Base du dos et genou du cheval N°17	carbone amorphe + hématite
RAM15	III	Sect. VIII	Un point rouge à gauche de la tache h du groupe de tâche rouge R4	hématite

** Pigeaud, 2001, in prep.*
Remarque : la calcite n'est pas signalée dans le tableau ci-dessus, quoiqu'elle fût identifiée dans la majorité des échantillons étudiés.

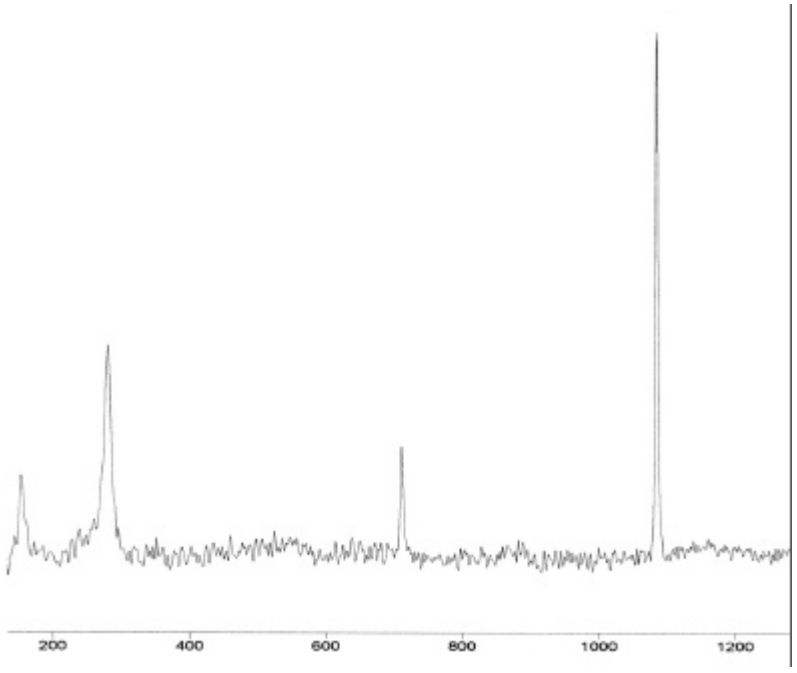
Tableau 2. Motifs et localisation des prélèvements à Mayenne-Science.

Figure 18. Photographie d'un mammouth face à un cheval, Salle III, Sect. III et Panneau VIII.

Figure 19. Relevé du Panneau VIII (salle III, Sect. III) effectué par R. Pigeaud. RAM5, RAM7 et RAM8 désignent les emplacement des prélèvements.

VII.4 Résultats

Deux principaux pigments ont été identifiés dans les prélèvements étudiés. Il s'agit de l'hématite, dans les pigments rouges et du carbone, dans les pigments noirs. D'autres phases, « secondaires », jouant le rôle de support ou de liant ont également été détectées ; il s'agit principalement de la calcite (spectre Raman 14) et du quartz (ex : *RAM14*).



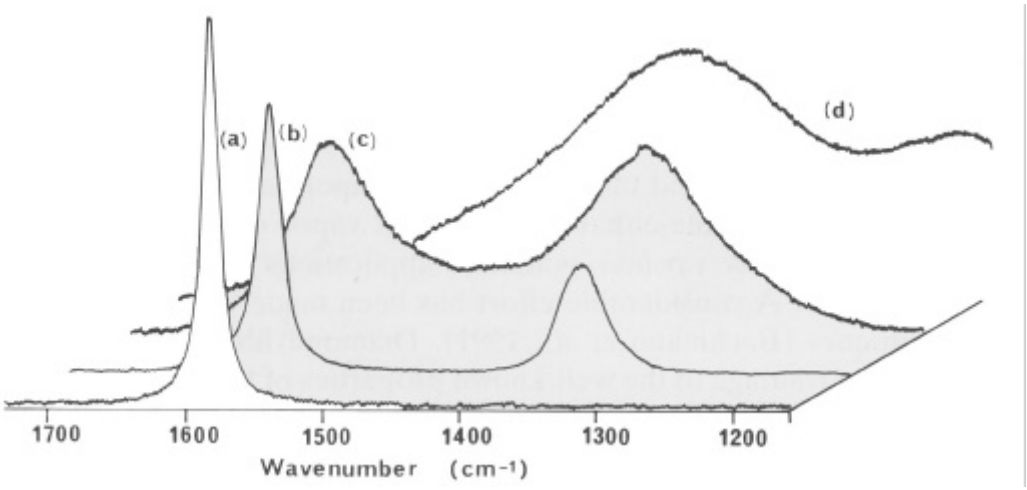
Spectre(s) Raman {14}bien caractéristique de la calcite ; identifiée ici dans le prélèvement *RAM12*.

VII.4.1 Les pigments noirs

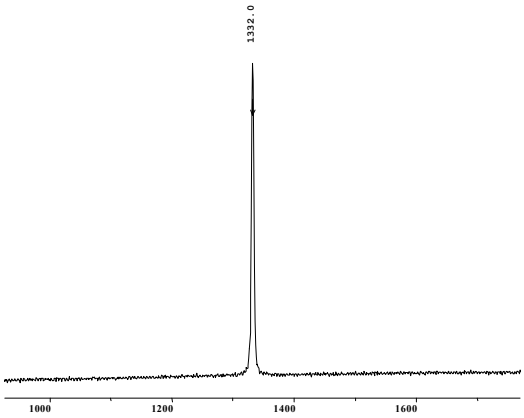
Comme nous l'avons déjà souligné préalablement, l'analyse de produits sombres, opaques ou à forte absorption, constitue un problème majeur en Microscopie Raman. En effet, les pigments noirs absorbent énormément la lumière du laser, d'où une diffusion moins intense, un échauffement local et une réponse très faible du spectromètre (Bouchard, 1998).

Les pigments noirs n'ont abouti pour l'instant qu'à l'observation du spectre Raman du *carbone amorphe* sur les échantillons *RAM5*, *RAM 3* et *RAM14*.

A des fins de comparaison, nous reproduisons ici les différents spectres Raman du carbone présents la bibliographie selon l'état de cristallisation (amorphe, semi-amorphe ou bien cristallisé) (spectre Raman 15). La bande qui se trouve à ~1332 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons sp_3 (identiques aux liaisons existantes dans le diamant) alors que la bande à ~1580 cm^{-1} correspond aux vibrations de la liaison sp_2 (identiques aux liaisons existantes dans le graphite) (MacMillan et Hofmeister, 1988).



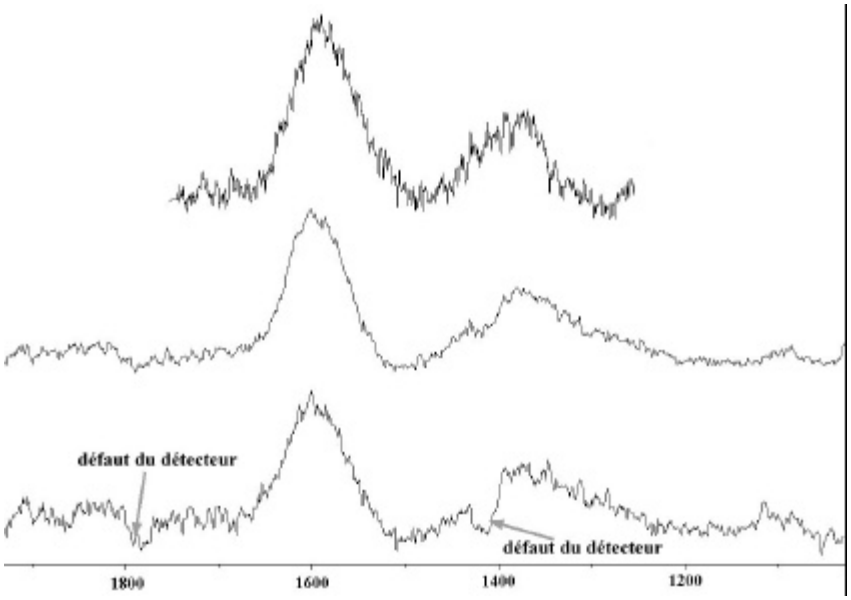
Spectre(s) Raman {15}des bandes *sp*2 et *sp*3 du graphite selon l'état de cristallinité, (a) graphite hautement orienté, (b) graphite polycristallin, (c) carbone amorphe et (d) DLC (diamond-like carbon) ; d'après Dhamelincourt et Nakashima, 1996.



Spectre(s) Raman {16}du diamant ; bande à 1332 cm^{-1}.

Les spectres (17) sont obtenus sur le prélèvement *RAM3* -mouchage de torche- (spectre du haut, ELMY05HW), *RAM5* -base de la bosse dorsale du Mammouth N°8- (spectre du milieu, FAMY04HW) et *RAM14* -base du dos et genou du cheval 17- (spectre du bas, FAMY02HW). Ainsi, si on se réfère aux spectres (15) présentés ci-dessus, les traces de *charbon* identifiées correspondraient au spectre de carbone amorphe (c).

Suite à ce résultat, il serait très intéressant qu'une étude anthracologique vienne établir le mode de fabrication de ce type de charbon (type du bois, température de calcination, milieu de calcination -aérobie ou pas-, etc.) mais cela nécessiterait des prélèvements plus importants que ceux effectués pour l'analyse par MR. Notons que ce type d'analyse a permis de caractériser le carbone et surtout, de le différencier de l'oxyde de Mn, oxyde sur lequel l'anthracologie, évoquée ci-dessus, n'aurait eu aucun résultat.



Spectre(s) Raman {17}.

Remarque : *le spectre Raman 17 est présenté avec une échelle horizontale (cm^{-1}) inversée.*

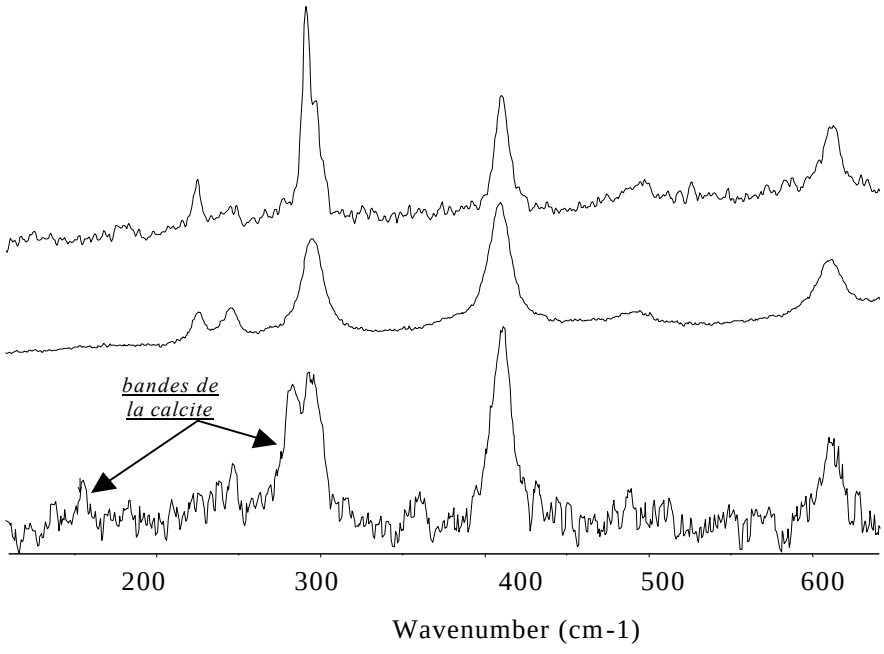
VII.4.2 Les pigments rouges

Le principal pigment identifié dans les pigments rouges est l'hématite. Cette constatation vient confirmer la nette prédominance de ce minéral dans toutes les peintures et dessins rouges préhistoriques.

Les spectres obtenus sont homogènes et semblables en tous points à ceux d'hématites *classiques*. Il ne semble donc pas y avoir de substitutions quelconques par du manganèse (Mn) ou de l'aluminium (Al), et il semble également exclu que l'hématite ait été chauffée (ces phénomènes se traduisent très nettement par un élargissement des bandes et par un décalage de certaines d'entre elles) (voir chapitre 4, *IV.1.5*).

La présence des principales bandes Raman de la calcite à 153, 283, 712 et 1086 cm^{-1}, confirme la grande proportion de calcites sur le site. Celle-ci, comme le montre la figure 17, est issue, soit de la paroi géologique (support), soit de l'exsudation de cette même paroi. La calcite a également été observée dans l'échantillon *RAM4*, en association avec l'hématite (spectre Raman 17, spectre EHMY04LW).

Enfin, la présence de carbone comme celle d'hématite au sein du prélèvement RAM14 nous renvoie au point abordé ci-dessus concernant les mélanges de pigments *rouges/noirs.*



Spectre(s) Raman {18}de diverses hématites : de haut en bas, hématite *étalon* -NCHT15LA- ; hématite provenant de la grotte de Pergouset (*Pt6*) -EPHT14LD- ; et hématite + *calcite* de Mayenne-Science (*RAM4*) -EHMY04LW-

VIII. Conclusion du Chapitre 3

Si certains préhistoriens parviennent à distinguer l'oxyde de manganèse du charbon de bois sans disposer de méthodes d'analyses perfectionnées, il est de nos jours nécessaire de procéder à un protocole précis lors de l'étude des peintures, notamment préhistoriques.

Un point essentiel soulevé lors de cette étude est la variabilité du langage et des termes attribués aux pigments en général. E. Carthaillac (1902) disait pour décrire les fresques d'Altamira que celles-ci étaient peintes à « l'ocre noire et rouge » ce qui, en termes de « composition du pigment », n'est pas significatif.

Alors que la littérature concernée par les pigments minéraux et organiques préhistoriques est pauvrement documentée et souvent confuse, une homogénéisation de ce langage entre historiens, historiens de l'art et scientifiques est nécessaire à une compréhension plus solide de ces matières premières. Nous avons déjà eu l'occasion d'aborder ce point important dans le chapitre relatif à la *base de données* Raman (voir chapitre 2).

Il ressort de cette étude que la MR est une méthode hors pair pour ce type d'analyse. Les possibilités d'analyse *in situ*, ainsi que l'attribution de l'espèce minérale ou organique EXACTE sont essentielles et permettent de surpasser des méthodes destructives (ex : Spectroscopie Infra-Rouge) ou ne fournissant qu'une composition chimique élémentaire souvent trop partielle. Certes, d'autres méthodes d'analyse physico-chimiques (ex : Diffraction X, PIXE) suivent la même voie que la MR ; la miniaturisation des instruments et l'analyse non-destructive deviennent des priorités de l'analyse élémentaire moderne.

Notons cependant qu'il n'est nullement question de considérer la MR comme supérieure aux autres méthodes analytiques utilisées en Préhistoire et en Archéologie. La MR a elle aussi des limites et une meilleure connaissance des pigments préhistoriques ne pourra se faire que grâce à la collaboration avec d'autres méthodes physico-chimiques. Le problème des pigments noirs à base d'oxyde de Mn est une des limites de la MR, même si elle peut être contournée par certaines astuces expérimentales.

L'étude menée ici n'a pas la prétention de traiter de tous les problèmes liés aux oxydes de fer et de manganèse dans les peintures préhistoriques. Le but essentiel est d'appliquer cette méthode d'analyse pour la première fois sur des peintures préhistoriques et d'en examiner les avantages et les inconvénients. Malgré certains

problèmes (outre la forte absorption des pigments noirs, il faut également citer le problème de la fluorescence), nous pouvons affirmer que nous avons réussi dans cette voie comme le montrent ces résultats :

- Identification de l'hématite et confirmation de l'attribution de ses différentes bandes Raman. En revanche, la bande à 660 cm^{-1}, que nous avons attribuée dans Smith *et al*. (1999) à une hématite archéologique (sur la base de spectres étalons d'hématites agrémentés de cette bande) semble plutôt appartenir à la magnétite. La présence de cette bande supplémentaire dans les spectres Raman d'hématites étalons (certifiés par l'analyse DX) peut s'expliquer par la formation possible de magnétite sous l'effet de l'échauffement du laser (voir chapitre 5, *IV.1.5*) ou encore, par la présence concomitante et initiale de la magnétite et de l'hématite dans le pigment.

- Mise en évidence d'une nouvelle phase minéralogique, qui semble être un hydroxyde de fer, proche de la goethite, mais dans un état de cristallinité ou d'hydratation bien différent (la largeur de ses différentes bandes Raman est bien caractéristique), identifiée par les sept bandes : ***92, 208*** *(rarement),* ***245, 300*** (large), ***400*** (très large), ***485, 559*** (faible et large) cm^{-1}; la bande à 92 cm^{-1} n'a jamais été signalée dans la littérature concernée. Cette bande est capitale puisqu'elle permet d'affirmer avec certitude la présence de goethite (elle ne semble appartenir à aucune des autres espèces d'oxy-hydroxydes de fer connues). Nous appelons donc cette phase « goethite désordonnée » ; appellation qui semble correspondre aux termes d'hydrohématite ou de protohématite utilisés par Waychunas (1991) et Kryukova (1991).

- Identification et différenciation par une seule et même méthode d'analyse de deux types de pigments noirs qui de plus sont, l'un cristallisé et inorganique et l'autre « amorphe » et organique : l'oxyde de manganèse (bixbyite : Mn_2O_3) et le charbon de bois (carbone).

- Identification et confirmation de la présence de calcite comme celle d'autres minéraux présents sous forme d'impuretés ou de traces (quartz, rutile).

Enfin, si cette étude porte sur les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn utilisés à l'époque Préhistorique, elle n'en reste pas moins utile pour de nombreux secteurs plus récents. On peut ainsi noter que l'analyse du sol de la planète Mars, très riche en oxydes de fer, nécessitera une excellente connaissance des propriétés de ces dernièrs.

LES METAUX ET PRODUITS DE CORROSION

Patine : « il n'y point de mot francois pour exprimer cette belle & brillante couleur de vert de gris que le cuivre ne prend pas toujours; l'agrément de cette couleur pour l'œil & la difficulté de la rencontrer (car tous les cuivres ne s'en chargent pas également), la rendent très recommandables aux italiens, qui la nomment patina, comme on ose ici le faire d'après eux, & par l'exemple de M. le Comte de Caylus. 'Il doit être permis, dit-il avec raison, d'adopter un mot étranger au moins dans la langue des arts'. Or l'Encyclopédie en est le dictionnaire ».[1]

[1] D'après **Diderot & d'Alembert**, *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, par une société de gens de lettres,* 36 vols, Neuchâtel, Lausanne, 1765.

Même si ce tout autre domaine d'application de la Microscopie Raman diffère en apparence avec la première partie (*application de la MR aux pigments préhistoriques*), nous remarquerons que, tout au long de ce chapitre, de nombreuses similitudes se dégageront entre ***pigments*** et ***produits d'altération*** des métaux. Dans les deux applications de la MR citées ci-dessus, il s'agit de produits naturels formés soit *antérieurement* dans le cas des peintures pariétales, soit *postérieurement* à la création de l'objet dans le cas des métaux.

La volonté n'est pas ici de traiter de tout ce qui concerne les métaux; de l'atome au minéral, de l'extraction minière à la mise en forme, les sciences liées de près ou de loin à cette matière font déjà l'objet de nombreux ouvrages (ex : Coël, 2000). L'étude présentée ici cherche plutôt à évaluer, comme pour les deux autres sujets développés (chapitres 4 et 5), les capacités de la MR, dans ce domaine situé entre la physico-chimie, la minéralogie, la métallurgie et l'art.

Cette étude des métaux ne se place pas non plus d'un point de vue archéologique « pur », elle serait alors considérée à juste titre comme incomplète et *spécifique à quelques cas particuliers*.

Q*uel est alors l'intérêt d'appliquer la Microscopie Raman aux métaux* ?

Outre les avantages spécifiques de la méthode, déjà exposés dans le chapitre 2, trois réponses essentielles à la question posée nécessitent d'être détaillées (Bouchard & Smith, 1999, 2002) :

1. On trouve aujourd'hui les métaux dans tous les domaines nous environnant. L'expansion des découvertes concernant cette matière depuis les âges du bronze et du fer ainsi que leurs infinies combinaisons en ont également fait un matériau indispensable. Des ponts aux immeubles, des bétons armés aux canalisations, de l'outil de dentiste à l'ordinateur, on retrouve les métaux partout. Cependant un mal encore peu maîtrisé sévit : **la corrosion**. Trace du passé pour certains, désastre pour d'autres, la corrosion est un fléau qui intéresse bon nombre de chercheurs, physiciens, chimistes, métallurgistes, minéralogistes… et la MR peut aider à sa compréhension.

2. La Microscopie Raman, technique « jeune » d'analyse comparée à d'autres méthodes (DX, IR..) n'a encore que peu d'applications dans le domaine des métaux et plus précisément dans le domaine de la corrosion. Il existe bien sûr les travaux de Hugot-le-Goff *et al*. (ex : 1991, 1992, 1995), Boucherit *et al*. (1991, 1992), Thierry *et al*. (1991) , Bernard *et al*. (ex : 1993a,b, 1994, 1995a,b), Delichere *et al*. (1987), Pardessus-Peyrol ()1986, etc., mais les recherches effectuées sur la corrosion des métaux par MR restent encore peu nombreuses comparées à celles effectuées par exemple, par DX.

3. Les métaux constituent un matériau idéal à l'analyse par MR. Mobile (transportable ou portable), non-destructive et capable de cibler un seul cristal, la MR peut tracer une cartographie de la corrosion sur un métal

donné, quel que soit son emplacement géographique (sur un pont, un site archéologique ou sous la mer (Smith, 2001)…) et quelle que soit sa surface (plane ou discontinue, contrairement à d'autres méthodes telles que la DX) (voir figure 20).

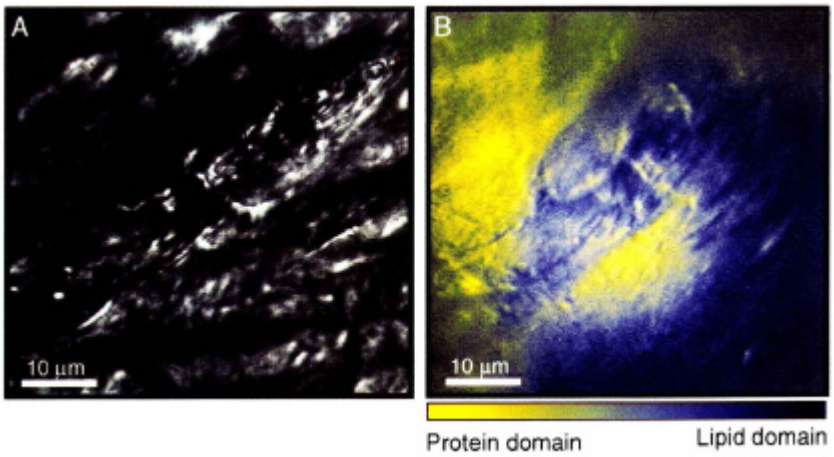


Figure 20. Exemple de cartographie Raman appliquée au domaine médical et parfaitement transposable au domaine de la corrosion des métaux. (A) image d'un tissu mammaire et (B) image Raman haute résolution de la distribution des lipides (bleu) et des protéines (jaunes). Puissance laser : 31 mW, 514.54 nm, 10 min ; (Kline & Treado, 1997).

I. La corrosion -principe-

Les recherches menées sur la corrosion des métaux sont anciennes mais ce n'est qu'en 1830 que le physicien Auguste de La Rive en propose une théorie électrochimique. Ces recherches n'ont toutefois véritablement pris leur essor qu'au XX^{ème} siècle, pour concerner, à la fin du siècle dernier, un nombre phénoménal de publications. L'étude de la corrosion des métaux devient alors un domaine à part entière.

C'est principalement la raison pour laquelle cette partie ne traitera pas de tous les problèmes complexes liés à la corrosion des métaux. On peut néanmoins, pour simplifier, classer la corrosion en deux grandes familles :

- la corrosion *homogène* (ou uniforme) correspondant à un film d'altération sur la surface du métal,
- la corrosion *hétérogène* correspondant à une corrosion localisée formée par des piqûres ou des cratères de plusieurs µm de profondeur.

Dans le premier cas (corrosion homogène), la corrosion se développe à la même

vitesse en tout point du métal. La couleur du film d'altération (le plus souvent verte ou rouge pour le cuivre, noir/gris pour l'argent ou blanc pour le zinc) est essentiellement due aux phénomènes de réfraction/réflexion des rayons lumineux à la surface du produit de corrosion. L'intérêt porté à ce type de corrosion vient du fait que cette couche, dont l'épaisseur croît avec le temps, n'est pas toujours passivante[1]. En effet, si la couche elle-même est stabilisée, de nombreux paramètres indirects peuvent aider à entretenir la corrosion de l'objet : la perméabilité de la couche en question à certains gaz, l'affinité relative des différents composants de l'alliage avec ces mêmes gaz corrosifs, la solubilité de ces composants dans la couche d'oxyde, ainsi que de nombreux autres paramètres thermodynamiques (température, pression partielle d'oxygène, vitesse de diffusion, etc.).

Dans le deuxième cas, on parle de corrosion par piqûres (a) ou, de corrosion intergranulaire ou intercristalline (b). La corrosion par piqûres se localise en certains points du métal alors que la corrosion intercristalline est localisée aux joints de grains du métal. Ce dernier type de corrosion est assez dangereux car, bien que la perte de métal soit faible, il conduit rapidement à une chute des caractéristiques mécaniques du métal (*Encycl.Univ*., 1995).

Il existe un autre mode de classement des différents types de corrosion, il s'agit de celui utilisé par L. Robbiola (1990). On parle alors de *corrosion généralisée*, *corrosion localisée ponctuelle* ou *etendue.*

Notons aussi que, selon le milieu dans lequel l'objet étudié aura évolué, on obtiendra des sulfures (ex : pour un milieu riche en SO_2), des carbonates (ex : pour un milieu riche en gaz carbonique), des oxydes (ex : pour un milieu riche en O_2), des chlorures (ex : pour un milieu riche en sels chlorés) ou des produits composites issus de l'action combinée de plusieurs de ces facteurs environnementaux. Ainsi, la présence de $PbSO_4$ indique, selon McCann *et al*. (1999), que l'objet a été en contact a un moment donné de son passé avec une pollution urbaine de H_2S et SO_2 ou, avec un milieu de bactéries sulfates réductrices (sol anaérobie) produisant du H_2S. Pourbaix (1977), lui aussi, rappelle d'autres exemples qui permettent de reconstituer les conditions de corrosion de l'objet étudié en fonction des produits qui lui sont associés :

1) Si le pourcentage de CO_2 dans l'atmosphère dépasse les 0,04 % (ce qui correspond à une eau de pluie de pH 5,8 avec 10^{-5} moles de CO_2/litre), il se forme un produit vert, la malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$, ainsi que de la ténorite (CuO).

2) Dans une atmosphère chargée en SO_2, on peut, en s'aidant des diagrammes d'équilibres thermodynamiques, déterminer quelle était la concentration de SO_2 qui a été nécessaire à la formation du produit d'altération.

[1] « Une corrosion peut être passivante si le métal se trouve protégé par un film obtenu par oxydation, phosphatation ou tout autre procédé pouvant donner lieu à une couche protectrice » (*Encycl.Univ*., 1995).

3) Enfin, la paratacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) (en fait la clinoatacamite, voir chapitre 4, *IV.I.1*) est la forme stable des chlorures de cuivre dans une solution acide, aérée et chargée en ions Cl^-, alors qu'en absence d'oxygène, la forme stable est la nantokite (CuCl).

Ces points seront développés au fur et à mesure dans les chapitres suivants, en fonction des produits d'altération observés.

Contrairement à la corrosion passive, la corrosion active est intrinsèquement plus « dangereuse » pour l'objet métallique. Une majeure partie de ce chapitre sera consacrée aux *chlorures*, type d'altération dont l'action dans le cas des alliages cuivreux ou ferreux est dramatique et irréversible. Les chlorures peuvent, en s'hydratant, changer de structure cristalline, augmenter de volume, et entraîner ainsi une destruction rapide de la pièce. Les objets en fer, lorsqu'ils sont chlorurés, peuvent se fendre complètement selon des lignes de faiblesses déterminées lors de la mise en forme (Mourey, 1987). C'est ce type d'altération qu'il convient de neutraliser en premier lieu si l'on veut *limiter les dégâts,* et c'est la raison pour laquelle l'accent a été mis sur l'identification de ces produits par MR.

Toutefois, le sujet principal de ce chapitre reste l'IDENTIFICATION des produits de corrosion. Nous conseillons pour de plus amples détails les ouvrages suivants présentant diverses approches des problèmes liés à la corrosion des métaux : U.R. Evans, 1928 ; J. Bernard, 1962 ; M. Pourbaix, 1966 ; Leidheiser, 1971 ; Fuvelle, 1979 ; J. Bernard *et al*., 1984 ; J.C. Scully, 1990 ; J. Philibert & A.Vignes, 1998.

Figure 21. Représentation du *Temps* patinant un tableau d'après William Hogarth, 1761 (Charles Deering McCormick Library of Spécial Collections©, Northwestern University).

Enfin, même si cette étude n'est pas à proprement parler une étude de conservation *sensu stricto*, nous pouvons tout de même signaler, qu'en règle générale, plusieurs principes simples sont à respecter afin de protéger les objets métalliques contre d'éventuelles attaques corrosives. Il s'agit par exemple de conserver les pièces sous plastique (ou sous verre) pour éviter un maximum d'échange avec les gaz environnants (en évitant les phénomènes de « micro-climat »). Le lieu de conservation doit ensuite être maintenu à un taux d'humidité constant et inférieur à 30/60% - selon les métaux- (on peut pour cela utiliser un hygromètre ou placer des deshydrateurs ou du gel de silice à proximité de la pièce; il convient également de respecter une certaine luminosité (surtout pour les objets en étain)) (Mourey, 1987). Enfin, signalons la particularité de l'étain qui est l'un des rares métaux à ne pas supporter le froid ; vers –13°C, il devient friable, crevassé et pulvérulent, et est alors atteint d'une maladie irréversible que les restaurateurs appellent la *peste* ou le *cancer* de l'étain (Lane, 1987 ; Meyer-Roudet, 1999).

II. Corpus

Outre le cas particulier des monnaies où la composition métallique est en général déjà connue et référencée, la composition en métal des autres objets archéologiques présentés ici est celle notée sur leur étiquetage. Dans ce cas, cette composition est présentée en *italique*.

On notera : Ag (argent), Al (aluminium), Bz (bronze), Cu (cuivre), Cu all. (alliage à base de cuivre), Fe (fer), Ni (nickel), Pb (plomb), Sn (étain), Zn (zinc), sachant que (Ponting & Seagal, 1998) :

- Le cuivre est considéré comme pur pour des concentrations en étain et en zinc ≤1 %,
- Le bronze est théoriquement constitué de 85 % de cuivre et ~15 % d'étain, mais en pratique on observe une majorité de cuivre, entre 1 et 5 % d'étain et moins de 5 % de zinc. Le plomb est aussi présent et sa concentration peut atteindre 25 %. Il est donc assez difficile de donner une composition exacte pour le bronze.
- L'orichalque est définie comme un alliage de cuivre avec ~ 10 à 15 % de zinc.
- Le bronze de cloche est un alliage composé de 78 % de cuivre et de 22 % d'étain.
- Le laiton est de composition aussi variable que le bronze ; on peut considérer que celui-ci comporte plus de 5 % de zinc et moins de 3 % d'étain; le solvant est le cuivre.

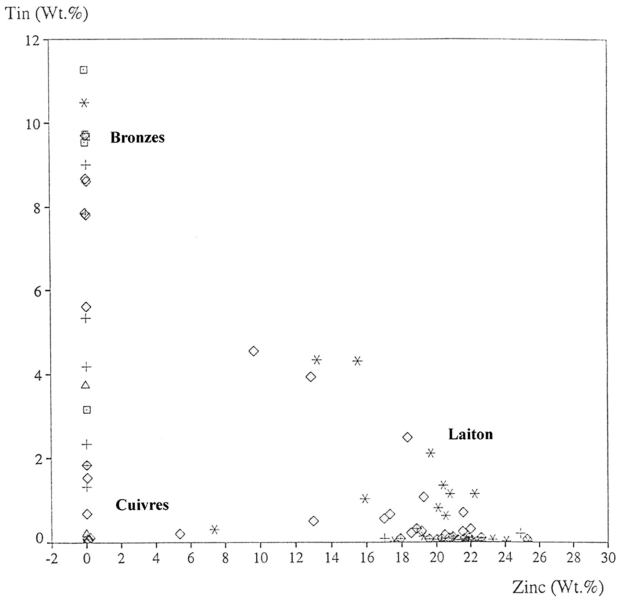


Figure 22. Graphique représentant les diverses teneurs en zinc et étain pour différents types d'alliages de cuivre ; selon Ponting & Seagal (1998).

II.1 Les monnaies

Les produits d'altération d'un certain nombre de pièces de monnaies et de médailles constituent, dans ce chapitre, pour la première fois, le sujet d'une étude par MR. La petite taille de ces objets, la simplicité de leur datation ainsi que la grande gamme de métaux qu'ils représentent, nous ont fait choisir ce type de matériel archéologique (Bouchard, 1999a, 2000 ; Bouchard & Smith, 1999, 2001a).

Le tableau 3 recense les différentes pièces étudiées avec leur composition métallique ainsi que l'identification des divers produits de corrosion associés et identifiés.

S: Sear, (1988); G: Gadoury, (1993) ; P, W.C et F : référencement personnel.

Ref. & photos	Identification	Métal	Région/ Culture	Règne/Date	Résultats Analyse
S.2215	DENIER	Ag	Romain	Alexandre sévère / *193-211 A.D.*	Malachite, quartz, Ag_2O*
G.852	20 Frs	Ag	France	*1933*	Ag_2O*
G.678	1 ECU	Ag	France	Louis Philippe / *1843W*	Ag_2O*
S.894	DENIER	Ag	Romain	Domitien / *86 A.D.*	Cuprite, Ag_2O*
S.7441	DRACHME	Ag	Parthes	Orodes II / *57-38 B.C.*	Ag_2O*
G.471	1 FRANC	Al	France	*1944*	(?)**
P.1	AS	Bz	Romain	Auguste (?) / *27 B.C.-14 A.D.*	Cuprite, clinoatacamite + atacamite
S.3190	PETIT BRONZE	Bz	Romain	Tetricus / *270-273 A.D.*	Cuprite, malachite, (?)
P.2	PETIT BRONZE	Bz	Barbare	*~V ème siècle A.D.*	Ténorite, cuprite
P.3	5 C tms	Bz	Mauritanie	*1975*	Cuprite
G.25	2 SOLS	Bz	France	Louis XVI / *1793*	Cuprite
G.15	12 DENIERS	Bz de cloche	France	Louis XVI / *1792*	Cuprite, malachite, clinoatacamite + atacamite
P.4	1 SHILLING	Cu all.	Autriche	*1975*	Cuprite
P.5	MEDAILLE	Fe	France	*1848*	Goethite, lépidocrocite, phase A
G.474	1 FRANC	Ni	France	type « Semeuse » / *1960*	
P.6	POTIN	*Pb* (?)	Gaulois		Cuprite
P.7	MEDAILLE	(?)	France	Louis XV	Hématite
P.8	MEDAILLE NAP I	*Zn* (?)	France	*1840*	ZnO
G.290	10 C tms	Zn	France	*1941*	ZnO amorphe
W.C.	1 KORUNA	Zn	Bohême	*1943*	ZnO amorphe

* voir *IV.1.3*
** voir *IV.1.6*

Tableau 3. Corpus des monnaies analysées.

II.2 Les objets métalliques archéologiques

Groupe 1

Les objets archéologiques regroupés ici ont été prêtés avec la bienveillance des archéologues de la *Commission du Vieux Paris,* chargés d'un grand nombre de fouilles sur la capitale.

Il s'agit d'objets métalliques d'époque Gallo-romaine et Moyenâgeuse dans des états de corrosion avancés : moyennement (ex : F753-24) à totalement corrodés (ex : L84-85; annexe, photo L84-85). Dans ce dernier cas, il ne subsiste qu'une infime partie de l'objet métallique qui est alors entièrement minéralisé. L'étude a plus précisément été approfondie lors de l'analyse de treize échantillons choisis parmi les trente prêtés par la Commission. Le tableau suivant récapitule les différents objets associés aux différentes phases d'altération identifiées.

Ref. & photos	Identification	Métal	Résultats Analyse
714-202	INDETERMINE	*Cu all.*	Cuprite, quartz
714-287	INDETERMINE	*Cu all.*	Atacamite
714-348	CLOU	*Cu all.*	Connellite
714-351	INDETERMINE	*Cu all.*	Atacamite, connellite
714-569	EPINGLE	*Cu all.*	Connellite
L84-137	PLAQUES	*Cu all.*	Calcite, brochantite, (?)
L84-163	FRAGMENT OUTIL	*Cu all.*	Cuprite, azurite, malachite, antlérite, brochantite
L84-85	FOURREAU (POUDRE)	*Cu all.*	Atacamite, clinoatacamite
F753-24	FIBULE « EN QUEUE DE PAON »	*Cu all.*	Oxyde de zinc amorphe, hydrochlorure de cuivre, cuprite, azurite
F753-26	FIBULE	*Cu all.*	Oxyde de zinc amorphe, hydrochlorure de cuivre, sulfate de cuivre (brochantite + antlérite (?))
547	CLOU	*Fe*	Goethite, hématite
634-24	ANNEAU	*Fe*	Lépidocrocite, (?)
714-1011	PLAQUE	*Pb*	PbO

Tableau 4. Corpus *groupe 1* des objets métalliques analysés.

Groupe 2

Ce deuxième groupe d'objets métalliques entre dans le cadre d'une étude par MR *in situ* effectuée dans l'enceinte de la réserve du département *Amérique* du Musée de l'Homme (voir chapitre 1, II.2).

Les objets choisis sont essentiellement des objets cérémoniels Précolombiens dans des états de corrosion variés (de peu corrodés -N°78-2-315- à très corrodés -N°66-141-137-). L'étude ayant été considérablement limitée par le temps accordé au projet, les analyses sont parfois succinctes. Toutefois, nous pourrons envisager d'approfondir certaines analyses si celles-ci s'avèrent nécessaires.

Ref. & photos	Identification	Métal	Région, Culture / Date	Résultats Analyse
08-22-1027	VASE	*Ag*		Ag_2O
33-90-72	GOBELET	*Ag*	Paramonga (Cerrode la Horca)	Ag_2O
78-2-315	TIMBALE	Ag : 49% Au : 46% Cu : 5% *	Acon	(?)
78-2-312	VASE	Ag : 75 % Cu : 25% *	Acon	
78-13-132	VASE CEPHALOMORPHE	Ag : 96 % Cu : 4% *	Acon, Côte centrale, Pérou	Ag_2O
78-13-129	GOBELET CEREMONIEL (KERO)	Ag : 97 % Cu : 3% *	Pérou, Acon, Chimu *1000-1463 A.D.*	Ag_2O
45-25-3	HACHE	*Cu all.*		Malachite
66-141-12	HACHE PLATE à visage humain	*Cu all.*	Vicus 200 B.C.	Clinoatacamite + atacamite, calcite
66-141-24	HACHE CEREMONIELLE	*Cu all.*		Malachite
66-141-40	TETE DE MASSUE	*Cu all.*	Vicus	Clinoatacamite + atacamite
66-141-52	CASSE-TETE	*Cu all.*		Clinoatacamite + atacamite
66-141-137	MASQUE à tête d'homme / félin	*Cu doré*	Mochica	Clinoatacamite + atacamite
66-141-138	MASQUE à tête de félin	*Cu doré*	Mochica	Malachite / **(?)**
08-22-1185	MIROIR	*Pyrite*		Lépidocrocite , hématite, maghémite, **(??)**
08-22-1186	MIROIR	*Pyrite*	Equateur-Ingarpirca	Mélange : lépidocrocite, hématite, maghémite

* Analyse métallographiques

Tableau 5. Corpus *groupe 2* des objets métalliques analysés.

Groupe 3

Ce troisième groupe d'objets archéologiques métalliques est constitué d'objets très variés provenant de collections particulières ou de divers laboratoires (voir *provenance*).

Ref. & photos	Identification	Métal	Région, Culture / Date	Provenance	Résultats Analyse
P.9	CUIVRE BRUT NATIF OU SCORIES	*Cu*	Moderne / *XX ème s.*	Collections particulières	Cuprite
P.10/2	BOUCLE DE CEINTURE OU DE CHAUSSURE	*Cu all.*	Moyen-âge/ Renaissance / *XV/XVII ème s.*	Collections particulières	Malachite
P.11	ANSE DE VASE	*Cu all.*	Gauloise	Collections particulières	Malachite
P.12	POINTE DE FLECHE	*Fe*	Romaine	Collections particulières	Lépidocrocite, hématite
P.15	CLOUS	*Fe*	Romaine	Laboratoire de Guiry en Vexin	Lépidocrocite
110-383	PLAQUE DE SARCOPHAGE	*Pb*	Romaine	MNHN	Plumbonacrite, hydrocerussite, cerussite (?)
P.14	FAUSSE STATUE BRONZE ANTIQUE	*Cu all.*	Moderne/ *XX ème s.*	Collections particulières	$Cu_x(SO_4)_y.(OH)_z$
L1	LINGOT	*Fe*	Romaine	Arc'Antique	Lépidocrocite, goethite, maghémite, « $FeCl_4^-$(?) », akaganéite + goethite *

* Voir ce chapitre, *IV.5*

Tableau 6. Corpus *groupe 3* des objets métalliques analysés.

III. Protocole expérimental et analyses

Les méthodes d'analyses utilisées dans cette partie se limitent à la *Microscopie Raman*. Celle-ci, de par ses nombreux avantages, répond parfaitement à nos attentes pour une étude détaillée des objets. Les conditions expérimentales liées à cette méthode ont déjà été développées dans le chapitre 1 (*II.1*).

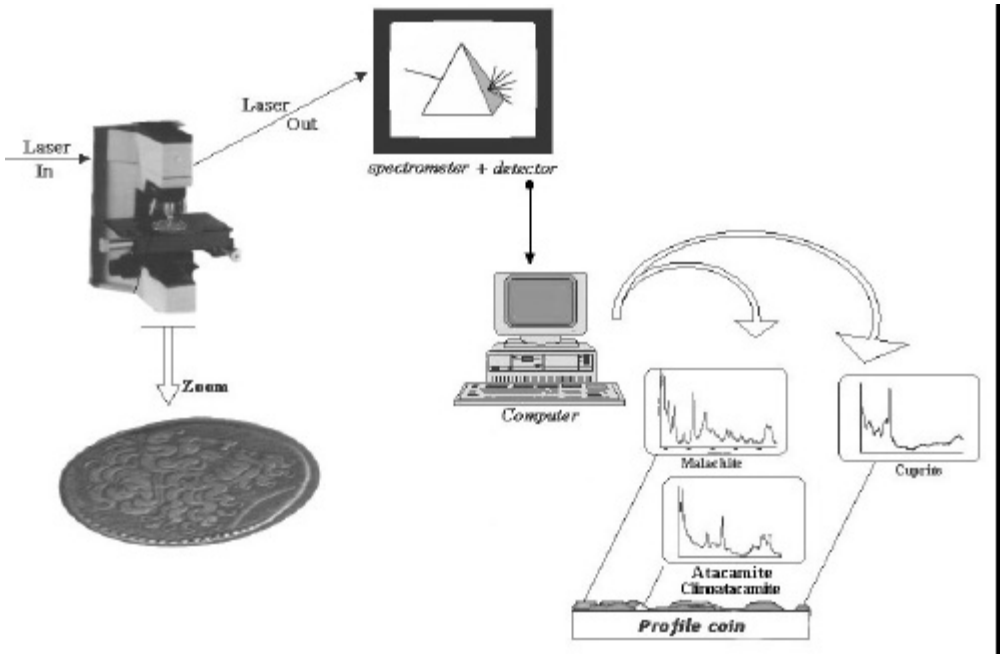


Figure 23. Procédé d'analyse Non-destructive par MR (exemple appliqué à une pièce de monnaie).

III.1 Résultats

Un plus grand intérêt a été porté aux objets archéologiques en cuivre ou en alliage cuivrique (bronze, laiton, etc.). De nombreux autres objets en plomb et en fer ont également constitué une partie importante de l'étude, alors que les objets en zinc, étain, argent et alliage d'or constituent une partie plus faible de ce travail, soit en raison de la rareté de ces objets, soit en raison d'un choix délibéré de l'équipe de recherche.

Les différents résultats sont regroupés et présentés dans la partie suivante en fonction de la composition métallique de l'objet (ex : objets à base de cuivre, objets à base de fer, objets à base d'argent, etc.).

Les produits de corrosion observés et identifiés sur chaque objet archéologique sont détaillés dans les tableau 3, 4, 5 et 6. C'est la raison pour laquelle il ne sera pas nécessaire, si l'altération en question ne présente pas de caractères particuliers, d'y revenir en détail pour chaque objet du corpus.

III.1.1-Produits d'altération des métaux à base de cuivre

Les chlorures

Les chlorures, comme nous l'avons déjà souligné, constituent une corrosion active dans le cas du cuivre. Ceci signifie que ce mode de corrosion dépend du constituant

majeur : le cuivre (Robbiola, 1990 ; Qafsaoui, 1992 ; Meyer-Roudet, 1999). On parle alors de *maladie du bronze*.

Ce type de corrosion, extrêmement néfaste pour l'objet archéologique, devient alors le cheval de bataille de nombreux chercheurs métallurgistes, chimistes et minéralogistes en collaboration avec les restaurateurs-conservateurs (May, 1953 ; Lucey, 1972). Les recherches déjà effectuées dans ce domaine ont notamment démontré le rôle prépondérant de la cuprite (Cu_2O) lors de la corrosion active par les chlorures. Nous développerons plus en détail ce point dans la partie consacrée à la *cuprite*.

Les chlorures hydratés de cuivres $Cu_2Cl(OH)_3$ peuvent se former de différentes manières, soit à partir de sulfates ou carbonates de cuivre (ex : brochantite, malachite, …) [réaction 1 et 5], soit à partir de chlorures de cuivre anhydres (la nantokite, CuCl) [réactions 2,3,4]. Dans tous les cas, l'identification de ce type de produit doit permettre de tirer la « sonnette d'alarme » si l'on considère que la présence de chlore, sous quelque forme que ce soit, est susceptible de relancer le cycle de *corrosion active* décrit dans les réactions [2 à 4]. Ainsi comme le fait justement remarquer Robbiola, (1990) : « *Il apparaît nécessaire de considérer l'ensemble des chlorures actifs, qu'ils soient sous la forme de CuCl ou pas* ».

- Formation de paratacamite (*clinoatacamite*, voir ci-dessous) à partir de brochantite (Woods & Garrels, 1986) :

$$Cu_4(OH)_6SO_4\ (c) + 2Cl^-\ (aq) \rightarrow 2\ Cu_2Cl(OH)_3 + SO_4^{(2-)} \qquad [1]$$

- Formation d'atacamite à partir du cuivre métal et via la formation de nantokite (Robbiola, 1994) :

$$Cu^0 \rightarrow Cu^+ + e^- \qquad [2]$$

$$Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl \qquad [3]$$

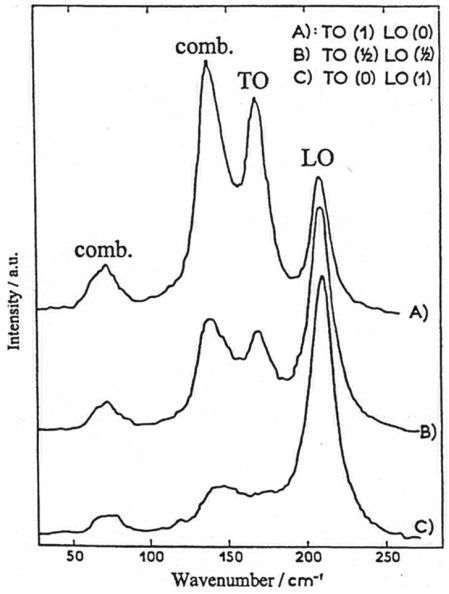
$$2CuCl + 2H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Cu_2Cl(OH)_3 + H^+ + Cl^- \qquad [4]$$

Les ions chlorures régénérés dans la réaction [4] peuvent alors réagir de nouveau avec les ions Cu^+ [2], et ainsi de suite, jusqu'à la minéralisation complète de l'objet en cuivre.

- Enfin, troisième processus d'obtention de l'atacamite et de la paratacamite (*clinoatacamite*) ; à partir de la malachite :

$$Cu_2CO_3(OH)_2 + Cl^- + H_2O \rightarrow Cu_2Cl(OH)_3 + HCO_3^- \qquad [5]$$

Le rapport atacamite/paratacamite (*clinoatacamite*) dépend alors de la concentration en $[Na^+ Cl^-]$ (Sharkey, 1971).



Spectre(s) Raman {19}polarisés d'un monocristal de CuCl à basse température ; selon Smith & Carabatos, 2001.

Controverse et distinction entre atacamite, paratacamite et clinoatacamite

Il existe un certain 'flou' en ce qui concerne l'identification exacte des différents hydroxy-chlorures de cuivre. Leur instabilité relative à l'air (hydratation) et leur grande réactivité implique des mélanges de diverses espèces minérales (Walter-Levy & Goreaud, 1969 ; Tennent & Antonio, 1981).

J.L Jambor montre dans certains de ses travaux (Grice *et al*., 1996 et Jambor *et al.,*1996), l'existence d'une autre espèce polymorphe de $Cu_2Cl(OH)_3$: la *clinoatacamite*. Cet auteur démontre la confusion qui existe entre *paratacamite* et *clinoatacamite*.

Il est cependant nécessaire, afin de ne pas se perdre dans les méandres de cette controverse, de bien fixer, préalablement, les règles historiques de ces différentes formes de $Cu_2Cl(OH)_3$. L'atacamite est orthorhombique, la paratacamite rhomboédrique et la botallackite monoclinique. Les premièrs travaux concernant ces différents polymorphes ont été réalisés respectivement par Wells (1949), Frondel (1950) / Fleet (1975) et Hawthorne (1985).

L'origine du problème vient de la synthèse d'un minéral de formule $Cu_2Cl(OH)_3$ en 1971 par Oswald & Guenter. Ces derniers attribuèrent le nom de paratacamite et enregistrèrent le spectre de diffraction-X de ce minéral sous ce même nom (PDF 25-1427). Cependant, ce minéral était monoclinique et non rhomboédrique comme l'avaient décrit et enregistré les premiers auteurs (PDF 19-389).

Vient se greffer à cet imbroglio la découverte de l'anarakite (éponyme de la région de l'Anarak en Iran) $(Cu,Zn)_2Cl(OH)_3$, indiquée par Adib & Otteman en 1972. Cette espèce fut décrite comme monoclinique. Le spectre DX de ce minéral enregistré par

Adib & Otteman (PDF 25-325) présente de grosses similitudes avec celui de la paratacamite rhomboédrique (PDF 19-389) mais il est bien distinct de la paratacamite monoclinique (PDF 25-1427). La similitude entre les spectres DX de l'anarakite et de la paratacamite rhomboédrique fut longtemps attribuée à des variations instrumentales ou aux substitutions en Zn.

Ainsi, en résumé, les travaux de Jambor, en 1996, avaient pour objectif de démontrer que :

1) La paratacamite rhomboédrique identifiée par Fleet (1975 ; PDF 19-389) contient en fait, après une analyse plus récente, 2.45 % de Zn (Krasher & Pertlik, 1983). La paratacamite rhomboédrique serait alors forcément stabilisée par des ions Zn (ou Ni) même dans des proportions aussi faibles que 2.45 %. En l'absence de ces éléments, le minéral formé serait plutôt de la clinoatacamite. Il faut donc considérer la paratacamite comme rhomboédrique de formule $(Cu,Zn)_2Cl(OH)_3$. Le mystère concernant la forme monoclinique de l' « anarakite » décrite par Adib & Otteman reste entier. Jambor suppose toutefois que le cristal ayant servi à l'analyse DX (~identique à la paratacamite rhomboédrique) ait pu être différent de celui qui avait servit à l'observation cristallographique optique.

2) La paratacamite monoclinique décrite par Oswald & Guenter (1971, PDF. 25-1427) correspond en fait à la clinoatacamite décrite par Jambor (holotype pour le site de Chuquicamata (Chili) -M32176-). Celle-ci ne contient ni Zn, ni Ni. Les deux minéraux sont difficilement différentiables et coexistent dans plusieurs spécimens, notamment dans le spécimen holotype de la *paratacamite.*

Remarque : la stabilité de l'atacamite et de la paratacamite a déjà longuement été traitée par Wood & Garrels (1986), Pollard *et al.* (1992), Butuzova *et al.* (1989) et Hannington (1993). Si la paratacamite est décrite comme le polymorphe le plus stable thermodynamiquement, il est fort probable que les paratacamites synthétisées dans ces différents travaux soient en fait des clinoatacamites (Jambor *et al.*, 1996). La botallackite est en revanche unanimement reconnue comme métastable comparée aux autres polymorphes de $Cu_2Cl(OH)_3$. Enfin, signalons que l'atacamite semble être, à l'unanimité, la forme minérale de $Cu_2Cl(OH)_3$ la plus répandue géologiquement.

	atacamite	botallackite	paratacamite	anarakite	«paratacamite» synthétique	«paratacamite» synthétique	clinoatacamite
Système	Orthorombique $Cu_2Cl(OH)_3$	Monoclinique $Cu_2Cl(OH)_3$	Rhomboédrique $(Cu,Zn)_2Cl(OH)_3$	Monoclinique $(Cu,Zn)_2Cl(OH)_3$	Monoclinique $Cu_2Cl(OH)_3$ En fait, clinoatacamite	Idem, « paratacamite » de Oswald & Guenter, cellule réduite par Jambor.	Monoclinique $Cu_2Cl(OH)_3$
	PDF 23-948	PDF 8-88		PDF 25-325	PDF 25-1427		M32176
a, Å	6.892	5.715	13.654	11.901	11.83	6.17	6.157
b, Å	9.080	6.124	-	6.830	6.822	6.82	6.814
c, Å	6.055	5.632	14.041	1.162	6.166	9.12	9.105
b°	-	92.75	-	112.87	130.62	99.63	99.65
Groupe	*Pmcn*	$P2_1/m$	*R*3	*Cc,* C2/*c*	$P2_1/a$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
	Wells (1949)	Hawthorne (1985)	Frondel (1950), Palache *et al* (1951), Fleet (1975)	Adib & Ottemann (1972)	Oswald & Guenter (1971)		Jambor *et al.* (1996)

Tableau 7. Récapitulatif des différents polymorphes de $Cu_2Cl(OH)_3$ d'après Jambor *et al.*(1996).

Les différentes formes de $Cu_2Cl(OH)_3$ par MR

Nous nous rallions dans ce mémoire aux convictions de J.L Jambor (1996) en ce qui concerne la distinction entre paratacamite, clinoatacamite et anarakite. Cependant de nombreux autres oxyhydoxychlorures de cuivre purs (1), complexes (2, *plusieurs types d'altération*) ou mixtes (3, *plusieurs métaux*) existent dans la nature et sont donc susceptibles d'être observés sur des produits d'altération du cuivre. On peut citer :

(1) l'anthonyite ($Cu(OH,Cl_2).3H_2O$), la calumetite ($Cu(OH,Cl)_2.2H_2O$), la claringbullite ($Cu_4Cl(OH)_7.nH_2O$), l'hydromelanothallite, la melanothallite (Cu_2OCl_2), la nantokite (CuCl), la tolbachite ($CuCl_2$) …

(2) la connellite ($Cu_{19}Cl_4SO_4(OH)_{32}.3H_2O$) …

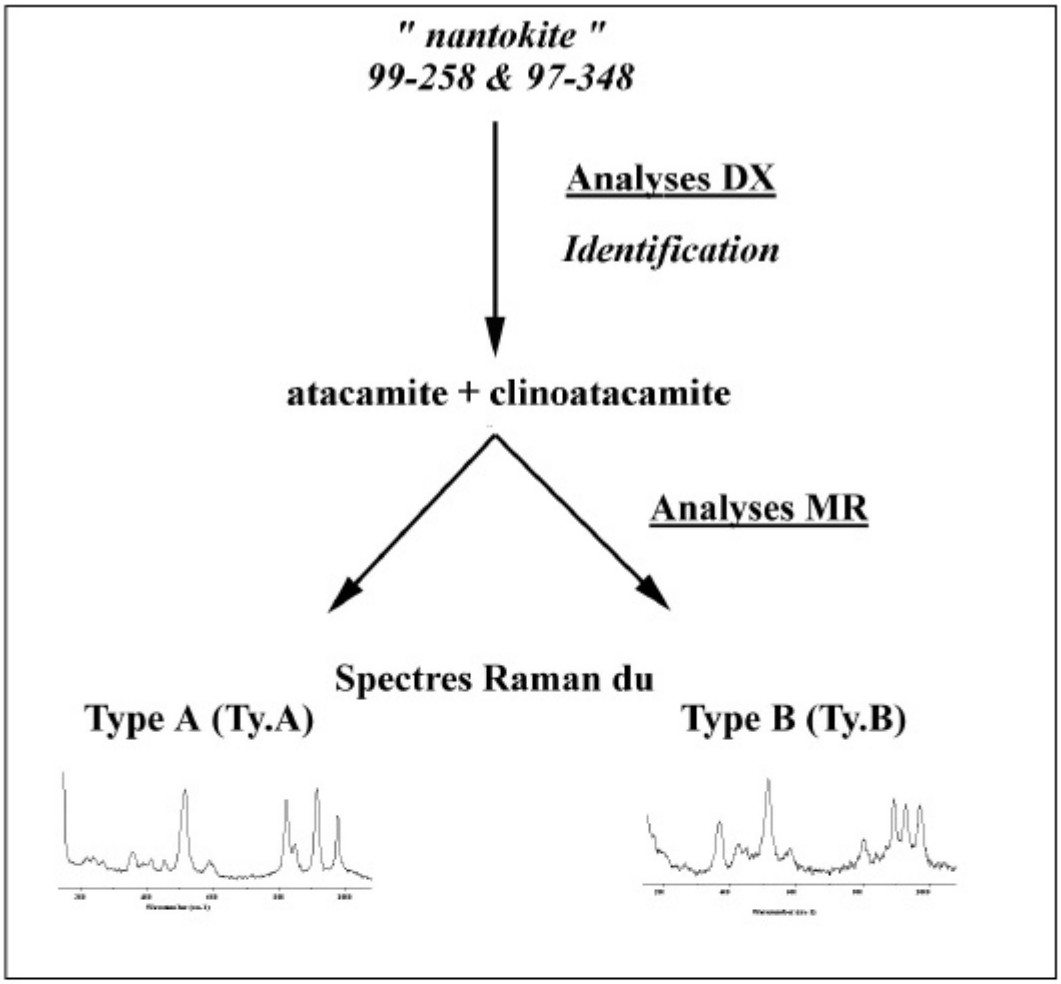
(3) l'arzrunite ($Cu_4Pb_2SO_4(OH)_4Cl_6.2H_2O$), l'aubertite ($CuAl(SO_4)Cl.14H_2O$), la boleite ($Ag_9Cu_{24}Pb_{26}Cl_{62}(OH)_{48}$), la chloroxiphite ($CuPb_3O_2Cl_2(OH)_2$), la cumengite ($Cu_{20}Pb_{21}Cl_{42}(OH)_{40}$), la diaboleite ($CuPb_2Cl_2(OH)_4$), la percylite ($CuPbCl(OH)_2$), la pseudoboleite ($28PbCl_2.2AgCl.24Cu(OH)_2.14H_2O$ (??)), la wherryite ($CuPb_4O(SO_4)(CO_3)(OH,Cl)_2$) ….

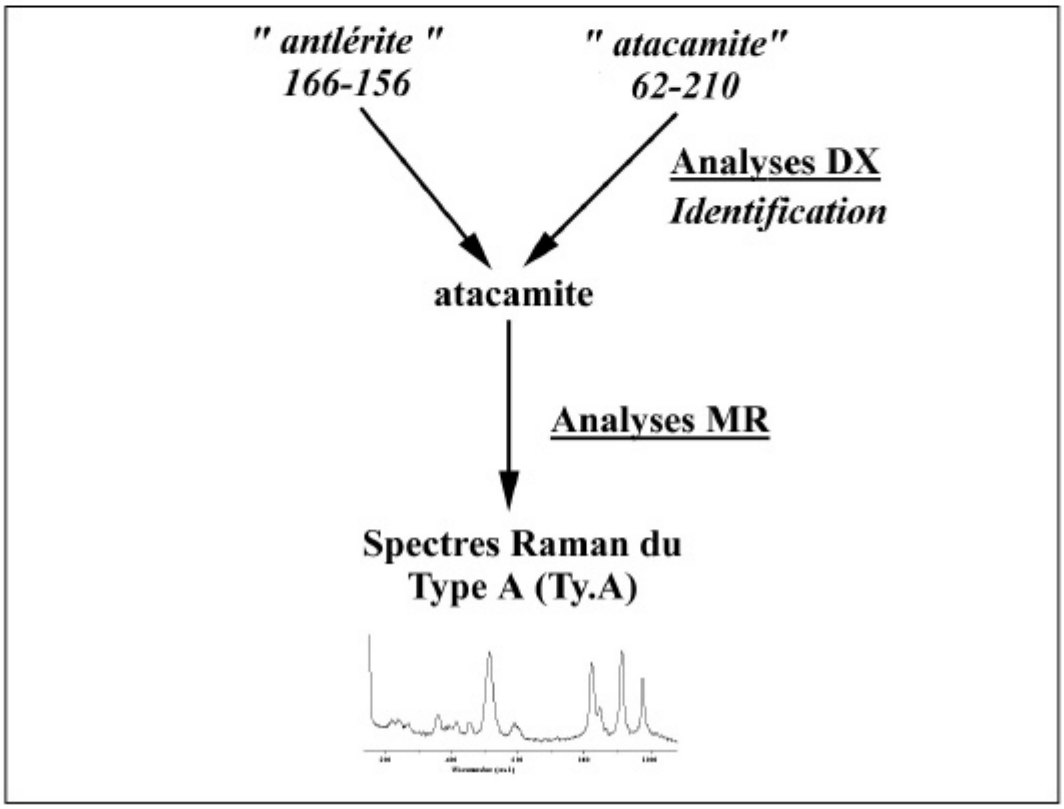
Un des intérêts majeurs de la MR est de pouvoir distinguer de manière certaine les différents polymorphes d'une même espèce minérale (ex: TiO_2 : rutile, anatase, brookite). C'est pour cette raison que nous avons mis en place ce programme d'identification par MR des différents chlorures de cuivre existants. Nous nous limitons pour l'instant à quelques espèces de chlorures de cuivre simples : l'atacamite, la clinoatacamite (éventuellement la paratacamite), la botallackite, et à une espèce complexe : la connellite (Bouchard & Smith, 2000 a,b,d, 2001a).

C'est ainsi que les échantillons *99-258* et *97-348* étiquetés « **nantokite** » de la Galerie de Minéralogie donnent des spectres DX d'un mélange **d'atacamite** et de **clinoatacamite** avec des proportions très variables. C'est également ainsi que les échantillons *166-156* et *62-210* étiquetés respectivement « **antlérite** » et « **atacamite** » présentent un spectre DX quasiment pur **d'atacamite**. De toute évidence, les spectres de diffraction X n'ont révélé aucune présence de botallackite, troisième forme polymorphe de l'atacamite et de la clinoatacamite et caractérisée par des principaux pics 5.66(1) 2.4(0.8) 2.57(0.7).

L'ensemble des spectres obtenus sur les échantillons naturels de chlorures de cuivre cités dans le paragraphe précédent présente une diversité notable dans la position des différentes bandes Raman. La question s'est alors posée quant à l'origine et la cause de ces variations. Est-elle due aux substitutions du cuivre par des éléments tels que le Co, le Fe et le Mn dans $Cu_2Cl(OH)_3$ donnant naissance à des produits déjà identifiés comme $Co_2Cl(OH)_3$, $Fe_2Cl(OH)_3$ ou $Mn_2Cl(OH)_3$ (Jambor *et al.,* 1996) ? L'étude détaillée de ces spectres révèle qu'il ne s'agit pas de variations dues à des substitutions du même type que celles citées ci-dessus mais qu'il s'agit d'un mélange de deux types de spectres Raman.

En effet, une analyse plus approfondie des spectres en question montre que la totalité des spectres dont l'analyse DX parallèle donne soit un mélange **d'atacamite/clinoatacamite**, soit de **l'atacamite pure** (voir schéma ci-dessous), se subdivise en deux grandes familles de spectres que l'on a nommé : type A (**Ty.A**) et type B (**Ty.B**). Les bandes Raman communes ou spécifiques à chaque espèce sont regroupées dans les tableaux suivants (tableaux 8 et 9).


" nantokite "
99-258 & 97-348
Analyses DX
Identification
atacamite + clinoatacamite
Analyses MR
Spectres Raman du
Type A (Ty.A)
Type B (Ty.B)


" antlérite "
166-156
" atacamite"
62-210
Analyses DX
Identification
atacamite
Analyses MR
Spectres Raman du
Type A (Ty.A)

Ref.	Espèce minérale		Bandes Raman												
B	atacamite			360			513			821	846		911		974
G	atacamite						516			827	850		918		980
Pt*	**Ty.A**	*atacamite***	...	358	412	450	511	590	*abs*	**820**	**842**	*abs*	911	*abs*	975
Pt	**Ty.B**	*clinoatacamite***	...	364	420				804	820	842	896		930	

* Pt : présent travail ; ** : nom d'espèce attribué ; *abs* : bande absente dans tous les spectres du même type.
En gras : intensité RELATIVE intense ; En gris : intensité RELATIVE faible.
B : Bell *et al.*, 1997, G : Guineau, 1987.

Tableau 8. Les différentes bandes Raman attribuées à l'atacamite et à la clinoatacamite.

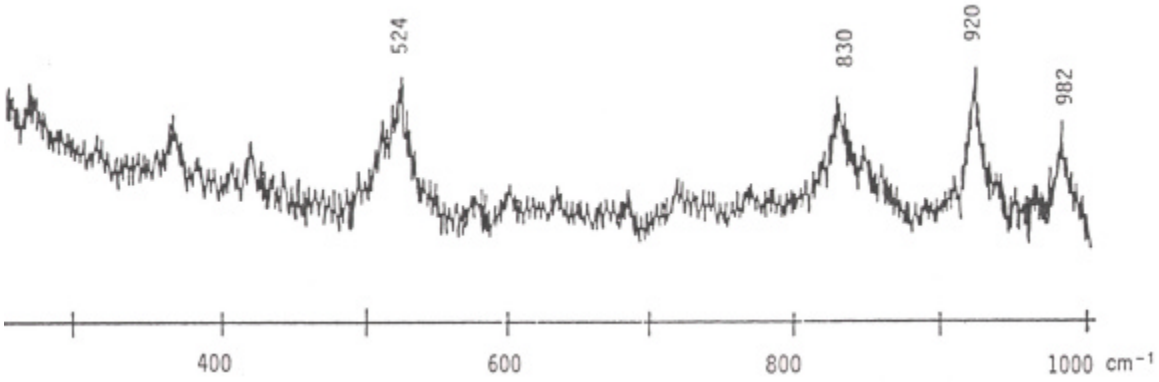
L'état de la littérature traitant de la MR appliquée à l'identification de l'atacamite et la paratacamite (ou *clinoatacamite*) est relativement pauvre et la comparaison des spectres Raman des différents polymorphes est pour ainsi dire inexistante. Le présent travail constitue donc là aussi une première dans la distinction par MR de ces deux espèces d'hydroxy-chlorures de cuivre.

Il existe bien sûr les travaux de Guineau (1987) (« G », dans le tableau) qui traitent partiellement de ce sujet. Cependant, les résultats présentés par Guineau ne correspondent pas exactement aux nôtres. Nous avons choisi de les présenter dans les tableaux 8 et 9, afin de visualiser les différences avec nos propres résultats.

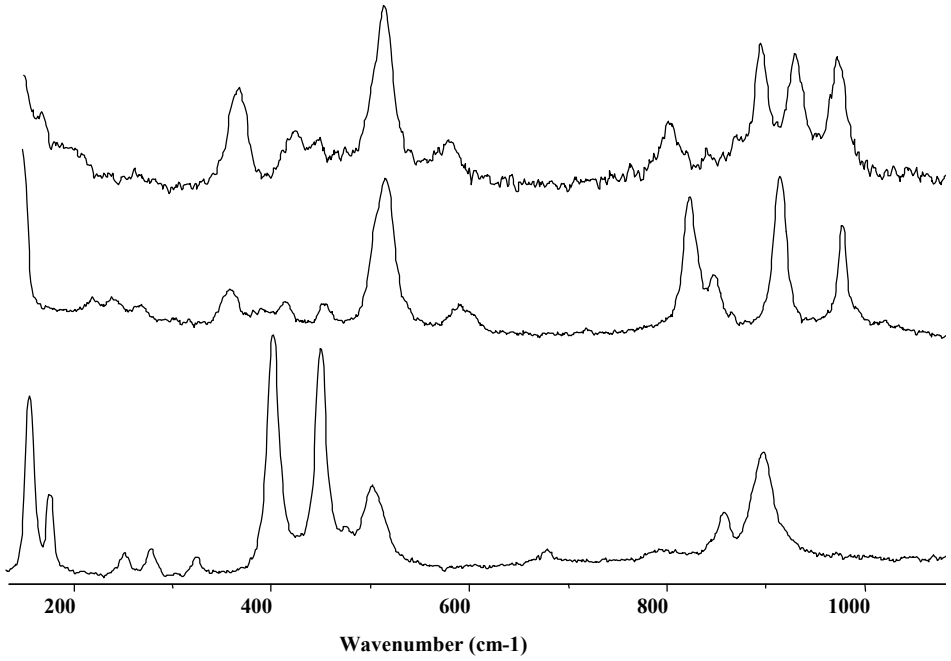
<u>Remarque</u> : l'antériorité des travaux de Guineau par rapport à ceux de Jambor nous incite à supposer que l'espèce appelée « paratacamite » par Guineau est en fait une « clinoatacamite ». Afin de ne pas se perdre entre ces anciens termes et les nouveaux noms, nous continuerons à appeler les espèces par le nom qui leur a été attribué par leurs auteurs, tout en signalant entre parenthèses et en italique la dénomination supposée être exacte; ex : paratacamite (*clinoatacamite*).

Les spectres Raman présentés par Guineau étant fort anciens et de très faible résolution spectrale, les variations de position observées par rapport à nos propres résultats ne peuvent être vraiment considérées comme significatives (voir spectre Raman 20). D'autre part, Guineau signale une bande Raman vers 945 cm^{-1} pour la paratacamite (*clinoatacamite*) *qui serait remplacée par une bande à* ~980 cm^{-1} pour l'atacamite. Il semble, en ce qui nous concerne, que la bande Raman à 980 cm^{-1} (elle se situe en fait à 975 cm^{-1}) est <u>omniprésente dans les deux espèces polymorphes</u>. La bande citée à 945 cm^{-1} (qui en fait se situe à 930 cm^{-1} pour une bonne résolution spectrale) est effectivement spécifique à la clinoatacamite (ou aux spectres de type B).

De plus, outre une variation constante de ~ +5 cm^{-1}, probablement due à une variation instrumentale plus qu'à une erreur humaine, les bandes proposées par Guineau sont très similaires à celles du « type (A) » que nous attribuons à l'atacamite. L'absence des bandes à 804, 896 et 930 cm^{-1}, uniquement observables dans les spectres de type (B), renforce l'attribution des spectres de type (A) à l'atacamite de Guineau.



Spectre(s) Raman {20}de l'atacamite selon Guineau (1987).



Spectre(s) Raman {21}de la clinoatacamite (BRCU05LE) -haut- de l'atacamite (CTAN5LE) -milieu- et de la botallackite (FNCU6LE) -bas- (présente étude).

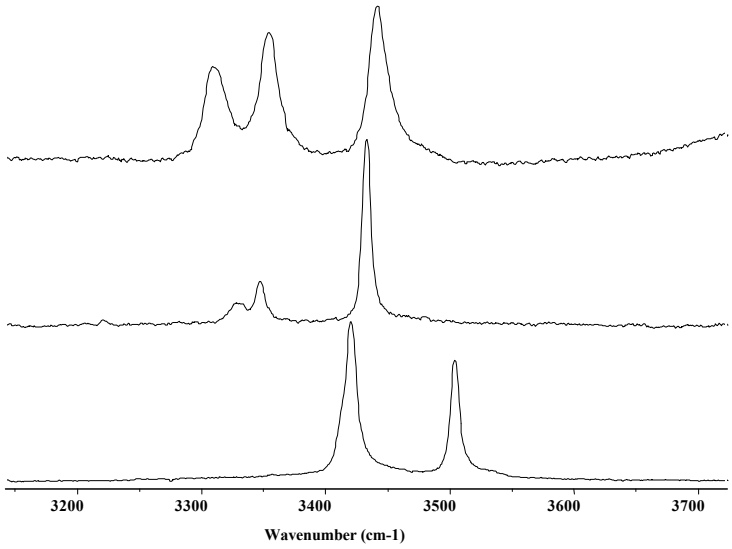
Enfin, le tableau suivant, construit sur le même principe que le tableau 8, montre que les seules bandes correspondantes aux vibrations de la liaison O—H dans les régions des [3400] cm^{-1} suffisent à différencier les deux polymorphes (atacamite et clinoatacamite).

Pt*	**Ty.A**	atacamite**		3327	3347		3433
Pt	**Ty.B**	clinoatacamite **	3310 large		3355 large		3442 large

* Pt : présent travail
** nom espèce attribué

Tableau 9. Position des différentes bandes Raman dans la gamme des hauts nombres d'ondes pour les spectres de type A (atacamite) et ceux de type B (*clinoatacamite*).

L'écart de nombre d'onde de ~ ±10-15 cm^{-1}, ainsi que l'évidente différence d'aspect des bandes entre les spectres de type (A) et ceux de type (B), permettent indubitablement de considérer ce point comme déterminant pour la différentiation des deux espèces polymorphes. Ces variations sont bien entendu dues à des différences de structure cristallographique entre l'atacamite et la clinoatacamite, provenant, soit des différences au niveau de la structure elle-même (respectivement, *orthorhombique* et *monoclinique*), soit au niveau des interactions internes des liaisons O—H, modifiant de la sorte les vibrations de cette dernière et donc sa réponse Raman à une excitation lumineuse.



Spectre(s) Raman {22}de la clinoatacamite (BRCU05LE) -haut- de l'atacamite (CTAN4LE) -milieu- et de la botallackite (FNCU6LE) -bas- (présente étude).

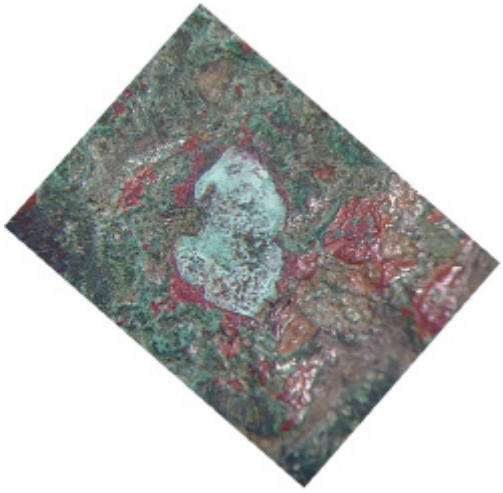
Bell *et al*.(1997) attribuent quant à eux à l'atacamite les bandes Raman suivantes: 122, 149, 360, 513, 821, 846, 911, 974 cm^{-1} (« B », dans le tableau 8) ; ces résultats corroborent encore une fois parfaitement l'attribution de l'appellation d'*atacamite* aux spectres de type (A).

Signalons enfin qu'aucun des spectres existants ne donne autant de bandes Raman que les spectres présentés dans le cadre de cette étude. Ainsi, les bandes à 412, 450 et 590 cm^{-1} (d'assez faible intensité) ne semblent pas être répertoriées, bien qu'elles se retrouvent dans la **totalité** des spectres de type A et B enregistrés.

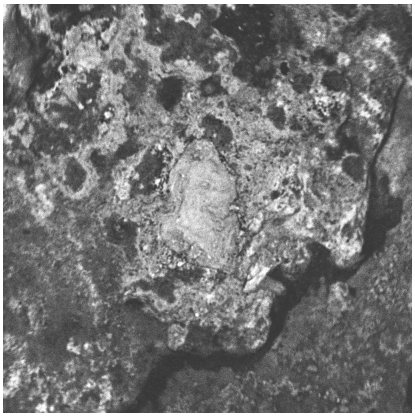
La troisième espèce polymorphe existante pour $Cu_2Cl(OH)_3$ est la *botallackite*. Deux échantillons naturels de cette espèce « Levant mine, Cornwall » et « B.M Natural History, Londres » (1971.254) nous ont aimablement été fournis par le Getty Institut. L'analyse de ces échantillons nous a permis d'enregistrer pour la première fois un spectre Raman de la botallackite et de le comparer aux deux autres polymorphes de

$Cu_2Cl(OH)_3$. Les différences entre le spectre Raman de la botallackite et ceux de l'atacamite ou de la clinoatacamite sont encore plus évidentes que celles existantes entre les spectres Raman de ces deux dernières espèces (spectres Raman 21 & 22).

Il nous semble essentiel de noter la différence entre les apports d'une méthode telle que la Microscopie Raman, qui permet d'obtenir l'identification exacte de l'espèce minérale du produit d'altération, et ceux de méthodes telles que l'EDX. Pour cela, une analyse par EDX entreprise sur la pièce en bronze romaine d'Auguste (Ref. *p.1*) cible particulièrement la zone riche en chlorures (figure 24). Bien que l'analyse ait pu être faite de manière totalement non-destructive (la métallisation n'a même pas été nécessaire), et bien que les résultats aient montré la présence d'éléments traces tels que le Si, le Fe et l'Al (issus probablement de l'alliage et du sol contaminant...), l'identification des produits d'altération dans cette zone se limite à celle d'éléments chimiques : Cu / Cl / O, sans de plus amples informations sur leur structure minérale exacte.



(a)



(b)

(c)

Figure 24. Pièce en bronze d'Auguste (zone des chlorures). Photographie au binoculaire (×15) (a), Photographies MEB en électrons retro-diffusées (b), électrons secondaires (×15) (c).

Les hydroxy-carbonates

A l'exception de la kolwezite $(Cu,Co)_2(CO_3)(OH)_2$, de couleur noire à beige, tous les autres carbonates de cuivre connus sont bleus, verts ou proches de ces deux couleurs (Ribbe & Eriksson, 1991). L'espèce la plus représentative et la plus commune de cette catégorie d'altération du cuivre est la *malachite* $[Cu_2CO_3(OH)_2]$ (fiche minéralogique 38). De couleur verte caractéristique, ce carbonate, qui en fait correspond à la classique appellation de « patine » sur les anciens objets en alliage de cuivre (Weil, 1977), se forme à une concentration de CO_2 ambiante et à humidité élevée. Il est a priori inoffensif pour l'objet (Pourbaix, 1977).

On observe d'autre part, sur un grand nombre d'objets étudiés, un autre carbonate non moins connu, *l'azurite* $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$ (fiche minéralogique 37), qui, comparativement avec la malachite, se forme à une pression de CO_2 plus élevée et/ou à une humidité relative faible (Terril-Woods, 1986). La différence de couleur entre ces deux carbonates provient d'un effet « cristallin » résultant de la faible différence de liaisons entre les deux structures cristallines (Ribbe & Eriksson, 1991).

Il existe une réaction réversible qui permet de passer de la malachite à l'azurite selon la pression partielle en CO_2 (Banik, 1990) :

$$3\ Cu_2CO_3(OH)_2 + CO_2\ (g) \leftrightarrow 2\ Cu_3(CO_3)_2(OH)_2 + H_2O \qquad [6]$$

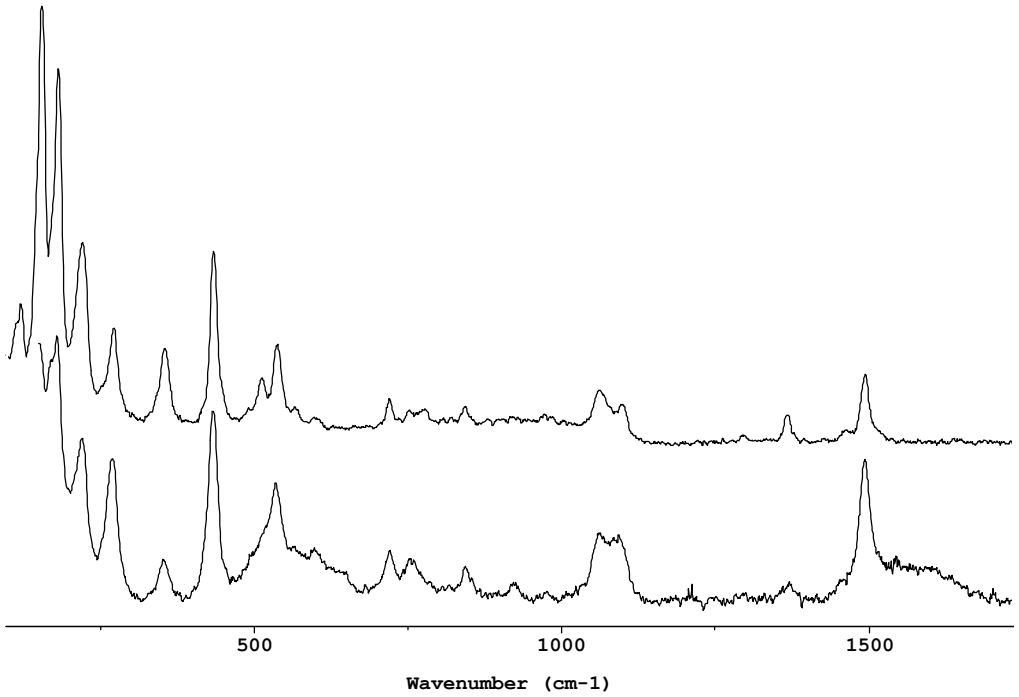
La malachite

La malachite peut se former par exemple en milieux aqueux et à pH alcalin selon la réaction:

$$2\ Cu^{2+} + 2\ OH^- + CO_3^{2-} \leftrightarrow Cu_2CO_3(OH)_2 \qquad Ks_1 = 10^{-34} \qquad [7]$$

ou encore, via la brochantite, selon la réaction suivante (Terril-Woods, 1986) :

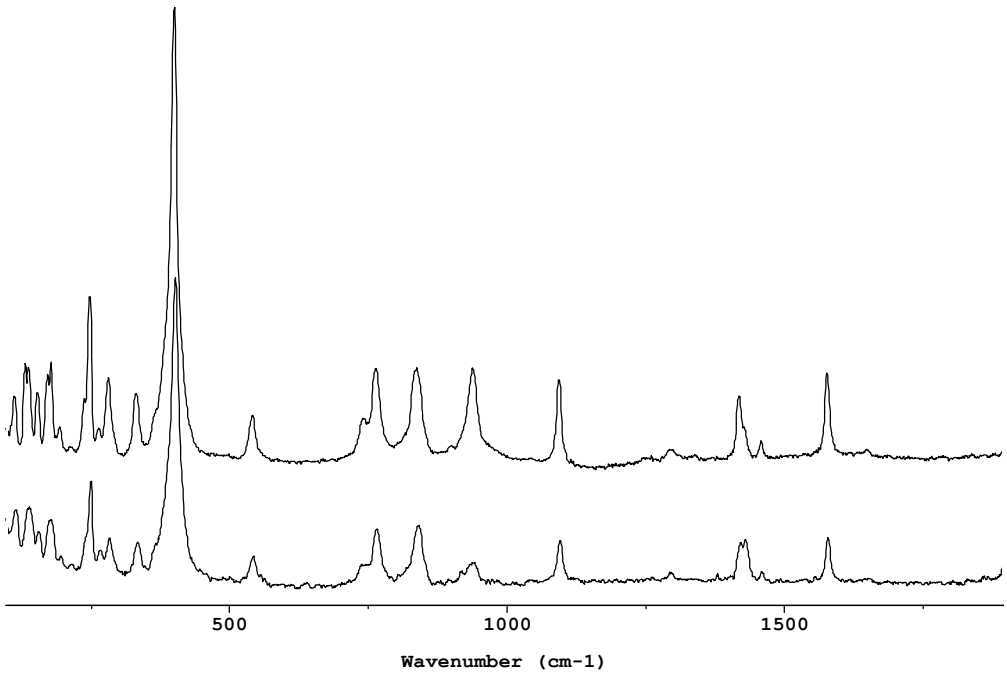
$$Cu_4SO_4(OH)_6 + 2\ HCO_3^- \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2 + SO_4^{2-} + 2\ H_2O \qquad [8]$$



Spectre(s) Raman {23}d'une malachite archéologique (entendre observée sur un objet archéologique) (spectre du bas) (ref. *G.15*) -BRCU04- et d'une malachite étalon (minerai issu de la collection du MNHN) (spectre du haut)-BNCU37- (la bande à 512 cm^{-1} appartient fort probablement à la linarite).

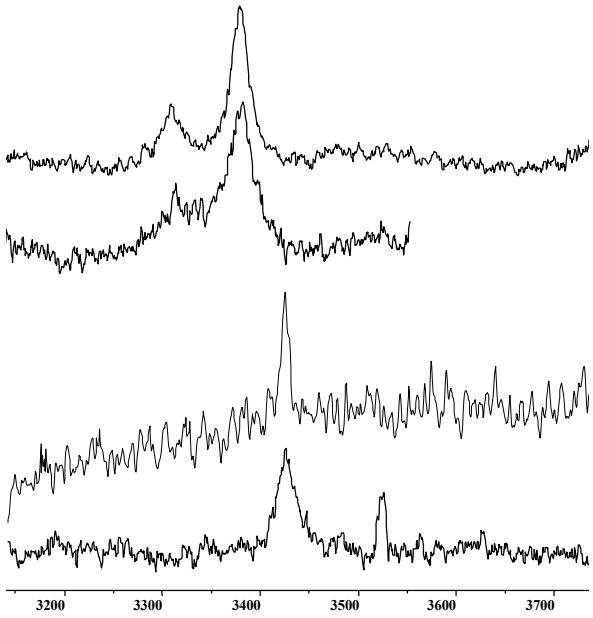
L'azurite

Le spectre Raman de l'azurite archéologique semble être en tous points identique à celui de l'azurite étalon. Il n'y a pas de divergences majeures avec les spectres déjà enregistrés pour cette espèce minérale (fiche minéralogique 37), et on peut y distinguer aisément les bandes attribuées au groupement carbonaté (CO_3^{2-}) [~1300-1600 cm^{-1}].



Spectre(s) Raman {24}d'une azurite archéologique (spectre du haut) (ref. *L84.163*) -CGBL04- et d'une azurite étalon (spectre du bas)-BNCU05-

La malachite a été observée et détectée par MR sur un grand nombre d'objets en alliage cuivreux (voir tableau 3, 4, 5 et 6) ainsi que sur une monnaie en argent (ref. S.2215, voir ci dessous, IV.1.3). Ce type de produit d'altération, tout comme l'azurite décrite ci-dessus, ne semble pas représenter de dangers majeurs pour la conservation de l'objet métallique (Pourbaix, 1977), si ce n'est qu'il handicape la lisibilité de l'objet en question.



Spectre(s) Raman {25}de la région des hauts nombres d'ondes (bandes OH) ; de haut en bas, spectre d'une malachite étalon -BNCU37-, d'une malachite archéologique (ref. *G.15*) -BNCU05-, d'une azurite étalon -FGCU02- et d'une azurite archéologique (ref. *L84.163*) -CGBL04-

On peut également citer d'autres produits d'altération carbonatés du cuivre susceptibles d'être observés sur des objets archéologiques : la chalconatronite ($Na_2Cu(CO_3)_2.3H_2O$) ou encore la georgeite ($Cu_5(CO_3)_3(OH)_4.6H_2O$).

L'intérêt de la MR dans la détection de ce genre de produits d'altération est principalement lié à la différenciation entre ce type d'altération *passivant* et des produits de corrosion plus *actifs*, qu'il s'agit, contrairement à la malachite, de neutraliser immédiatement (ex : les chlorures de cuivres ou de fer).

Les sulfures et hydroxy-sulfates de cuivre

La brochantite & l'antlérite

Un peu moins connue que les altérations précédemment citées, cette sorte de corrosion reste relativement courante sur les objets archéologiques à base de cuivre. La MR a particulièrement permis **d'identifier** et de **différencier** la *brochantite* ($Cu_4SO_4(OH)_6$) de *l'antlérite* ($Cu_3SO_4(OH)_4$) (voir fiches minéralogiques 16 & 14).

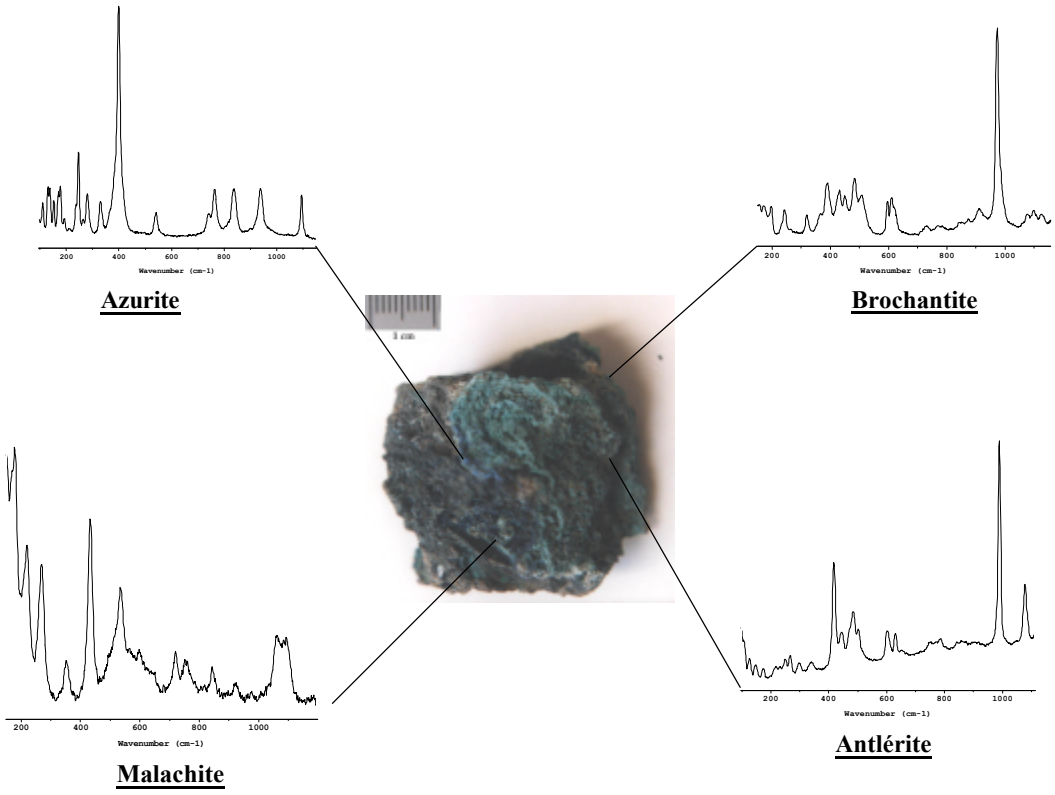


Figure 25. Objet archéologique en bronze -ref. L84-163- présenté avec les spectres Raman des différentes phases minérales d'altération qui lui sont associés.

La brochantite, de formule $Cu_4SO_4(OH)_6$ très proche de celle de l'antlérite $Cu_4SO_4(OH)_4$, est relativement facilement différenciable de cette dernière par MR (d'un point de vue chimique, deux groupements OH en plus ; d'un point de vue cristallographique, une structure *monoclinique* au lieu d'*orthorhombique* pour l'antlérite ; voir fiches 16 et 14).

Du fait de leur ressemblance chimique, de nombreuses bandes Raman de la brochantite et de l'antlérite sont semblables et les bandes Raman spécifiques à chacune d'entre elles sont difficiles à distinguer. Nous avons différencié dans le tableau suivant les bandes Raman spécifiques, ainsi que les bandes Raman communes à chacune des deux espèces *étalons* (certifiées par les analyses DX).

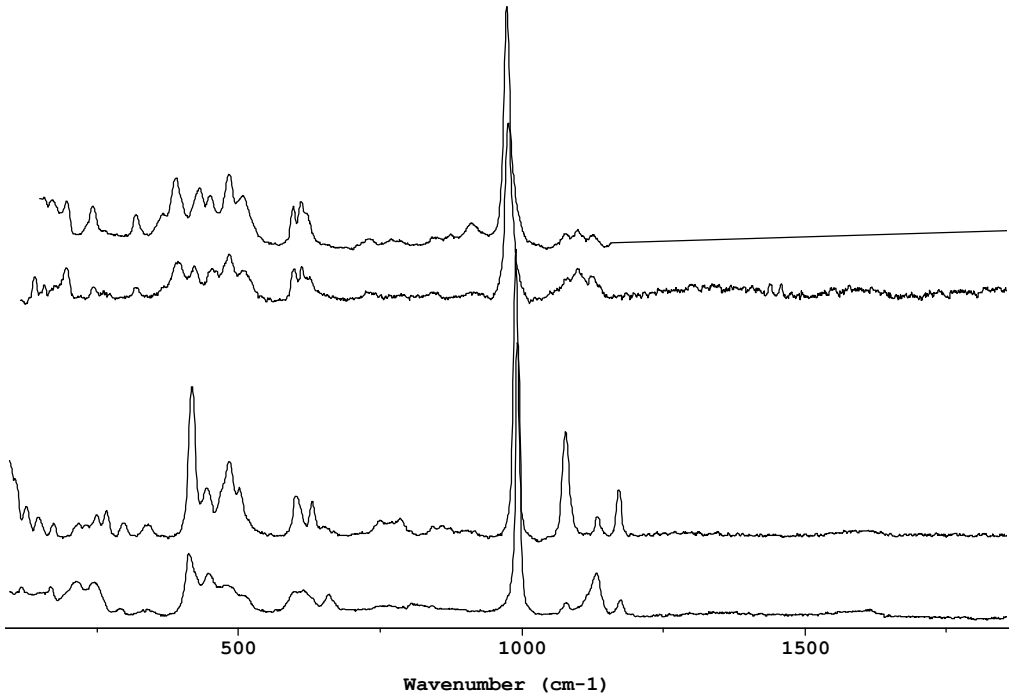
Le tableau détaillé ci-dessous permet de bien visualiser les différences entre les deux types d'altération sulfatés du cuivre que sont la *brochantite* et *l'antlérite*. On y distingue ainsi aisément les bandes d'élongation des groupements OH dans la brochantite et dans l'antlérite. On peut également distinguer dans ce tableau les différentes bandes attribuées aux vibrations internes du groupements SO_4^{2-} (libre : Ikawa *et al*., 1977, ou dans un cristal : Berger, 1976 ; Liu & Ullman, 1991) : $\nu_1(SO_4^{2-})$=980 cm^{-1} (observée ici à 975 et 989 cm^{-1}) ; ν_2 (SO_4^{2-})= 422 & 456 cm^{-1} (observée ici à 416/429 cm^{-1} et 444/449 cm^{-1} selon les cristaux considérés) , ν_3 (SO_4^{2-})= 611 & 617 cm^{-1} et $\nu_4(SO_4^{2-})$=1098cm^{-1}.

Bandes Raman spécifiques à		*Bandes Raman*
L'antlérite BOCU08	*La brochantite* BSCU06	*communes*

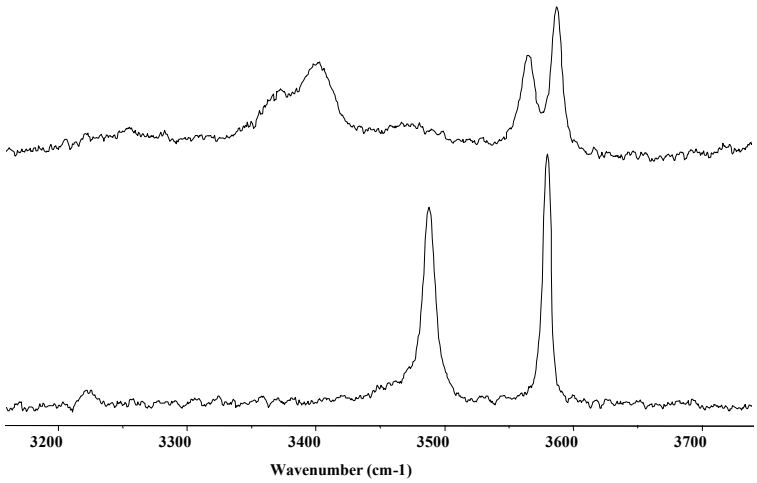
	Nombre d'onde (cm^{-1})														
antlérite	125	148	172		217	230*	249	265	298		340			416	444
brochantite			171	198		233*	243			320		366	390	429	449

antlérite	470	483	501		604	630		750		785		989	1078	
brochantite		483	506	599	611	621		730*	770*	785*	911*	975	1078	1098

antlérite	1133	1171					3488		3580
brochantite	1125		1400*	1565	3370	3400		3562	3585



Spectre(s) Raman {26}De haut en bas, d'une brochantite étalon (ref. 65-44) -BSCU06-, d'une brochantite archéologique (ref. L.84.137) -DGCU17-, d'une antlérite étalon (ref. 101-197) -BOCU08-, d'une antlérite archéologique (ref. L.84.163) -CRCU08-



Spectre(s) Raman {27}des bandes OH de la brochantite *étalon* (ref. 65-44) (spectre du haut) -BSCU06- et de l'antlérite *étalon* (ref. 101-197) (spectre du bas) -BOCU08-

Il existe aussi de très nombreuses autres espèces de sulfures ou sulfates plus ou moins hydratés et plus ou moins rares dans la nature. Citons les exemples de : la digenite (Cu_9S_5), la djurleite ($Cu_{31}S_{16}$), la chalcocyanite ($CuSO_4$), la dolerophanite (Cu_2OSO_4), la bonattite ($CuSO_4.3H_2O$), la posnjakite ($Cu_4SO_4(OH)_6.H_2O$), la wroewolfeite ($CuSO_4(OH)_6.2H_2O$), la nakauriite ($Cu_8(SO_4)_4(CO_3)(OH)_6.48H_2O$), la chenite ($CuPb_4(SO_4)_2(OH)_6$), l'elyite ($CuPb_4SO_4(OH)_8$), la calédonite ($Cu_2Pb_5(SO_4)_3(CO_3)(OH)_6$), etc.

Comme dans le cas des carbonates de cuivres décrits plus hauts, les sulfates de cuivre ne semblent pas être d'un quelconque danger pour les objets en cuivre. Le diagramme de stabilité de ces produits, présenté par Pourbaix (1977), indique bien le domaine de *passivation* dans lequel se trouve ce type de produits dans des conditions de conservation ambiantes.

Les phosphates et nitrates

Ces deux types d'altération ne semblent pas être présents sur les objets étudiés. On peut néanmoins citer divers produits susceptibles d'être observés et dont il serait intéressant d'acquérir un spectre Raman de référence. Il s'agit de produits simples, mixtes ou complexes que l'on trouve dans la nature sous forme de minéral, ex : la cornetite ($Cu_3PO_4(OH)_3$), la ludjibaite ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$), la reichenbachite ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$), la chalcosiderite ($CuFe_6(PO_4)_4(OH)_8.4H_2O$), la gerhardtite ($Cu_2NO_3(OH)_3$) ou la likasite ($Cu_3NO_3(OH)_5.2H_2O$)…

Ces produits sont généralement issus de la décomposition de matières organiques, végétales ou animales, et de l'action de ces ions de décomposition sur les métaux enfouis dans les sols.

Les produits « complexes »

Des produits complexes, tels que la connellite ($Cu_{19}Cl_4SO_4(OH)_{32}.3H_2O$), résultant de l'action de différents facteurs corrosifs ont été identifiés sur certains objets archéologiques (ex : 714-348, 714-569). Ce type de produit rend compte de la complexité du travail de recherche qui ne se limite plus alors aux produits d'altération simples, mais aussi aux quasi-infinies combinaisons entre les différents composants des alliages et les différents facteurs corrosifs possibles.

La connellite était considérée il y a peu comme un produit d'altération rare sur les objets archéologiques (Schnorrer-Kohler, 1982). Il semble cependant que les découvertes récentes en fassent en réalité un produit plus courant (Scott, 2000). Toutefois, la connellite ne semble pas avoir été identifiée par MR avant la présente étude (voir fiche 44).

On peut également citer quelques exemples de produits d'altération mixtes du cuivre : l'aledonite $Cu_2Pb_5(SO_4)_3(CO_3)(OH)_6$, la dolerophanite ($Cu_2(SO_4)O$), la schulenbergite $(Cu,Zn)_7(SO_4,CO_3)_2(OH)_{10}.3H_2O$ ou la wherryite $CuPb_4O(SO_4)_2(CO_3)(OH,Cl)_2$ qui combinent plusieurs métaux ainsi que plusieurs types d'altération dans leur formulation chimique. Citons encore la tsumebite $CuPb_2(PO_4)(SO_4)(OH)$, la partzite $Cu_2Sb_2(O,OH)_7(?)$, la ramsbeckite $(Cu,Zn)_{15}(SO_4)_4(OH)_{22}.6H_2O$, la devilline $CaCu_4(SO_4)(OH)_6.3H_2O$, … autant de produits dont il sera nécessaire un jour d'acquérir un spectre Raman de référence.

Les oxydes

Les oxydes de cuivre sont exclusivement représentés dans les échantillons analysés par la *cuprite* (Cu_2O ou oxyde cuivreux, Fiche 1), de couleur rouge à rouge orangée, et par la *ténorite* (CuO ou oxyde cuivrique, Fiche 2), cette dernière espèce étant difficilement identifiable par MR à cause de sa couleur sombre et noire.

Il existe également d'autres oxydes ou hydroxydes que l'on peut retrouver dans les produits d'altération du cuivre et dont on observe les équivalents dans la nature sous les noms de : paramelaconite (Cu_4O_3), spertiniite ($Cu(OH)_2$) (Le-Gal-La-Salle-Mollin, 1991). Notons aussi les très nombreux produits d'altération organiques du cuivre du type de la moolooite ($CuC_2O_4.nH_2O$), ou les divers acétates ($Cu(CH_3COO)_2$—), oxalates ou formates… Ces produits ne rentrent pas dans le cadre de ce mémoire, mais font déjà le sujet d'une étude menée par MR (Bouchard & Smith, *in prep.*).

La cuprite et la ténorite

-fiches 1 & 2-

La cuprite se forme sur les objets en alliage cuivreux suivant la réaction électrochimique suivante :

$Cu \rightarrow Cu^{+} + e^{-}$ (oxydation) [9]

Potentiel d'Oxydation : $E_1 = 0.521 + 0.0591.Log(Cu^{+})$

$½O_2 + 2e^{-} \rightarrow O^{2-}$ (réduction) [10]

Soit:

$2Cu + ½O_2 \rightarrow Cu_2O$ [11]

Nous ne préciserons pas tous les détails liés aux modes de corrosion et aux polarités (cathodes/anodes) des couches de cuprite, mais nous présentons le schéma suivant (figure 26), qui explicite assez simplement les mécanismes de migration des électrons et des ions Cu^{+}. Il nous faut également noter l'importance du rôle de la cuprite (entre autres détaillée par Robbiola, 1990) dans le phénomène de corrosion active par piqûration, essentiellement à cause de sa nature semi-conductrice.

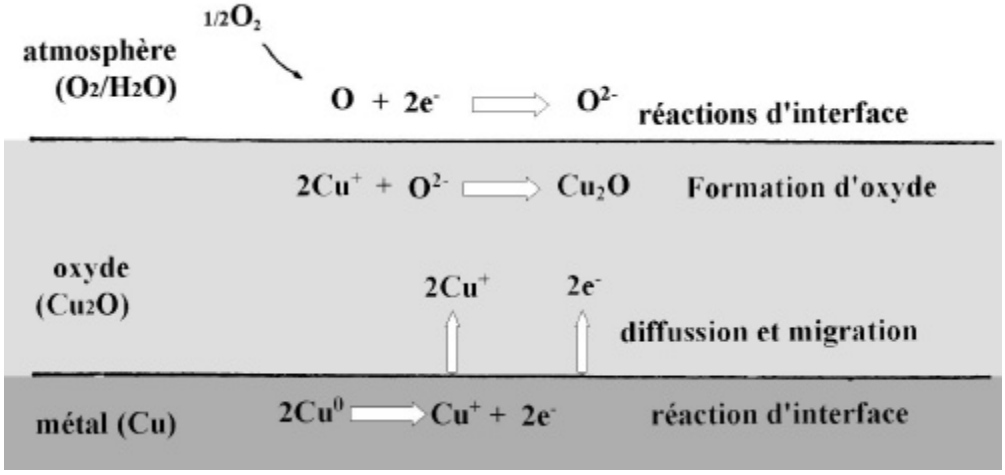


Figure 26. Schéma théorique du modèle de réaction et de formation d'une pellicule d'oxyde en milieu aéré ; inspiré de Adda *et al.*, 1982.

Le schéma suivant présente les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal ainsi qu'aux interfaces internes et externes des oxydes cuivreux.

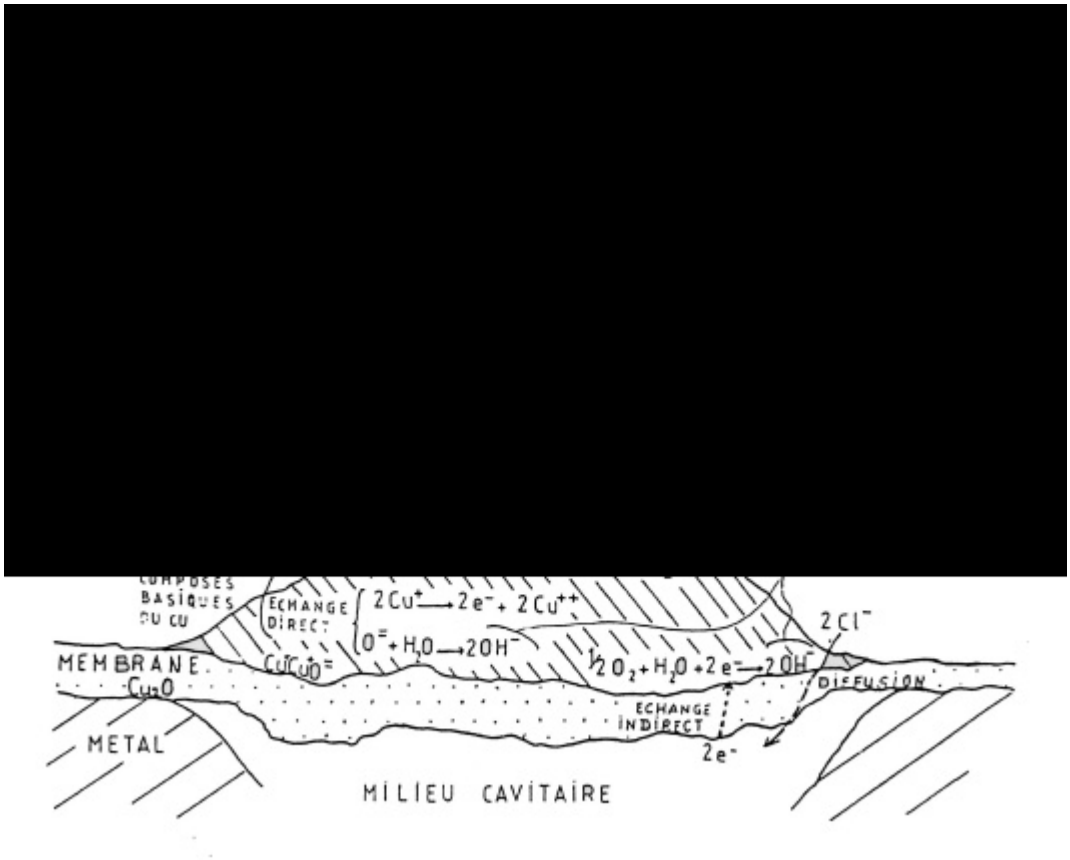


Figure 27. Rôle de la cuprite dans les phénomènes de piqûres lors d'une corrosion par le chlore; (haut : intérieur de la cavité ; bas : extérieur de la cavité) ; selon Robbiola, 1990.

La cuprite par MR :

La cuprite est somme toute une forme d'altération assez courante du cuivre. Il était en conséquence prévisible d'obtenir un grand nombre de spectres Raman de cette espèce minérale sur les objets métalliques étudiés (tableau 3, 4, 5 et 6).

Un certain nombre d'entre eux ont été retenus afin de d'éclairer certaines zones d'ombre. C'est principalement une certaine hétérogénéité au niveau des spectres qui nous a poussé à nous poser la question de l'origine de ces variations.

Il semble que celles-ci soient liées à trois phénomènes :

1. Il a été observé que la cuprite, généralement notée Cu_2O, se trouve plus souvent dans un état $Cu_{2-x}O$, où « x » peut aller jusqu'à 2.10^{-3} pour des températures élevées (Scully, 1990 ; Machefert, 1990); ceci peut donc expliquer, partiellement, les variations observées dans les spectres Raman.

2. Par ailleurs, la cuprite montre bien plus de bandes que la simple théorie des groupes ne le prévoit au premier ordre (Carabatos, 1970, 1971). Or, il n'y a pas que le premier ordre ; il peut y avoir des processus multiphonons (harmoniques ou combinaisons additives ou soustractives), comme il peut y avoir des activations de phonons (interdits au premier ordre dans un cristal

parfait) par la seule présence d'imperfections : interstitiels, défauts de stœchiométrie, impuretés, tensions mécaniques locales, etc.

3. Enfin, on sait que la cuprite peut, dans des conditions bien particulières, s'oxyder en CuO (ténorite) (Scully, 1990):

$$2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO \qquad [12]$$

La ténorite peut donc être obtenue dans le cas particulier de notre étude, soit par la voie d'un phénomène d'oxydation naturelle, soit par celle d'une oxydation liée à l'échauffement par le laser…

La présence de ténorite est confirmée par certaines bandes Raman propres au CuO et déjà répertoriées dans la littérature (Xu, 1999; McCann *et al.*, 1999).

Il s'agit de ce fait de distinguer :

1) la ténorite « pure » (CuO)

2) la cuprite « pure » (Cu_2O)

3) et dans le cas de phases mixtes, les bandes attribuables à chacune des deux espèces.

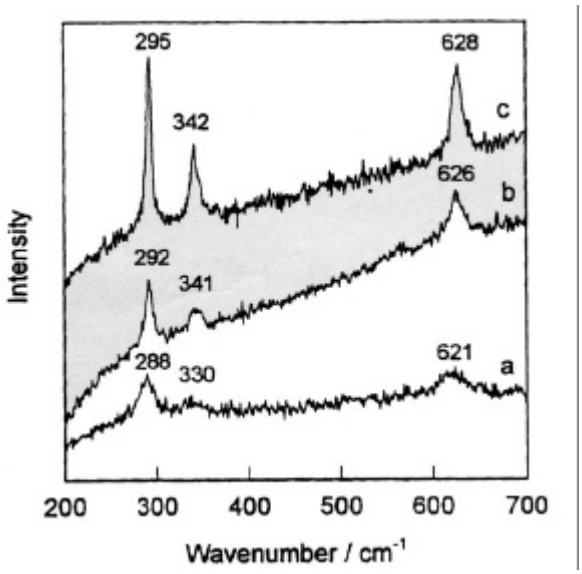
Le tableau 10 répertorie différents travaux effectués par Microscopie Raman sur la ténorite et sur la cuprite. Les spectres sont, selon les cas, soit des spectres théoriques calculés grâce à l'étude physico-cristalline des différents minéraux, soit des spectres expérimentaux. On a jugé utile de comparer ces résultats avec un spectre Raman obtenu sur la petite monnaie en bronze *barbare* (ref. *p.2*) et présentant des bandes caractéristiques de la cuprite et de la ténorite.

Cu_2O	Mode de Symétrie*		Γ_9	Γ_8	$\Gamma_{10,\,TO}$		A_g	B_g				Γ_4		B_g	$\Gamma_{10,\,TO}$	
	Mode de Symétrie**		Γ_{25} Γ_{2u}	Γ'_{12} E_u	Γ_{15} Γ_{1u}		A_{1g} A_{2g}	Γ'_2 A_{2u}				Γ'_{25} Γ_{2g}			Γ_{15} Γ_{1u}	
	M	*Exp.*					220	309		433		523	629			
	R	*Exp.*	58, 100	110	148, 168		197	219	300		419	485	516	597	625	642
	K	*Théo+Exp.*	105	110	146								515	611		
X	Pt	*Exp*	**~ 90**	**106**	**147**		**198**	**218**	**283-295**	**325-338**	**414**	**500**	**520**		**620**	*
CuO	X	*Exp.*							288-295	330-342					621-628	
	M	*Exp.*							297	345						

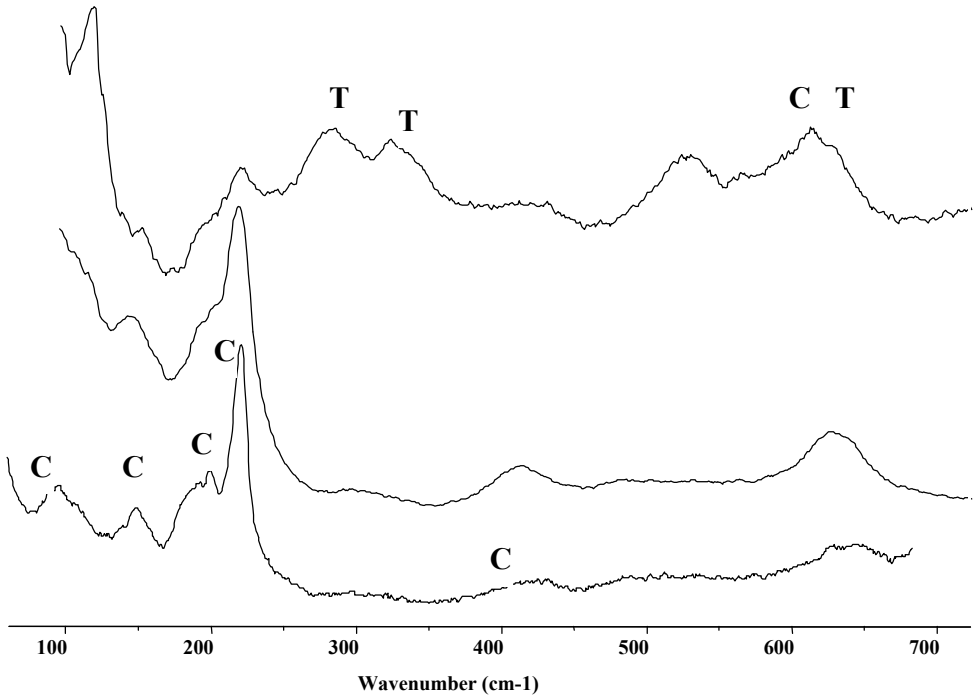
Exp : expérimental, Théo : théorique.
* selon Reydellett (1970), ** selon Kugel *et al.* (1983).

Tableau 10. Bandes Raman de la cuprite et de la ténorite : présent travail (Pt) et divers travaux : McCann *et al.*, 1999 (M), Reydellett, 1970 (R), Kugel *et al.,* 1983 (K), Xu *et al.,* 1998 (X) (en fonction de la taille des grains ; voir aussi spectre Raman 28).

Le reste des spectres acquis et se rapportant à la cuprite sont très similaires avec les données exposées par les trois auteurs mentionnés ci-dessus.



Spectre(s) Raman {28}de CuO en fonction de la taille des cristaux. a : 10 nm, b : 30 nm, c : >100 nm à T°C ambiante ; selon Xu *et al.*, 1998.



Spectre(s) Raman {29}étalon d'une cuprite 'pure' -spectre du bas- (Fiche 1) (BSCU12), d'une cuprite archéologique -spectre du milieu- (ref. *P.1*) (BHMO09) et de la cuprite + ténorite présentée dans le tableau 10 -spectre du haut- (ref. *P.2*) (BICU03) ; C : *cuprite* ; T : *ténorite.*

On peut ainsi retenir de cette courte étude les principales bandes caractéristiques qui permettent de distinguer la ténorite de la cuprite:

- 283-290, 330-340 cm^{-1} correspondent à la *ténorite*,

alors que les bandes à

- 109, 198, 218 cm^{-1} caractérisent la *cuprite*.

Le rôle et l'implication de la cuprite dans les phénomènes de corrosion active par les chlorures (Robbiola, 1990) ont remis en cause le rôle passif de ce type d'altération du cuivre (Pourbaix, 1963 ; Le-Gal-La-Salle-Mollin, 1991) (voir figure 27). La cuprite devient alors un produit de corrosion susceptible de masquer, en son sein, un autre phénomène, celui des chlorures…

Le rôle de la MR dans cette étude s'arrête à la détection de la cuprite. Il revient ensuite aux restaurateurs et aux conservateurs d'estimer le danger potentiel d'un tel produit selon les conditions de conservation.

Autres produits

Ce mémoire ne fait pas mention des produits silicatés d'altération du cuivre. Ce type de produit est principalement observé sur des objets issus d'enfouissement en sol archéologique. On peut citer quelques minéraux existants à l'état naturel et susceptibles

d'être observés sur les métaux archéologiques : l'apachite $Cu_9Si_{10}O_{29}.11H_2O$, la gilalite $Cu_5Si_6O_{17}.7H_2O$, la luddenite $Cu_2Pb_2Si_5O_{14}.14H_2O$, la planchéite $Cu_8[Si_4O_{11}](OH)_4.H_2O$, ou encore la shattuckite $Cu_5(SiO_3)_4(OH)_2$. Il serait là aussi intéressant de poursuivre l'étude et d'acquérir des spectres Raman de référence de ces produits susceptibles d'être observés sur les objets archéologiques.

III.1.2 Produits d'altération des métaux à base de zinc

Cas de l'oxyde de zinc

Les analyses par Microscopie Raman d'objets archéologiques en zinc « pur » n'a concerné que peu d'objets, principalement à cause de la récente utilisation industrielle de ce métal amorcé en 1740 en Angleterre.

Le zinc est connu depuis l'antiquité pour son utilisation dans les alliages. On le retrouve notamment, d'après Dioscoride (I^{er} s. A.D.), en Grèce antique pour la cémentation[1] du cuivre (laiton) mais il semble n'être cité pour la première fois sous sa dénomination actuelle que par Paracelse, au début du XVI^{ème} siècle, dans son traité *De metallurgica*.

Les analyses que nous avons effectuées ont été dès lors appliquées à une médaille datée de 1840 frappée à l'effigie de Napoléon I^{er} et dont le métal nous était alors inconnu (ref. *p.8*). Elles furent également menées sur deux monnaies en zinc du siècle passé : une pièce française de 10 C^{tms} (ref. *G.290*) et une pièce de 1 Kr de Bohème (ref. *W.C.*).

Une observation visuelle de la médaille de Napoléon I^{er} et de son altération caractéristique sous forme de micro-cristaux blancs nous a permis d'émettre l'hypothèse d'une composition en zinc de l'objet.

Il eût été logique, dans les siècles passés, que cette observation seule suffise à considérer l'altération décrite comme étant bel et bien de *l'oxyde de zinc.* Les méthodes d'analyse actuelles, ultra perfectionnées, et de plus en plus aisées ne nous autorisent plus à nous contenter d'une simple déduction par observation mais nous incitent à compléter celle-ci par une, ou plusieurs analyses, visant à déterminer la composition exacte du matériel étudié. Ceci s'avère être d'autant plus indispensable que même ces méthodes physiques ont leurs limites, dont l'expérience suivante nous donne un aperçu : Scott (2000) relate l'étude menée par Selwyn, qui, lors d'analyses effectuées sur la « patine » d'une statue en bronze, obtient comme résultats des produits d'altération du plomb ; il serait alors légitime de supposer que ce plomb altéré provienne naturellement

[1] Cément: matière solide, liquide ou gazeuse, que l'on chauffe au contact d'un métal et qui, en se décomposant, permet de faire diffuser à haute température un ou plusieurs de ses éléments dans la partie superficielle du métal (Dictionnaire *Larousse*, 1994).

de l'alliage cuivreux. Les analyses métallographiques de la statue montrent, au contraire, qu'il n'existe aucune trace de plomb dans l'alliage et, il est démontré que cette couche d'altération ne s'est formée que par dépôt, conséquence de la pollution industrielle au plomb particulièrement intense en Angleterre sous le règne Victorien. Cet exemple sied donc parfaitement à l'étude et sert à l'ensemble de ce mémoire.

L'analyse Raman des produits de corrosion de la médaille ref. *p.8* livre le spectre d'oxyde de zinc (ZnO) avec les caractéristiques d'une bonne cristallisation, soit, une forte bande 434-437 cm^{-1} en addition aux bandes à 202, 330, 380, 410**, 570-580 (large), 658* cm^{-1} (voir Fiche 6). Les deux autres pièces étudiées (ref. *G.290* et *W.C.*) présentent toutes deux une couche d'altération grise-blanche similaire à celle observée sur la médaille. Leur analyse Raman fournit également le spectre d'oxyde de zinc Ces identifications sont parfaitement corroborées par les spectres de référence de *l'oxyde de zinc* issus de notre propre base de données mais aussi, par les spectres publiés par Xu *et al* (1998).

On peut également noter, dans les spectres archéologiques, tout comme dans ceux acquis sur les échantillons *étalon* de ZnO, la présence de bandes Raman à ~1070 et ~1150 cm^{-1}. Damen (1966) et Philips (1993) font correspondre la bande à 1150 cm^{-1} à un phénomène « multiphoton » (voir fiche 6). La bande à 1070 cm^{-1} peut, elle aussi, être rapprochée d'un phénomène « multiphoton » d'après ces mêmes auteurs. Il faut néanmoins, même si cette hypothèse est moins probable, ne pas négliger la position d'une des bandes principales de l'hydrozincite située à 1062 cm^{-1}. Dans ce dernier cas, il s'agirait d'une infime contamination par l'hydrozincite, dont l'enthalpie de formation est très basse (ΔH_f = -828.25 kcal/mole) donc, très susceptible d'être formée préférentiellement (ou parallèlement) à l'oxyde de Zn (ΔH_f = -83.76 ccal/mole) (Sangameshwar & Barnes, 1983). Aucune bande caractéristique des vibrations des liaisons O-H vers les 3500 cm^{-1} n'a été observée comme ce fut le cas pour l'oxyde de zinc étalon (fiche 6).

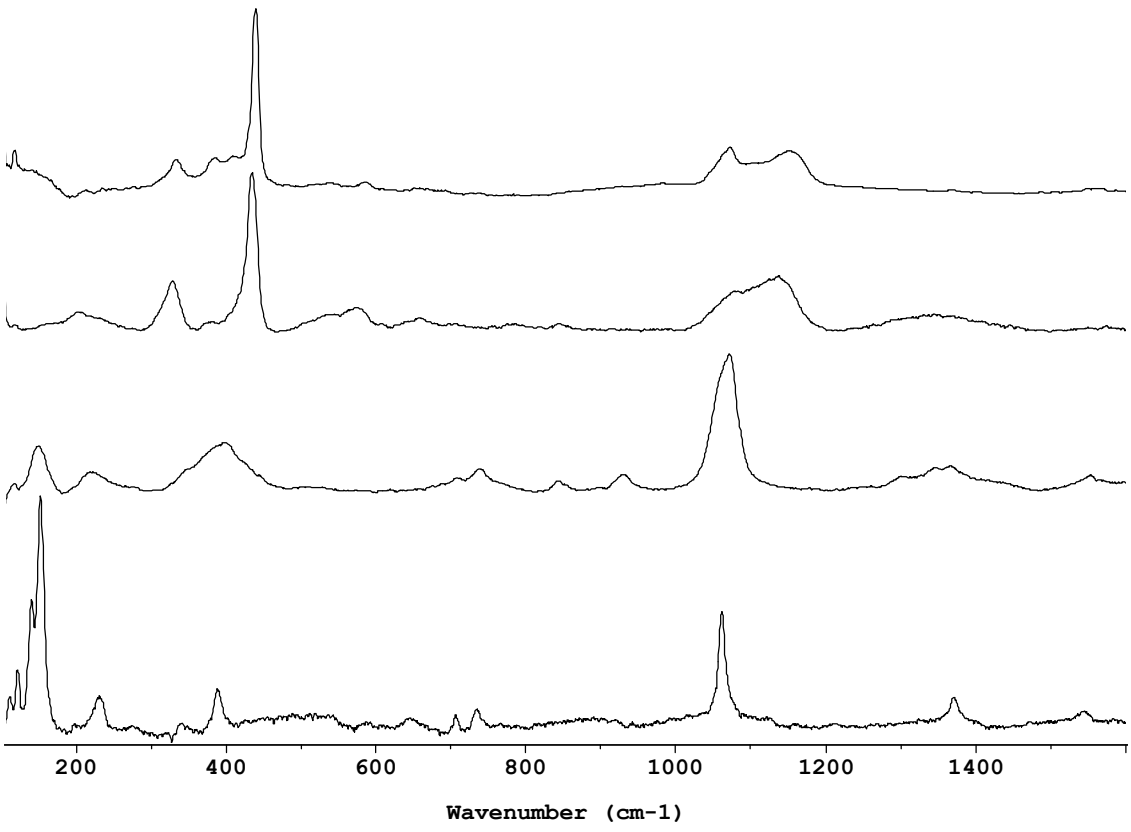
Provenance	**Bandes Raman (cm^{-1})**											
Fibules F753-24 & 753-26 - FDCU11-							~577					
Médaille *P.8* -DQUN08-	202	327	379*		430	e	~570		~1068			
ZnO étalon -CAZN09-	205*	332	380	410*	437		582	658*	1062	1076	1150	… (voir fiche 6)
10 ctms *G.290*	202	330	377		436	e	570	650	1050		1150	
1 Kr *W.C.* - EAUN12-	202	327	379		430	e	572	658				

e : épaulement à ~540 cm^{-1} observé le plus souvent dans les spectres d'oxyde de zinc mal cristallisés.

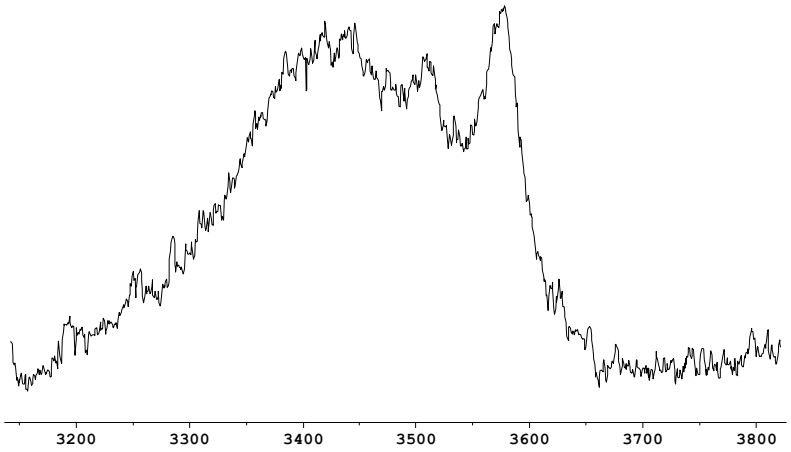
Un autre type de spectre, enregistré sur la pièce de Bohème et présentant les bandes Raman détaillées dans le tableau ci dessous, correspond parfaitement à l'hydrozincite décrite dans la fiche 42.

Hydrozincite N° 100-385 -CSZN03-, Fiche 43	81	121	139	152	230	389	704	735		1061			1371	1544
1 Kr *W.C.* - EAUN14-		123		150	224	390	705	737	*930*	1065	*1297*	*1345*	1370	1548

Remarque : Les bandes à 930, 1297 et 1345 cm^{-1} (déjà constatés dans d'autres spectres), n'ont pu être attribuées à une quelconque espèce et semble provenir de parasites.



Spectre(s) Raman {30}, de bas en haut : de l'hydrozincite étalon (fiche 42) -CSZN03-, de l'hydrozincite archéologique observée sur la pièce de 1 Kr (ref. W.C.) -EAUN14-, de l'oxyde de zinc obtenu sur la même pièce -EAUN12- et de l'oxyde de zinc étalon (fiche 6)-CAZN09-



Spectre(s) Raman {31}de la zone des *très haut nombres d'ondes* : bandes des groupements OH de la molécule d'H_2O probablement adsorbée sur l'échantillon étalon de ZnO -CAZN09-

Cas de l'oxydation préférentielle : « dezincification »

L'oxyde de zinc est également observé dans des rainures d'incrustation de deux fibules romaines en bronze (ref. 753-24 et 753-26). La question se pose alors de savoir si cet oxyde de zinc provient d'une ancienne décoration de zinc incrustée, et par la suite oxydée ou, si cet oxyde provient d'une altération de l'alliage de bronze lui-même…

Deux explications viennent conforter l'idée d'une oxydation préférentielle de l'alliage :

- D'une part, l'utilisation très tardive du zinc « pur » (fin XVIII^{ème} siècle)
- Et, d'autre part, l'enthalpie de formation du ZnO (-83.2 kcal.mol^{-1}) qui est supérieure (en valeur absolue) à celle du Cu_2O ou du CuO (respectivement, -39.8 et -37.1 kcal.mol^{-1}) (Nielsen, 1977). Ces deux derniers produits d'altération ayant fréquemment été identifiés sur ces fibules lors de l'analyse, il est fort probable que l'oxyde de zinc (d'enthalpie de formation inférieure) se soit formé préférentiellement aux autres types d'altération du cuivre, même si le zinc ne joue qu'un rôle de soluté dans l'alliage[1].

Cette corrosion préférentielle dans les alliages de bronze est bien connue par les archéologues, restaurateurs et métallurgistes sous le nom de *dézincification* des bronzes. La concentration plus importante d'oxyde de zinc dans les rainures peut trouver une explication plausible dans la particulière fragilisation de cette zone d'un point de vue

[1] On appelle **soluté** un composant minoritaire dans un alliage (ex : une solution solide). On appelle d'autre part **solvant** le composant majoritaire ; par exemple, dans un alliage de bronze, le cuivre est le solvant et le plomb un soluté.

métallurgique et cristallographique, favorisant ainsi énormément tous les phénomènes de corrosion.

Quoi qu'il en soit, le spectre d'oxyde de zinc identifié semble correspondre à un état de cristallisation peu élevé (voir fiche 6).

Une analyse plus approfondie de ces fibules par MEB/EDX sur la totalité de la surface est prévue afin de déterminer notamment si le zinc est présent sur la totalité de la fibule 753-24 ou uniquement dans les rainures.

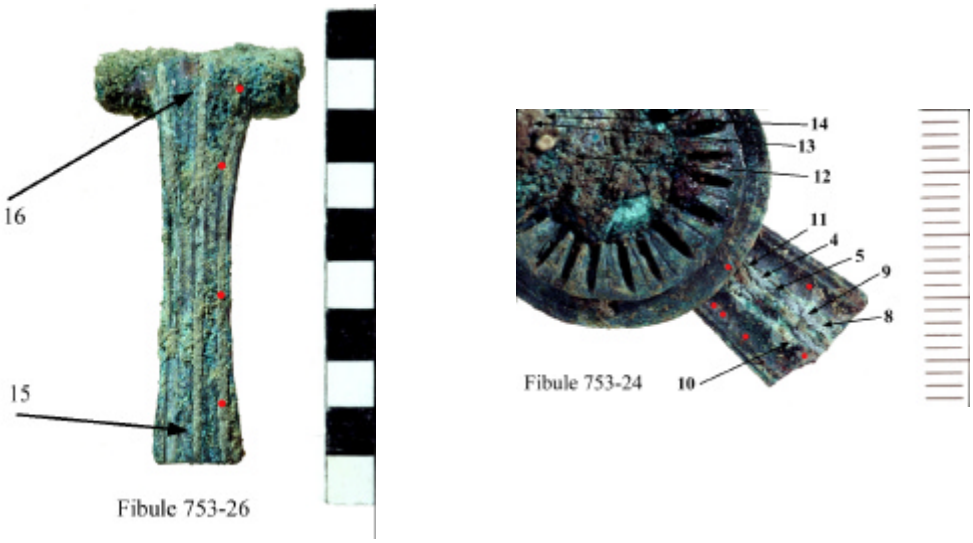
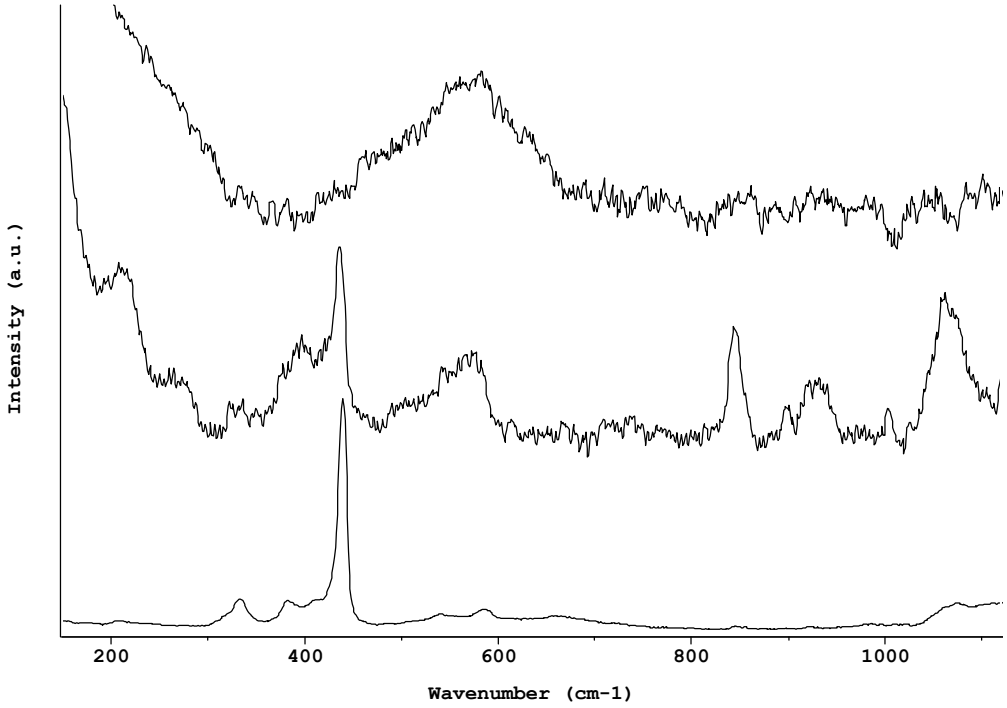


Figure 28. Localisation des points d'impact d'analyse sur les deux fibules en bronze (F753-24 et F753-26) lors de l'analyse par MR.



Spectre(s) Raman {32}de différents oxydes de zinc : état amorphe (fibule en bronze 753-24) - FDCU11- spectre du haut, légèrement cristallisé (médaille *P.8*) -DQUN08- spectre du milieu, et ZnO étalon - CAZN09-, spectre du bas.

Il subsiste un très grand nombre de produits d'altération du zinc, simples ou complexes, qui sont : la matraite (ZnS), l'ashoverite, la sweetite et la wulfingite (polymorphes de $Zn(OH)_2$), la simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$), la brianyoungite ($Zn_3(CO_3,SO_4)(OH)_4$), la tarbuttite ($Zn_2(PO_4)(OH)$), la spencerite ($Zn_4(PO_4)_2(OH)_2.3H_2O$), la hopeite et la parahopeite ($Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$), etc.

III.1.3 Produits d'altération des métaux à base d'argent

Cas de l'oxyde d'argent (Ag_2O)

L'analyse de la totalité des objets en argent étudiés ainsi que l'analyse de l'échantillon de *chlorargyrite* (AgCl) fournissent un spectre Raman présentant une bande reproductible dans la zone des [230-240] cm^{-1}. L'intensité de cette bande augmente de façon significative en fonction de la durée d'exposition sous le laser (figure 29). Cette observation permet de déduire qu'un nouveau produit se forme par chauffage. De plus, Pascal (1963) confirme qu'un mince film d'oxyde d'argent peut être obtenu par chauffage de l'argent en présence d'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C.

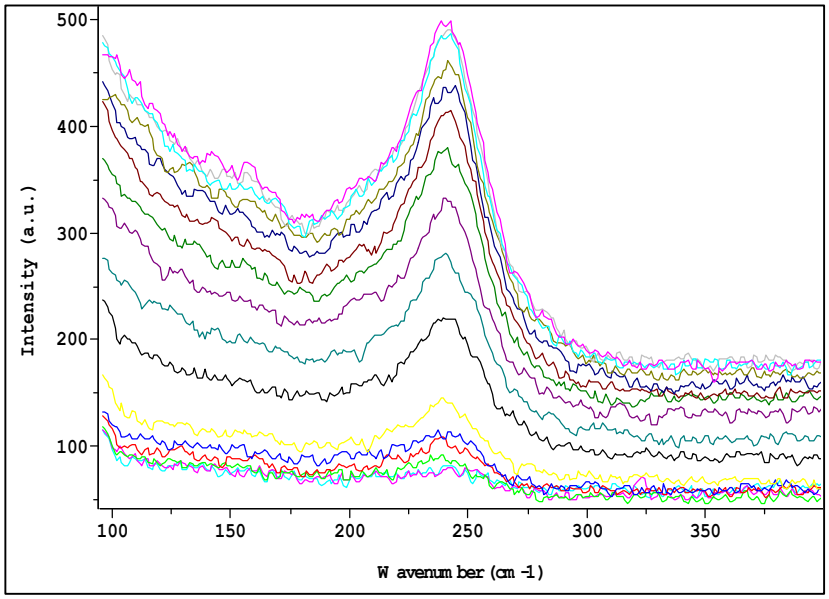
Les connaissances actuelles, en ce qui concerne le spectre Raman de l'oxyde d'argent (Prevot & Carabatos-Nedelec, 1971), nous amènent à penser que le produit

formé est en fait de l'Ag_2O, oxyde isomorphe de la cuprite et cristallisant dans le système cubique.

D'autres bandes sont observées dans la zone des [500-640] cm^{-1} sur certains spectres de ces mêmes objets en argent. Au stade actuel de nos connaissances, la bande formée à 235 cm^{-1} est considérée comme indicative de la présence d'argent « dans » ou « sur » l'objet analysé ; malheureusement, cet exemple montre aussi que, dans certains cas rares, la MR peut être partiellement destructive dans le sens où elle induit la formation d'un nouveau produit même si lephénomène se passe à l'échelle du micron.

L'oxyde d'argent (Ag_2O) appartient au même groupe spatial que la cuprite (Cu_2O) : O^4_h= *Pn*3*m* (Prevot & Carabatos-Nedelec, 1971). Selon ces auteurs, la bande observée à ~230 cm^{-1} peut être corrélée au mode de symétrie G_2' (théoriquement calculée à 224.2 cm^{-1}). Les bandes observées à 500-600 cm^{-1} sont attribuées, quant à elles, au mode de symétrie G_{25}' calculée à 504 cm^{-1} et considérée comme une bande très large. Ces résultats nécessitent néanmoins, pour être confirmés avec certitude, l'acquisition d'un spectre Raman étalon d'Ag_2O.

Une autre hypothèse, liée à la première, considère la formation de particule d'Ag sous l'échauffement du laser, ce qui provoque alors une augmentation de l'effet SERS d'exaltation de l'Ag_2O *préexistant* ou *créé* lors de l'analyse (Bouchard & Smith, 2001a ; Annexe 1).



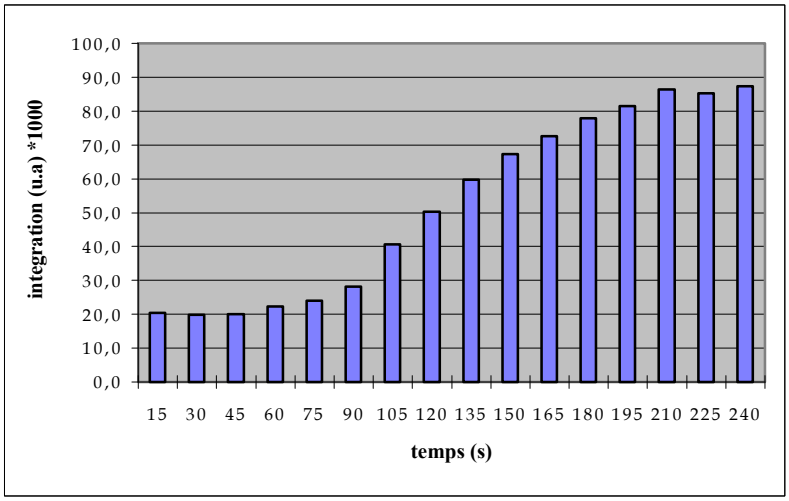


Figure 29. Graphiques représentant l'augmentation de l'intensité de la bande à ~230 cm^{-1} en fonction de la durée d'exposition sous le laser ; intégration de la surface de la bande en question entre [175-300] cm^{-1}.

Cas de l'oxydation préférentielle

Ce phénomène, déjà rencontré dans le cas des alliages de bronze (voir dezincification des bronzes, fibules 753-24 et 753-26), a été de nouveau identifié dans les alliages d'argent. Il a particulièrement été observé sur deux pièces de monnaie en argent romaines, le denier d'Alexandre Sévère (ref. *S.2215*) et le denier de Domitien (ref. *S.894*) ; ceux-ci présentent respectivement une excroissance de couleur verte et une excroissance de couleur rouge. Si l'altération la plus courante et la plus connue de l'argent est le sulfure d'argent que l'on observe sur l'argenterie de nos grands-parents, il peut se former sur ces objets des produits d'altération du cuivre, autre métal rentrant dans la composition des alliages d'argent, dans des proportions très variables. Il existe même des alliages où la concentration de soluté (dans ce cas : le cuivre) peut dépasser celle du solvant (l'argent), notamment dans les objets à très faible taux d'argent ou dans le cas des pièces de monnaies « fourrées » (Cope, 1972). Ce phénomène s'explique principalement par la plus grande affinité du cuivre avec l'oxygène que de l'argent avec l'oxygène. On peut observer dans ces cas une migration des ions cuivres de l'alliage vers l'extérieur de l'objet (figures 31 & 32).

L'analyse Raman des produits d'altération observés sur les *deniers* cités ci-dessus a fourni, dans le cas du denier d'Alexandre Sévère, un spectre de **malachite** (verte) et, dans le cas du denier de Domitien, un spectre de **cuprite** (rouge/orange).

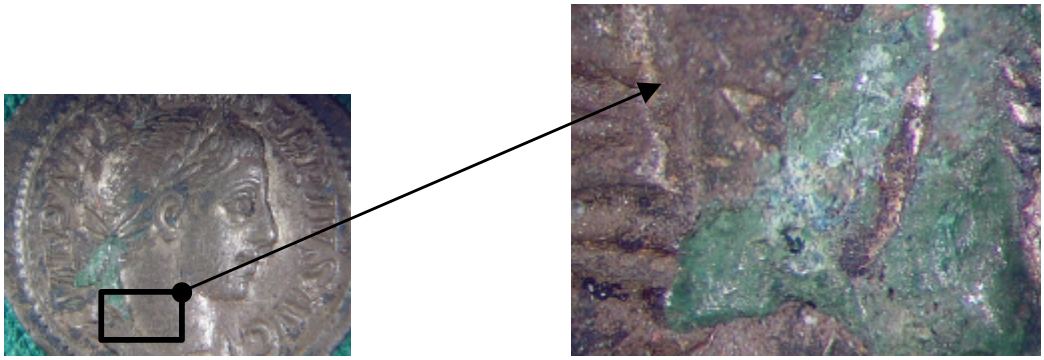


Figure 30. Photographie du denier d'Alexandre Sévère (ref. *S.2215*) (6×) et agrandissement (30×) de l'excroissance verte procurant un spectre Raman de malachite.

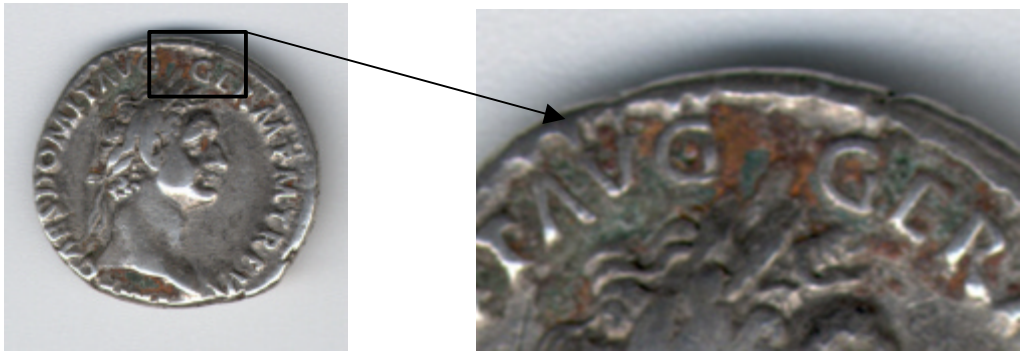
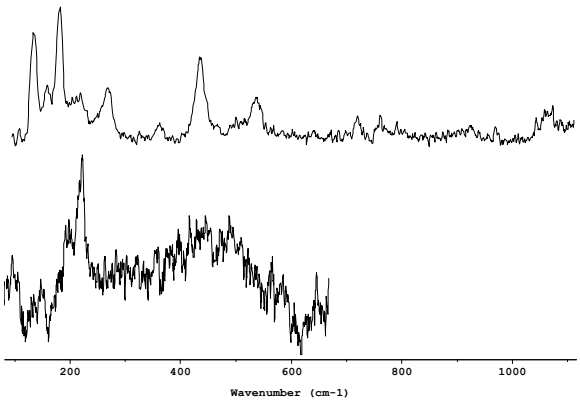


Figure 31. Photographie du denier de Domitien (ref.*S.894*) (~2×) et agrandissement (5×) de l'excroissance rouge procurant un spectre Raman de cuprite.



Spectre(s) Raman {33}de la malachite identifiée sur le denier d'Alexandre sévère (spectre du haut) -BLAG11- et de la cuprite identifiée sur le denier de Domitien (spectre du bas) -DZCU04-

III.1.4 Produits d'altération des métaux à base de plomb

L'analyse des produits de corrosion des objets en plomb (tout comme ceux des objets en fer -*IV.1.5*-) présente certaines difficultés liées à la co-existence de multiples phases minérales sur de très petites surfaces (mélange sub-micronique). Cela induit inévitablement des spectres Raman combinant les bandes caractéristiques de plusieurs espèces en présence sous le faisceau du laser (de plus, on ne peut exclure la possibilité de changement de phase sous l'effet du faisceau laser).

Ce phénomène est typiquement caractérisé par les analyses effectuées sur une plaque en plomb de sarcophage romain (ref.110-383). Cet objet a été annexé aux collections de minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle en 1910 pour l'altération caractéristique qu'il représentait. Celui-ci était alors identifiée comme étant un chlorure simple de cuivre, la « cotunnite » ($PbCl_2$).

Les carbonates et hydroxy-carbonates

L'étude de la plaquette de sarcophage en plomb (annexe 3 -photo 110-383-) nous a permis de distinguer une phase majoritairement représentée et caractéristique de la **plumbonacrite** précédemment décrite par Brooker *et al.* (1983). Deux autres phases annexes ont également été identifiées, bien que moins représentées (quelques bandes occasionnelles), il s'agit de **l'hydrocerussite** (ΔH_f = -457.5 kcal/mole)[1] et de la **cerussite** (ΔH_f= -167.1 Kcal/mole) (Sangameshwar & Barnes, 1983).

Spectre	**Bandes Raman (cm^{-1})**													
attribution	*H*	*C, P*	*C*	*C, H, P*	*C*	*C, H, P*	*C, H, P*		*C*	*C*		*C*	*P*	*P*
DMPB06													275	306
DIPB05	45	58			89	104	121	132		166	201	227*	280	307
DIPB06		56	65	71		101	117		148	173				

Spectre	**Bandes Raman (cm^{-1})**									
attribution	*P*	*P*	*P*	*P*	*C,H, P*	*H, P*	*C,H, P*	*C, P*	*P*	*P*
DMPB06	401	421	460	489	681	867	1053	1380	3544	3556
DIPB05										
DIPB06										

Il semble extrêmement compliqué d'attribuer les différentes bandes Raman des spectres obtenus aux différents carbonates et hydroxy-carbonates de plomb avec une absolue certitude. En effet, les bandes communes à la **plumbonacrite**, **l'hydrocerussite**

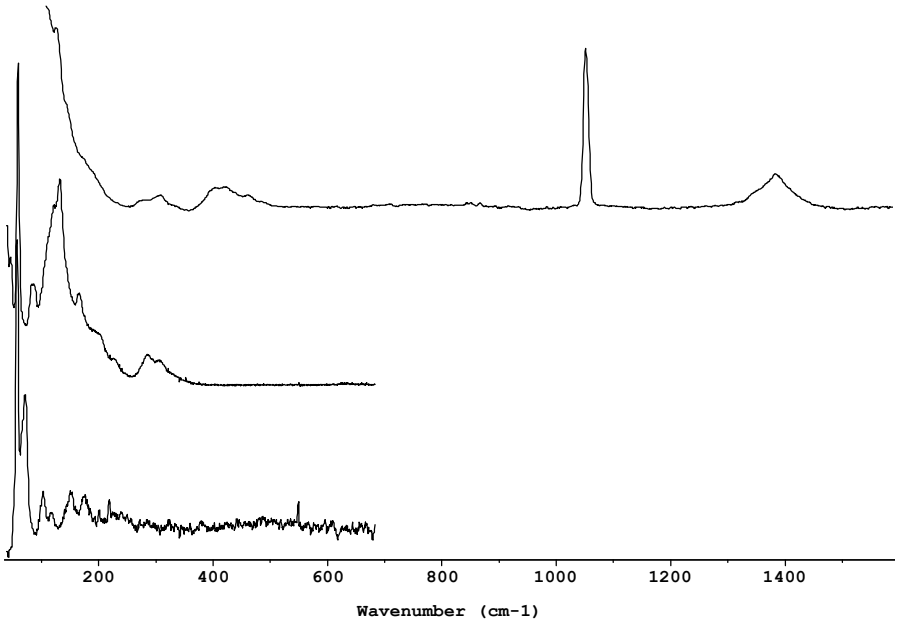
[1] ΔH_f = enthalpie de formation

et la **cerussite** sont très nombreuses. Nous avons donc annoté les différentes bandes détaillées dans le tableau ci-dessus, par les attributions possibles à une ou plusieurs des trois espèces de plomb pré-citées (P : plumbonacrite ; H : hydrocerussite ; C : cerussite). Les attributions sont fondées sur les bandes observées et publiées par Brooker *et al*. (1983).

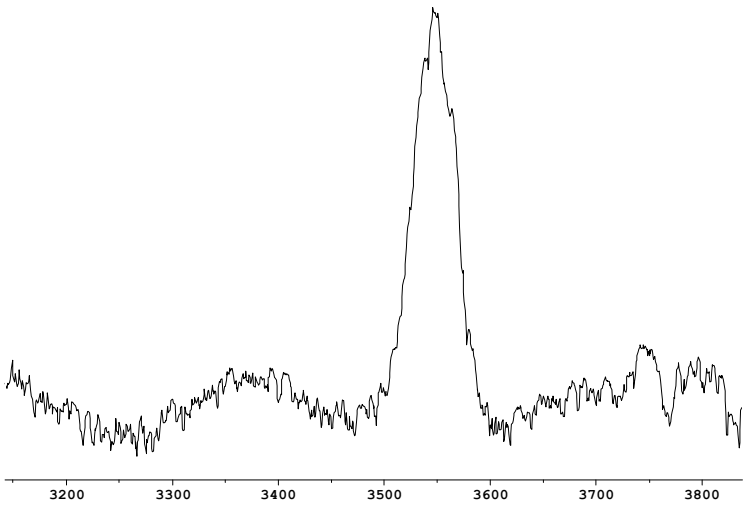
Ainsi, la majorité des bandes sont uniquement spécifiques de la plumbonacrite alors que d'autres sont communes avec l'hydrocerussite et/ou la cerussite ! De plus, il existe des bandes caractéristiques de la cerussite « seule » (89, 148, 173 et 227 cm^{-1}), de même qu'il existe une bande caractéristique de l'hydrocerussite « seule » (45 cm^{-1}).

Les intensités relatives des bandes ne nous permettent pas de juger de la présence majoritaire de telle ou telle espèce. En effet, comme nous l'avons signalé dans le chapitre 1, (*II.1.3*), l'orientation préférentielle des cristaux peut influencer de manière certaine le spectre Raman obtenu. Aussi, la réponse plus intense de certaines espèces minérales peut masquer celles d'espèces moins intenses mais identiquement représentées dans le mélange analysé (ex : dans un mélange de minium et d'hématite, la réponse Raman du minium masque celle de l'hématite moins intense).

Aucune trace de cotunnite, identifiée par son spectre Raman de référence (fiche minéralogique 25), n'a été détectée sur l'échantillon analysé.



Spectre(s) Raman {34}de différentes phases observées et identifiées sur la plaque de sarcophage romaine : plumbonacrite (spectre du haut) -DMPB06-, plumbonacrite & cerussite (spectre du milieu) -DIPB05- et traces de cerussite (spectre du bas) -DIPB06-



Spectre(s) Raman {35}de la région des hauts nombres d'ondes ; bandes à 3544 & 3546 cm^{-1} caractéristiques de la *plumbonacrite* identifiée sur la plaque de sarcophage romain -DMPB06-

Les oxydes

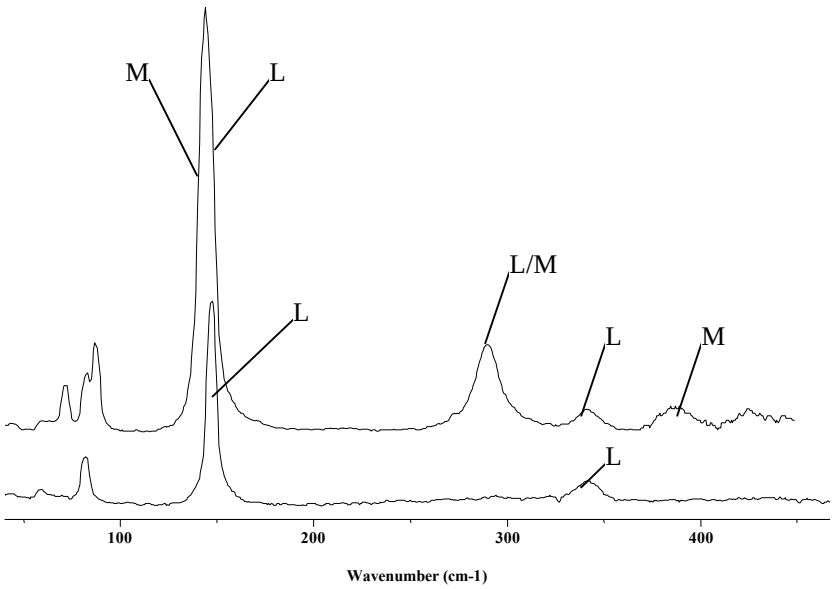
Il s'agit, dans ce deuxième exemple, de l'étude d'une autre plaque en plomb (ref. 714-1011) non datée avec certitude (probablement de la période Romaine ou du Moyen Âge) et présentant des produits d'altération très variés. On y distingue notamment deux polymorphes de la forme PbO, le ***litharge*** et le ***massicot***.

Bell *et al*. (1997) attribuent deux spectres Raman distincts pour chacun de ces polymorphes : le massicot avec des bandes Raman à 143, 289 et 385 cm^{-1} et le litharge avec des bandes à 145, 285 et 336 cm^{-1} (ces attributions de bandes ne semblent pas avoir fait le sujet d'une confirmation par une autre technique d'identification, telle que la DX par exemple ; il faut donc garder à l'esprit le risque d'erreur lié à ces spectres).

Les facteurs déterminants sont notamment le décalage généralement bien visible entre la bande à 144 cm^{-1} du massicot avec celle à 147 cm^{-1} du litharge (voir spectre Raman 36). Les bandes à 285 et 289 cm^{-1} respectivement attribuées au litharge et au massicot, étant trop larges et de trop faible intensité, elles ne peuvent être considérées, seules, comme un facteur déterminant pour la distinction des deux polymorphes. En revanche, la bande à 340 cm^{-1} semble être, d'après Bell *et al*., uniquement attribuable au litharge, et la bande à 385 cm^{-1}, uniquement au massicot. En tenant compte de ces différentes interprétations, nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- L'un des spectres obtenus sur cette plaque semble être du litharge et présente des bandes Raman caractéristiques de cette espèce à 147 et ~341 cm^{-1} (CHPB05).
- Un autre spectre présente des bandes à 144, 289, ~341, ~385* cm^{-1} (CHPB06) et semble donc être un mélange de litharge (bande à 341 cm^{-1}) et de massicot (bande à 385 cm^{-1}).

Aucune trace de minium (Pb_3O_4) (fiche 5) n'a été détectée dans les spectres Raman enregistrés, il semble donc que le seul état d'oxydation du plomb soit dons ce cas le Pb^{2+}.



Spectre(s) Raman {36}des différentes phases observées et identifiées sur la plaque de plomb 714-1011 : mélange litharge/massicot (spectre du haut) -CHPB06- et spectre de litharge (spectre du bas) -CHPB05-

III.1.5 Produits d'altération des métaux à base de fer

Si le cuivre concerne la majeure partie de cette étude appliquée aux produits de corrosion, le fer est lui aussi (bien que dans une moindre proportion) l'un des métaux les plus représentés. L'accent a été mis en particulier sur les oxydes et les chlorures de fer. Il reste toutefois de nombreux autres types d'altérations du fer susceptibles d'être étudiés par MR dans des études futures (les carbonates, les sulfates, les phosphates, etc.).

Comme nous venons de le signaler en ce qui concerne les produits d'altération du plomb, il existe aussi, dans le domaine des altérations du fer, une complexité dans l'identification exacte et précise des différentes phases minérales en présence. On peut observer, au sein d'un même spectre Raman, un mélange impressionnant de différents produits de corrosion du fer : on distingue par exemple des bandes attribuées à la lépidocrocite (γ-FeOOH), à la maghémite (γ-Fe_2O_3) et à l'hématite (α-Fe_2O_3) sur le même spectre alors que l'analyse se passe sur une surface de l'ordre du µm (voir ***Le cas du Lingot en fer de Ste Marie de la Mer***).

Il ne faut cependant pas s'étonner de cette multiplicité d'espèces minérales, particulièrement dans le cas des oxy-hydroxydes de fer. Prenons l'exemple de la maghémite, espèce minérale dont la structure a longtemps été débattue (ex : Mason &

Brian, 1943; Lindsley, 1976). Il est maintenant admis que la structure de cette espèce est métastable et que celle-ci peut se former par deshydroxylation de la lépidocrocite ou par oxydation de la magnétite (réaction 14). Il est donc envisageable que l'on retrouve l'une ou l'ensemble de ces espèces précitées plus ou moins liées au produit de réaction : la maghémite.

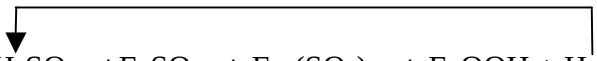
Les conditions complexes d'obtention de certains de ces oxy-hydroxydes de fer ont été relatées par de nombreux chercheurs. Taylor (1984 a,b) et Taylor & Schwertmann (1974) ont par exemple montré comment l'oxydation d'une solution de chlorure de Fe^{2+}, dans certaines conditions expérimentales, aboutit à la formation simultanée de lépidocrocite, de goethite et de *ferrihydrite* ($Fe_5(OH)_8.4H_2O$). L'augmentation de la température et la modification de certaines concentrations en Fe^{2+} ou Fe^{3+} favorisant de plus la formation de maghémite. Ces auteurs démontrent également que la lépidocrocite et la maghémite se forment simultanément lors de l'oxydation d'une solution de Fe^{2+} à pH 7.

Boucherit *et al*. (1991), quant à eux, notent aussi qu'il est très difficile de trouver la magnétite ou la maghémite à l'état « pur », mais que les structures intermédiaires, non stœchiométriques, de la forme de $Fe_{3-x}O_4$ (avec $x<0.33$), sont beaucoup plus courantes. De plus, il semble que l'empreinte spectrale Raman de la magnétite, tout comme celle de la maghémite, ne soient pas encore aussi homogéneiquement admises par l'ensemble des chercheurs dans le domaine (de Faria *et al*., 1997).

Les phases d'altération du fer les plus courantes ont été observées et identifiées sur l'anneau (ref.634-24), les deux miroirs précolombiens en *pyrites* (ref.08-22-1185 et 08-22-1186), des pointes de flèches ainsi que des clous antiques (ref. *P.12, P.15* et ref. *547*). Il s'agit essentiellement de la goethite, de la lépidocrocite et de l'hématite. Ces trois espèces d'altération du fer sont maintenant bien connues et identifiées par MR (Boucherit, 1990; de Faria *et al*., 1997). Notons l'efficacité de la MR à distinguer des polymorphes telles que la goethite et la lépidocrocite sans aucune difficulté, la goethite étant en plus particulièrement caractérisée par une bande Raman localisée vers les petits nombres d'ondes à ~92 cm^{-1} (Bouchard, 1998 ; Smith *et al*., 1999).

L'objectif de cette étude appliquée en partie aux fers archéologiques est également de mettre en évidence la présence de sulfates de fer. Ces produits d'altération sont en effet aussi dangereux pour le fer que le sont les chlorures. Les méfaits du SO_2 sont particulièrement impressionnants sur le fer. Ainsi, dans un milieu industriel, on peut observer, par exemple, la formation de 15 à 40 molécules de produits de dégradation du fer pour une molécule de SO_2 (Scully, 1990). Ceci s'explique par tout un processus de réactions en chaîne de SO_2 qui forment des « cycles de corrosion ».

On peut citer le cycle (simplifié) de régénération de l'acide où l'acide sulfurique est cycliquement régénéré, jusqu'à la dégradation totale du produit limitant, soit le fer:



$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow FeOOH + H_2SO_4 \qquad [13]$$

Aucun des objets analysés ne présente, fort heureusement, de traces de sulfates ou sulfures de fer. Cela doit néanmoins rester une priorité dans la conservation préventive des objets en fer altérés, d'autant plus que les sulfates sont facilement identifiables par MR grâce aux intenses réponses Raman des groupements SO_4^{2-}.

Les produits d'altération du fer sont, comme ceux du cuivre, très nombreux dans la nature. L'énumération qui suit répertorie les espèces susceptibles d'être un jour identifiées sur des produits d'altération de fer archéologiques (espèces simples, c.a.d ne combinant pas plusieurs métaux dans leur formulation). On peut citer, outre les espèces mentionnées plus haut et étudiées dans ce chapitre : l'amarantite $Fe_2O.(SO_4)_2.7H_2O$, la beraunite $Fe^{2+}Fe_5^{3+}(PO_4)_4(OH)_5.6H_2O$, la diadochite $Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH).5H_2O$, la greigite Fe_3S_4, l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ ou ferrique $Fe(OH)_3$, la lausenite $Fe_2(SO_4)_3.6H_2O$, la marcasite ou la pyrite FeS_2, la melanterite $FeSO_4.7H_2O$, la phosphosiderite $Fe(PO_4).2H_2O$, la pyrrhotite (4C, 5C, 6C, 7C ou 11C) Fe_xS_y, la rozenite $FeSO_4.4H_2O$, la strengite $FePO_4.2H_2O$, la vivianite $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$, etc.

Effet du laser sur les oxy-hydroxydes de fer

Les produits de corrosion du fer demandent des intensités relativement importantes dues à leur forte propriété d'absorption. Ainsi, l'intensité trop élevée peut provoquer localement des dommages au niveau de ces produits (de l'ordre du µm) qui peuvent induire en erreur une interprétation trop hâtive du spectre.

C'est en effet la très faible stabilité de certains de ces minéraux qui rend l'analyse extrêmement délicate. De Faria *et al*. (1997) expliquent comment la deshydratation de la lépidocrocite aboutit à la maghémite. Ce phénomène peut même s'effectuer avec une faible intensité laser, la réaction ayant alors lieu en fonction de la morphologie des cristaux et de leur stabilité ; de plus, la transformation n'est pas forcément observable à l'œil nu.

La goethite peut elle aussi se déshydrater et former de l'hématite sous l'effet de l'échauffement du laser mais cette transformation se traduit, dans ce cas là, par un changement incontestable de couleur (du jaune au rouge) ; la goethite est du reste l'espèce la plus stable des hydroxydes de fer.

Un autre exemple est celui de la magnétite, produit d'altération sombre et opaque, fortement absorbant et donc fragile et photosensible. Son étude par MR nécessite une intensité de laser faible compensée par un temps d'acquisition relativement élevé (plusieurs minutes). Si l'intensité du laser est trop importante, l'hématite peut se former, via une transformation de la magnétite en maghémite (réaction 14) (de Faria *et al*., 1997).

$$\underset{\text{magnétite}}{Fe_3O_4} \xrightarrow{200°C} \underset{\text{maghémite}}{\gamma\text{-}Fe_2O_3} \xrightarrow{400°C} \underset{\text{hématite}}{\alpha\text{-}Fe_2O_3} \qquad [14]$$

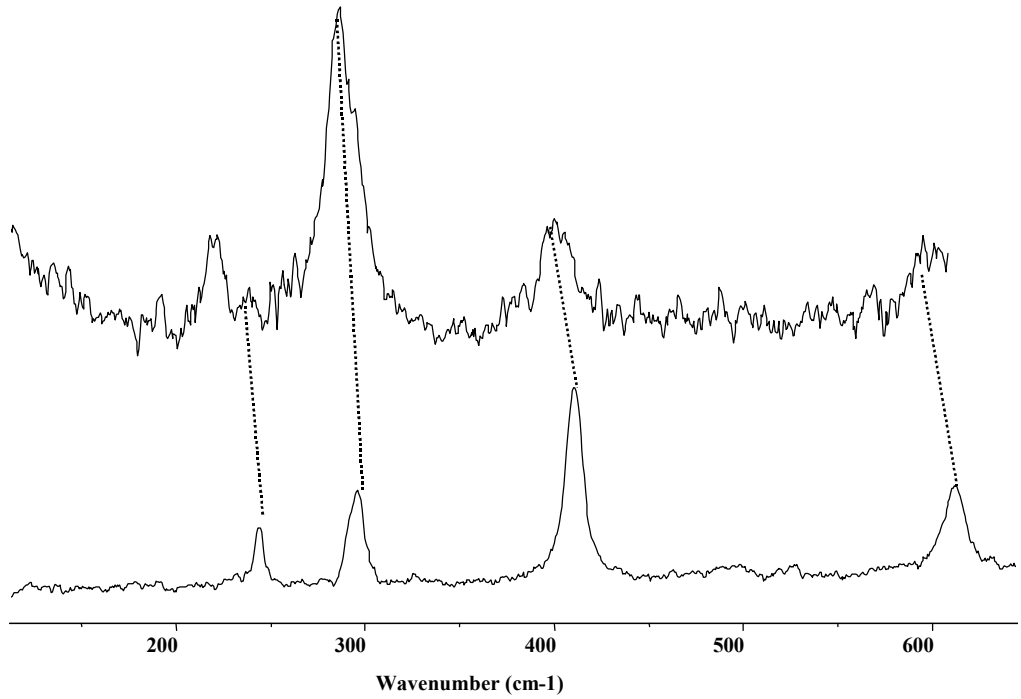
Etude de l'hématite chauffée

De Faria *et al*. (1997) ont également observé que sous l'échauffement du laser le spectre de l'hématite voit ses bandes s'élargir et diminuer significativement en longueur d'onde.

Lors de certaines analyses, nous avons eu l'occasion de vérifier ce phénomène. Il s'agit, dans les quelques cas étudiés, de cristaux ayant subi des échauffements involontaires (puissance de laser trop élevée -pour la taille du cristal analysé-). Les spectres Raman alors obtenus correspondent parfaitement aux observations de De Faria *et al*.. Les positions des différentes bandes ainsi que la largeur à mi-hauteur de celles ci ont été comparées dans le tableau suivant.

Hématite étalon	Pt	υ (cm^{-1})		**244**	**293**	**297**	**410**	**494***	**610**
		FWHM (cm^{-1})		***6.5***	***8***	***8***	***9***		***14.5***
	F	υ (cm^{-1})	226	245	292	299	411	497	612
		FWHM (cm^{-1})	*4.8*	*6.0*	*7.1*	*8.5*	*11.6*	*21.2*	*14.4*
Hématite chauffée	Pt	υ (cm^{-1})	**220**	*	**284**	**292**	**400**		**599**
		FWHM (cm^{-1})	***11***		***14***	***15***	***25***		***30***
	F	υ (cm^{-1})	219	236	283	295	396	492	596
		FWHM (cm^{-1})	*10.2*	*22.0*	*20.0*	*17.3*	*29.3*	*51.9*	*39.9*

Tableau 11. Comparatif des positions -υ (cm^{-1})- et largeur de bandes à mi-hauteur -*FWHM* (cm^{-1}) - de l'hématite chauffée et d'une hématite de référence (de Faria *et al*., 1997 (F) et présent travail (Pt)).



Spectre(s) Raman {37}d'une hématite archéologique chauffée (clou *P.547*) (spectre du haut) -BYFE16- et hématite étalon (spectre du bas), Fiche 3 -ACHT14-

Il s'avère que l'échauffement subi par les cristaux d'hématite ont un effet permanent. En effet, le spectre Raman de l'hématite « chauffée » reste le même lors d'analyses ultérieures menées sur le même microcristal (analyse à faible intensité laser et plusieurs minutes après l'échauffement). Il est donc probable que ce soit la structure même de l'hématite qui soit modifiée par cet échauffement et, il s'agira, très prochainement, de déterminer s'il s'agit d'une nouvelle espèce minérale formée lors de cet échauffement ou de modifications légères dans la structure de l'hématite « classique ».

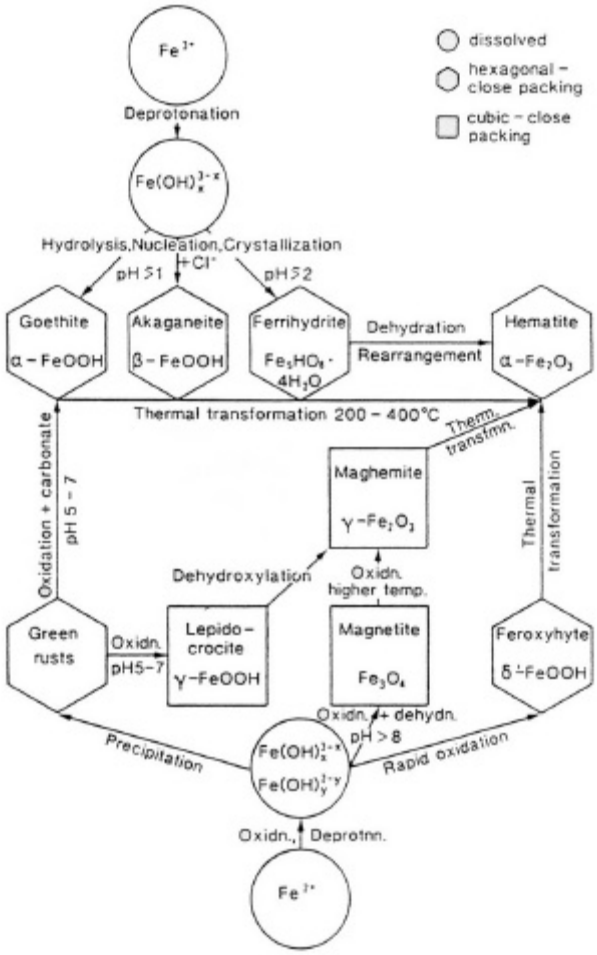


Figure 32. Schéma de la transformation des oxy-hydroxydes de fer selon Schwertmann, 1991.

Le cas particulier du lingot en fer de Ste Marie de la Mer

Etat de la question

Le lingot présenté dans le cadre de cette étude provient de la cargaison d'une épave romaine découverte par la D.R.A.S.S.M. (Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines) au large de Sainte-Marie-de-la-Mer. Trois lingots ont été confiés à l'association *Arc'Antique* afin d'élaborer un plan de traitement et de conservation approprié. Les programmes de recherche menés en collaboration entre *Arc'Antique* et le musée Archéologique du Val-d'Oise (Guiry-en-Vexin) ont mené à des études comparatives de déchloruration des fers archéologiques par *plasma d'hydrogène* et/ou par *bains de sulfites alcalins*. Ces deux méthodes visent à éliminer les chlorures présents dans les objets métalliques et archéologiques en fer, sachant que ces derniers sont extrêmement néfastes pour l'objet et qu'ils peuvent complètement le minéraliser en peu de temps (dans des conditions atmosphériques favorables) (Arnould-Pernot, 1994).

Les lingots utilisés lors de ces analyses ont pu être sacrifiés du fait de l'absence d'inscription à leur surface. Ces lingots sont relativement bien conservés, ce qui peut notamment s'expliquer par leur position centrale et protégée au sein de la cargaison de lingots concrétionnés (figure 33). Le lingot ayant servi à l'étude par MR se présente sous la forme d'une barre de fer d'une trentaine de centimètres de long et d'une largeur de 5 cm de côté. Il a été choisi de sectionner le lingot en deux parties égales afin de faciliter la manipulation et les multiples transports de ce dernier (scie électrique *Mecatome T 300*).

Figure 33. Photographie des lingots concrétionnés après leur extraction de l'épave et leur stockage. Photo Arc'Antique.

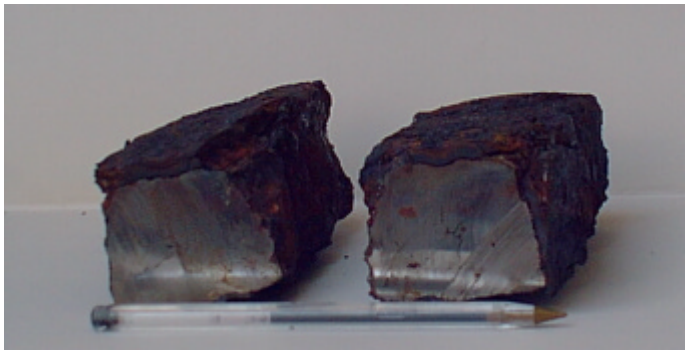


Figure 34. Photographie du lingot en fer analysé après sectionnement, la couche de corrosion subsistante fait moins de 0,7 cm d'épaisseur.

Analyses et observations

L'origine du minerai ayant servi à fabriquer ce lingot est attribuée à la Montagne Noire (France), haut lieu de production de fer au I^{èr} siècle B.C (Arc'Antique, 2000).

Les études métallographiques entreprises sur ce lingot ont abouti à la conclusion que le minerai originel était constitué de fer fortement carburé. Ces études ont également permis d'élaborer une cartographie du lingot (en section) en fonction d'une composition en ferrite (zone non carburée), femtique, perlitiques (présence de carbone ~0.25%) et en cémentite (Fe_3C) (Arc'Antique, 2000). Les nombreuses fractures observées au sein du lingot ainsi que la distribution des diverses phases carburées, fort différentes de celles prédites par la théorie, ont amené les différents chercheurs de ce projet à émettre l'hypothèse d'une préparation du lingot par forgeage (martelage) (Arc'Antique, 2000).

De nombreux facteurs, comme une couche de corrosion assez poreuse, la longue conservation dans un milieu marin, ou encore, la présence de gouttelettes « acides » en surface impliquant une présence de chlorures au sein du lingot, ont amené à effectuer une analyse par Spectrométrie en Dispersion d'Energie qui a confirmé la présence de chlorures au sein des couches de corrosion. La haute réactivité des sections polies dans une atmosphère ambiante (effervescence blanche) a révélé la présence de chlorures de fer ($FeCl_2$) (Arc'Antique, 2000 ; Arnould-Pernot *et al*., 1994).

Analyses par MR des couches de corrosion

Procédure

Une étude couplée entre la MR et le plasma d'hydrogène (Guiry-en-Vexin) a été effectuée afin de visualiser les effets de la déchloruration du lingot. Les analyses Raman ont été réalisées en surface sur 4 points localisés, ainsi qu'à 3 stades de la déchloruration : t_o (pas de déchloruration), t_1 (un passage de 6h au plasma), t_2 (un passage de 12h15 au plasma). Parallèlement à cela, certains fragments du lingot métallique/couches de corrosion ont pu être analysés par MR en section (annexe 3, photo G4).

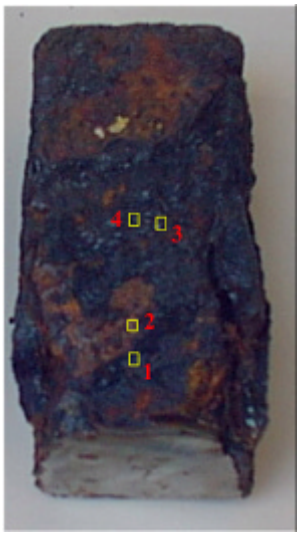


Figure 35. Photographie du lingot en fer et emplacement des points d'analyses par MR.

Nous présentons les résultats de deux manières distinctes:

I) de manière générale et selon l'intérêt de chaque spectre.

II) de manière « spatio-temporelle » où il sera choisi de présenter les résultats en fonction des temps de déchloruration t_o, t_1, t_2 et des points d'impact 1, 2, 3 et 4.

***Résultats* (I)**

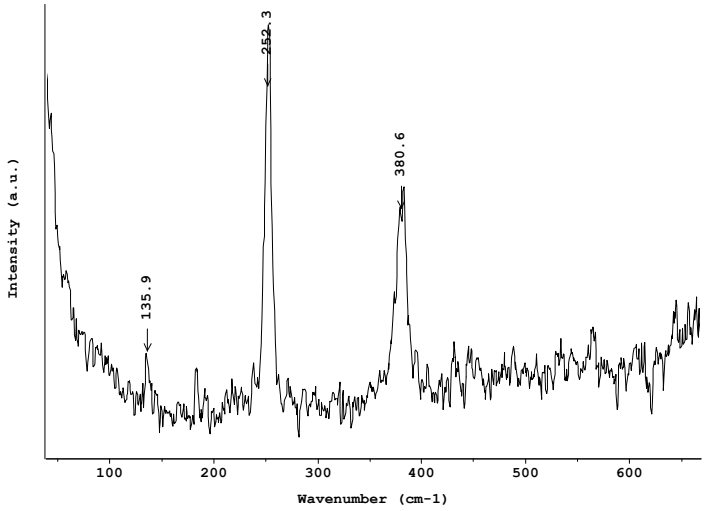
Cinq types de spectres peuvent être regroupés de la sorte :

a) Caractéristique de la **lépidocrocite pure** (γ-FeOOH)
b) Caractéristique de la **goethite** pure (α-FeOOH)
c) Mélange 1 : **lépidocrocite** + **maghémite** (γ-Fe_2O_3) + « **$FeCl_4^-$** (?) »
d) Mélange 2 : **akaganéite** + **goethite** + « **$FeCl_4^-$** (?)»
e) Mélange 3: **lépidocrocite** + **goethite** + « **$FeCl_4^-$** (?)» + **maghémite**

Type	**Bandes Raman (cm^{-1})**
type (a)	250 380
type (b)	91 298 389 479 550
type (c)	140 218 251 310 348 379 529 649
type (d)	91 140 205 298 310 389 415 480 550 722 920
type (e)	91 140 217 250 299 310 349 388 540

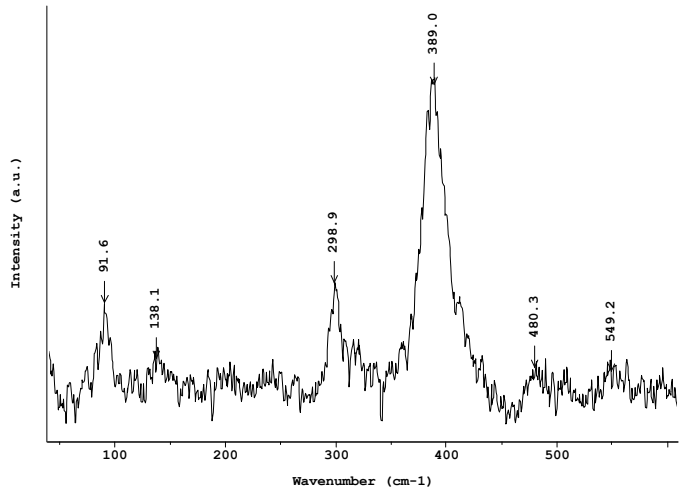
type (f)	57, 67, 81, 90, 105, 123, 138, 145, 192 311* 365*

Le type (a) ou **lépidocrocite** présente deux des quatre bandes spécifiques à cette espèce minérale aux longueurs d'ondes suivantes : 250, 380 cm^{-1} (Fiche 12).



Spectre(s) Raman {38}de la lépidocrocite (type a) -DZGU08-

Le type (b) correspond à de la **goethite** pure avec les bandes à 91, 298, 389, 479, 550 cm^{-1} (Fiche 11).



Spectre(s) Raman {39}de la goethite (type b) -ECGU04-

Le type (c) présente, quant à lui, les bandes de la **lépidocrocite** précédemment mentionnées avec une bande caractéristique de la **maghémite** à 348 cm^{-1} (de Faria *et al.*, 1997). La co-présence de ces deux espèces peut être expliquée en considérant le schéma proposé par Schwertmann (figure 32) où la lépidocrocite peut se transformer en maghémite par « dehydroxylation ». Notons à cet effet, la remarque de Taylor (1984), qui signale que la présence des chlorures peut être mise en évidence par l'identification de lépidocrocite sur des matériaux en fer altérés issus d'un milieu marin.

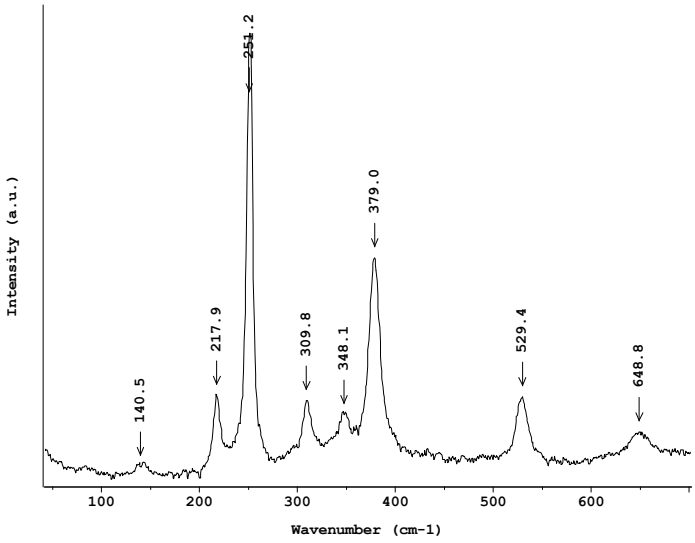
La bande à 310 cm^{-1} est quasiment toujours présente dans la plupart des espèces de type c) analysées; une des explications la plus proche des données actuelles de la littérature (Boucherit, 1991, 1992), est que cette bande correspondrait à l'anion $\mathbf{FeCl_4^-}$.

La position de cette bande à 310 cm^{-1} correspondrait alors au mode d'élongation du tétraèdre formé par l'anion $FeCl_4^-$. Cette espèce observée par Boucherit, en solution, pourrait-elle être stabilisée au sein d'un minéral tel que l'akaganéite ou au sein d'un milieu électrolytique ? La présence de cette bande dans la majorité des spectres signifie-t-elle que cet anion est complexé avec les divers produits de corrosion observés, ou ce dernier se présente-t-il sous forme d'inclusions ? la réponse à ces questions reste encore irrésolue.

En revanche, Salyulev *et al*. (2001) attribuent pour la forme de l'anion tetrahèdrique $FeCl_4^-$ les bandes Raman suivantes qui, malheureusement, ne correspondent pas à celles citées par Boucherit : $\nu_1(A_1)$= 331-344 cm^{-1}, $\nu_2(E)$= 115-119 cm^{-1}, $\nu_3(F_2)$= 374-416 cm^{-1} et $\nu_4(F_2)$ = 131-159 cm^{-1}.

D'autres bandes, en général de faible intensité, mais reproductibles, sont visibles à 138-140 et 218 cm^{-1} ; celles-ci n'ont pu être attribuées à aucun des produits d'altération du fer connus.

Ce même type de spectre (type c) a également été observé sur la médaille en fer *p.5* (EOFE13). Il s'agit alors de définir si ce type de spectre constitue une preuve de présence de chlorures sur l'objet ou non. Si cela s'avère être le cas, une intervention urgente sera à mener avant l'altération complète de l'objet.



Spectre(s) Raman {40}du type (c) -EBGU09-

Le type (d) est un mélange **d'akaganéite**, de **$FeCl_4^-$** et de **goethite**.

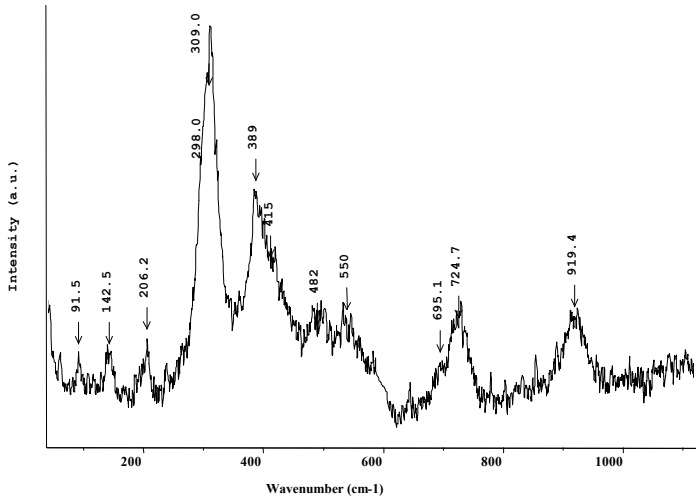
La détermination de l'akaganéite se base sur la présence des bandes à ~722 et 920 cm^{-1} qui se présentent toujours ensemble et ne correspondent à aucune autre espèce d'oxy-hydroxyde de fer (attribution corroborée par les résultats de Bernard *et al*., 2000).

La bande à ~ 415 cm^{-1} correspond elle aussi, selon Boucherit (1992) à une bande de l'akaganéite.

La goethite est, quant à elle, identifiée par les bandes à ~91, 298 (épaulement de la bande à 310 cm^{-1}), 389 (large), ~480 (très large) et ~550 (très large) cm^{-1}. La co-présence d'akaganéite et de goethite dans le spectre Raman ne doit pas surprendre puisque, selon Cornell & Giovanoli (1990), les milieux alcalins favoriseraient fortement la transformation d'akaganéite en goethite et en lépidocrocite.

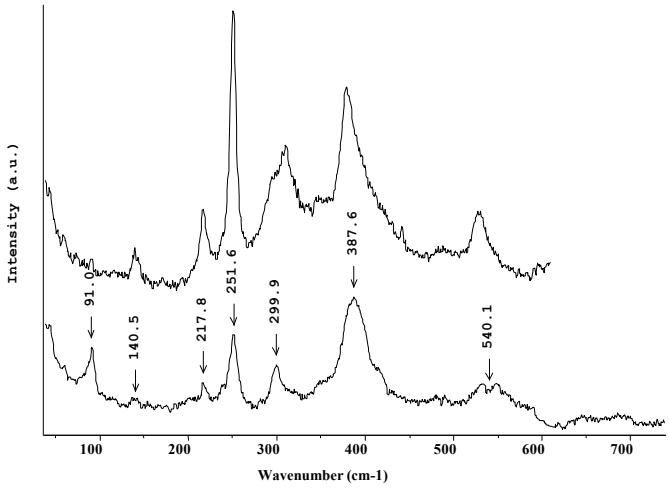
D'autres bandes moins reproductibles sont observées à: 140, 205 cm^{-1} ; elles sont de faible intensité en général et n'ont pu être attribuées à aucune espèce d'altération du fer pour le moment.

Des spectres de type (d) on aussi été observés sur la médaille en fer *p.5* (EOFE12) sans toutefois les bandes de l'akaganéite situées à 722 et 920 cm^{-1}.



Spectre(s) Raman {41}du type (d) -EEGU08-

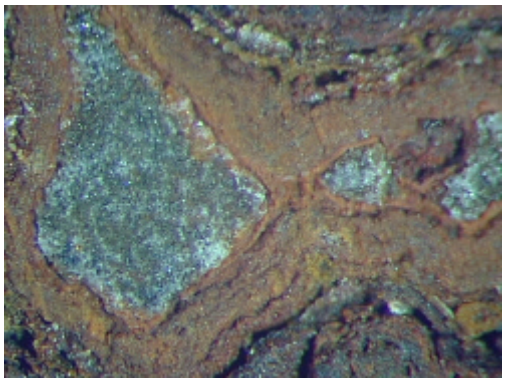
Le type (e) est le plus complexe, car il semble correspondre à des mélanges de 2, 3, voire 4 espèces : la **goethite** (ex: bande à 91 et ~390 cm^{-1}), la **lépidocrocite** (ex: bande à 250 cm^{-1}), la **maghémite** (bande à 349 cm^{-1}) et « **$FeCl_4^-$** » (bande à 310 cm^{-1}).

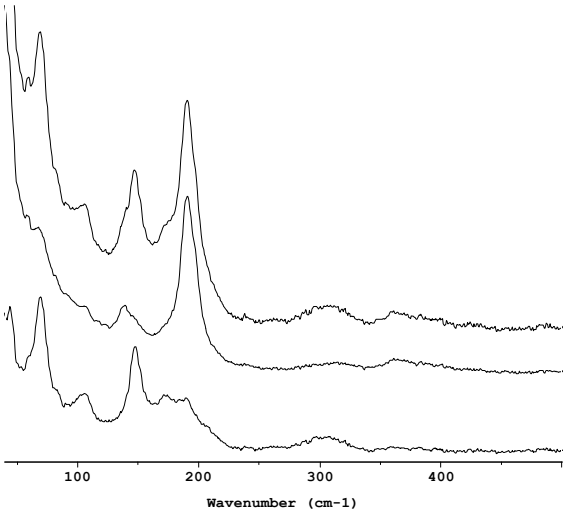


Spectre(s) Raman {42}du type (e) -ECGU02, EEGU09-

Une dernière phase (ou mélange ?) (f), d'aspect translucide, différente des deux types précédents, présente des pics groupés vers les petits nombres d'ondes : 57, 67, 81, 90, 105, 123, 138, 145, 192, 311(très faible) et 365 (faible) cm^{-1}. Les spectres présentés correspondent aux mêmes cristaux avec des orientations cristallographiques, donc des intensités relatives différentes.

Il n'a malheureusement pas été possible d'attribuer ces spectres (type f) à un quelconque spectre de référence connu.

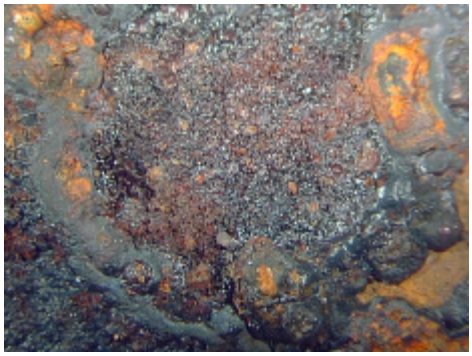


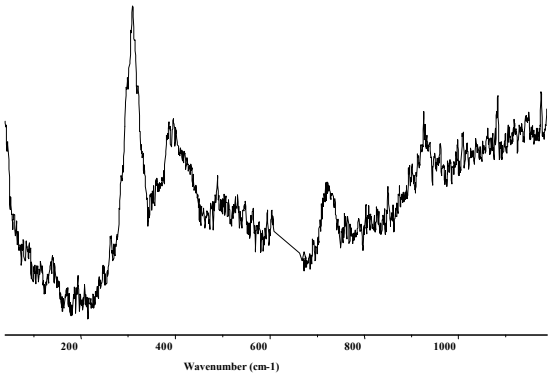


Spectre(s) Raman {43}, de bas en haut : EBGU3, EBGU1 (orientation différente des cristaux) et EBGUXA, addition des deux spectres EBGU3& EBGU1

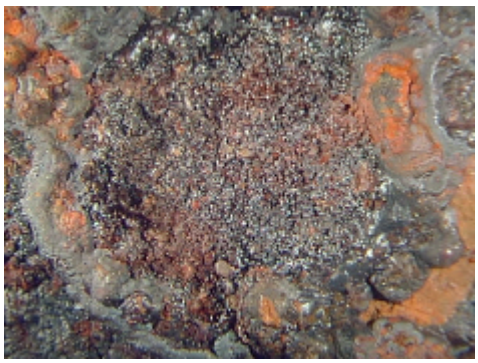
***Résultats* (II)**

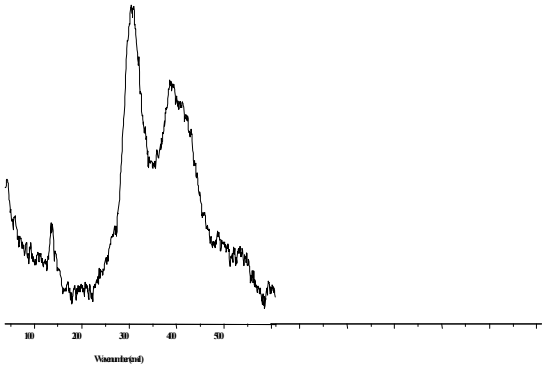
Présentation de l'évolution de la corrosion par zone (points 1, 2, 3 et 4) :



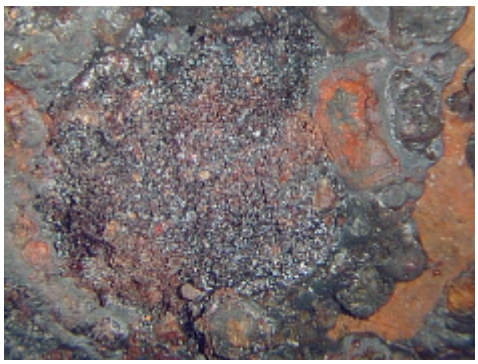


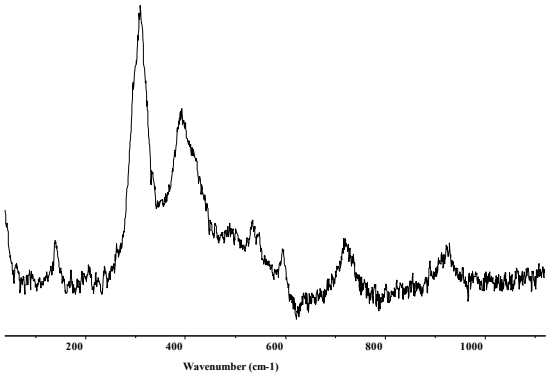
zone 1, t0 (pas de déchloruration)





zone 1, t1 (6 heures de déchloruration)

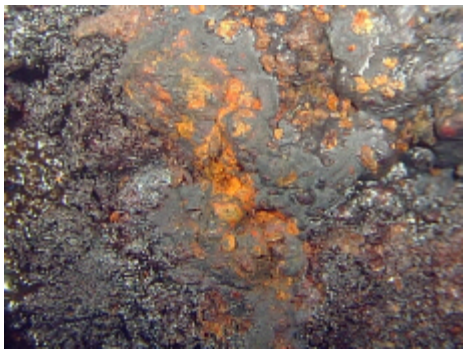


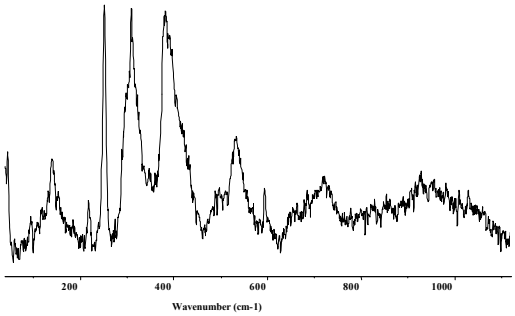


zone 1, t2 (12h15 de déchloruration)

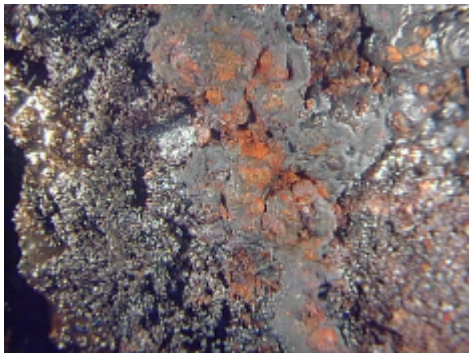
Les trois spectres correspondent au type (d), soit à de l'akaganéite en présence d'ions Cl^- probablement sous forme de $FeCl_4^-$ (bande Raman à ~310cm^{-1}). L'analyse par MR ne permet pas de distinguer de modifications notoires en surface au fur et à mesure de ces trois stades de la déchloruration.

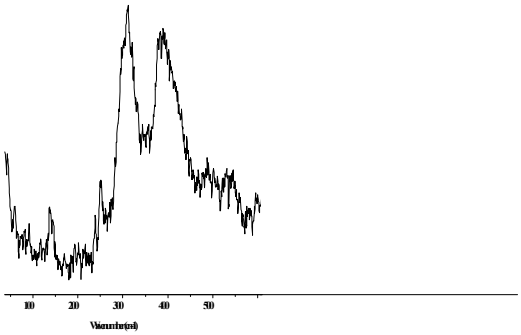
type (d)	91	140	205		298	310		389	415	480		550		722	920



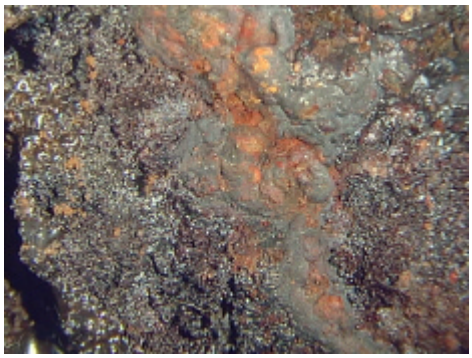


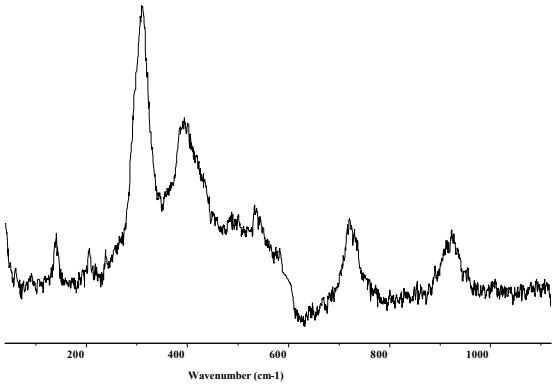
zone 2, t0 (pas de déchloruration)





zone 2, t1 (6 heures de déchloruration)





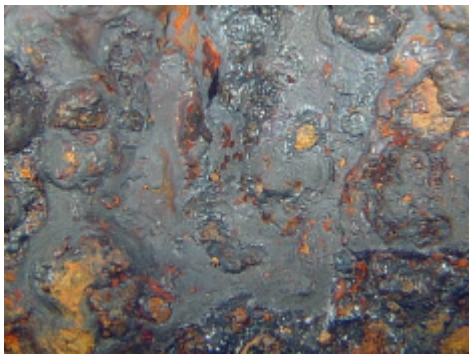
zone 2, t2 (12h15 de déchloruration)

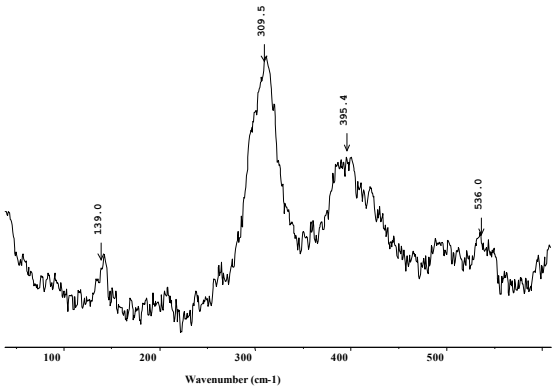
Le premier de ces trois spectres correspond à un mélange de lépidocrocite et d'akaganéite (+ chlore) :

zone 2, t0	140	217	251	308	391	535	594		718	920

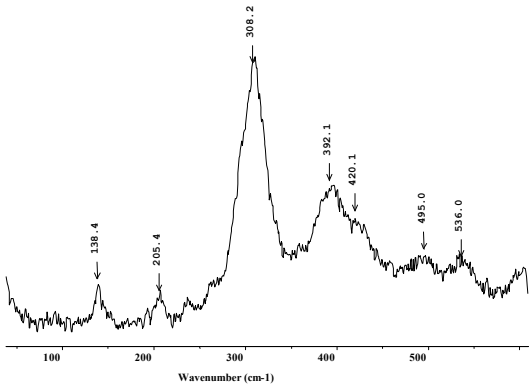
les deux spectres suivants correspondent à de l'akaganéite (+ chlore). La lépidocrocite semble disparaître partiellement après la déchloruration ; cette espèce est fort probablement deshydroxylée en oxydes de type maghémite ou hématite tel que l'a déjà constaté Arnould-Pernot *et al*. (1994) :

zone 2, t1 & zone 2, t2	140	252 (très faible)	311	396	534 (très faible)		718	920

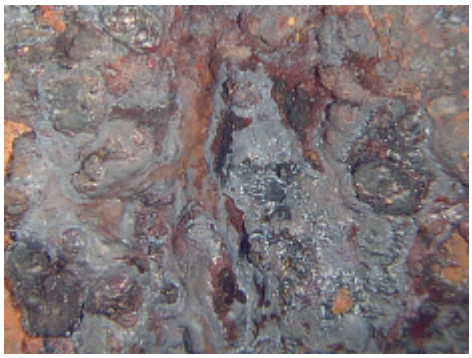


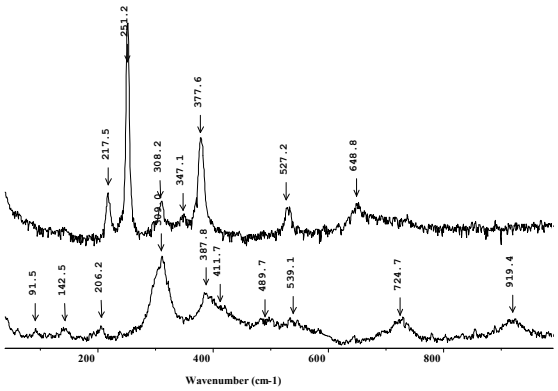


zone 3,t0 (pas de déchloruration)



zone 3,t1 (6 heures de déchloruration)





zone 3,t2 (12h15 de déchloruration)

type (d)	91	140	205		298	310		389	415	480		550		722	920

On observe aux trois stades de la déchloruration le spectre du type (d), soit principalement de l'akaganéite (+ chlore). On observe également au stade t2 de la lépidocrocite qui n'a donc pas disparu de cette zone au bout de deux déchlorurations. Des résultats similaires sont observés pour le point d'impact N°4.

La bande à 310 cm^{-1} est, somme toute, observée aux trois stades de la déchloruration. Si cette bande correspond à un anion chloré du type « $FeCl_4^-$ », les chlorures de fer sont présents aux trois stades de l'analyse en surface du lingot (t1, t1

et t2). L'akaganéite, qui est aussi très souvent stabilisée par des ions chlorés, se trouve également aux trois stades t0, t1 et t2. Il est actuellement admis que l'akaganéite est principalement observée sur des objets ferreux issus d'un milieu marin (Gilberg & Seeley, 1981) et, que la stabilité de ce minéral, dépend de la présence d'ions chlores (Cl^-) en faible quantité dans sa structure cristalline (β-$FeO(OH)_{1-x}Cl_x$, selon Arnould-Pernot *et al*., 1994). La présence de ces ions chlores, déjà discutée antérieurement (voir Chapitre 4, *IV.2.1, les chlorures*), implique un état périlleux et critique pour la conservation du matériaux en fer (Zucchi *et al*., 1977).

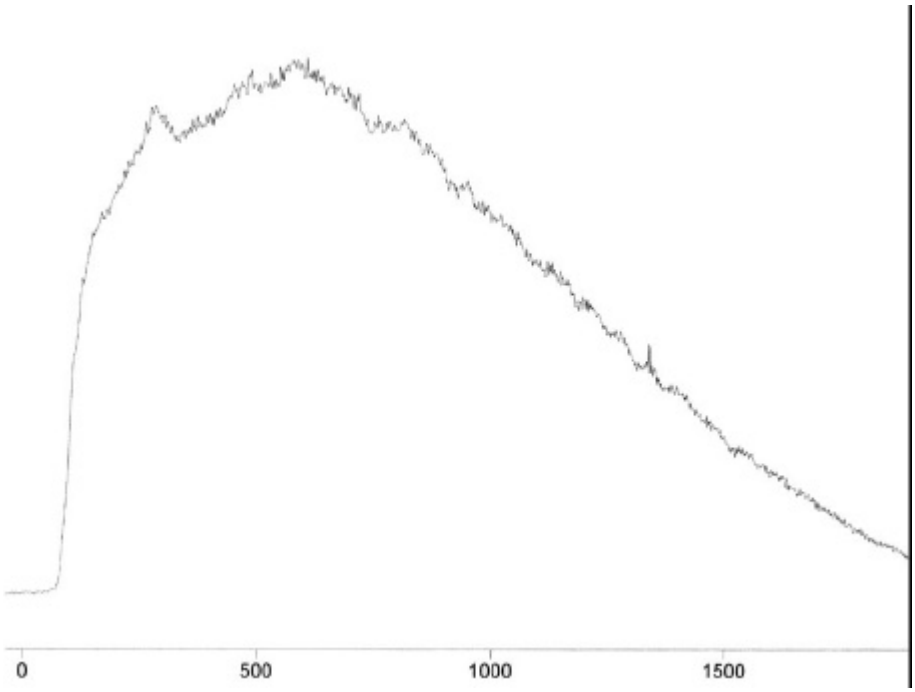
La MR a permis d'identifier la grande majorité des espèces déjà observées sur des objets ferreux conservés dans un environnement marin (la goethite, la lépidocrocite, la magnétite et akaganéite (Arnould-Pernot *et al*., 1994)) ; le suivi par cette méthode de la déchloruration par *plasma d'hydrogène* des métaux ferreux est une nouvelle voie intéressante mais qui mérite encore d'être approfondie. En effet, il s'agit, en amont de tenter de maîtriser davantage les différents produits d'altération du fer ainsi que leurs interactions et leurs transformations. Les spectres Raman de référence des chlorures de fer (sous la forme solide/minérale) sont, par exemple, encore absents de la littérature et nécessitent une investigation plus longue, qui promet d'être, au vue de cette étude et en raison de la faible stabilité thermodynamique de ces produits une entreprise complexe.

De plus, la technique de réduction des chlorures par *plasma d'hydrogène* se basant sur le principe de la migration des chlorures (Arnould-Pernot, 1994) de l'intérieur du matériau ferreux vers l'extérieur (couche de corrosion), il semblerait alors fondamental de suivre le processus de migration des chlorures en trois dimensions, ce qui nécessite évidement des analyses semi-destructives en section.

III.1.6 Autres produits d'altération

Divers autres objets métalliques ont été étudiés dans le but similaire de déterminer les capacités de la MR dans l'identification des produits de corrosion liés à ces types de métaux.

Ces objets sont principalement des pièces de monnaies en aluminium et en nickel. Les analyses sur ce type d'objet n'ont pu aboutir à l'obtention d'un spectre Raman pour diverses raisons. L'**aluminium** se couvrant d'un film d'oxyde « protecteur » de type Al_2O_3, amorphe jusqu'à 450°C, il semble qu'il soit alors, d'après Scully (1990), impossible de détecter sa structure « cristalline », puisque la taille de ces cristaux serait trop petite, voir unicellulaire. Une bande (~260 cm^{-1}) d'assez faible intensité et masquée par une forte fluorescence a été obtenue sur la pièce en aluminium *G.471* (spectre Raman 44). Ce spectre n'a pu cependant être rapproché d'aucun autre spectre Raman de produits d'altération de l'aluminium connus (Zuo & Jagodzinski, 2000).



Spectre(s) Raman {44}

En ce qui concerne la pièce en **nickel** étudiée (ref.*G.474*), aucun résultat probant n'a pu être non plus enregistré. Abourazzouk (1996) décrit les spectres Raman de divers oxydes, hydroxydes et halogénures de nickel tels que NiO, Ni_2O_3, βNiOOH, γNiOOH, $\alpha Ni(OH)_2$, $\beta Ni(OH)_2$, $NiCl_2$, etc. Aucun de ces produits n'a pu être détecté sur la pièce en question. La très récente fabrication de cette pièce (1960) ainsi que les conditions d'altération environnantes peu agressives font qu'il est fort probable qu'aucune couche de corrosion significative ne se soit formée dans le laps de temps situé entre la fabrication de la pièce et le moment de l'analyse. Des études ultérieures permettront d'effectuer des tests de corrosion accélérés sur ces deux types de métaux et permettront d'identifier les divers produits d'altération possibles (Yu, 1986).

Aucune trace de produits d'altération de **l'étain** n'a non plus été détectée dans aucun des objets étudiés. Ce métal entrant dans la composition des bronzes, il est concevable d'attendre une quelconque trace d'altération de ce composant en étroite relation avec les altérations du cuivre (Wang *et al*., 1995), d'autant que Robbiola (1990) avait observé par MEB/EDX une plus grande concentration d'étain dans les couches externes des objets en bronze altérés que dans l'alliage lui-même. Il est du reste fort probable que l'une ou l'autre des quelques bandes Raman restées non-attribuées puisse correspondre à un sel d'étain. Une étude plus approfondie de l'altération des bronzes par MR nécessiterait dans le futur l'acquisition de spectres Raman de référence de produits tels que par exemple : l'abhurite $Sn_3OCl_2(OH)_2$, l'herzenbergite SnS, l'hydroromarchite $Sn_3O_2(OH)_2$ ou encore la romarchite SnO.

IV. Conclusion du Chapitre 4

La métaphore « the flower of brass » qui définit la « patine » symbolise bien la complexité du problème lié à la patine des objets archéologiques ou artistiques. Pouvons-nous prétendre qu'il existe une « bonne » et une « mauvaise patine » (Gettens, 1970 ; Lewin, 1973) ou serait-il plus sage d'abolir ces termes du langage scientifique et de les réserver à un vocabulaire artistique ?

L'étude menée sur les produits d'altération des métaux et présentée dans ce chapitre a tenté d'évaluer les capacités d'une méthode d'analyse en plein essor en l'appliquant à l'identification et à la caractérisation des produits de corrosion de matériaux archéologiques.

Les résultats présentés s'avèrent très convaincants quant à l'avenir de la MR dans ce domaine précis de l'archéométrie. L'identification de phases d'altération simples ou passivantes pour les objets analysés est aussi intéressante que l'identification de phases plus complexes ou actives. Dans le premier cas, la couche d'altération en question ne doit en aucune façon être enlevée puisqu'elle joue un rôle passivant, c'est à dire qu'elle protège d'une certaine manière l'objet, alors que, dans le second cas, la couche d'altération doit être éliminée ET neutralisée au plus vite afin de préserver l'objet d'une altération complète.

Les sulfates de cuivre identifiés dans ce chapitre sous la forme de *brochantite* et d'*antlérite* sont un bon exemple d'altérations passivantes, alors que les chlorures de cuivre et de fer, longuement examinés ici sont de bons exemples de produits actifs qu'il s'agit de combattre dès leur détection. Les exemples sont nombreux et notre objectif ici n'est en aucune façon de les citer tous, mais il serait plutôt d'encourager le développement de cette technique d'analyse qu'est la Microscopie Raman en amont de la restauration, voire sur le site même de dégagement des objets altérés. Cette exploitation de la MR permettra peut être de réduire l'écart entre le nombre de matériaux métalliques mis à jours chaque année en France et le nombre de matériaux exploités et traités (moins de la moitié d'après Robbiola, 1990).

Cette étude est loin d'être finie et s'oriente déjà vers l'analyse de différentes sortes de paratacamites (avec différentes concentrations de Zn), ainsi que vers l'analyse des produits d'altération organiques qu'il n'a pas été possible de traiter dans ce mémoire (acétates, oxalates ou formates de cuivre ou acétates de plomb par exemple).

LES VITRAUX

« […] Prends du cuivre battu très fin et brûle-le dans une petite poêle de fer jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre.

Prends de petits morceaux de verre vert *(verre au plomb)* et de saphir grec *(azurite)* et broie les séparément entre deux pierres de porphyre.

Mêle ces ingrédients de façon qu'il y ait un tiers de chacun dans le mélange. Broie soigneusement le tout sur la même pierre avec du vin ou de l'urine […] » [1]

[1] **Théophile**, La couleur avec laquelle on peint le verre *in De diversis artibus*, Livre II, Chap.XIX, (XII ème siècle).

L'étude des vitraux constitue la troisième et dernière partie de cette étude.

Cet autre domaine, fortement lié aux Arts et Techniques, est aussi vaste que l'est celui des métaux. Il a donc été nécessaire de le limiter et d'axer les recherches essentiellement dans le sens de la problématique qui nous intéresse. Celle-ci peut s'articuler ainsi (Smith *et al*., 2002):

- L'étude du verre **« support »** et éventuellement de **« plaquage »**
- L'étude des minéraux chromogènes.
- L'étude des interactions physico-chimiques et minéralogiques entre ces deux matériaux.
- Et enfin, l'étude des **produits d'altération** des vitraux.

Il n'est pas non plus question de développer toutes les données actuelles concernant ces quatre domaines tant au point physico-chimique que minéralogique. C'est la raison pour laquelle une attention particulière a été mise en œuvre pour établir une bibliographie précise permettant aux lecteurs de pouvoir approfondir les sujets restés en suspend.

Nous rappellerons tout d'abord les différentes composantes d'un verre, nous évoquerons ensuite les différents types d'altération que peut subir un verre ou vitrail selon le milieu dans lequel il se trouve, et enfin, nous examinerons plus précisément les modes de coloration du verre, ce qui nous amènera au sujet principal : *les vitraux et leur étude par Microscopie Raman.*

L'étude est basée sur du matériel archéologique (des vitraux du XIV^{ème} au XX^{ème} siècle, provenant de verrières encore en place ou de sols archéologiques) comme sur du matériel expérimental (Bouchard *et al*., 2001 ; Bouchard, 2001a). Nous tâcherons de faire le rapprochement entre les résultats de ces deux types de vitraux. L'étude des vitraux expérimentaux comprend l'étude du verre *senso stricto* (analyses par MR, MEB/EDX, ainsi que par Spectrophotométrie et Fluorescence X), l'étude des pigments appliqués sur les différents verres (analyses par DX, MEB/EDX et MR), ainsi que la mise en évidence des réactions d'échange entre ces pigments et le verre après chauffage (analyses par MEB/EDX) (voir figure 39).

En ce qui concerne l'analyse physico-chimique des vitraux archéologiques, il existe de nombreux travaux, *plus* (ex : Sterpenich, 1997 ; Verita, 1996 ; Orlando *et al*., 1996 ; Libourel *et al*., 1994 ; Salem *et al*., 1994 ; Macquet, 1994 ; Bettembourg, 1993, 1991a,b) ou *moins* récents (ex : Winter, 1982 ; Newton, 1974 ; Bettembourg, 1976). Le sujet de l'altération des vitraux et verres y est en général largement développé. C'est pourquoi, notre objectif lors de cette étude, sera, non de répertorier les différentes altérations possibles sur les verres et vitraux, mais d'évaluer l'efficacité et les capacités de la Microscopie Raman dans l'analyse de ce type de matériau ainsi que

d'en définir les avantages et les limites comparés à d'autres méthodes telles que l'analyse élémentaire ou la diffraction des rayons-X (DX).

Notons le parallélisme entre cette étude et celle qui fut menée par Sterpenich (1997). Cet auteur chercha à démontrer, entre autres, la migration des divers composants des verres entre la couche de silice « saine », la couche de silice « altérée » et le milieu de conservation. Dans notre cas, l'objectif, schématiquement plus localisé, est plutôt de démontrer les relations et les réactions entre le verre et la couche de pigment appliquée en surface lors de la cuisson.

I. Aperçu historique

Si les premiers vitraux ont vu le jour avec l'ère chrétienne, le verre à proprement dit est beaucoup plus ancien (on en attribue les premières découvertes aux alentours de 1500 B.C.). Les plus vieilles traces que l'on ait conservées des vitraux sont des traces écrites. On peut signaler par exemple les textes de Paul le Silenciaire, de Prudence ou de Tertullien faisant allusion à la présence de vitraux colorés dans des basiliques paléochrétiennes ou à Sainte-Sophie de Constantinople. Les premières traces archéologiques sont des fragments attribués à l'époque Mérovingienne (ex : Mondeville -Normandie-), à des panneaux du VII^{ème} siècle (ex : Jarrow -Durham-) ou du IX^{ème} siècle (Lorsch -Hesse-) (*Encycl.Univ.*, 1995).

Une définition simple du vitrail peut se résumer en ces quelques mots : « **un assemblage de différents verres découpés et assemblés à l'aide de rubans de plomb selon une disposition prédéfinie** ». Si cette définition est correcte, elle n'est pas tout à fait complète. En effet, on peut noter que lorsque ces vitraux constituent une œuvre plus importante, certains panneaux sont consolidés par des barlotières (barres de fer), ou encore que le plomb n'est pas toujours le principal moyen d'assembler les fragments de vitraux ; c'est notamment le cas dans l'art islamique entre 727 et 750 A.D. (Qasr el-Heir el-Gharbi, près de Palmyre -Lafond, 1992-) ou encore dans les plus anciennes œuvres occidentales où les vitraux sont assemblés à l'aide de stuc, de pierre ou de bois.

Notons enfin que le vitrail a connu des périodes fastes tout comme des périodes d'oubli. C'est au Moyen Âge (XII^{ème} siècle en France) que cet art s'est particulièrement développé pour aboutir à une période de magnificence à la Renaissance. Après une période d'oubli au XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècle, l'art du vitrail se *redéveloppe* à partir du XIX^{ème} siècle. Nombreuses sont les problématiques liées à cet art. On peut bien sûr citer la restauration et la conservation, l'étude de la composition des verres ou des divers colorants, mais aussi l'étude des assemblages anciens ou encore l'évolution artistique de ce mode de représentation.

II. Composition et altération des vitraux

La fabrication des vitraux est une technique complexe qui réunit les savoirs de différents métiers tels que le concepteur artistique, le verrier, le métallurgiste et le vitrier. Les vitraux sont donc issus de la combinaison de divers matériaux, et c'est selon leur composition et selon les conditions de leur élaboration qu'ils seront plus ou moins altérés.

La mise en place d'un procédé de restauration adéquat nécessite d'identifier en premier lieu les dommages. Suite à cela, les processus de corrosion ou d'altération pourront alors être reconstitués car il est essentiel de savoir si le mode de restauration ne va pas endommager les parties saines de l'ouvrage. C'est ce point essentiel qui est à l'origine de l'identification par MR des produits d'altération des vitraux.

Avant de présenter les résultats obtenus sur les vitraux expérimentaux ainsi que sur les vitraux archéologiques, nous allons effectuer une présentation générale des vitraux avec : un aperçu historique, un descriptif des divers composants physico-chimiques et minéralogiques des vitraux, les modes de coloration de ces derniers, leurs différents types d'altération, et enfin, les techniques d'analyses physiques récentes utilisées lors de leur étude.

II.1 Composition du verre

Le verre, composant principal des vitraux a été défini de diverses manières (Porai-Koshits, 1953 ; Mackenzie, 1960 ; Zarzycki, 1982 ; Schultz, 1985). Nous retiendrons pour notre part qu'il est principalement un matériau transparent, homogène, souvent isotrope[1] et amorphe[2]. L'ordre moléculaire y est considéré 'pseudo-ordonné' à courte distance (Peyches, 1985).

Le verre est également constitué d'éléments essentiels tels que le vitrifiant, les alcalins, les alcalino-terreux ou d'éléments secondaires tels que les colorants, décolorants et opacifiants (les verres naturels, ex: obsidiennes, pechsteins et tectites ne seront pas traités dans cette étude).

Les premiers travaux importants relatifs à la structure du verre sont ceux de Goldschmidt (1926) et Zachariasen (1932). Ce dernier établit entre autres le fait que le verre est constitué d'un réseau tridimensionnel étendu comme les cristaux mais que, contrairement à ces derniers, il n'y a pas, dans les verres, d'ordre à courte distance (mise en évidence par DX). Cependant, la diversité des modèles proposés (ex : Porai-Koshits, 1953) pour caractériser l'arrangement structural au sein des verres silicatés montre que celui-ci reste encore mal compris.

[1] c.a.d. qu'il présente les mêmes propriétés optiques dans toutes les directions de l'espace.
[2] c.a.d. de structure non-cristalline ; Lebedev acquiert dans les années 1920 les premiers spectres de diffraction X des verres.

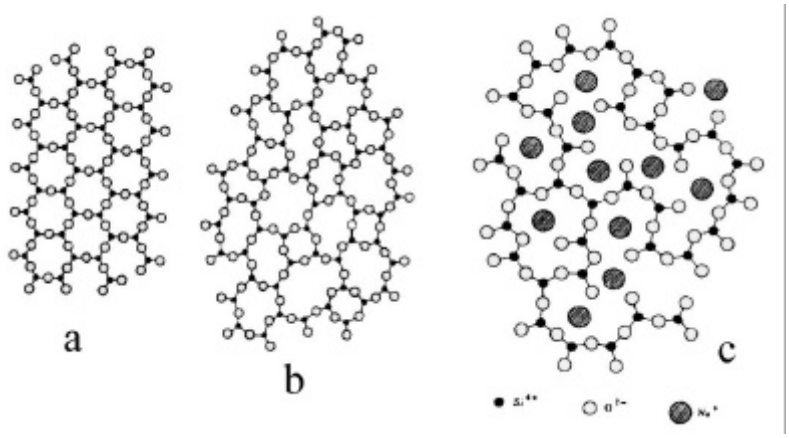


Figure 36. Représentation schématique plane d'une structure a) d'un composé hypothétique cristallin A_2O_3, b) de la forme vitreuse du même composé, c) d'un réseau vitreux désordonné contenant des ions Na^+ ; selon Carabatos-Nadelec, 2001.

II.1.1 Le vitrifiant

Le vitrifiant peut se présenter sous différentes formes selon la matière première utilisée : les verres métalliques sont par exemple fait à base d'alliages « métalliques » (Ni-Nb), (Cu-Zn) ou d'alliages « métalloï des » tels que (Pd-Si), (Fe-B), (Fe-Ni-P-B), les verres organiques sont fabriqués à base de solvants (ex : méthanol, éthanol..) ou de polymères tels que le polyéthylène ou le polystyrène. Il existe encore une multitude de sortes de verres ; citons les verres à base de chalcogénure (ex : As-S), halogénure (ex : BeF_2), sel fondu (ex : phosphates, fluoroborates), solution aqueuse de sels (ex : H_2SO_4..), etc. (Carabatos, 2001).

Enfin, il existe une sorte de verre qui n'apparaît pas dans la liste développée ci-dessus et qui nous concerne particulièrement, il s'agit des *verres d'oxydes*. Dans ce cas précis, on note encore différentes sortes de vitrifiants : l'anydride borique (B_2O_3) ou phosphorique (P_2O_5), le GeO_2, le As_2O_3, le Sb_2O_3 ou encore la silice (SiO_2). C'est cette dernière sorte de verre qui est la plus répandue et dont il sera principalement question ici.

Dans les verres de silice, la matière première provient du quartz (que l'on retrouve dans le sable), mais elle peut aussi être obtenue à partir d'autres roches et minéraux, tels que le silex, la calcédoine (Duval, 1974), le feldspath, les granites, grès, laves basaltiques ou encore à partir de produits de recyclage que l'on nomme « groisil » (Gratuze, 1997).

La silice est considérée comme un « élément formateur de réseau » parce qu'elle constitue au niveau structural le motif élémentaire du verre.

La figure 37 permet de comparer la structure ordonnée du SiO_2 cristallin avec la structure pseudo-ordonnée du verre.

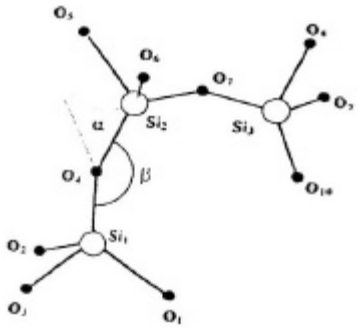


Figure 37. Représentation du réseau siliceux : chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium. La longueur de la liaison Si—O est d'environ 0,162 nm. Ni les atomes de silicium, ni ceux d'oxygène ne sont liés entre eux directement. Les angles formés par ces liaisons sont moins constants : en schématisant, les deux atomes de silicium liés à un même oxygène sont placés de part et d'autre de ce dernier, et les quatre liaisons Si—O émanant d'un même Si forment entre elles des angles égaux de ~10° près.

II.1.2 Les alcalins et alcalino-terreux

Les alcalins ou « fondants » sont additionnés au verre afin de diminuer la température de fusion de la silice (T_f : 1713°C) (Scholze, 1980 ; Gratuze, 1997). Ils permettent alors au verrier de travailler le verre aux environs de 800 °C.

Les fondants sont présents dans le verre sous forme d'oxydes, les plus courants étant : les oxydes de sodium (*fondants sodiques*), de potassium (*fondants potassiques*) et de lithium (Na_2O, K_2O, Li_2O). Ils sont issus en général de minéraux (carbonate, sulfate, nitrate) tels que Na_2O, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2NO_3, K_2NO_3, $NaSO_4$ en ce qui concerne le sodium et le potassium et telle que la lépidolite ($K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$) en ce qui concerne le lithium ou, de végétaux (comme le salpêtre dans le cas du potassium ou comme les cendres de « calis » pour le sodium) (Bailly, 1990).

La prédominance des verres sodiques dans l'antiquité est bien établie. Les verres potassiques sont, quant à eux, majoritaires dès l'époque des grandes invasions et c'est pour pallier le manque de soude provenant d'Asie mineure et d'Egypte (appelée alors « cendres du Levant » -Lafond, 1992-), que les verriers auraient alors utilisé des cendres de végétaux forestiers riches en potassium (fougères ou hêtres).

Il subsiste en revanche un certain flou concernant les périodes du Moyen âge où les deux fondants, sodique et potassique, auraient été simultanément utilisés. Enfin, il semble qu'à la Renaissance les verres sodiques redeviennent majoritaires.

Les alcalino-terreux sont eux aussi présents dans le verre sous forme d'oxydes. On retrouve le plus souvent l'oxyde magnésium provenant de la dolomite ($Ca\mathbf{Mg}(CO_3)_2$) ou de la carnallite ($K\mathbf{Mg}Cl_3.6H_2O$) mais aussi l'oxyde de calcium issu également de la dolomite ou de l'hydroxylapatite des os ($\mathbf{Ca}_5(PO_4)_3(OH)$).

Les alcalins et les alcalino-terreux modifient positivement ou négativement les propriétés du verre. Ainsi, les oxydes alcalins peuvent abaisser la température de travail du verre, mais ils augmentent sa solubilité dans l'eau en coupant les liaisons Si—O (réaction 15).

Ex : $\equiv Si—O—Si\equiv + Na_2O \rightarrow \equiv Si—O—Na + Na—O—Si\equiv$ [15]

Ces éléments sont alors qualifiés de « modificateurs » de réseau car ils agissent contrairement aux éléments « formateurs » de réseau par une dépolymérisation de la structure.

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO_2	LiO_2	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Tableau 12. Classement des divers oxydes alcalino-terreux en *formateurs* ou *modificateurs* de réseau, selon Zachariasen (1932).

Le rapport des oxygènes non-pontants (NBO[1]) sur le nombre de tétraèdres totaux nous renseigne sur le degré de polymérisation du verre (Sterpenich, 1997). Différents auteurs tels que Stevels (1948) établirent de cette façon des règles de « durabilité » du verre en fonction du nombre d'oxygènes non-pontants. Bettembourg (1976) établit quant à lui une relation directe entre le nombre d'oxygènes non-pontants et un paramètre de structure Y de sorte que, si $Y>3$, la corrosion serait peu importante, si $2.7<Y<3$, la corrosion serait localisée en piqûres et si $Y>2.3$, la corrosion serait généralisée.

De même que les alcalino-terreux augmentent la résistance mécanique et la dureté du verre, ils le rendent aussi moins malléable et moins facile à travailler. Aussi, le rôle

[1] Non Bridging Oxygen

du verrier devient-il celui d'un savant alchimiste qui doit doser au milligramme près ses différents produits s'il veut obtenir des verres d'une qualité irréprochable.

S'il est vrai que les alcalino-terreux coupent les liaisons Si—O, ils « restructurent » aussi le réseau (même si toutefois les liaisons ioniques sont moins fortes que celle liant Si à O (réaction 16).

Ex : $\equiv Si—O—Si\equiv + MgO \rightarrow \equiv Si—O^{-}Mg^{+}O—Si\equiv$ [16]

Il est actuellement bien établi qu'un verre potassique est moins résistant qu'un verre sodique, ce qui peut s'expliquer par l'électronégativité des différents ions (Bailly, 1990) : l'atome de potassium (K) étant plus électronégatif que l'atome de sodium, lui-même plus électronégatif que celui de lithium, le K est plus facilement « lixivié » que l'atome de sodium ou que celui de lithium (plus l'élément est électronégatif, moins sa liaison avec le réseau du verre est forte).

« La soude d'Alicante tient le premier rang parmi les soudes du commerce [...]
Les cendres de Sicile, le salicor de Narbonne, la blanquette d'Aigues-Mortes, le varec de Normandie sont employés, selon leur nature respective, pour la fabrication de tous les verres blancs communs. La potasse et le salin sont aussi très propres à la vitrification [...]
Pour faciliter la fusion des matières et donner au verre plus de liant, plus de pesanteur et moins de dureté, on ajoute, à la composition de l'oxyde de plomb, dans des proportions variables, selon le but qu'on se propose. On préfère le minium pour ces usages, et on s'en sert dans toutes les verrières de cristal.
L'oxyde de manganèse est encore usité, sous le nom de savon des verriers, pour décolorer le verre.
Trop de minium jaunit le verre ; on corrige ce défaut en employant un peu d'oxyde de cobalt, lequel a son tour, s'il est en excès, donne une teinte bleue.
Trop de manganèse le colore en violet et forme des stries ou rubans violets dans l'épaisseur du verre. On corrige ce vice en portant dans la masse fondue un corps combustible.
Il est des circonstances où une composition éprouvée arrive péniblement à une fusion convenable, ce qui provient ou de ce que l'aspiration du fourneau est contrarié, ou de ce que le feu a été mal conduit ; dans ce cas, on a recours au borax ou à l'arsenic pour rétablir la fusion ; l'arsenic sert surtout pour détruire la couleur verte du verre ».

Chaptal, *Chimie appliquée aux arts*, (1807).

II.2 La coloration des vitraux

II.2.1 Les colorants

On peut regrouper les différents modes de coloration en quatre grandes catégories :

- La coloration directe **dans la masse vitreuse** par l'adjonction de divers oxydes métalliques (fer, cuivre, cobalt, manganèse -ce dernier a aussi un rôle de décolorant-).

Oxydes et sels colorants	Coloration obtenue
FeO	*Verte à bleue verte*
Fe_2O_3	*Verte jaune à jaune brune*
Fe_3O_4	*Brun foncé à noir*
Mn_2O_3	*Bleue violet à rouge violet*
MnO	*Rouge*
MnO_2	*Jaune, rouge ou violet*
Cr_2O_3	*Verte ou jaunâtre*
CuO	*Bleue verte*
Cu_2O	*Rouge*
CoO	*Bleue intense*
Co_3O_4	*Bleue intense*
NiO	*Variable*
Ag_2O	*Aspect métallique*
$AuCl_3$	*Pourpre intense*
CdS	*Rouge*

Eléments colorants	Coloration obtenue
S	*Jaune à verte*
Se	*Rouge à jaune rouge*
U	*Jaune à verte fluorescente*
C	*Brune jaunâtre*
Ce	*Rouge*
Nd	*Rouge brillante*
Pr	*Verte jaunâtre*

Tableau 13. Exemple de diverses substances colorantes utilisées pour la coloration dans la masse vitreuse (Carabatos, 2001 ; Smith *et al*., 2002).

- La coloration par **plaquage** : cette technique s'avéra nécessaire lorsque les verriers du XIII^{ème} siècle s'aperçurent qu'un verre rouge au cuivre, teint dans la masse de la même épaisseur que les autres verres, était opaque. Le procédé consiste alors à réunir le verre rouge avec un verre incolore, permettant ainsi d'obtenir des verres plus épais, donc plus solides, sans pour autant affecter l'esthétique du vitrail. Cette technique s'adapte aussi aux travaux de gravure et permet ainsi de différencier deux couleurs sans séparation de plomb ; il arrive que la partie gravée (mécaniquement ou par de l'acide) soit parfois rehaussée au jaune d'argent (voir coloration par cémentation).

Apparue entre le XII^{ème} et le XIII^{ème} siècle, la technique de plaquage perdure et connaît un franc succès au XV^{ème} et XVI^{ème} siècle (annexe2, photo R1b) (Lafond, 1992). Il existe également une légère variante au plaquage : les verres feuilletés, issus de l'alternance régulière de couches colorées et incolores.

- La coloration « **superficielle** » consiste en l'ajout d'une couche de pigments sur la surface du verre. Cette couche de peinture (*grisailles*) est généralement composée d'oxydes métalliques colorés mélangés à un fondant (silice + oxyde de plomb) ainsi qu'à un délayant (ex : vinaigre, urine ou eau gommée). Appliquée à froid, un léger recuit aux environs de 600°C permet l'adhésion de cette couche de peinture sur le verre (figure 40).

Plusieurs « types » de grisailles existent selon, par exemple, le nombre de couches appliquées (la plus sombre étant définie comme étant le *trait*), ou encore selon les couleurs employées (ex : rouges, noires ou brunes). Les grisailles peuvent ensuite être modifiées par des « enlevés », c'est à dire par l'effaçage de certaines zones à l'aide d'outils appropriés (Lafond, 1992).

L'emploi d'émaux, dès le XVI^{ème} siècle, est un autre mode de coloration superficielle qui consiste en l'application sur le verre de pigments bleus, verts ou autres, toujours mélangés à un fondant (afin de permettre l'adhésion de cette couche à la surface du verre).

Voici deux exemples de recettes de fabrication de pigments bleus utilisés pour la coloration superficielle (Carabatos, 2001 ; Smith *et al*., 2002) :

1) Méthode traditionnelle : 2 à 56 % de flux borique + 3 % de CoO (poids %). Le mélange est fondu pendant plus d'une heure à haute température, puis refroidi et pulvérisé.

2) 50 % (poids %) de flux (75 % oxyde de plomb/25 % SiO_2, -mol %-) + 50 % (poids %) de substance colorante (43 % de Co_3O_4/57 % Al_2O_3 -mol %-) recuits à 1250 °C et pulvérisé.[1]

- Quatrième mode de coloration des vitraux : la coloration **superficielle par migration des ions métalliques** (ou **cémentation**). Ce mode de coloration appelé « jaune d'argent » (dans le cas d'une coloration à l'argent) semble réapparaître au XIV^{ème} siècle (Lafond, 1992). Le principe est le suivant : une poudre d'ions argent mêlée à des oxydes (de fer en général) réagit lors d'un chauffage (vers 600°C) et se traduit par un échange ionique entre la *poudre* et le verre.

Si cette technique est connue depuis l'Antiquité avec les Perses et plus tard en Espagne, en Italie, puis en France, celle-ci ne s'applique alors semble-t-il qu'à la poterie et à la faï ence. Le premier à appliquer cette méthode de coloration superficielle

[1] Fournisseur: Hervé Debitus, 24 rue Bourdon, 37000 Tours, France

aux « verres à vitre » est J. Griesinger (1460). C'est ainsi que les plus anciens témoignages de cette technique sont des vitraux d'églises du XV^{ème} siècle.

Cette méthode permet d'obtenir une coloration durable du verre tout en conservant son aspect poli. Le principe est basé sur un échange ionique entre l'Ag^+ déposé en surface du verre et les cations présents dans le verre (ex : Na^+) . Une fois dans la masse vitreuse, les sels d'argent sont réduits en cristaux submicroscopiques; c'est l'agrégat de ces microcristaux en colloï des qui donne la coloration jaune superficielle du verre.

L'argent est donc appliqué sous forme d'un mélange de carbonate, sulfate, sulfure ou même chlorure d'argent avec de l'ocre ou de la glaise servant de support. Le vitrail est alors chauffé aux environ de 600°C et le processus d'échange ionique commence. Ce procédé est fort complexe et nécessite une attention particulière du verrier qui doit bien maîtriser les paramètres tels que la température du four, la durée du chauffage et la concentration d'ions Ag/cm^2 dans la poudre. Si les conditions requises ne sont pas respectées, le verre risque de ne pas se colorer ou alors très faiblement; le même principe général est appliqué avec des ions d'or ou de cuivre fournissant quant à eux une coloration rouge au verre.

En règle générale, le travail du vitrail nécessite la considération de paramètres complexes. Ainsi, pour les verres colorés dans la masse, un verre *sodique* réagit différemment avec les ions nickels (donnant une coloration violet sombre) alors qu'avec un verre *potassique*, il donne une couleur améthyste ou encore rougeâtre, s'il s'avère que le verre contient un peu de plomb (Weyl, 1951).

Voici quelques paramètres qui rendent compte de la difficulté relative à la coloration des verres :

- La température : un verre coloré à l'oxyde d'antimoine est de couleur orange s'il est chauffé entre **750** et **850** °C, jaune entre **850** et **1050**°C et enfin gris blanc au-dessus de **1050**°C (Carabatos, 2001).

- Selon le fondant employé (tableau 14) :

Eléments chromogènes	Coloration obtenue	
	fondant sodique	**fondant potassique**
FeO	*Bleue verte*	*Verte bleue*
Fe_2O_3	*Verte*	*Jaune verte*
UO_6	*Jaune verte*	*Jaune citron*
S, C	*Jaune citron*	*Or jaune*
Ag	*Jaune citron*	*Orange jaune*
Cr_2O_3	*Jaune verte*	*Jaune verte*
CuO	*Verte bleue*	*Bleu ciel*
Cu_2O	*Rouge rubis*	*Jaune rouge*
CoO[1]	*Violette bleue*	*Verte bleue*
NiO	*Jaune violette*	*Rouge bleue*
MnO	*Rouge violette*	*Violette améthyste*
Au	*Violette rouge*	*Pourpre rouge*

[1] 0.006% de CoO peut donner une coloration bleue dans un verre (Hall & Yablonsky, 1997).

Tableau 14. Exemple de l'effet de certaines substances colorantes dans la masse vitreuse selon le fondant utilisé (Carabatos, 2001 ; Smith *et al*., 2002).

II.2.2 Autres composants : décolorants, opacifiants, etc.

Ces composants du verre sont particulièrement importants dans le domaine des vitraux. Leurs effets sont non seulement commandés par la quantité de produit, mais également par la **température**, le **type** et la **durée** de la cuisson du verre.

Les *décolorants* : la présence de traces de fer dans les verres provoque souvent des colorations bleutées qui ne sont pas forcément volontaires. Les maîtres verriers ont, par un système de couleurs complémentaires, réussi à éliminer totalement ou partiellement cette coloration indésirable. C'est l'adjonction d'arsenic (As_2O_3), de nitrate de sodium ($NaNO_3$) ou encore d'oxyde de manganèse (MnO_2) (Hall & Yablonsky, 1997) qui permet d'obtenir un tel effet. La réaction est, dans le cas du manganèse :

2 FeO (jaune/vert) + MnO_2 (rose/violacé) $\rightarrow$ Fe_2O_3 (peu coloré) + MnO (incolore) [17]

Les « *opacifiants* » (Newton & Davison, 1989) sont des sels insolubles dans la masse vitreuse qui empêchent la lumière de traverser le verre. Ce phénomène est en général obtenu par l'ajout d'antimoine (Sb_2O_3), d'oxyde d'étain (SnO_2), d'oxyde de zinc, d'antimoniate de calcium ou de plomb ou encore d'os calcinés.

Il existe aussi les éléments *amphotères* dont l'action est variable ou mal connue. Ainsi, l'alumine (Al_2O_3) ou l'oxyde de bore (B_2O_3) accentuent telle ou telle coloration, augmentent ou diminuent la résistance du verre en consolidant les liaisons détruites

par les alcalins. Enfin, l'utilisation au Moyen Âge de produits bruts non raffinés explique la présence dans les verres d'une importante quantité d'éléments de transition, de métaux lourds et, dans des proportions moindre, de terres rares tels que le lanthane ou le cérium.

Comme c'est le cas pour les métaux, la corrosion des verres et vitraux est fortement gouvernée par la mise en forme de l'objet et par les éventuels défauts de structure qu'il présente. Pour éviter ces défauts (bulles de gaz, fissures, tensions internes, etc.) le verrier a recours à divers procédés qui peuvent être, soit le recuit (un réchauffage du verre à ~600 °C permet une réorganisation de sa structure et évite toutes tensions et contraintes à l'intérieur du verre), soit la trempe (refroidissement brutal lors de la fabrication du verre), soit encore le polissage (par le feu ou par l'acide, cette manipulation permet d'avoir des surfaces particulièrement lisses).

II.3 L'altération des vitraux

L'altération des vitraux est un phénomène que nous avons retenu lors de cette étude à cause de sa grande similarité avec l'altération des métaux. L'existence de corrosions plus ou moins actives, les altérations préférentielles et les migrations d'ions sont autant de phénomènes observables dans ces deux matériaux que sont le verre et le métal.

L'étude de l'altération des vitraux a récemment été approfondie par Sterpenich (1997). Nous tâcherons ici d'apporter à cette précédente étude un complément au niveau de l'identification des altérations, notamment par le biais d'analyses **non-destructives** telles que la MR.

Un grand nombre de vitraux du Moyen Âge et de la Renaissance ont subi d'importants dommages du fait de leur vieillissement. L'attaque par les effluents atmosphériques n'a fait qu'aggraver leur état au fil des siècles et la situation s'est encore plus dégradée lors des pics de production industrielle aux XIX^{ème} et XX^{ème} siècles. La conservation des vitraux anciens reste donc un des problèmes primordiaux des restaurateurs et conservateurs.

De même que pour les métaux, la corrosion se fait préférentiellement sur les zones fragilisées par des défauts et contraintes, de même, dans le verre, ce sont les bulles, les infondues, les rainures ou les fractures qui sont responsables de l'initiation de la corrosion (voir figure 38).

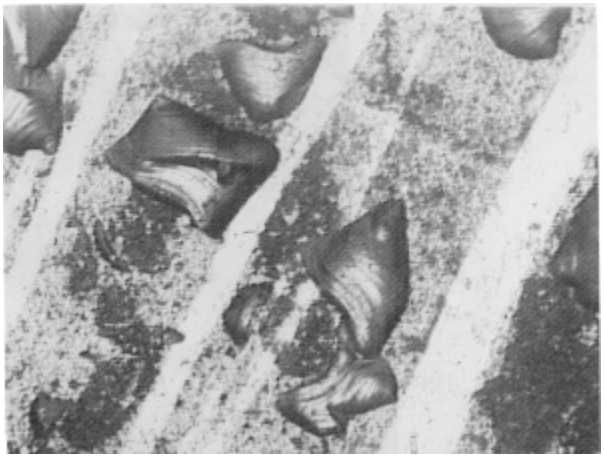


Figure 38. Traces de coups sur un fragment de vitrail archéologique observées au microscope optique (500×).

Il faut bien faire la distinction entre les deux principaux modes d'altération des vitraux selon le milieu dans lequel ils ont évolué : l'altération en sol archéologique et l'altération en verrière (Sterpenich, 1997). Ce dernier type peut lui-même être scindé en deux selon la face du vitrail exposée : face *interne* ou face *externe*. Ces distinctions sont primordiales si l'on considère que les facteurs qui influencent l'altération des vitraux sont principalement de deux ordres : le milieu environnant et la composition du verre. Ainsi, pour des conditions et des temps d'altération identiques, la pellicule d'altération sera beaucoup plus épaisse pour les verres potassiques que pour les verres sodiques.

On trouve également dans la littérature concernée d'autres subdivisions liées aux modes d'attaque (par l'eau, par les gaz, …), et au pH du milieu (attaque basique ou acide) (Sterpenich, 1997).

II.3.1 Les vitraux sur verrière

Ils subissent, outre les altérations causées par les gaz atmosphériques du type SO_2, CO_2 ou O_2, des contraintes mécaniques et thermiques qui fragilisent encore plus le vitrail et favorisent d'autant plus l'altération.

Les altérations les plus courantes sont caractérisées par la lixiviation des cations qui sont drainés à l'extérieur du verre et qui se combinent aux anions d'origine atmosphérique (OH^-, CO_3^{2-} et SO_4^{2-}, etc.). Les complexes précipitent alors comme phases néoformées sous la forme de carbonates, phosphates ou hydroxydes. Les produits d'altération peuvent alors être de la calcite ($CaCO_3$), du gypse ($CaSO_4.2H_2O$), des carbonates de potassium (K_2CO_3), de sodium (Na_2CO_3), des sulfates de potassium (K_2SO_4), de sodium (Na_2SO_4), de magnésium (Mg_2SO_4) ou encore de la syngenite ($K_2Ca(SO_4)_2.H_2O$). Ce dernier produit est généralement issu de la réaction, dans des conditions plus ou moins acides, du gypse et d'une solution riche en sulfate de potassium.

Dans l'exemple appliqué au potassium (K), on observe la réaction suivante:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad [18]$$

$$H_2CO_3 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + 2H_2O \quad [19]$$

D'autres espèces minérales tels que l'anglésite ($PbSO_4$), la palmiérite ($(K,Na)_2Pb(SO_4)_2$) (Cox & Cooper, 1995), l'hydroxylapatite, des oxalates de calcium et des phosphates de plomb (Sterpenich, 1997), ont été identifiées sur certains vitraux, en quantité toutefois moins importante. Par contre, les éléments tels que le sodium et le potassium sont les éléments les plus lixiviables et sont moins incorporés dans des phases secondaires. C'est la précipitation de ces différentes phases minérales qui, couplée à la formation d'un gel de silice hydraté, absorbent la lumière et provoquent alors l'opacification des vitraux.

Les caractéristiques d'une altération par les *eaux météoritiques* (ou *atmosphériques*) (se produisant en général sur la face *externe* des vitraux sur verrière) sont notamment : la faible épaisseur de la couche de corrosion (~50-200 µm), la présence de produits néoformés associés au gel de silice et, enfin, tout un système de fracturations parallèles et perpendiculaires à la surface du verre qui jouent un rôle primordial dans l'avancée de l'altération (Sterpenich, 1997) (annexe 3, photo V1a, V1e).

L'altération par les *eaux de condensation* (face *interne* des vitraux sur verrière) est quant à elle caractérisée par la présence de cratères ou de piqûres ainsi que par une faible profondeur de corrosion (≤10 µm) (annexe 3, photo V1b, V1c, V1d).

II.3.2 Les vitraux archéologiques

A l'inverse, les vitraux archéologiques (entendre issus de fouilles terrestres) fournissent le plus souvent des altérations iso-volumiques dues aux plus faibles variations de température et de tensions mécaniques.

Les verres archéologiques, en contact permanent avec les eaux de porosité des sols, et les acides humiques présentent un taux de corrosion moyen beaucoup plus élevé que les verres altérés en verrières (pour une composition chimique identique). Il a ainsi été établi que l'altération en sol est en moyenne 5 fois plus rapide que l'altération atmosphérique (Sterpenich, 1997).

L'altération par le sol se caractérise par une épaisse couche de corrosion (pouvant atteindre 1 mm) se présentant en lamines parallèles au plan du verre et riche en éléments lourds ainsi que par une quasi-absence de fracturations.

Les produits d'altération les plus couramment observés dans le cas des vitraux archéologiques sont l'hydroxylapatite et d'autres produits moins courants tels que des phosphates octa-calcium ($Ca_8H_2(PO_4).5H_2O$), des sulfates de baryum, de la brushite

($Ca(PO_4OH).2H_2O$) et probablement des oxy-hydroxydes de manganèse (Sterpenich, 1997). Les phosphates proviennent le plus souvent d'une origine humaine ou animale.

II.3.3 Autres types d'altération des vitraux

On se contentera de citer brièvement :

- L'altération due aux micro-organismes : principalement aux champignons (ex : *Chlamydomonas*), bactéries, algues et lichens. Ces éléments ne sont pas directement responsables de la corrosion mais peuvent influencer de manière certaine sur les mécanismes d'altération des verres. Ces phénomènes peuvent aussi bien être observés en sol archéologique que *in situ* (comme dans les Cathédrales d'Evron, d'Evreux ou de Cologne (Perez Y Jorba *et al.*, 1980; Krumbein *et al.*, 1991)).
- L'altération photochimique : facteur particulièrement néfaste dans le cas vitraux, où les rayonnements solaires ou artificiels peuvent induire des altérations thermiques ou photochimiques du verre et des pigments (la modification du jeu des couleurs se fait par des réactions d'oxydoréduction).
- Le gel et le dégel.

Nous venons de voir les différents types et processus de corrosion des verres ; mais quels aspects ceux là prennent-ils lorsqu'ils sont corrodés ? Brill (1975) et plus récemment Dutter-Georges (1983) ainsi que Newton & Davison (1989) ont établi une liste de la plupart des aspects que la corrosion des verres peut revêtir, particulièrement dans un milieu archéologique. Ils distinguent les verres *nuagés*, des verres *irisés*, les phénomènes de « croûtes », de « transpiration », de « crizzling », etc. Nous n'allons cependant pas rentrer dans les détails de chacun de ces aspects, ne les ayant pas rencontrés sur les vitraux étudiés (tableau 20).

III. Les techniques d'analyse physique

La caractérisation de l'état vitreux des verres ainsi que leur composition élémentaire peut surtout être déterminée par l'utilisation de méthodes telles que la Spectrométrie de rayons-X aux petits angles (SAXS), la Microscopie Electronique en Transmission (MET), Fluorescence X (FX), l'Infra-Rouge (IR), la Spectroscopie Raman (SR), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou la Microsonde électronique (EPMA), etc.

L'IR peut être utilisée pour identifier les produits organiques. Des prélèvements de quelques milligrammes ont ainsi permis de déceler la présence d'huile de lin sur la face interne de certains vitraux (Bettembourg, 1991, 1993); l'IR peut aussi être appliquée à l'analyse de composés minéraux formant l'altération des verres.

La microsonde électronique permet de suivre la migration des divers éléments lors de la corrosion, alors que l'analyse élémentaire permet d'obtenir les teneurs en carbone, soufre et hydrogène dans les produits altération.

La diffraction X (DX) est quant à elle réservée aux produits minéraux ou cristallisés. Elle est difficilement applicable aux produits silicatés non cristallisés issus de l'altération du verre. Elle a cependant permis la mise en évidence de phases complexes telles que $Pb_2Fe_2Si_2O_9$ dans des grisailles (Bettembourg, 1993).

La caractérisation chimique de l'altération peut aussi être faite par ICP-AES, ICP-MS, sonde ionique ou électronique. Cette dernière permet d'avoir la concentration en éléments majeurs, éléments de transition et métaux lourds, alors que la sonde ionique, plus sensible, nous informe sur les éléments légers, terres rares et éléments en faibles quantités (<1000 ppm). La spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) est encore une autre méthode qui permet la caractérisation des différentes phases de corrosion des vitraux.

Toutes ces méthodes peuvent être considérées comme **totalement destructives** (lorsqu'elles nécessitent une préparation de l'échantillon et une destruction de celui-ci), **en partie destructive** (lorsque l'échantillon n'est pas totalement réduit en poudre mais nécessite une intervention partielle : métallisation, section, etc., ou encore, lorsque la méthode laisse des traces d'analyse, ex : impact de la sonde électronique) ou enfin, **non-destructive** (quand l'échantillon ne subit aucune intervention, ex : la Microscopie Raman). Quoi qu'il en soit, toutes ces méthodes d'analyse nécessitent, pour être optimisées, la combinaison avec d'autres méthodes, notamment d'observation, qui peuvent renseigner sur la morphologie de la corrosion (Microscopie Electronique à Balayage -MEB- à Transmission -MET-, optique, etc.).

IV. Les vitraux modernes

Huit verres de compositions chimiques différentes (voir tableaux 16 & 18) ainsi que sept pigments ont été utilisés afin de fabriquer des vitraux par le mode de la ***coloration superficielle*** des verres.

L'objectif de cette expérimentation est de mettre en évidence, par MR ou par d'autres méthodes physiques, telles que la DX et l'EDX, certains phénomènes propres au mode de fabrication des vitraux (Smith *et al*., 1999b).

Dans le cas présent, les pigments de coloration sont des oxydes métalliques qui se présentent sous la forme de poudres (microcristaux), mélangées ou pas. Leur application sur une surface vitreuse suivie d'un ou plusieurs traitements thermiques implique des liaisons avec la surface du verre et une modification de l'aspect de leurs spectres Raman (intensités relatives, positions et largeurs des bandes).

En règle générale, un pigment posé sur une feuille de verre de vitrail, après un ou plusieurs traitements thermiques, peut être constitué de plusieurs couches :

1. Un résidu de la poudre originale de pigment composite **totalement inaltéré**.

2. Un résidu de la poudre originale de pigment composite inchangé mais **légèrement re-cristallisé**.

3. Le pigment dans lequel un ou plusieurs composants ont **recristallisé et changé de structure** (polymorphisme) sans avoir réagi chimiquement avec les pigments voisins ou avec le verre.

4. Le pigment dans lequel un ou plusieurs composants ont réagi chimiquement avec les pigments voisins, créant de **nouvelles phases** mais n'ayant pas réagi chimiquement avec le verre.

5. Le pigment dans lequel un ou plusieurs composants ont réagi avec le verre initial et qui ont créé de **nouvelles phases**.

6. Le verre dans lequel un ou plusieurs composants des pigments originaux ont été **complètement dissous**, recolorant le verre dans la masse, sans laisser de traces cristallines.

7. Le verre non affecté chimiquement par les pigments mais **re-structuré par le recuit**.

8. Le verre **totalement inchangé**.

Un aspect intéressant de cette classification permet de considérer la formation de produits de réactions entre les **pigments** et le **fondant** ou, entre les différents composants du pigment sans implication du **verre support**. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ce point dans les paragraphes suivants. Les types (1) et/ou (2), détaillés ci-dessus, ne devraient pas être observés dans nos échantillons en raison du léger grattage, effectué après la cuisson, afin d'éliminer le restant de poudre en surface du verre.

Enfin, cette étude nécessite la mise en commun des diverses méthodes physico-chimiques explicitées plus haut (ce chapitre, *III*). La d*iffraction X* permet par exemple de cerner un peu plus précisément la composition des pigments (voir *Les pigments chromophores*), le couplage *MEB/EDX* permet quant à lui d'observer distinctement la migration de certains ions dans les deux sens 'verre ↔ couche de pigments' (voir *Les interactions pigments/verres*), phénomène déjà évoqué par Verita (1996) en ce qui concerne la migration « des ions Pb du fondant dans le verre support ». L'*EDX*, la *Fluorescence X* et la *Spectrophotométrie* permettent d'obtenir la composition exacte de certains verres colorés et enfin, la *Microscopie Raman* permet d'identifier aisément des produits de réaction finaux ainsi que les produits de réaction entre les différents minéraux chromophores et le fondant (SiO_2/oxyde de Pb) (voir *Les éléments chromophores*).

La composition initiale fournie par l'atelier *DEBITUS* ainsi que les résultats liés à la composition réelle des pigments, sont présentées dans le tableau 17. Les verres, de fabrication industrielle, ont été analysés par diverses techniques (voir ci-dessous) afin d'obtenir leur composition élémentaire exacte. L'application des pigments sur les verres et leur cuisson a été réalisée par le Pr. Carabatos-Nedelec.

IV.1 Expérimentation

Le schéma suivant permet de visualiser les différents processus ayant permis de fabriquer les vitraux expérimentaux ainsi que les étapes d'analyse par MR, DX, EDX, et FS/PS. Le détail instrumental de chaque méthode a été abordé dans les chapitres antérieurs (chapitre 1*, II*).

Notons que l'intensité du laser utilisée pour l'analyse des verres intrinsèques est sensiblement plus élevée (~1W, à la source) que celle utilisée dans les autres études menées sur les produits de corrosion des métaux ou sur les pigments. En effet, comme le fait remarquer MacMillan (1984), la faible réponse des produits amorphes, ainsi que la largeur importante de leurs bandes Raman, nécessitent une intensité excitatrice plus forte (~ 1W à la source) ainsi qu'une largeur de fente plus importante.

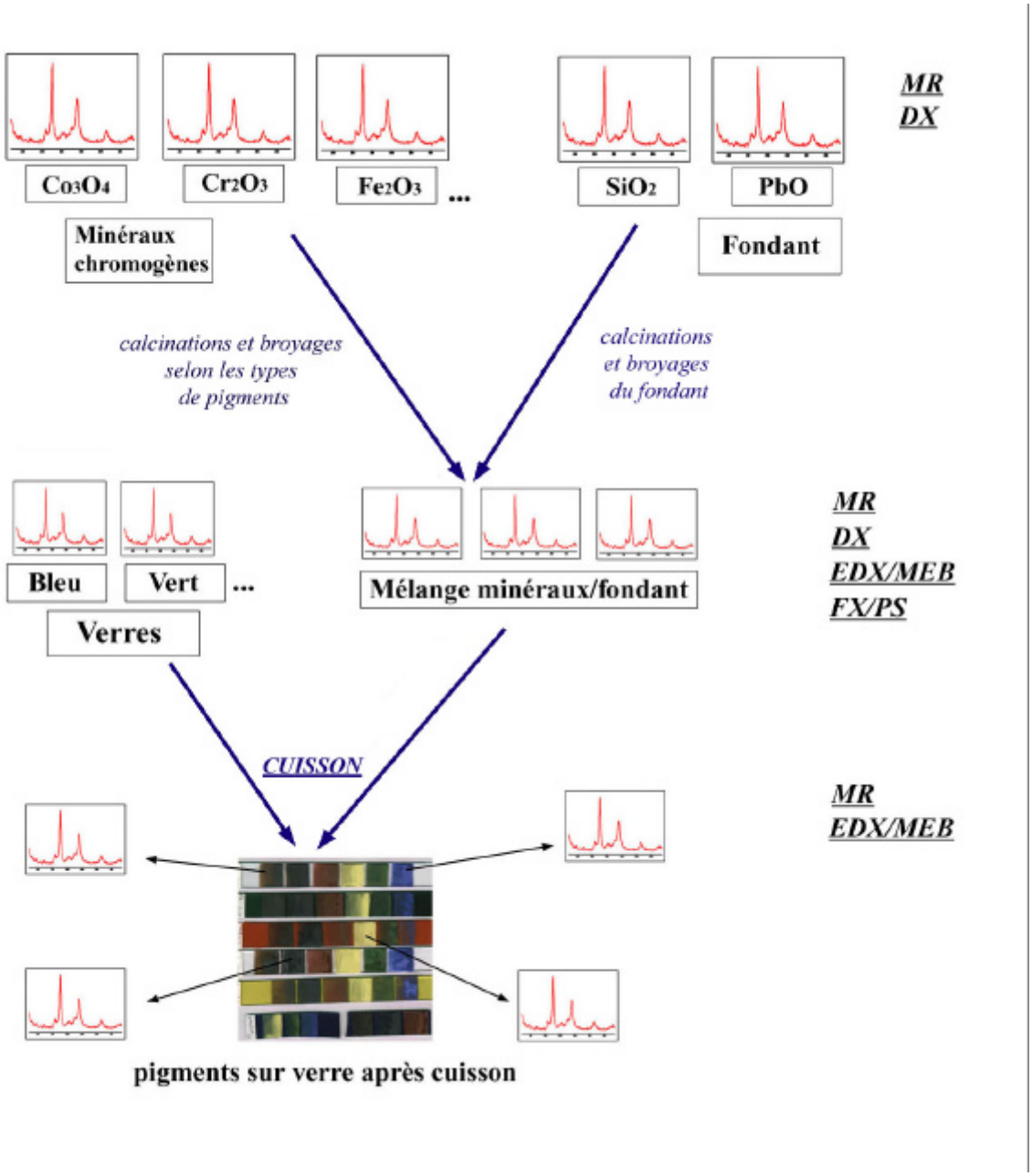


Figure 39. Schéma synoptique et simplifié de l'étude des vitraux dans le cadre de cette étude.

IV.2 Résultats

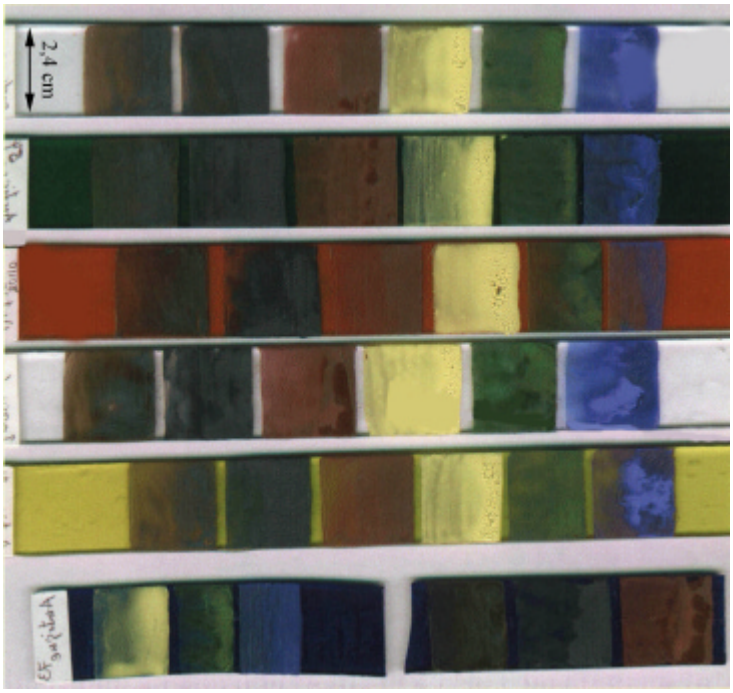


Figure 40. Les vitraux expérimentaux : pigments appliqués sur différentes lames de verres.

IV.2.1- Le verre

Analyse par MR

Nous regrouperons, dans les points qui vont suivre, les données actuelles concernant les attributions des diverses bandes Raman des verres en fonction de leur composition (sodique ou potassique) (F : Mysen & Frantz, 1992 ; M : Macquet, 1994 ; Mc : McMillan *et al.,* 1996 ; Ma : Matson *et al*., 1983 ; C : Colomban & Treppoz, 2001).

Nombre d'onde		Attribution	Ref.
~ 80 cm^{-1}		La bande de *boson* est observée vers les petits nombres d'ondes. Elle correspond à un excès de diffusion à basse fréquence et est caractéristique des verres. Elle n'a pas été observée dans les spectres étudiés dans le cadre de cette étude.	M
~ 430 cm^{-1}		En général et dans des conditions expérimentales ambiantes, cette très large bande est observée à 430 cm^{-1} pour un verre SiO_2 pur (à haute pression, celle-ci devient plus fine et est décalée vers les plus grands nombres d'ondes, jusqu'à ~600 cm^{-1}.	Mc, Ma
~[500-600] cm^{-1}		Correspond aux vibrations de déformation (δ) de l'angle Si—O—Si ; le nombre de raies dépend de l'angle et donc de la **nature** et de la **concentration** du cation.	M, Mc, Ma
~[760-1100] cm^{-1}	Correspondent aux vibrations de valence de Si—O		
	770 cm^{-1}	Correspond au groupement des sorosilicates $(Si_2O_7)^{6-}$, dans les verres sodiques.	M
	790-850 cm^{-1}	Cette bande est reliée à la présence de tétraèdres isolés (nésosilicates), c'est-à-dire sans oxygène pontant, $(SiO_4)^{4-}$ (groupement Q_0) principalement dans les verres phospho-potassiques.	Mc, C, F, Ma
	900-950 cm^{-1}	Caractéristique des groupes Q_1 correspondant à des tétraèdres avec 1 oxygène pontant.	
	950-1015 cm^{-1}	Caractéristique des groupes Q_2 correspondant à des tétraèdres avec 2 oxygènes pontants.	
	1080-1120 cm^{-1}	Caractéristique des groupes Q_3 correspondant à des tétraèdres avec 3 oxygènes pontants ; semble très sensible à la nature et à la concentration du cation introduit.	
	1150-1200 cm^{-1}	Correspond aux structures tectosilicates (tétraèdres connectés) principalement dans les verres calcosodiques.	C, F
1084 cm^{-1}		Traduit l'addition de CO_2 dans le verre et correspond aux vibrations d'élongation des groupes CO_3^{2-}.	Mc
1430 et 1550 cm^{-1}		Traduisent également l'addition de CO_2 et correspondent aux vibrations asymétriques de CO_3^{2-}(ν_3). Le CO_2 moléculaire ne semble pas avoir été trouvé jusqu'à maintenant dans le verre.	Mc

Tableau 15. Attributions des différentes bandes Raman du verre.

L'attribution des différentes bandes Raman des groupements Q_0 à Q_3, dans les verres silicatés, est maintenant bien établie. On peut ainsi, selon la concentration en alcalins dans le verre (et donc en fonction de la dépolymérisation du réseau), faire correspondre le nombre d'oxygènes pontants dans le tétraèdre avec les différentes bandes Raman (on parle plus souvent dans la littérature d'oxygènes non-pontants : 'NBO' : Non-Bridging Oxygen).

On pourrait ainsi théoriquement déterminer la concentration des alcalins en établissant une courbe de calibrage entre les différentes positions des bandes Raman et la concentration en alcalins (voir spectres Raman 45) (Matson *et al.*, 1983).

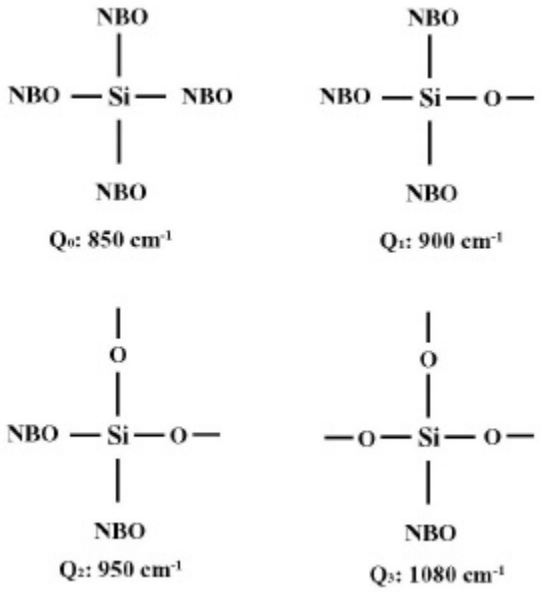
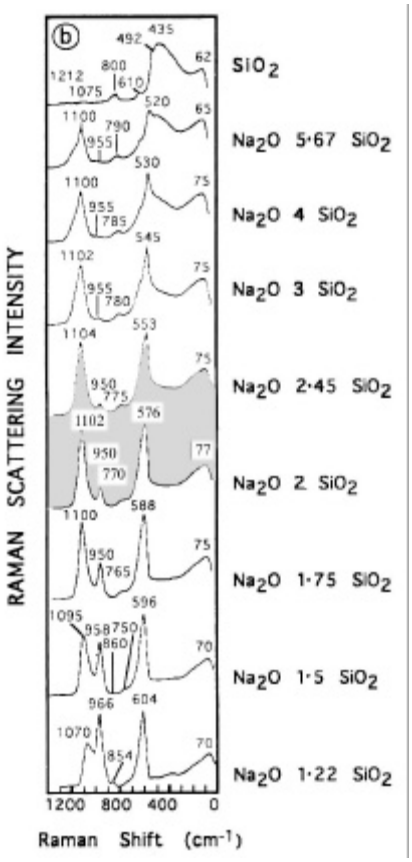


Figure 41. Positions des différentes bandes Raman en fonction de la dépolymérisation du réseau vitreux (*représentation plane*) ; valeurs selon McMillan *et al.* (1996).

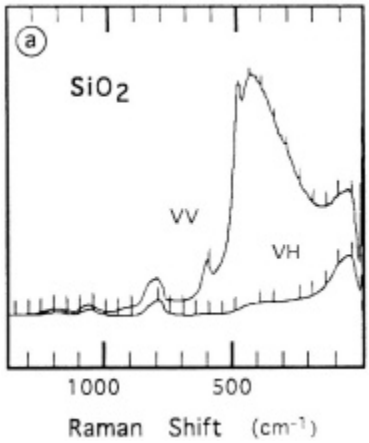


Spectre(s) Raman {45}de verres polarisés de SiO_2 pour des différentes concentrations de Na_2O ; selon Furukawa *et al.* (1981).

La grande solubilité occasionnée par les ions alcalins dans le verre (voir Chapitre 5, *II.1*) peut être estimée par le nombre plus élevé d'hydrogènes pontants observés dans les verres alcalins hydratés que dans les verres simples hydratés ; par ailleurs, le nombre d'hydrogènes pontants étant facilement identifié par les bandes Raman d'élongation des groupements OH, on peut envisager de déterminer le degré de dépolymérisation d'un verre par l'intensité des bandes Raman d'élongation des groupements OH (à condition de trouver une méthode de calibrage appropriée).

- Dans certains verres, notamment les verres d'albite ($NaAlSi_3O_8$), la bande à **970** cm^{-1} traduit la présence d'H_2O sous forme d'OH pontant ou de H_2O moléculaire dans les verres et apparaît avec l'augmentation de la teneur en eau. Elle peut être attribuée aux vibrations d'élongation de Si—OH.

Selon McMillan *et al.* (1996), pour des concentrations en H_2O supérieures à un certain seuil, il existerait une bande Raman vers les plus bas nombres d'ondes correspondant aux liaisons $Si(OH)_2$.



Spectre(s) Raman {46}polarisés d'un verre SiO_2; polarisation incidente : H (horizontal), V (vertical) ; selon McMillan *et al.* (1982).

Applications aux verres expérimentaux:

Les verres calcosodiques : ils sont représentés par les verres *antique*[1], *antique73*, *cordelé*, *ordinaire* et *imprimé* (voir tableau 16). Nous nous attachons, dans ce qui va suivre, à développer la description détaillée des spectres Raman et l'attribution des différentes bandes Raman de ces verres.

On notera, *L* : Large, *f* : faible, *F* : forte.

Le verre *antique* et le verre *antique 73*

La totalité des bandes identifiées peut être mise en relation avec les bandes Raman classiques d'un verre sodique (voir tableau 15). Si l'on distingue bien, entre autres, les bandes Raman caractéristiques des groupements des sorosilicates (788 cm^{-1}) de Q_3 (1088 cm^{-1}), les bandes attribuables aux groupements Q_0 (780-850 cm^{-1}), Q_1 (900 cm^{-1}) et Q_2 (950 cm^{-1}) sont malheureusement masquées par les bandes parasites de l'objectif *Olympus* (situées à 844*, 898*, 921* cm^{-1}).

Nombre d'onde cm^{-1}	*BTBL15: antique 73 ; BTBL16 : antique*				
341 (L)	*445 (L,f)*	*570*	*788*	*1047*	*1088*

Le verre *ordinaire* et le verre *imprimé*

Les spectres Raman de ces deux verres sont identiques mais présentent d'assez faibles intensités (non représentés ici).

[1] Les verres "*antiques*" sont fabriqués spécialement pour les vitraux depuis près d'une centaine d'années. Plus adaptés à cette application, ils contiennent, contrairement aux verres modernes ordinaires trop riches en silice, plus de soude et de potasse (Lafond, 1992).

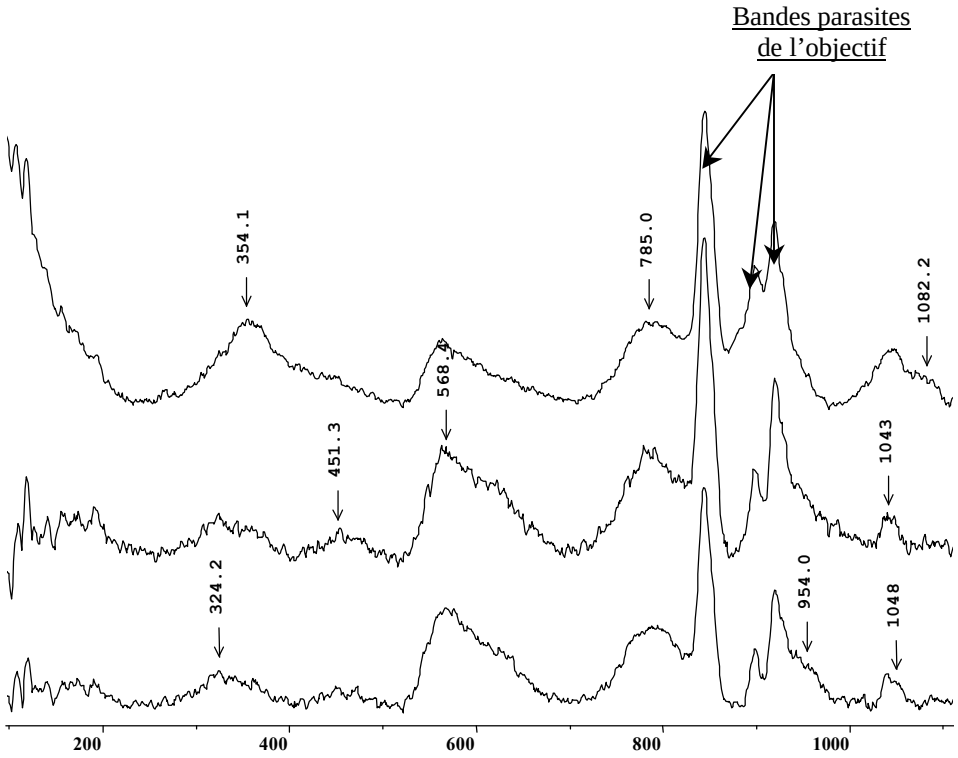
Le verre *ordinaire*

Nombre d'onde cm^{-1}						*FXVE07*
*340 (L)**	*	*570*	*788*	*992**	*1047*	

Le verre *imprimé*

Nombre d'onde cm^{-1}						*FXVE06*
*340 (L)**		*570*	*788*		*1043*	

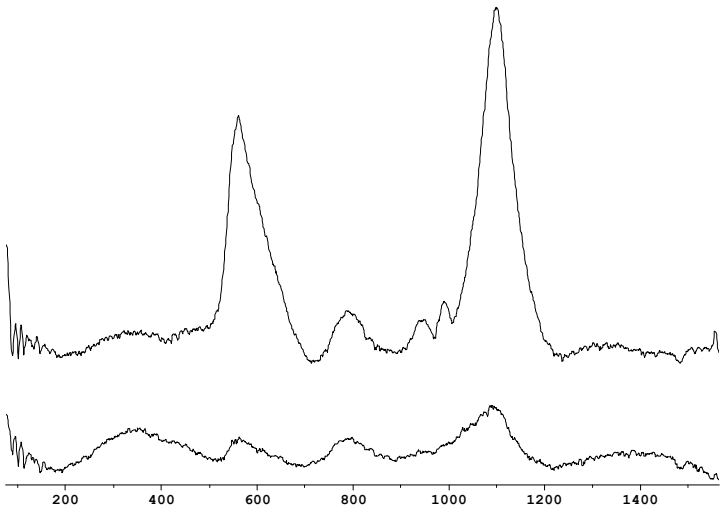
* très faible bande.



Spectre(s) Raman {47}des trois verres, de bas en haut : *antique*, *antique73* (calcosodiques) et *antique54* (sodo-potassique).

Le verre *cordelé*

Les spectres Raman de ce type de verre sont de meilleure qualité que ceux précédemment décrits. La figure ci-dessous montre le spectre du verre sous deux polarisations du laser (JU, spectre du haut ; JD spectre du bas). On y retrouve toutes les bandes caractéristiques d'un verre sodique : 441, 573 (très intense en U), 788 (groupement des sorosilicates), 947 (groupement Q_2), 1100 (groupement Q_3 ou tectosilicates) cm^{-1}.



Spectre(s) Raman {48}du verre *cordelé.*

Nombre d'onde cm^{-1}						*BQCO4*
341(L,f)	*441 (L,f)*	*573(F)*	*788*	*947*	*988*	*~1100*

Les verres sodo-potassiques :

Il s'agit du verre *antique 54* qui présente une proportion quasi-identique en K et en Na ; il n'a pas été constaté de différences notoires entre le spectre Raman de ce verre et celui des verres sodiques (ex : *antique* et *antique73*).

Verre *antique54*

Nombre d'onde cm^{-1}						*BTBL14*
354 (L)	*431 (L,f)*	*568*	*785*	*	*1043*	*1080*

Furukawa *et al.* (1981) présentent des spectres Raman de verres polarisés de SiO_2 pour des concentrations différentes de Na_2O (spectre Raman 45). Compte tenu de la largeur des bandes Raman des verres présentées dans ce mémoire, il est difficile de faire correspondre une proportion d'oxydes en se référant aux spectres de Furukawa. On peut cependant restreindre la fenêtre et affirmer que l'on se trouve, en ce qui concerne par exemple le verre *cordelé*, entre les proportions : [Na_2O, 2 SiO_2] et [Na_2O, 2.45 SiO_2]. Cette déduction se base principalement sur l'allure générale des spectres et sur la position de la bande à **~573 cm^{-1}** caractéristique des vibrations de déformation de l'angle (δ) Si—O—Si.

On notera également que les spectres Raman des trois verres calcosodiques *antique, antique73* et *cordelé* sont très proches du spectre du verre calcosodique présenté par Coupry *et al*. (1993) ainsi que des spectres des verres *8105* et *8104* présentés par Macquet dans sa thèse (1994).

L'influence de traitements thermiques soulignée par Macquet sur certaines bandes Raman du spectre des verres sodiques est bien visible sur certains verres étudiés ici. En effet, les verres utilisés dans le cadre de cette étude ont été soumis (seuls ou avec une couche de pigment) à des températures de cuisson pouvant atteindre les 1260°C. Les décalages en nombre d'onde sont principalement notables sur la bande théoriquement identifiée à 770 cm^{-1} (bande des groupements *sorosilicates,* voir tableau 15) et observée à ~788 cm^{-1} dans les verres *antique*, *antique 73, antique 54* et *cordelé*. C'est aussi le cas de la bande calculée à 940 cm^{-1} et observée dans le verre *cordelé* vers 947 cm^{-1}. Au contraire, la bande théorique à 570 cm^{-1} ne semble pas affectée par les traitement thermiques (Macquet en observe un décalage vers les plus bas nombres d'ondes à 560 cm^{-1}).

Les verres potassiques : ils sont représentés par les verres *antique 80110* et *antique 26.*

Le verre *antique 80110*

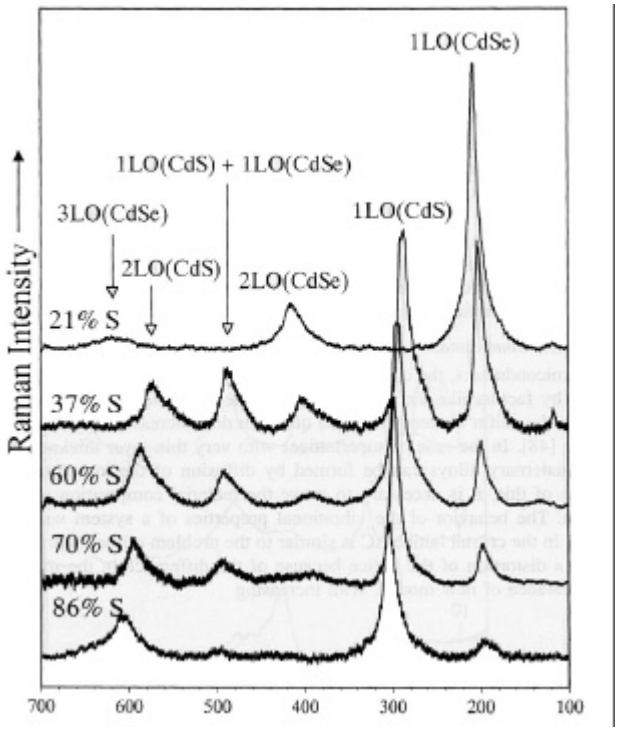
Ce verre rouge qui, comme nous le verrons plus en détail est coloré au Zinc-Sélénium-Cadmium (Zn-Se-Cd-S) (analyse par FX/et EDX), fournit un spectre Raman assez spectaculaire. Ce type de verre acquiert sa couleur après un traitement thermique adapté (thermocoloration). Lors de ce processus thermique, des centres de couleur se forment ; ceux-là ont été identifiés avec une composition du type « CdS_xSe_{1-x} ». Selon la concentration en Zn, on pourra observer, en addition au premier type, d'autres centres de couleur du type « $ZnS_xSe_{1-x}S$ » et « $Zn_xCd_{1-x}Se$ » (Brekhovskikh *et al*., 1982); ces deux derniers types sont connus pour former le jaune de cadmium, probablement à l'origine de la coloration jaune du verre *antique 26* étudié ci-dessous.

Yu *et al*. (2000) proposent un spectre Raman de conducteurs à base de ZnCdSe/ZnSe qui reste assez éloigné du spectre obtenu sur le verre *antique 80110* présenté ci-dessous. Wang *et al*. (2000) présentent en revanche le spectre Raman d'un mélange Cd/Se(±Zn) avec des bandes à ~190, ~290 et ~480 cm^{-1} très proches de celles du verre *antique 80110* ; enfin, Schreder & Kiefer (2001) reproduisent quant à eux, les spectres Raman de différents verres contenants des inclusions de CdS_xSe_{1-x} avec différentes proportions de S (voir spectres Raman 49). Les spectres proposés par ces auteurs nous permettent ainsi de corréler le spectre Raman du verre *antique 80110* à :

Un verre au $ZnCdS_xSe_{1-x}$ contenant une proportion de 45 % de S.

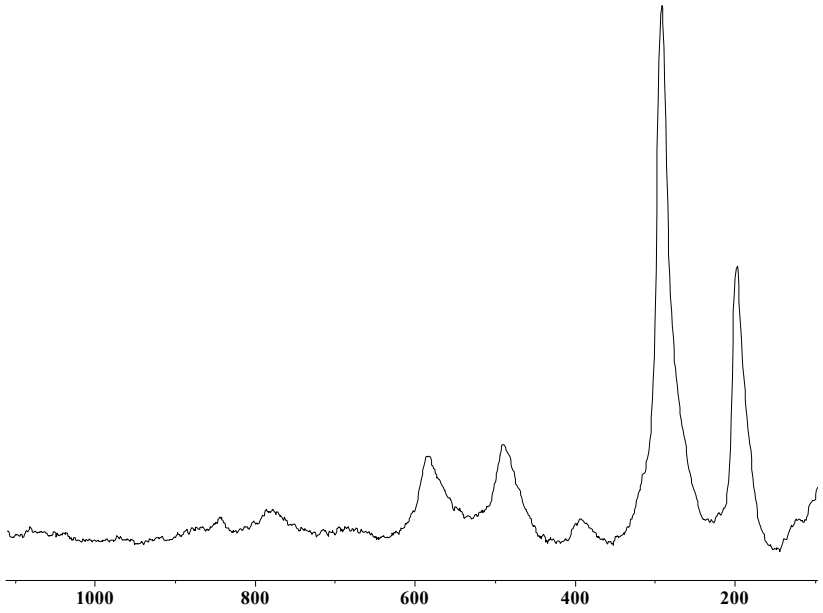
Schreder & Kiefer (2001) rappellent que les bandes Raman attribuées aux LO[1] et TO de *CdSe* sont, dans le cas de matériau à base de CdZnSe, remplacés par respectivement, les bandes LO et TO du complexe *ZnSe*.

Remarque : *le spectre Raman du verre* antique 80110 *(spectre 50) est présenté avec une échelle horizontale (cm^{-1}) inversée.*



Spectre(s) Raman {49}des nanostructures de CdS_xSe_{1-x} dans une matrice de verre ; selon Schreder & Kiefer (2001).

[1] LO (longitudinal optical) et TO (transversal optical)



Spectre(s) Raman {50}du verre *antique 80110*

Nombre d'onde cm^{-1}					*BUVE07*
195	288	391 (f)	483	580	780

Le verre *antique26*

Ce verre potassique de couleur jaune, ne fournit pas de spectre Raman. C'est l'intense fluorescence de ce verre qui constitue le principal obstacle à l'analyse. Cette fluorescence provient probablement d'une importante réponse électronique, soit d'éléments comme le baryum (Ba) ou le strontium (Sr), présents en infime quantité dans le verre (analyses confirmées par FX), soit des centres de couleur (Zn-Cd-Se) décrits plus haut.

La coloration des verres au Zn-Cd-Se-S peut être très variable -de jaune citron à rouge foncé- en fonction du rapport entre Se et $CdCO_3$ incorporés dans la composition du mélange vitrifiable. L'importance de l'oxyde de zinc adjoint n'est pas encore bien connue, en effet, selon certains auteurs, ce sont les verres à forte teneur en zinc qui sont colorés en rouge ; selon d'autres, ce sont ceux qui ne contiennent pas de zinc qui sont les plus rouges... (Brekhovskikh *et al*., 1982).

Analyse par EDX (section polie), Fluorescence X et Photospectrométrie.

Parallèlement aux analyses Raman présentées ci-dessus, des analyses effectuées par EDX, sur la surface du verre brut ou en section polie, ont pour objectif d'établir la composition semi-quantitative des différents composants de ces verres.

Les verres ne présentent aucune trace d'altération ou de présence d'une couche de gel de silice hydratée. En effet, le gel de silice, caractéristique d'une altération du verre, est facilement identifiable au MEB par l'instabilité du faisceau d'électrons occasionnée due à la forte hydratation de cette couche, ainsi que par la couleur plus sombre de cette couche lors de l'observation en électrons retrodiffusés (due à la densité de cette couche, inférieure à celle de la silice « saine ») (Sterpenich, 1997).

Dans deux cas particuliers (les verres *antique 80110* et *antique 26)*, l'EDX, de trop faible puissance et ne fournissant aucune explication cohérente à la coloration rouge ou jaune des verres, des analyses ont été effectuées par Fluorescence-X (FX) et par Photospectrométrie (PS) par les laboratoires des Verreries St-Just (*St Gobain Glass*).

Les résultats sont détaillés dans le tableau suivant :

	Fondant potassique		***Fondant sodique***					
Ref.	*antique 80110*	*antique 26*	*antique 54*	*antique 73*	*cordelé*	*imprimé*	*ordinaire*	*antique*
Couleur	rouge	jaune	vert	bleu	incolore	incolore	incolore	incolore
Composition	Na<K, Ca** Al*, Zn, Se*, Cd*, S**	Na<K, Ba, Zn, Se*, Cd*, Sr*	Na, K, Ca Mg, Al, Cr*, Cu**	Na, K**, Ca, Mg*, Cu	Ca, Na, Mg*, Al**	Na, Ca, Mg*, Ba	Na, Ca, Mg, Al*	Na, Ca, Mg*
Analyses	EDX, FX, PS	EDX, FX, PS	EDX	EDX	EDX	EDX	EDX	EDX

* existe en faible proportion. ; ** en très faible proportion.

Tableau 16.

IV.2.2 Les minéraux chromophores

La composition des pigments commerciaux utilisés par les vitriers, aussi précise soit-elle est très rarement connue et identifiée à 100%. En effet, différents facteurs viennent compliquer le problème :

1) Les pigments fournis dans le commerce (en ce qui concerne les pigments minéraux du moins) ont un pourcentage de pureté qui peut varier de 99%, 90% à 85%, voire moins (ex : Fe^{3+} oxyde à 85 %[1]). Dans ce cas, le reste de la

[1] Fe^{3+} oxyde ref. F0149, Fisher Lab 98-99 catalogue.

composition (les 1, 10 ou 15%) est soit approximativement précisée (teneur fournie en chlorures, phosphates, sulfates, divers sels, etc.), soit pas du tout indiquée. Aussi, lorsqu'un vitrier ajoute à sa composition un oxyde de fer dit «Fe_2O_3» à 85%, il ne faut pas s'étonner si on trouve des hydroxydes de fer, ou encore du zinc, du cuivre, du titane ou du cadmium.

2) Le deuxième point concerne la dénomination des pigments minéraux comme celui des pigments organiques. On peut citer l'exemple de termes généraux tels que « cobalt blue », « lead tin yellow », « ocre rouge », qui sont des termes couramment utilisés par les artistes et archéologues tout au long des siècles précédents et qui continuent de nos jours à trouver un certain écho. La grande variabilité de la « composition réelle » existante sous ces appellations ne fait qu'entretenir le flou lié à l'identification de la composition des différents pigments. Il serait donc temps de profiter des méthodes modernes d'analyse pour éviter de continuer à employer ces termes inadaptés (ceux-ci ne doivent pas pour autant être relégués aux bibliothèques, mais être réservés sans aucun doute aux domaines de l'Histoire des Sciences et de l'Histoire de l'Art).

L'analyse des pigments utilisés dans cette étude a été essentiellement faite par diffraction X et par Microscopie Raman. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont présentés dans le tableau 17, parallèlement à la composition communiquée par le fabricant.

Il nous faut rappeler, que contrairement à l'analyse DX où un broyage supplémentaire des poudres est nécessaire, l'analyse par MR se fait directement sur les poudres, telles qu'elles se présentent au vitrier lors de l'opération de coloration des verres.

Résultats (attribution des bandes Raman)

L'analyse des minéraux chromophores porte ici sur la composition INITIALE : toutes les grisailles sont composées de différents **oxydes colorants** mélangés à un **fondant rocaille** (5 SiO_2 + 4 oxyde de plomb, *proportion en moles*). Le mélange est alors additionné à un liant (*gomme arabique*) pour être appliqué sur le verre par cuisson. C'est le mélange obtenu juste avant l'addition du liant qui est analysé dans cette section.

Dans certains cas particuliers (pigments *verts*, *bleus* et *bruns*), les pigments sont mélangés dans de l'alcool et calcinés à des températures avoisinant les 1100-1200°C. Ce n'est qu'après cette opération et un léger broyage qu'ils sont alors mélangés avec le fondant et le liant, et appliqués sur le verre par une légère cuisson.

Nom	Couleur réelle	Composition "communiquée"	Résultats par		T°C de calcination
			MR	DX	
Jaune[(1)]		*Antimoniate de plomb* (contient également le ***fondant rocaille***)	***$Pb_2Sb_2O_7$ + PbO*** *(litharge ou massicot)*	***$Pb_2Sb_2O_7$*** *(Bindheimite)*, ***PbO*** *(litharge ou massicot)* + *ind.* *(spectre Djau, annexe 4)*	
Vert[(1)]		*$30\times Cr_2O_3 + 10\times Co_3O_4 + 10\times Pb_3O_4$* (contient également le ***fondant rocaille***)	***Cr_2O_3 + $PbCrO_4$ / $PbCrO_4$.PbO + PbO + Co_xO_y***	***Cr_2O_3, $PbCrO_4$, PbO(?)*** *(litharge)* + *ind.* *(spectre Dvert, annexe 4)*	1100°C
Bleu[(1)]		*Aluminates de cobalt : $1\times Co_3O_4 + 3\times Al_2O_3$* (contient également le ***fondant rocaille***)	***$CoO.nAl_2O_3$***	*Non identifié* *(spectre Dbleu, annexe 4)*	1250° C
Noir ordinaire[(1)]		*$60\times Fe_3O_4 + 40\times MnO$* (contient également le ***fondant rocaille***)	***a-Fe_2O_3 + Mn_xO_Y***	***a-Fe_2O_3, Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$?*** *(Jakobsite) ; (spectre Dnoir, annexe 4)*	620°C
Marron (Brun) XVI[ème(1)]		*Noir ordinaire + zincate de fer + Fe_2O_3* (contient également le ***fondant rocaille***)	***a-Fe_2O_3***	***a-Fe_2O_3 + Fe_3O_4*** *; (spectre Dmar annexe 4)*	
Rouge[(1)]		*Fe_2O_3 obtenu à partir de FeS calciné* (contient également le ***fondant rocaille***)	***a-Fe_2O_3***	***a-Fe_2O_3*** *(spectre Drge, annexe 4)*	
Jaune d'argent		*Chlorure et sulfure d'argent dans de l'ocre rouge*	***a-Fe_2O_3***	*Attente de confirmation*	>580°C

[(1)] Rappel : les six colorants cités ci-dessus contiennent, outre les produits cités, le fondant rocaille mélangé dans la proportion d'environ 50% en poids. ; *ind.* : pics ou bandes indéterminés.

Tableau 17.

Pigments jaunes

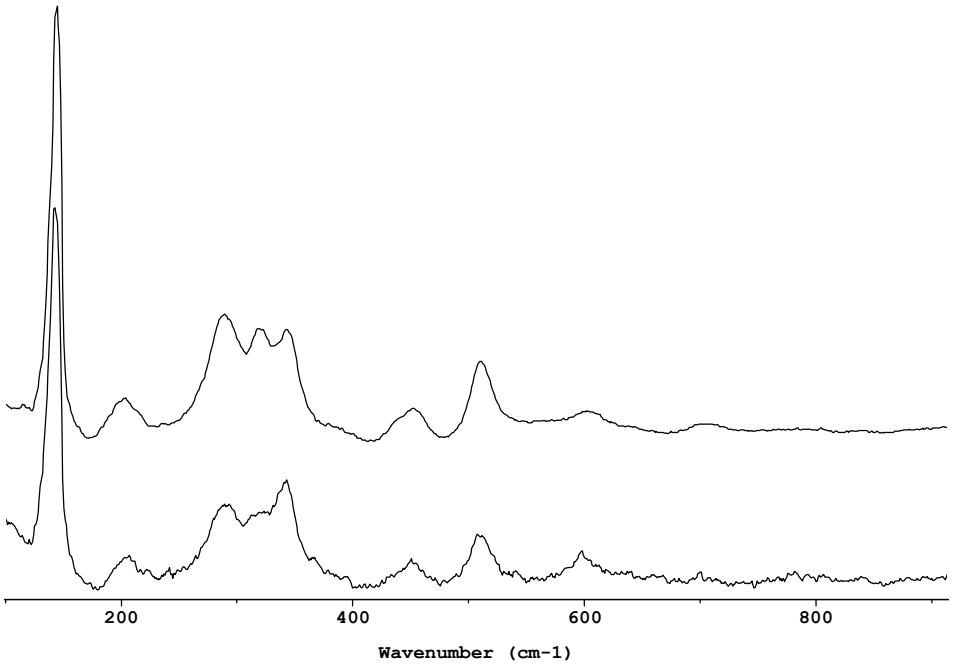
L'analyse des pigments jaunes par MR fournit un spectre de **$Pb_2Sb_2O_7$**, plus communément appelé « Naples yellow » ou encore Lead (II) antimoniate[1] (spectre Raman 50), précédemment identifié en MR par Bell *et al*. (1997) (« B »), avec toutefois moins de bandes caractéristiques que dans le présent mémoire. Ce pigment minéral est également mentionné par Colomban (2001) comme étant un colorant jaune fréquemment observé sur certaines céramiques. Il est principalement identifié par les bandes Raman suivantes :

Ref.	*Pigment Jaune*, **$Pb_2Sb_2O_7$, Bandes Raman (cm^{-1})**									
B	140	(*)	(*)	~329	(*)	448	(*)			
Pt, BVJAX	**145**	**200**	**285[(a)]**	**318**	**336[(a)]**	**449**	**508**	**599**	**702**	**960**

(*) bandes Raman existantes sur le spectre publié mais non signalées par l'auteur dans le texte.

Du reste, ce résultat correspond parfaitement à la dénomination donnée par le fournisseur (voir tableau 17) ainsi qu'aux résultats de l'analyse DX (*Bindheimite,* $Pb_2Sb_2O_7$).

Les bandes Raman situées à 285 et 336 cm^{-1} (notées par **(a)** dans le tableau ci-dessus) peuvent probablement être attribuées au PbO tétragonal (ou *litharge*).



[1] La date de première synthèse ou de fabrication de ce pigment minéral est 1570-1293 B.C en Egypte (Clark, 1997).

Spectre(s) Raman {51}du pigment jaune seul (spectre du bas) -BVJA6- et sur le verre *cordelé* (spectre du haut) -BVJA3-

L'analyse des pigments sur verre, en section par EDX (voir tableau 18), montre, comme nous le verrons ultérieurement, que le titane est omniprésent dans tous les pigments jaunes. Il est alors incontestable que cet élément fait partie de la composition du pigment alors que les analyses par MR ou par DX n'ont pas permis de le mettre en évidence.

Pigments verts

Une analyse des produits élémentaires ayant servi à fabriquer le pigment vert a été réalisée. Il s'agit notamment d'oxyde de chrome (Cr_2O_3, *eskolaïte*, fiche 10), d'oxyde de cobalt Co_xO_y (fiche 9) et d'oxyde de plomb (Pb_3O_4, *minium*, fiche 5).

Notons que l'utilisation de l'oxyde de chrome n'ayant débuté en Europe qu'à partir du début du XIX^{ème} siècle (Colomban, 2001). L'identification de ce minéral dans les pigments devient dès lors un mode de datation relatif fort séduisant.

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus sur les produits de base du pigment vert (Pt) en comparaison avec les données existantes dans la littérature concernée (M : Melendres, 1991 ; B : Bell *et al.*, 1997 ; Be : Beattie & Gilson, 1970 ; A : Abourazzouk, 1996, C : Chen *et al*., 2000).

Ref.	**Cr_2O_3, Bandes Raman (cm^{-1})**						
M						551	614
B	221	308	349			552	611
Be		303	351	397	530	551	609
A		300	350	397	530	550	610
Pt, FBVI3		**305**	**347**			**550**	**607**

Ref.	**Pb_3O_4, Bandes Raman (cm^{-1})**									
Bel		122	149	223	313	340*	390		480	548
S	32, 53, 64, 71, 86	121	151	223	314		391		481	550
Pt, FQVI4	**51, 60, 70, 84**	**120**	**150**	**223**	**313**		**391**	*	**480**	**549**

340* : bande que nous pensons provenir du litharge ; * : bande très faible intensité.

Ref.	**Co_xO_y, Bandes Raman (cm^{-1})**					
C : « Co_3O_4 + CoO »	192	465	511	604	667	
Pt, FBVI5 & FUCO3	**193**	**478**		**682**		

Rappelons que les pigments *verts*, *bleus* et *bruns* ont été mélangés dans de l'alcool, calcinés à des températures avoisinantes les 1100-1200°C, et, après un léger broyage, mélangés avec le fondant et le liant pour être enfin appliqués sur le verre par une légère cuisson.

L'analyse du pigment vert par MR livre des résultats forts intéressants. Son spectre Raman est en total accord avec les résultats obtenus par DX, la composition fournie par le fabricant ainsi qu'avec les données de la littérature concernée. Les produits secondaires du chrome ont déjà été identifiés par MR, notamment par (A) Abourazzouk (1996), (M) Melendres *et al.* (1992) ou encore (B) Bell *et al.* (1997). Le tableau suivant regroupe les différents résultats de ces auteurs ainsi que ceux obtenus sur le pigments vert **APRES** la calcination et l'addition du fondant (Pt, BQGR2).

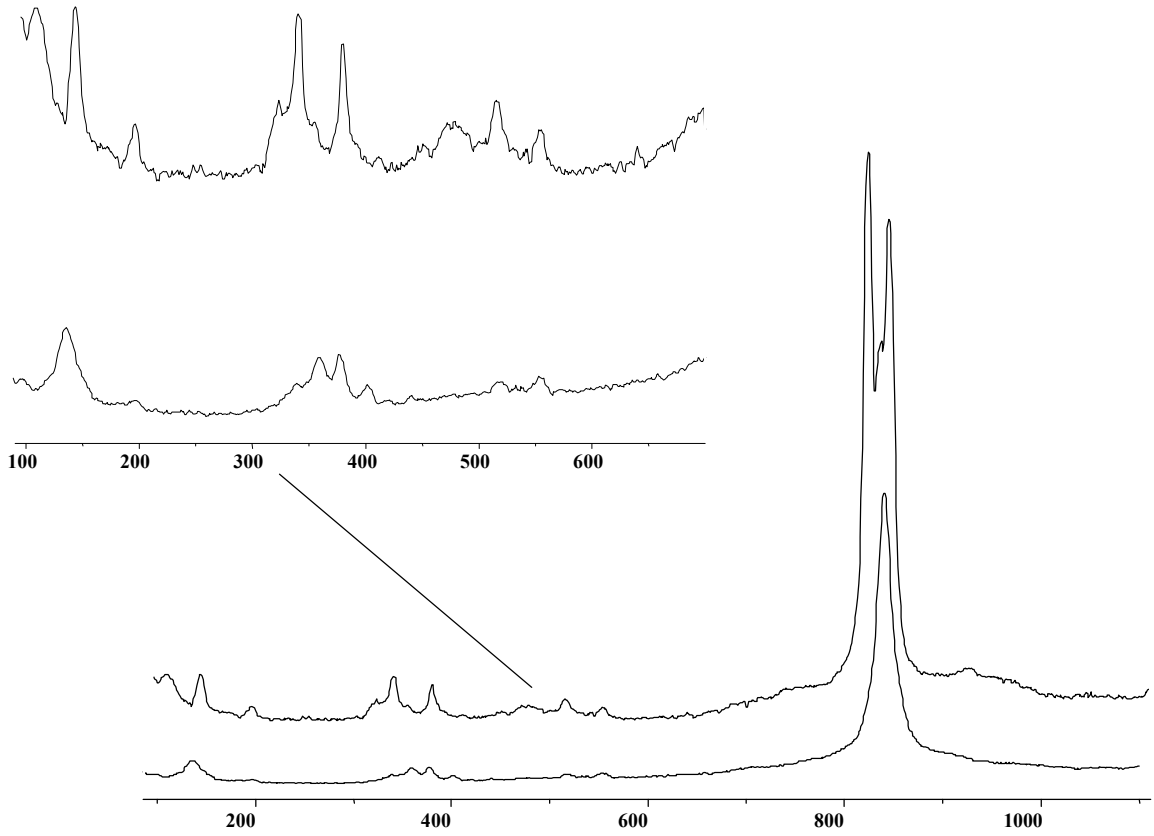
Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})												
A	$KCrO_4$				350						845			
A	$HCrO_4^-$			323		347							880, 953	
A	CrO_3												880, 975, 1006	
B	$Cr_2O_3.2H_2O$		266				487		552	585				
A	$Cr(OH)_3$							530						
M	$Cr(OH)_3$						524							3490
M	CrO_4^{2-}										840			
B	$PbCrO_4$				338	360	372		403		841			
B	$PbCrO_4.PbO$				336	358	374		401		838			
Pt	*Pigment vert* ***après calcination***	**138**	**196***		**337**	**358**	**376**		**401**	**515***	**552***		**839**	

* : faible intensité de la bande Raman.

Outre les produits décrits dans le tableau ci-dessus, les spectres Raman de produits de complexation du chrome avec des alcalins, halogénures ou autres métaux (ex : K_2CrO_4, $HCrO_4^-$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr_3O_{10}^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$, $MnCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $CrCl_3$, $CrCl_2$, …) sont également décrits par Abourazzouk (1996).

Les bandes Raman du pigment vert (détaillées dans le tableau ci-dessus) correspondent au produit de la réaction de chauffage entre l'eskolaïte (Cr_2O_3) et le minium (Pb_3O_4), lors de la calcination du mélange (Cr_2O_3 + Pb_3O_4 + oxyde de cobalt Co_xO_y, hors proportions). La réaction suivante décrit le phénomène de complexation qui s'opère entre ces différents composés en présence d'oxygène :

$$3Cr_2O_3 + 2Pb_3O_4 + 5O_2 \rightarrow 6PbCrO_4 \text{ (}crocoïte\text{)} \qquad [20]$$



Spectre(s) Raman {52}, pigment vert sur verre, spectre du haut -BUVE04-, pigment vert seul, spectre du bas -BQGR02-

Des composés du type de $PbCrO_4.PbO$, décrits par Bell *et al*. (1997), peuvent également être issus de la réaction. En revanche, s'il est certain que le cobalt a un rôle prépondérant dans la coloration verte de ce pigment (la *crocoïte* seule est jaune/rouge), son implication chimique lors de la calcination n'est pas encore bien définie.

Les bandes Raman situées à ~196 et ~515 cm^{-1} (en bleu dans le tableau ci-dessus), n'ont pu être attribuées à aucune espèce connue de complexe du Cr, mais elles sont en revanche très proches des bandes caractéristiques du pigment *bleu,* constitué principalement *d'aluminate de cobalt* (201, 512, 841 cm^{-1}) (rappelons que l'oxyde de cobalt est l'un des ingrédients entrant dans la composition du pigment vert).

La bande à 552 cm^{-1} (en vert foncé dans le tableau ci-dessus), de très faible intensité, correspond à la bande de l'eskolaï te et trahit la présence de ce réactif dans le produit final de la réaction après calcination.

Enfin, la bande Raman à 138 cm^{-1} (en jaune), également absente de tous les produits du Cr présentés ci-dessus, pourrait fort probablement provenir d'un oxyde de plomb complexé, ou non, au produit final (ex : PbO (*massicot*) : 143 cm^{-1}, PbO (*litharge*) : 145 cm^{-1}).

L'analyse par DX de ce type de pigment présente une grande multiplicité de bandes, rendant l'interprétation encore plus complexe. Le spectre permet néanmoins de confirmer la présence *d'eskolaïte* et de *crocoïte,* mais de nombreuses autres bandes restent encore non attribuées (annexe 4, spectre DX, Dvert).

Pigments bleus

Si on a pas pu disposer de tous les produits de base ayant servi à la fabrication du pigment bleu ($Co_3O_4 + Al_2O_3$), l'analyse du produit final correspond bien au produit de cuisson attendu, soit plus précisement, de l'aluminate de cobalt, de formule : $CoO.Al_2O_3$ encore nommé « cobalt blue »[1].

Le pigment bleu ayant lui aussi été calciné à plus de 1000°C, il était prévisible d'observer dans les produits finaux des complexes issus de la réaction entre les différents produits de base ($Co_3O_4 + Al_2O_3$). Le tableau suivant reprend les bandes Raman identifiées pour l'oxyde d'aluminium (de faible réponse Raman en général) entrant en partie dans la composition du pigment bleu (G : Griffith, 1987 ; P : Pinet *et al.*, 1992).

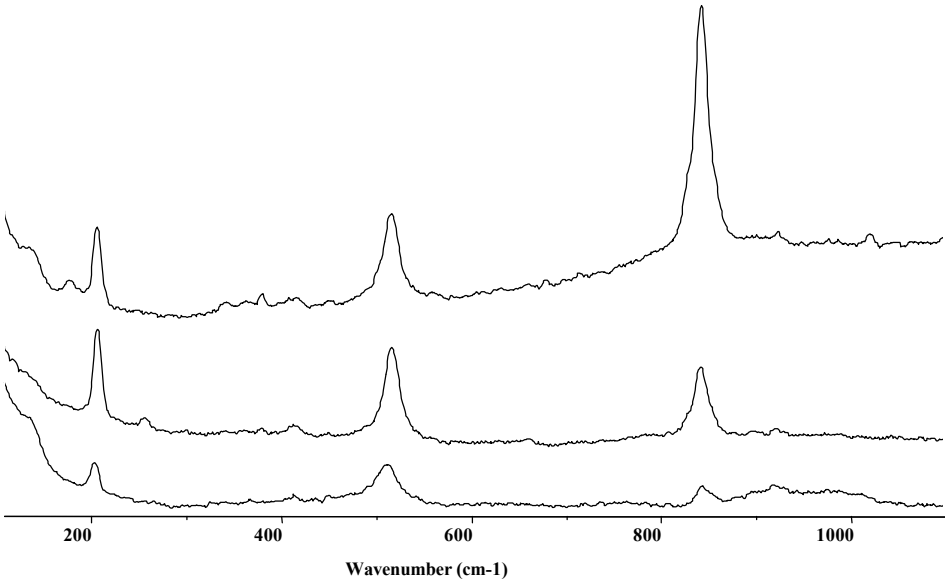
Ref.	**Al_2O_3**, *(corindon),* **Bandes Raman (cm^{-1})**										
G	378	418	432	451		578		645		751	
P	380	418	428					644		750	

Les spectres Raman des différents oxydes de cobalt sont très peu nombreux voire inexistants dans la littérature. Le spectre obtenu sur le pigment bleu est cependant très semblable àcelui identifié par (B) Bell *et al*. (1997) et (C) Chen *et al*. (2000).

Ref.	*Pigment bleu,* **$CoO.Al_2O_3$, Bandes Raman (cm^{-1})**							
C : « $Co_3O_4 + CoO$ »	192		465	511	604	667		
B	203			512				
Pt, BTBL2	**201**		**412***	**~512**			*841**	*919**

Colomban (2001) cite aussi la forme spinelle « $CoAlO_4$ » obtenue par réaction entre le cobalt et Al_2O_3, alors que Bachmann (1980) donne, quant à lui, pour ce spinelle, la formule plus correcte $CoAl_2O_4$. Quoi qu'il en soit, les bandes Raman observées ne correspondent pas aux bandes de ce spinelle. Notons également que les deux faibles bandes à 841 et 919 cm^{-1} semblent correspondre aux bandes parasites de l'objectif *Olympus* (voir Chapitre 1, *II.1.3*).

[1] 1775 : date de début de fabrication de ce pigment (Bell *et al.*, 1997)



Spectre(s) Raman {53}de bas en haut, du pigment bleu seul -BTBL02- sur le verre *imprimé* -BTBL07- et sur le verre *antique 73*-BTBL12-

La faible connaissance que l'on a de la structure des différents oxydes de cobalt se perçoit même dans l'analyse par DX. En effet, le spectre DX obtenu sur le pigment bleu (annexe 4, fiche *Dbleu*) ne peut être pour l'instant corrélé à aucune des espèces du cobalt déjàrépertoriées dans les fiches d'identification *ASTM* ou *JCPDS*.

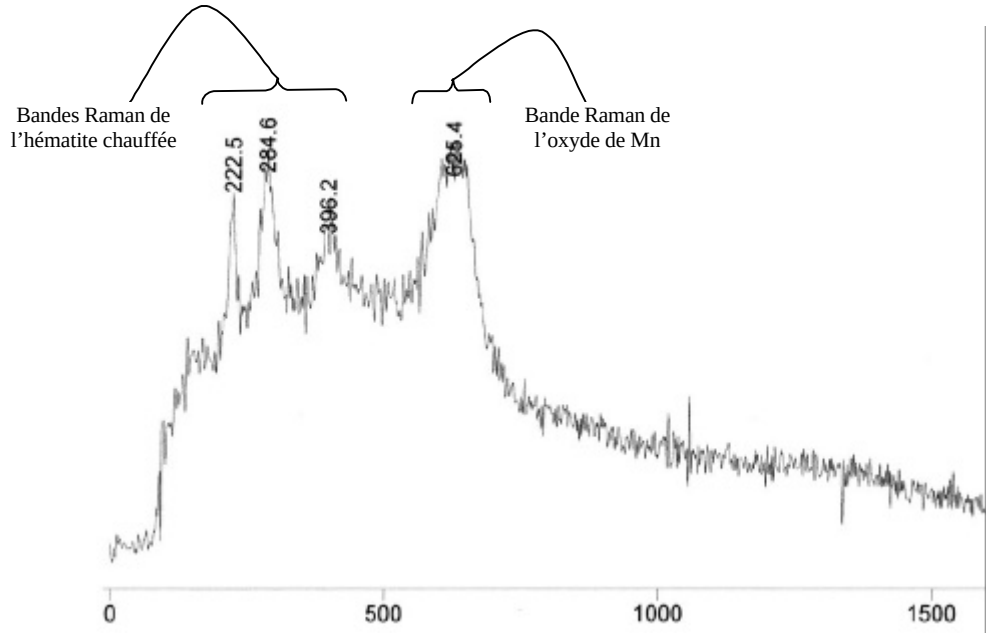
Pigments noirs

L'analyse des pigments noirs par MR confirme les difficultés rencontrées lors de l'étude de produits opaques ou fortement absorbants (voir Chapitre 1, *II.1*). Certains résultats acquis corroborent néanmoins la composition en oxyde de manganèse du pigment (bande Raman à 625 cm^{-1}). La faible réponse du signal Raman ne permet pas, par contre, d'affirmer avec certitude de quel type d'oxyde de manganèse il s'agit (MnO, MnO_2, Mn_2O_3, …). Signalons également qu'aucune trace de magnétite (également noire) mentionnée dans la composition initiale n'a pu être détectée par MR.

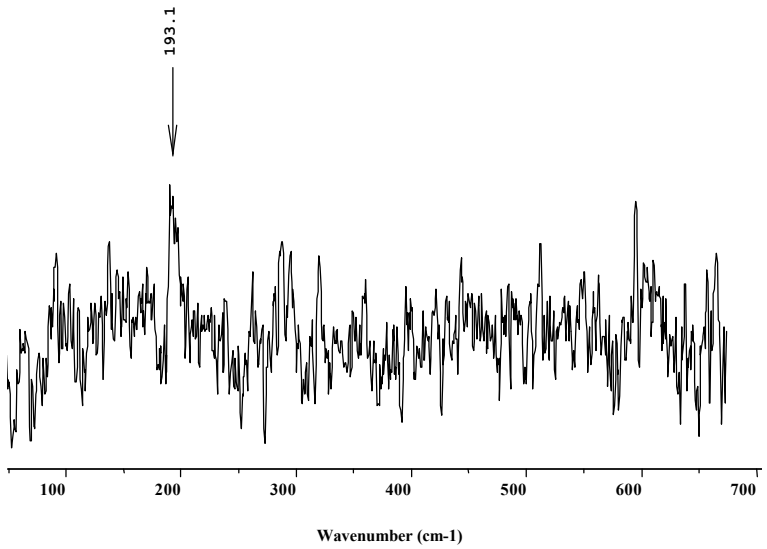
Bell *et al*. (1997) soulignent les mêmes difficultés rencontrées lors de l'analyse de pigments noirs à base de magnétite. Celle-ci se transforme rapidement, selon ces auteurs, en hématite sous l'échauffement du laser (pour des températures > 400°C). Ce phénomène, également décrit par de Loseva *et al*. (1971) et de-Faria *et al*. (1997), est largement détaillé dans la partie consacrée aux oxydes de fer (chapitre 4, *IV.1.5*). De plus, « l'effet de la chauffe sur l'hématite », phénomène également traité dans la section

IV.1.5 du chapitre 4, semble là aussi d'actualité. Il semble en effet que, dans le cas présent, la cuisson du pigment sur le verre (entre 620 et 750°C) ait non seulement provoqué la formation d'hématite à partir de magnétite mais également une transformation de la structure de l'hématite (décalage et élargissement de certaines bandes Raman) (voir chapitre 4, *IV.1.5*).

Cette constatation, en relation avec l'analyse du pigment noir, rejoint la remarque déjà faite antérieurement et mettant en garde les interprétations trop hâtives, liées à l'étude de la composition de certains objets. Comme nous le montre l'exemple que nous venons de décrire, **ce n'est pas parce que nous obtenons de l'hématite dans le produit qui nous est parvenu que la composition originelle (palette de l'artiste) du pigment était à base d'hématite !**



Spectre(s) Raman {54}du pigment noir seul montrant la présence d'hématite chauffée et d'oxyde de Mn -EONO20-



Spectre(s) Raman {55}du pigment noir seul -FQVI07-

L'analyse par DX confirme (annexe 4, fiche *Dnoir*), quant à elle, la présence dans ce pigment d'hématite, issue de l'oxydation de la magnétite lors de la calcination du pigment. Certaines traces de magnétite sont également visibles sur le spectre DX de ce pigment, alors que l'attribution de certaines bandes à la *jakobsite* ($MnFe_2O_4$) reste encore une hypothèse à confirmer.

La présence d'une bande de très faible intensité, à ~193 cm^{-1}, laisse à penser que celle-ci correspond à un oxyde de cobalt (bande située à ~200 cm^{-1}, voir pigment bleu).

Ref.	*Pigment noir,* **Fe_2O_3 chauffée + Mn_xO_y, Bandes Raman (cm^{-1})**				
Pt, FQVI7	**193**			*	
Pt, EONO20		**222**	**284**	**396**	**625**

Pigments marrons

L'opacité des composants de ce pigment est, comme dans le cas du pigment noir, une source de complication pour l'analyse par MR. La composition initiale du pigment fourni par la fabricant est, sans tenir compte des proportions (tableau 17) : de la *magnétite* (Fe_3O_4), du *zincate de fer*, de *l'hématite* (Fe_2O_3) et de *l'oxyde de manganèse* ($Mnx Oy$). Le mélange est dilué, calciné et broyé, comme pour le pigment bleu ou le pigment vert.

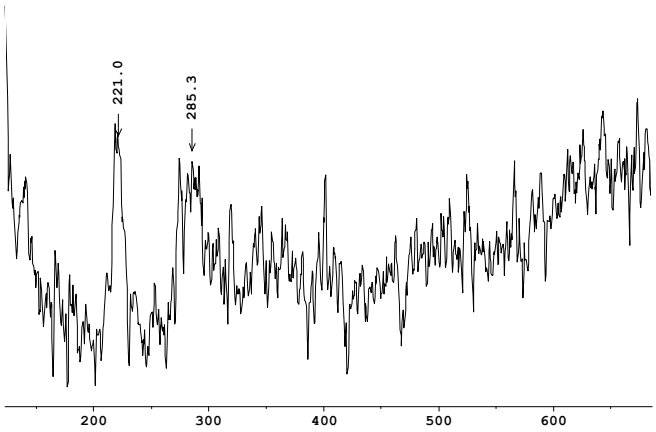
L'analyse par MR n'a abouti qu'à l'identification de l'hématite chauffée (probablement sous l'effet du laser, ou lors des calcinations/cuissons subies par le pigment -figure 39-); notons cependant que, ni la magnétite, ni le zincate de fer, n'ont

été observés après la calcination (>1000°C), de sorte que nous n'avons plus après cette étape que de l'hématite et de l'oxyde de manganèse fortement oxydé.

De plus, la fragilité des microcristaux de pigments constituant la poudre est fondamentalement défavorable à une analyse par MR. C'est en effet la très petite taille des cristaux qui entraîne un effet d'échauffement local et une incapacité de diffusion de la chaleur au reste de l'échantillon. Ce phénomène se traduit alors par de légères modifications tels qu'un échauffement partiel de l'hématite. Les analyses menées sur les *pigments sur verre* permettent, comme nous le verrons ultérieurement, d'acquérir des spectres de meilleure qualité (le verre en contact avec les grains de pigment permet de diffuser le chaleur du laser et empêche les échauffements locaux) (figure 47).

L'analyse par DX (annexe 4, fiche *Dmar*), bien que destructive, donne des résultats plus concluants. On détecte ainsi la présence d'hématite et des traces de magnétite. Le zincate de fer, qui a probablement été oxydé lors de la calcination, n'est plus détecté ni par DX, ni par MR.

Ref.	*Pigment marron,* **Fe_2O_3 « chauffée », bandes Raman (cm^{-1})**			
Pt, BXMA11		**221**	**285**	



Spectre(s) Raman {56}, très peu intense, du pigment marron seul - BXMA11-

Pigments rouge

Le pigment rouge a été fabriqué par calcination de FeS. Il semble toutefois que la température de calcination, plus basse que celle employée pour les pigments verts, bleus et marrons, ait permis de conserver une hématite de structure *normale* (non chauffée). Le spectre Raman obtenu est donc semblable en tous points à celui d'une hématite classique (Fiche 3) et aucune trace de FeS n'a été détectée. Le tableau suivant regroupe quelques spectres d'hématites issus de la littérature. (F : de Faria *et al.*, 1997 ; S : Smith *et al.*, 1999, Pt : présent travail).

L'analyse par DX confirme ces résultats et donne une composition en hématite du pigment rouge et une absence de FeS qui a probablement totalement réagi.

Ref.	**a-Fe_2O_3, bandes Raman (cm^{-1})**							
S	**225**	244	293	299	410	494	610	
F	**225**	247	293	299	412	498	613	1320
Pt, FQVI2	**224**	**243**	**293**	*	**410**	**497**	**610**	**1320**

Pigments « Jaune d'argent »

Dans les deux types de pigment « Jaune d'argent » fournis par le fabricant, aucun résultat probant n'a été enregistré. Seule la matrice du pigment (voir Chapitre 5, *II.2.1*), autrement dit l'hématite, a été détectée par MR. Aucune trace de sulfure ou de chlorure d'argent n'a été identifiée par MR dans le mélange ; du reste, l'identification de ces produits semble poser certaines difficultés déjà rencontrées lors de l'analyse des produits étalons d'acanthite (Ag_2S) et de chlorargyrite (AgCl).

IV.2.3 Les interactions pigments / verre

Les réactions à l'interface verre/pigment ou verre/gel d'altération sont les phénomènes initiateurs de cette étude. C'est suite à la découverte du complexe « $PbCrO_4$ » ou « $PbCrO_4$.PbO » par MR (voir ce chapitre, *IV.2.3*), qu'il nous a semblé intéressant de tenter de mettre en évidence les interactions post-chauffages entre les trois éléments fondamentaux que sont : le **Verre** / les **Pigments** / le **Fondant**.

Il est en effet concevable que la couche de pigment appliquée sur le verre réagisse avec ce dernier lors de la cuisson. On s'attend dans ce cas à obtenir des produits de complexation du type M*x*Si*y*O*z*. Pour les identifier, des analyses par MR on été tentées à travers le verre, à l'interface supposée *verre/pigment* (figure 42). Cependant, aucun résultat concluant n'a été obtenu par cette méthode d'analyse, décourageant pour l'instant les recherches dans cette voie.

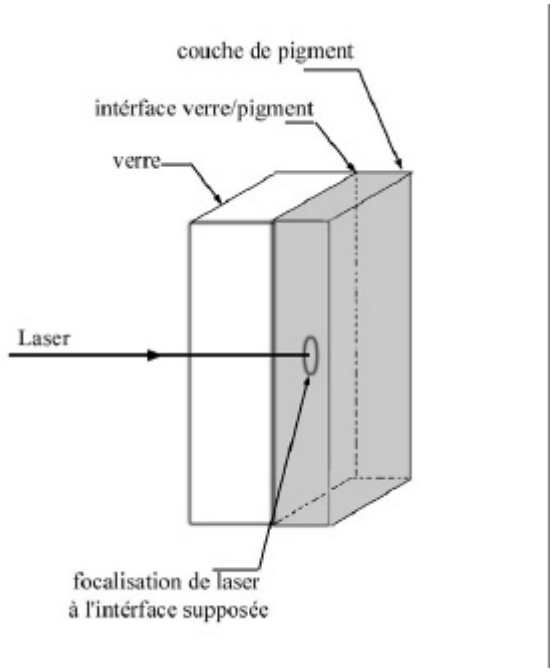


Figure 42. Mode d'analyse par MR, en transparence, de l'interface pigment/verre.

L'analyse par MEB/EDX a, en revanche, permis de mettre en évidence la migration de certains ions dans le sens verre → couche de pigment, ou dans le sens couche de pigment → verre.

Afin de bien interpréter tous les résultats pouvant entrer en considération dans ces migrations, il faut disposer de toutes les données de base concernant la composition élémentaire des différents verres et pigments. C'est pourquoi il a été réalisé, pour chaque type de pigment, une observation de la répartition des grains et des degrés d'homogénéité des couches de peinture. Les résultats sont examinés dans les paragraphes suivants, pigment par pigment avec, dans certains cas, des analyses plus spécifiques à certains types de verres (ex : pigment *marron* sur verre *antique26*). Des analyses ont également été effectuées sur les 'verres seuls' par MR, MEB/EDX, Fluorescence X et Photospectrométrie et, sur les 'pigments seuls', par DX et par MR (voir les paragraphes précédents *Le verre IV.2.2* et *Les minéraux chromophores IV.2.3*).

Ces analyses (que l'on nomme ***traverse(s)***) sont effectuées avec des points d'impact sélectionnés sur toute la largeur d'une section verre/pigment. Le nombre de ces points varie entre 7 et 8 selon les cas. Ces analyses en *traverse* sont toujours confirmées par d'autres analyses, également ponctuelles, mais effectuées sur des points choisis ***aléatoirement*** sur la surface en section pigment/verre.

Enfin, des ***cartographies*** analytiques représentatives de la répartition des différents éléments viennent également appuyer tous les résultats obtenus par *traverse* (figure 43).

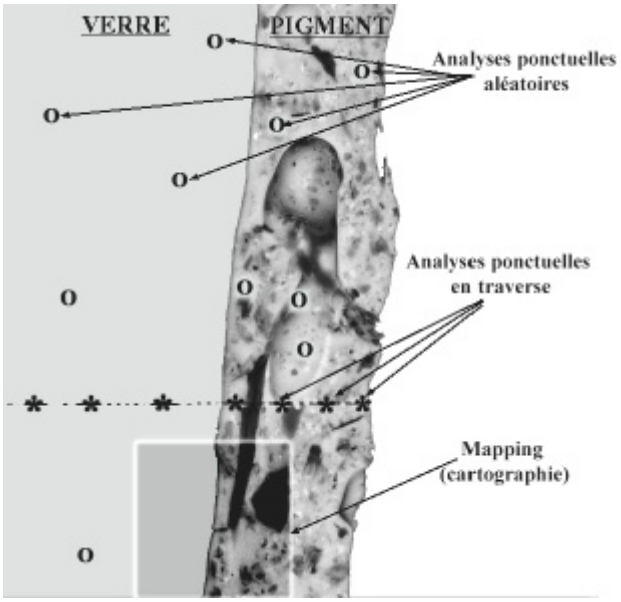


Figure 43.

Signalons, avant de décrire en détail chaque type de « pigment sur verre », une observation commune à l'ensemble du corpus et qui n'est donc pas redéveloppée pour chaque type de « pigment sur verre » :

- ✓ Dans les cas où le Zn et le K se trouvent présents dans le verre de manière significative, on observe la **migration de ces ions dans le sens verre ® couche de pigment**. Cette migration manifeste s'observe principalement sur les verres *antique 80110* et *antique 26*. Celle-ci est alors fonction de nombreux paramètres telles que la taille des ions ou l'affinité de ces même ions avec l'oxygène, et permet d'anticiper les phénomènes d'altération des verres et de prévoir les différents produits de corrosion susceptibles d'être observés lors du vieillissement des verres ; ex : syngéite pour le K, gypse pour le Ca, carbonates de zinc pour le Zn, etc. Ces résultats semblent appuyés par les observations de Sterpenich (1997) qui note le caractère particulièrement labile du K et du Zn lors de l'altération des verres. Le Zn serait, selon cet auteur, un des métaux lourds les plus mobiles avec le Ni et le Cr (15 à40% de la mobilité du K).

La totalité des pigments sur verres ont été analysés ; cependant, seuls 5 « pigments sur verres » ont fait le sujet d'une étude en *traverse*. Il s'agit des 4 verres colorés (*antique 80110*, *antique 26*, *antique 54* et *antique 73*) ainsi que du verre incolore (*cordelé*). Les graphiques sont présentés en annexe 2 et sont agencés de la sorte : en ordonnée, le pourcentage massique relatif de chaque élément entre le premier point d'impact et le dernier point d'impact ; en abscisse, la position des différents points d'analyse.

Certains graphiques ont nécessité, afin de mieux visualiser les évolutions des courbes, une séparation entre les composants majeurs (ex : Pb, Si ...) et les composants moindres (ex : Cr, Ti, Al, …). Les courbes sont alors présentées l'une en dessous de

l'autre. Enfin, la position des points d'impact de la « *traverse* en section » est également représentée sous les graphiques.

Caractéristiques des différentes couches de pigment :

Pigment	Epaisseur de la couche	Distribution des grains et observations optiques (+ analyse élémentaire)	Photos
Jaune	10-200µm	Hétérogène avec des vacuoles[1] de ~ 60×40 µm. De nombreuses petites *zonations* d'éléments 'lourds' de ~3µm (plomb).	14, 21
Vert	~60 µm	Hétérogène avec des vacuoles pouvant atteindre 100 µm de long ; quelques petites *zonations* d'éléments 'moyens/lourds' de ~3µm.	55
Bleu	30-70 µm	Hétérogène avec de nombreuses vacuoles de 30 µm de long; quelques petites *zonations* et inclusions 'fibreuses' pouvant atteindre 6-7µm et correspondant àdes complexes Co/Al.	59,150, 206, 210
Marron	20-95 µm	Plutôt homogène avec de nombreuses vacuoles de 115 µm de long; quelques petites *zonations* d' 'éléments moyens'.	53
Noir	50-95 µm	Hétérogène avec quelques vacuoles de 25 µm de diamètre; quelques *zonations*.	40
Rouge	50 µm	Hétérogène avec de nombreuses vacuoles 50 µm de long; très nombreuses *zonations* d'éléments 'moyens/lourds'.	24, 41

[1] Les bulles ou vacuoles sont provoquées, selon Verita (1996) "par la décomposition thermique suivie de l'élimination de gaz des matières présentes peut-être de façon accidentelle dans les grisailles".

		Fondant potassique		***Fondant sodique***					
		antique 80110	**antique 26**	**antique 54**	**antique 73**	**cordelé**	**imprimé**	**ordinaire**	**antique**
		rouge	**jaune**	**vert**	**bleu**	**incolore**	**incolore**	**incolore**	**incolore**
COMPOSITION	*Seul*	*Na<K, Ca*** Al*, Zn, Se*, Cd*, S**	*Na<K* Ba, Zn, Se*, Cd*, Sr*	*Na, K, Ca* Mg, Al, Cr*, Cu**	*Na, K**, Ca* Mg*, Cu	*Na, Ca* Mg*, Al**	*Na, Ca* Mg*, Ba	*Na, Ca* Mg, Al*	*Na, Ca* Mg*
	+ *Pigment jaune*	Pb, Sb, Ti, Zn**, Zr*	*Na*, K* Al, Sb, Ti	*Na* Pb, Sb, Ti, Cd	*Na, Ca* Al, Pb, Cd**, Cu**, Ti, Sb	*Na, Ca* (Au?), Cd, Ti, Sb (??), Pb			
	+ *Pigment vert*	*Na, K, Ca** Pb, Cr, Co, Zn*	*K* Pb, Cr, Co, Zn*	*Na, Ca** Pb, Cr, Co	Pb, Cr, Co, Cd**	*Na, Ca* Co, Pb, Cr			
	+ *Pigment bleu*	*Na, K* Pb, Al, Co, Zn	*Na*<K* Pb, Al, Co, Zn		*Na, Ca* Pb, Al, Co, Fe**	*Na, Ca* Co, Pb, Al			
	+ *Pigment noir*	*Na, K** Al*, Pb, Cd*, Ti, Mn, Fe, Co, Zn**, Cu	*K* Pb, Ti, Mn*, Fe*, Co, Zn**, Cu	*Na, Ca** Al**, Pb, Ti, Mn, Fe, Co, Cu	Mn, Fe, Co, Pb, Ti*, Cu	*Na** Cd*, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Pb			
	+ *Pigment marron*	*Na, K* Pb, Fe, Zn	Pb, Mn, Fe, Zn	*Na, Ca** Pb, Mn*, Fe, Cu**, Zn	*Na, Ca* Pb, Mn, Fe, Zn	*Na* Zn, Cd, Mn*, Fe, Pb			
	+ *Pigment rouge*	*Na, K* Pb, Fe, Zn	*Na, K** Pb, Fe, Zn*	*Na, Ca* Pb, Fe, Cu*	*Na, Ca* Pb, Fe	*Na, Ca* Fe			

Tableau 18. Composition élémentaire des différents verres et des pigments sur verres par MEB/ EDX. Echantillons « pigments sur verres », **Analyses ponctuelles hors traverses**. On note la forte présence d'un élément en souligné ; la très faible présence d'un élément est signalée par une étoile (*) ; la présence infime par deux étoiles (**) ; la présence incongrue ou inattendue en « surligné ». Les alcalins et alcalino-terreux sont notés en *italiques*. Les pigments sur verres ayant fait l'objet d'une « *traverse* » sont « encadrés ». Enfin, la silice étant omniprésente, elle n'est pas signalée dans les compositions ci-dessus.

Remarque : lors des traverses on prend en considération l'allure générale des courbes et non chaque point dans son individualité car, si l'on considère chaque point d'analyse à part, les résultats risquent d'être faussés par la présence de micro-agrégats et par le faible nombre de points d'impact. On ne fera donc pas allusion à des CONCENTRATIONS en ce qui concerne la composition des verres, mais d'éléments MAJEURS et MINEURS car les résultats dépendent fortement du choix du point d'impact et de la représentativité de ce point par rapport à l'entité de l'échantillon.

Pigments jaunes sur verre

Analyses par MR

Les spectres Raman des pigments jaunes **seuls,** comparés aux spectres des pigments **sur verre,** ne fournissent aucune trace de réaction entre le pigment et le verre. Les spectres acquis sont semblables en tous points et sont présentés dans la figure « spectre Raman 51 ».

Traverse en section (EDX)

Pigment jaune sur verre *antique 26* (annexe 2).

Graph1 -Les éléments majeurs (plomb et silice)- : les deux courbes sont complémentaires et ne présentent pas de surprises. Le plomb est pratiquement inexistant dans le verre et croît de manière quasi linéaire dans le sens interface → couche de pigment externe.

Le seul point significatif est la présence, certes minime mais notable, de traces de plomb (1 % du total) au niveau du point d'analyse n°3 censé être situé dans le verre, proche de l'interface verre/pigment. Ce phénomène peut s'expliquer de deux façons :

1) Une migration de courte distance des atomes de plomb du pigment vers le verre et ceci sur une distance de ~120 µm (distance entre les point 3 et 4) ; rappellons que la migration des ions Pb du fondant des grissailles vers le verre support a déjà été relatée par Verita (1996) en ce qui concerne l'étude de vitraux archéologiques.

2) Une erreur due à la 'poire' d'intéraction du faisceau d'électron. En effet, si cette poire est trop large, elle peut prendre en considération la composition proche du point d'impact, c'est-à-dire, dans notre cas, se rapprocher un peu trop de la couche de pigment. Le diamètre de la poire d'interaction peut être estimée à plusieurs µm.

La silice est quant à elle constante dans le verre et diminue de manière quasi linéaire dans la couche de pigment à partir du point n°3. Le fait que la proportion de Si dans la couche de pigment ne soit pas constante, comme dans le verre, suppose un déplacement des atomes de Si dans le sens intérieur/extérieur de la couche de pigment lors du chauffage. Ce phénomène est d'autant plus clair qu'il se manifeste dans la totalité des analyses suivantes. Si on considère, dans le cas contraire, que la Si ne migre pas, on

devrait alors obtenir un gradient de Si quasiment constant dans la couche de pigment (ou alors variant de manière aléatoire).

La question reste entière quant au sens de l'éventuelle migration ; celle ci peut en effet être dans le sens :

- verre → intérieur de la couche de pigment.

ou dans le sens :

- extérieur de la couche de pigment → intérieur de la couche de pigment …

La solution à ce problème pourrait être apportée par un suivi du traçage isotopique du silicium.

Graph2 (K, Na, Zn, Cd, Sb, Ca, Ba, Al) :

- L'allure des courbes du K, du Na et de Zn est similaire à celle de la silice (avec des intensités relatives différentes); ces éléments sont constants dans le verre et diminuent de manière quasi-linéaire dans la couche de pigment, traduisant de la sorte une migration des atomes de K, Zn et Na du verre (potassique) vers l'extérieur de la couche de pigment.

Notons qu'il n'a été effectué aucun traitement d'altération accélérée ; les échantillons sont entreposés dans un environnement de laboratoire urbain. C'est donc lors de la cuisson, et ensuite, dans des conditions atmosphériques ambiantes, que la migration de ces ions a eu lieu.

Les éléments tels que Cd, Sb, Ca, Ba et Al ont été détectés dans des proportions très faibles, d'où de très sensibles fluctuations. On peut néanmoins observer que :

- Le Cd est détecté dans le pigment et est également présent dans le verre-support seul (*antique 26*). La faible quantité de cet élément ne permet malheureusement pas de conclure à une éventuelle migration. Par contre, le Sb présent dans le verre (même au point d'analyse n°1) est indéniablement issu du pigment.

- Le Ba originellement existant dans le verre (analyse par Fluorescence X) se retrouve dans le pigment dans des quantités assez importantes (6% au point 7 pour ~1% dans le verre au point 1). Le baryum migre peut-être du verre vers le pigment, mais il est également probable que cet élément soit déjà dans le pigment seul et n'ait pas été détecté par l'analyse EDX.

Enfin, certains éléments se retrouvent soit dans le verre, soit dans le pigment, soit encore dans les deux. Cependant, la faible proportion de ces éléments ne permet pas de conclure en ce qui concerne la migration. C'est notamment le cas du calcium (dont la proportion reste <1%) que l'on retrouve dans le verre *antique 26* comme sur le pigment jaune appliqué dessus. C'est aussi le cas de l'aluminium et du zirconium (probablement issus d'une pollution) et identifié, en ce qui concerne ce dernier élément, en très faible quantité dans le pigment jaune appliqué sur le verre *antique 80110*.

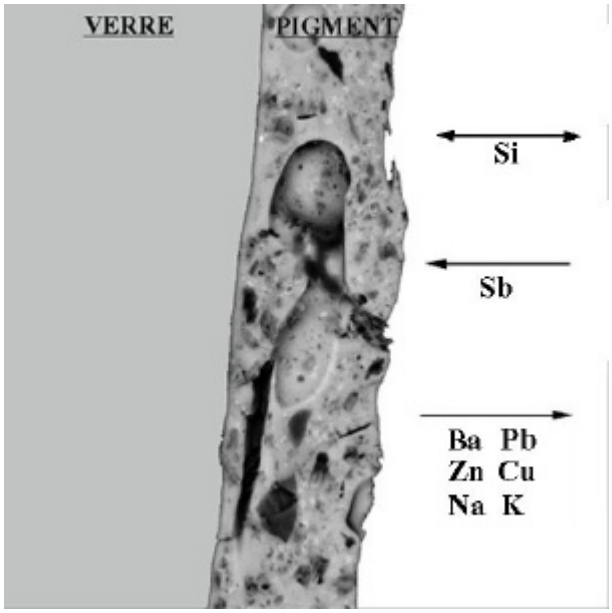


Figure 44. Schéma théorique représentant la migration des différents éléments entre le verre et le pigment jaune.

Dans le cas particulier du verre *antique 73* (bleu) coloré au cuivre, l'élément Cu est observé dans le pigment jaune appliqué sur ce type de verre. La migration du cuivre est, dans ce cas comme pour les atomes cités plus haut, incontestable.

Pigments verts sur verre

Analyses par MR

Outre la présence de certaines bandes Raman attribuables aux verres support (bandes à ~990, 1097 cm^{-1} observées lors de l'analyse en transparence du pigment vert sur le verre *cordelé*), aucune trace d'interaction entre le pigment vert et le verre n'a été détectée lors de l'analyse Raman de l'interface pigment/verre (figure 42, spectres Raman 52).

En revanche, l'analyse en surface de ce pigment sur verre présente certains changements en comparaison avec le spectre du pigment seul. Vers les petits nombres d'ondes (<600 cm^{-1}), il ne semble pas y avoir de modifications majeures, mais c'est vers les 850 cm^{-1} que l'on remarque certaines dissemblances. Le pigment vert 'seul' donne une bande Raman unique à 840 cm^{-1} alors que les spectres des pigments sur verre fournissent trois bandes Raman distinctes, situées à 826, 836 et 844 cm^{-1}, avec des intensités relatives différentes selon les spectres. De plus, une bande à ~926 cm^{-1}, de faible intensité, semble également se manifester. Il s'agit cependant de bien garder à l'esprit que cette dernière bande correspond aussi à l'une des trois bandes parasites de l'objectif, situées dans cette même zone de nombre d'onde (844, 895, **921** cm^{-1}) et que

la trop faible intensité de cette bande ne permet pas encore de l'attribuer à l'espèce analysée ou au parasite de l'objectif.

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})									
A	$KCrO_4^-$					350					
A	$HCrO_4^-$			323		347					
A	CrO_3										
B	$Cr_2O_3.2H_2O$		266						487		552	585
P	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (Uvarovite, non stœchiométrique)	176	214, 240	322	338	368	399			510, 530	560	591, 618
A	$Cr(OH)_3$									530		
M	$Cr(OH)_3$									524		
M	CrO_4^{2-}											
B	$PbCrO_4$				338	360	372	403				
B	$PbCrO_4.PbO$				336	358	374	401				
Pt, *BQGR2*	*Pigment vert **après calcination***	**138**	**196***		**337**	**357**	**376**	*		**515***	**552***	
BUVE4	*Pigment vert **sur verre***	**142**	**194**	**322**	**339**	**353**	**379**	**401**	**478**	**514**	**552**	

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})			
A	$KCrO_4^-$			845	
A	$HCrO_4^-$				880, 953
A	CrO_3				880, 975, 1006
B	$Cr_2O_3.2H_2O$				
P	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (Uvarovite, non stœchiométrique)		840		894, 1004
A	$Cr(OH)_3$				
M	$Cr(OH)_3$				3490
M	CrO_4^{2-}		840		
B	$PbCrO_4$		841		
B	$PbCrO_4.PbO$		838		
Pt, BQGR2	*Pigment vert **après calcination***		**839**		
BUVE4	*Pigment vert **sur verre***	**824**	**836**	**845**	*926*

Le tableau présenté ci-dessus tente de récapituler les différentes bandes Raman identifiées sur le pigment *vert seul* ainsi que sur le *pigment vert sur verre*. L'objectif est de faire correspondre ces bandes aux différentes données existantes déjà publiées concernant les oxydes de chrome (A : Abourazzouk, 1996 ; B : Belloucif-Bonnet, 1986 ; P : Pinet *et al*., 1992 ; M : Melendres *et al*., 1992 ; Pt : présent travail).

Nous ne reprendrons pas l'attribution des bandes du pigment *vert seul,* déjà décrites plus haut (voir spectres Raman 52) ; cependant, l'analyse du *pigment vert sur verre* apporte quelques modifications notoires en comparaison avec le spectre du pigment *vert seul*. Il semble ainsi que certaines bandes non observées sur le spectre du pigment *vert seul* apparaissent dans le spectre du pigment *vert sur verre*. Il s'agit des bandes à 322 (assignable au complexe $HCrO_4^-$), 478 (non encore attribuée), 824 (non encore attribuée), 836 (non encore attribuée) et 845 cm^{-1} (assignable au complexe $KCrO_4^-$).

Les bandes à 322 et 845 cm^{-1} traduisent une complexation entre les anions CrO_4^{2-} et respectivement, les cations provenant de l'environnement atmosphérique (H^+) et du verre (alcalin et alcalino-terreux ; K^+). Il est fort probable que les bandes à 824 cm^{-1} et 836 cm^{-1} soient également des complexes entre CrO_4^{2-} et des cations du même type que K^+ et H^+.

Notons enfin l'intensité plus importante des bandes Raman du « pigment vert sur verre » que celles du pigment vert seul (spectres Raman 52). Ceci est probablement dû à l'effet de diffusion de la chaleur exercée par le verre support (figure 47), d'où, implicitement, une réponse Raman *relativement* plus intense.

Traverse en section (EDX)

Pigment vert sur verre *cordelé* (annexe 2).

Graph1 -les éléments majeurs (Pb, Si, Cr, Co et Ca)- : les comportements des différents éléments aux points d'impact 1 et 2 sont cohérents (le Si et le Ca sont quasiment constants dans le verre, le Pb, le Cr, et le Co étant absents).

C'est ici encore le point d'impact n°3 qui soulève les deux hypothèses précédemment énoncées (1) et (2) (voir Pigment jaune sur verre *antique 26*). Les éléments inexistants dans le verre se retrouvent alors à des concentrations variables (principalement : le Pb, le Cr et le Co).

De manière générale, les éléments Co et Cr diminuent dans le sens couche de pigment → verre. Le Ca diminue dans le sens verre → couche de pigment, avec une présence toujours significative dans le pigment même. Il semble d'autre part que le Ca soit en bien moindre proportion dans la couche de pigment que dans le verre, mais aussi qu'il existe une subtile diminution du Ca dans le sens couche de pigment interne → couche de pigment externe.

Les proportions du Pb présentent des fluctuations trop importantes pour pouvoir en tirer des conclusions intéressantes. On peut cependant affirmer que cet élément est absent du verre, sauf au point n°3 dont il a déjà été question plus haut.

Graph2 (Cd, Mn, Fe, Zn, Ti, Na, K) :

Le Na semble être en plus grande proportion dans le verre et reproduit la même allure que la courbe du Ca dans le Graph1.

Le Cd et le Ti se retrouvent dans le verre mais dans des proportions très faibles (aux points 1 et 2 : respectivement 0 et 0,6 pour le Ti et ~0 pour le Cd), mais ils sont présents de manière plus significative dans la couche de pigment (respectivement pour le Ti et le Cd : 1,6 et 0,6 au point d'impact N°6). Ces éléments sont inexistants dans la composition du verre seul et ils semblent provenir du pigment vert. Il existerait donc

une légère migration, plus importante pour le Ti que pour le Cd dans le sens pigment → verre.

Le Zn, présent dans le verre comme dans la couche de pigment, fournit une courbe trop accidentée pour pouvoir tirer des conclusions quant à une éventuelle migration de cet élément. Il en est de même pour les éléments Fe et K qui sont présents dans des proportions très faibles (<1) dans le verre et dans la couche de pigment et qui ne semblent pas présenter de variations flagrantes. L'allure de leurs courbes ne peut être sérieusement interprétée.

Les analyses chimiques ponctuelles effectuées sur le pigment vert sur verre confirment en tous points les résultats exposés ci-dessus.

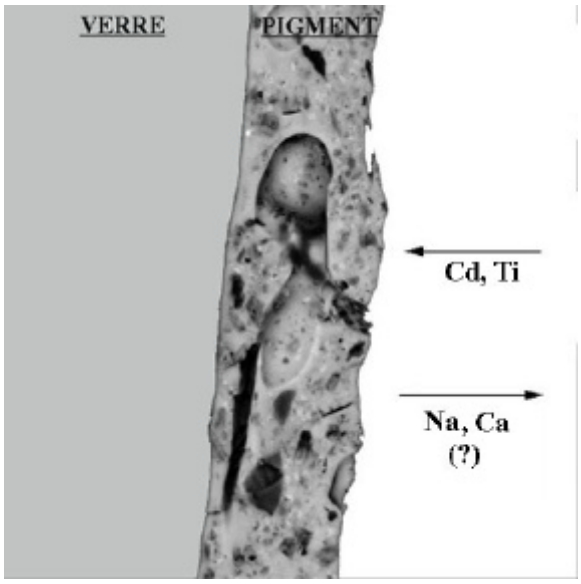


Figure 45. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments entre le verre et le pigment vert.

Pigments bleus sur verre

Analyses par MR

Certaines nouvelles bandes non observées sur le spectre du pigment bleu seul apparaissent aux nombres d'ondes : 338, 378 et 827 et 841 cm^{-1}. Celles-ci ne semblent pas correspondre à la classique espèce de $CoO.Al_2O_3$ décrite par Bell *et al*. (1997) et observée pour le pigment bleu seul (voir spectres Raman 53).

Ces bandes ne semblent pas non plus appartenir au spectre Raman des différents verres utilisés comme ce fut le cas dans les analyses BTBL08, 09 et 05 où les bandes du verre à 293 (verre *antique 80110*) et 783 cm^{-1} (verre *ordinaire* et *antique*) ont été identifiées dans le spectre Raman des pigments bleus.

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})
P	$Al_2SiO_4(OH,F)_2$	159*, 171, 198, 242, 271, 288, 313, 335, 363, 405, 462, 553, 843, 925, 978*, 997, 1114, 1166
P	Al_2SiO_5	292, 322, 360, 552, 920, 951, 1021, 1065
P	Al_2SiO_5	300*, 324, 360, 391, 403, 438*, 448, 485, 563*, 571, 637, 672, 704, 725, 890, 954, 1004
P	Al_2SiO_5	142, 239, 316, 397, 431, 467, 491, 604, 714, 878, 919, 973, 1045, 1140

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})								
B	$CoO.Al_2O_3$	203					512			
B	$CoO.nSiO_2$ (smalt)					462				917
Pt, BTBL2 (seul)	$CoO.Al_2O_3$	**201**					**~512**		*841*	*919*
Pt, BTBL12 (sur verre)		**205**	**338***	**378***	**413***		**515**	**827**	**841**	*920*

Les bandes à 338 et 378 cm^{-1} étant de très faible intensité, elles ne peuvent être attribuées à une espèce minérale avec certitude. Néanmoins, il est intéressant de noter la similarité avec la position de certaines bandes de la *crocoïte* à 338, 372 cm^{-1} (Bell *et al.*, 1997). Ce constat suppose la présence de Cr dans le mélange de pigment (non signalé dans la composition du fabricant), lequel ne provient pas forcément du verre. En effet, on ne distingue pas ces bandes sur le pigment vert appliqué sur le verre coloré au chrome (*antique 54*) mais sur un autre verre coloré (*antique 73,* bleu) qui ne contient pas, à priori, selon l'analyse EDX, de Cr. Cette hypothèse reste cependant très mince étant donnée la faible intensité des bandes Raman en question.

Les bandes à 841 cm^{-1} (et son épaulement à 821 cm^{-1}) ne correspondent plus du tout aux bandes parasite de l'objectif *Olympus* (comme cela est décrit dans l'analyse du *pigment bleu seul*), mais semblent correspondre à la structure même du pigment bleu ou à sa réaction avec le support vitreux. Cette constatation est renforcée par les travaux de P.Colomban (2001) qui observe aussi une bande à 822 cm^{-1} lors de l'analyse d'un pigment bleu, et qui en fait le rapprochement avec l'espèce minérale de structure du « type olivine » Co_2SiO_4. Les bandes Raman attribuées par Pinet *et al.* (1992) à différents composés de l'Al et de la Si sont développées dans le tableau ci-dessus. Aucune explication plus avancée de ce phénomène n'est proposée pour le moment. Un des objectifs futurs sera d'approfondir cette question et de vérifier si les pigments bleus à base d'aluminate de cobalt ont des affinités particulières avec la structure vitreuse du support.

Enfin, la bande à 920 cm^{-1}, elle aussi de très faible intensité, pourrait correspondre à la formation d'un complexe entre le Co et la silice du verre ou du fondant ($CoO.nSiO_2$, (Bell *et al.*, 1997)), mais pourrait tout aussi bien correspondre, étant donné son intensité, au parasite de l'objectif utilisé.

Au vu de ces résultats, on ne peut donc conclure pour le moment avec certitude à une réaction entre le pigment bleu et le verre support lors des analyses par MR, mais les résultats obtenus incitent à persévérer dans cette voie d'analyse.

Traverse en section (EDX)

Exemple A) : Pigment bleu sur verre *antique 80110* (annexe 2)

Graph1 -les éléments majeurs (Pb, Si, Zn et K)- : le Pb n'est pas totalement absent du verre (0,4% au point d'impact n°1 et 1,5% au point d'impact N°2). Les autres éléments (Zn, K, Si) sont présents dans des proportions variables dans le verre mais semblent constants.

De manière générale, la proportion de Si diminue dans le sens *verre → pigment*, la proportion de Pb augmente dans le sens *verre → pigment*. Il existe une grande hétérogénéité de phases dans la couche de pigment, les proportions doivent alors être considérées avec précaution en considérant la représentativité du point analysé (annexe 3, photo B150).

Les éléments Zn et K sont présents dans des proportions plus importantes dans le verre (on les retrouve dans la composition du verre seul), et diminuent avec la même allure dans le sens *verre→pigment*.

Graph2 (Al et Co) : ces deux éléments sont présentés à part, afin de mieux visualiser leurs rapports et leurs relations dans la couche de pigment. En effet, l'observation optique, ainsi que l'analyse par MR, prévoyait la présence de forme complexe Al/Co probablement sous forme d'aluminates de cobalt (voir Chapitre 5, *IV.2*). Ceci semble se confirmer par l'analyse par EDX. Les deux éléments sont absents du verre et augmentent de manière assez homogène et conjointe dans le sens *verre → couche de pigment*. (également confirmé par la cartographie effectuée sur ce type de pigment sur verre). Cependant, l'étude plus détaillée du rapport Al/Co nécessiterait un plus grand nombre de points d'analyse.

Graph3 (Na, Cd, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe) :

- La courbe du Na est assez prévisible et traduit une diminution de la proportion de cet élément dans le sens *verre → couche de pigment*.

- Les éléments Cd, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe sont tous présents dans de très faibles proportions (Maxi : 1,3 ; Moyenne : 0,2) : les Ca, Ti, Mn, Fe sont quasi-constants et semblent présents dans le verre comme dans le pigment. Le Cd et le Cr semblent présents dans le pigment même si le trop faible nombre de coups/sec. ne permet d'affirmer avec certitude cette constatation.

Exemple B) : Pigment bleu sur verre antique 54 (non representé en annexe)

Graph1 -les éléments majeurs (Pb, Si)- : idem que A) pour le Pb et la Si. Les fortes variations de la courbe aux points 4, 5, 6, 7 semblent liées à l'hétérogénéité de la préparation.

Graph2 (Al, Co et Ca) : si l'Al et le Co sont cette fois aussi fortement liés dans leurs proportions, ils semblent peu présents dans le verre (<1%).

Le calcium présent dans le verre se retrouve encore de manière significative dans le point d'impact n°4 bien ancré dans la couche de pigment, traduisant une migration certaine. Il est inexistant dans les point d'impact 5, 6 et 7 (confirmation par cartographie).

Graph3 (Na, Mg, K, Cr, Cu, Zn, Ba) :

Na (idem que A) ; le K est présent dans le verre *antique 54* seul (potassique) et se retrouve dans la couche de pigment, de même pour le Cr détecté au points 5 et 6 (extérieur de la couche de pigment) ; celui-ci provient probablement du verre par migration. Enfin, le Cu existe dans le verre, et est absent du pigment sauf au point 4. La migration de cet élément est alors elle aussi certaine.

Les éléments Mg, Zn, Ba existent de manière discontinue dans le verre et dans le pigment, dans des proportion très faibles (<1%). D'infimes traces de Fe dans une application du pigment bleu sur le verre *antique 73* proviennent certainement d'une pollution.

Enfin les résultats décrits ci-dessus semblent confirmés en tous points par la cartographie effectuée sur le pigment bleu appliqué sur le verre *cordelé*.

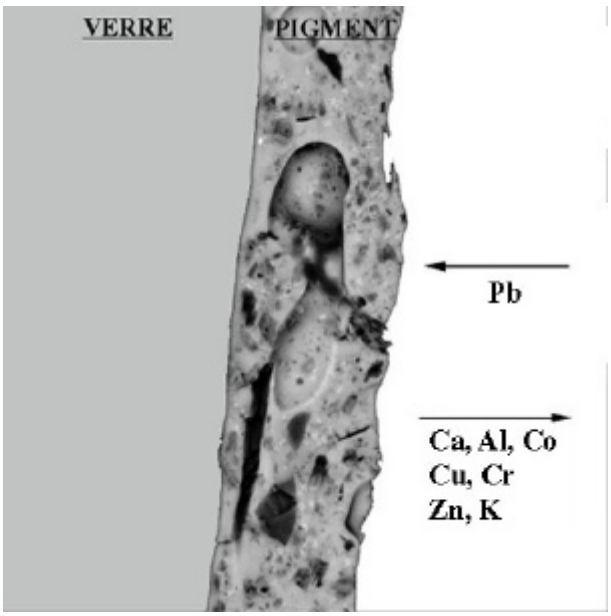
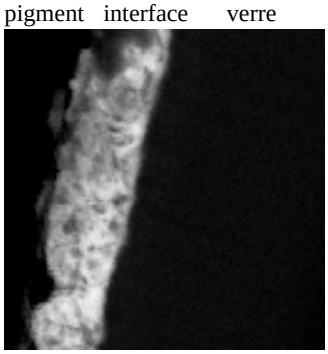


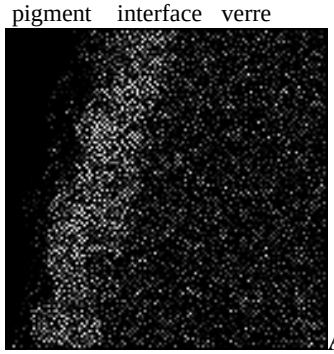
Figure 46. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments entre le verre et le pigment bleu.

Mapping : pigment bleu sur verre cordelé (temps d'acquisition : 30 sec.)

pigment interface verre

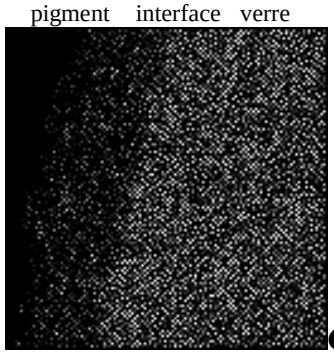


pigment interface verre

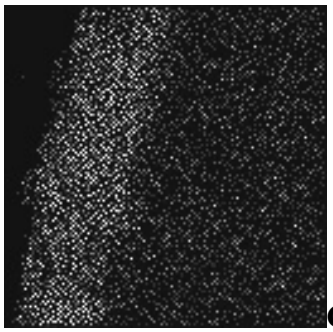


Al

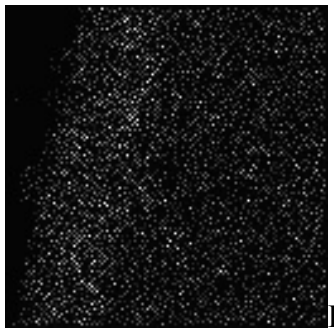
pigment interface verre



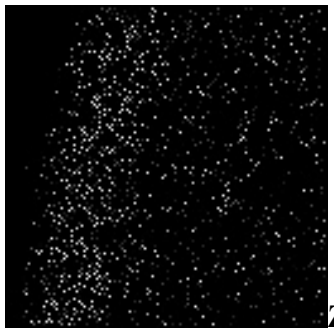
Ca



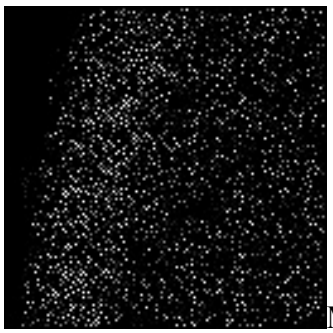
Co



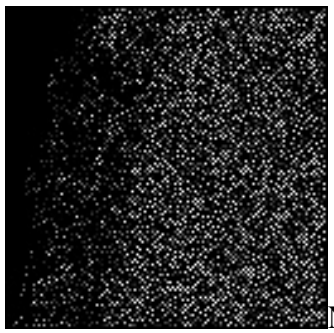
Fe



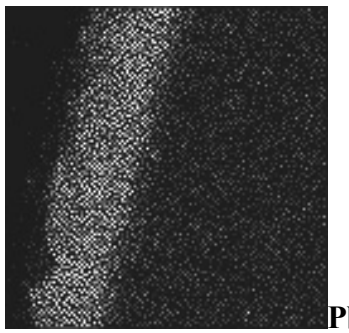
Zn



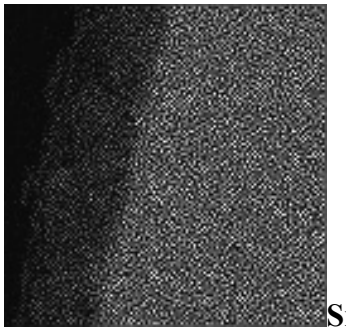
Mn



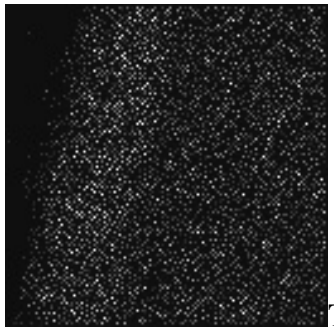
Na



Pb



Si



Ti

Pigments noirs sur verre

Analyses par MR

L'analyse du pigment noir appliqué sur le verre est, de par la légère vitrification qu'il subit, sensiblement avantagée par rapport à l'analyse des poudres de *pigment seul*. Ceci peut s'expliquer par les propriétés de diffusion de la chaleur qu'acquiert le pigment lorsqu'il est fortement lié à un matériau tel que le verre. L'effet d'échauffement local provoqué par le laser, inévitable, même à petite intensité, est alors réparti sur une plus grande surface (figure 47.b) que celle qu'offre le grain de pigment isolé (figure 47.a) (rappelons que les produits opaques constituent un problème en MR de par la forte absorption d'énergie dont ils sont la cause) (voir Figure 47, ci-dessous). Bien que l'analyse sur verre soit donc légèrement favorisée, elle n'en demeure pas moins complexe, la forte absorption due à l'opacité du pigment étant toujours présente.

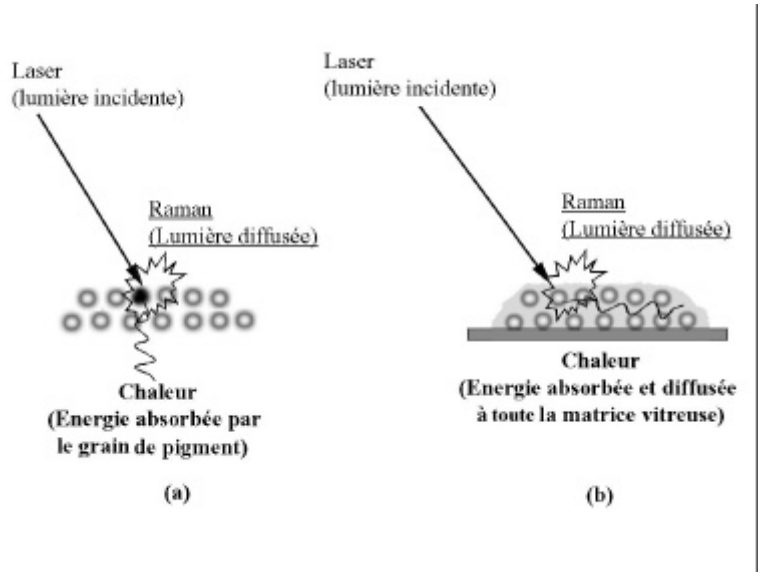


Figure 47.

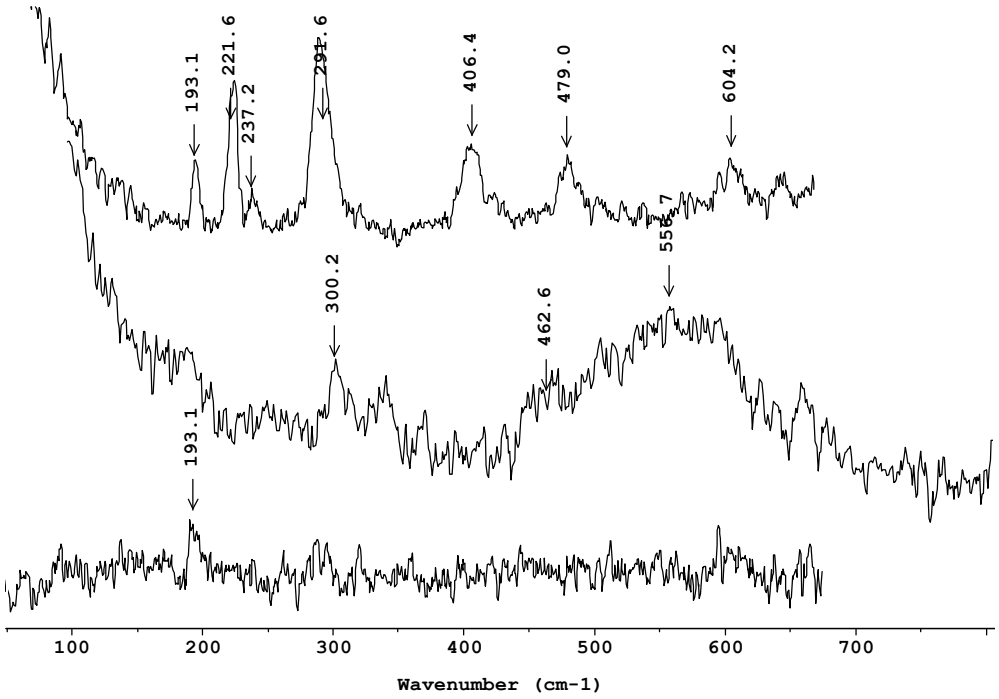
La MR a permis de détecter la présence d'hématite peut être légèrement « chauffée », suite à la cuisson du pigment sur le verre -léger décalage vers les bas nombres d'ondes des bandes Raman : 222, 238, 292, 404, 480, 606 cm^{-1}-, d'oxyde de Mn (structure indéterminée, bandes à 333 et ~552 cm^{-1}), ainsi que de très faibles traces d'oxyde de cobalt (bande unique à 193 cm^{-1}) (spectres Raman 54 & 55 et tableau 19). Ces observations ont été confirmées par les analyses en EDX où, en addition des éléments prévisibles (ex : Mn, Fe), du Co, du Cu et du Ti ont été identifiés en quantité non négligeable. (voir *pigments noirs sur verre, traverses en section (EDX)*).

Le tableau suivant récapitule les bandes Raman obtenues sur le pigment noir sur verre (Pt), ainsi que les bandes Raman attribuées par (B) Bernard *et al.* (1993) aux différents types d'oxydes et hydroxydes de Mn.

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})
B	MnO_2	392 490 523 576 650 776
B	MnOOH	358 388 528 555 620
B	Mn_2O_3	509 581 630 650
B	Mn_3O_4	315 365 651
B	MnO	521 547 595 645
Pt, BVNO11	*Pigment noir sur verre Oxyde de Mn*	**333** **~552**
Pt, CVVI8	*Pigment noir sur verre Hématite+ Co ???*	**194** **222** **238** **292** **404** **480** **606**

Tableau 19. Bandes Raman des divers produits identifiés dans le pigment noir/verre.

L'absence de résultats plus « conséquents » ne permet pas, pour le moment, de trancher quant à une réaction entre les oxydes de manganèse et les oxydes de fer issus du pigment, avec les différents composants du fondant (SiO_2/oxyde de plomb).



Spectre(s) Raman {57}du pigment noir sur verre *antique* (spectre du haut) -CVVI08-, pigment noir sur verre *ordinaire* (spectre du milieu) -BNNO11- et du pigment noir seul (spectre du bas) -FQVI07-

Traverse en section (EDX)

Pigment noir sur verre *cordelé* (annexe 2)

Si la composition originelle du pigment fourni par le fabricant est : $Fe_3O_4 + MnO_2$ la présence incongrue de prime abord d'autres éléments tels que le Co, le Cu et le Ti peut s'expliquer par la diversité des recettes utilisées dans cet artisanat. Une autre recette de pigment noir utilise en effet du cobalt et du fer dans sa composition. Il est alors fort probable que le pigment noir analysé ici ait été à un certain stade de la préparation un mélange de deux recettes. Cet exemple démontre bien l'utilité de telles démarches analytiques permettant de déceler des mélanges de recettes, qu'elles soient intentionnelles ou pas.

Graph1 -les éléments majeurs (Pb, Si, Ca, Co et Fe)- :

On note une forte proportion de Si dans le verre, diminuant dans la couche de pigment de manière constante. On retrouve le même phénomène de migration de la silice décrite précédemment dans le cas du *pigment jaune sur verre*.

Le Pb, le Co et le Fe diminuent dans le sens *couche de pigment* → *verre*, mais ils sont détectés dans les points 4, 5 et 6 (interface). Cependant, au vu des courbes de ces différents éléments, on ne peut conclure à une éventuelle migration significative.

Graph2 (Na, Cu, Mn, Ti, Cd, Al et Mg) :

Outre les éléments déjà identifiés (Zn et K) comme provenant des verres *antique 80110* et *antique 26*, d'autres éléments tels que l'Al, le Cd le Ti ou le Mg sont identifiés. Si la faible proportion du Ti, Mg et du Cd (<1,5%) ne permet pas de tirer des conclusions incontestables quant à la migration de ces éléments, l'Al semble provenir d'une pollution dus aux plaquettes de support MEB. A l'inverse, des éléments semblant provenir du pigment même (Cu et Mn) se retrouvent dans le verre en très faible quantité.

Enfin, certaines analyses ponctuelles semblent confirmer l'omniprésence du Cu, du Ti et du Co dans le pigment (parfois en quantité importante) ; ceci prouve que ces élément existent bien dans le pigment.

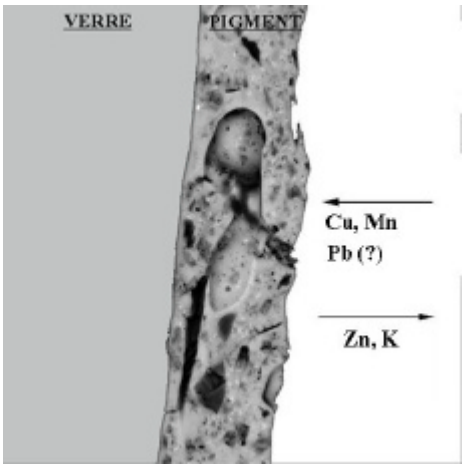


Figure 48. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments, de manière générale, entre le verre et le pigment noir.

Pigments marrons sur verre

Analyses par MR

La composition originelle du pigment marron est plus complexe que celle du pigment noir :

Noir ordinaire (Fe_3O_4 + MnO) + « zincate de fer » + Fe_2O_3.

La MR n'a pas permis de mettre en évidence la présence de « zincate de fer » comme il en est fait mention dans la composition transmise par l'artisan vitrier. Les résultats permettent cependant de distinguer la présence d'hématite, de certaines traces de magnétite (caractérisée par sa bande spécifique à ~655 cm^{-1}), ainsi que des traces de maghémite (présence d'une bande à 355 cm^{-1}). Ces trois phases doivent, ici aussi, être considérées tout en tenant compte des transformations de phases lors des cuissons et chauffages (voir plus haut, *pigment noir sur verre*).

Enfin, aucune trace de réaction du pigment avec le verre n'a été mise en évidence par MR.

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})								
Pt, BYMA5	*Pigment marron sur verre : hématite+ magnétite*	226	246	293	299		412		613	655
Pt, CYMA3	*Pigment marron sur verre : hématite + magnétite+ maghémite*	226	246	293	299	355	412	498	613	*

Traverse en section (EDX)

Pigment marron sur verre *antique 26* (annexe 2)

Graph1 -les éléments majeurs (Pb, Si, K et Fe)- :

Ce graphe ne nous apprend rien de nouveau si ce n'est la migration déjà décrite du K dans le sens verre → pigment. Le point d'analyse n°3 soulève à nouveau ici les hypothèses précédemment citées (1 et 2) (voir *Pigment jaune sur verre antique 26*). A ce point d'analyse situé dans le verre, à l'interface verre/pigment, on identifie entre autre le Fe et le Pb.

Graph2 -(Zn, Co, Ca, Ti, Cr, Mn, Na, Cd)- :

Le zinc étant un élément entrant dans la composition du pigment, il n'est pas possible, avec les seules analyses actuellement menées, de différencier le zinc provenant du verre *antique 26* du zinc issu de la composition originelle du pigment marron. On ne peut donc pas déduire si la présence de zinc dans le pigment favorise ou au contraire défavorise la migration déjà décrite des verres *antique 26* et *antique 80110* vers les

couches de pigment. Un traçage isotopique serait la solution la plus adaptée à ce problème (Weast, 1976 ; Budd *et al*.,1998).

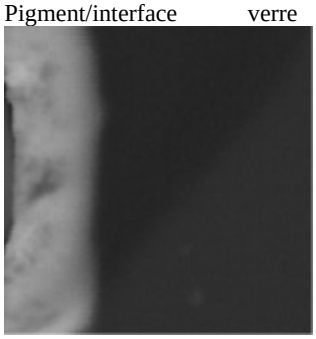
Les courbes liées aux éléments tels que Co, Ca, Ti, Mn et Na présentent une allure quasi constante entre le verre et la couche de pigment ; ces éléments sont observés dans le verre et dans la couche de pigment ; or, si certains sont originellement présents dans les deux (Ca, Na), d'autres n'existent initialement que dans le pigment : c'est le cas du Co du Ti et du Mn. Il est alors certain -bien que la proportion pour certains de ces éléments soit faible- qu'il existe une migration de ces derniers dans le sens pigment → verre.

Le Cd observé dans le pigment ne semble pas présenter de traces de migration dans le verre. Quant au Cr, il est détecté en trop faible quantité pour pouvoir conclure à une éventuelle migration.

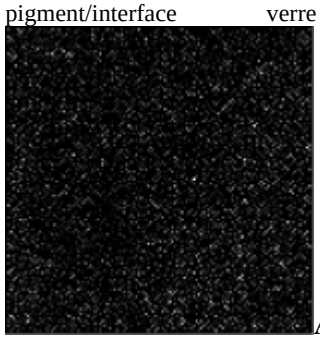
Un mapping du pigment marron appliqué sur le verre *antique 73* confirme les précédentes observations.

<u>Mapping</u> : pigment marron sur verre antique 73 (temps d'acquisition : 30 sec.)

Pigment/interface verre

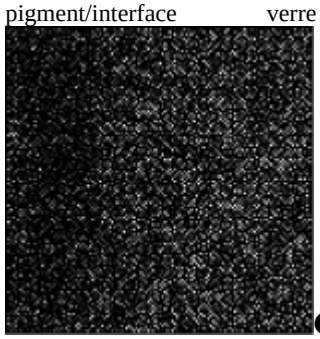


pigment/interface verre

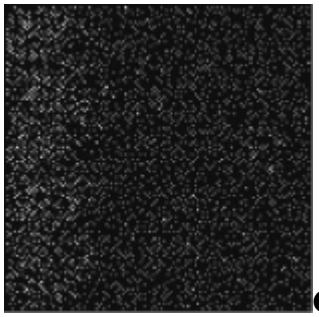


Al

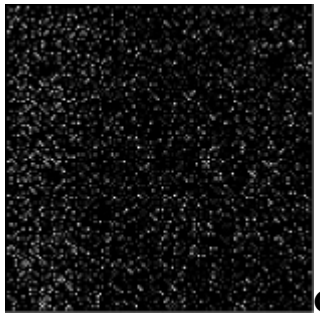
pigment/interface verre



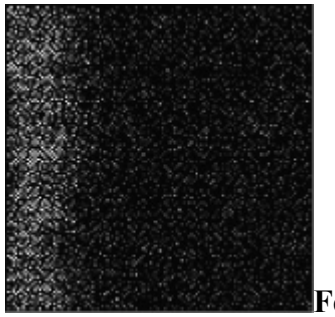
Ca



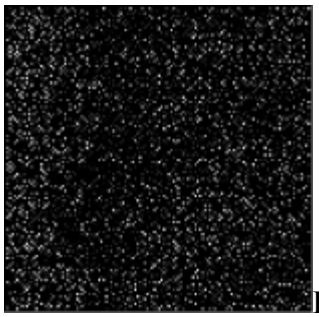
Co



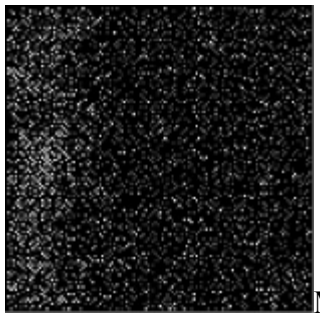
Cu



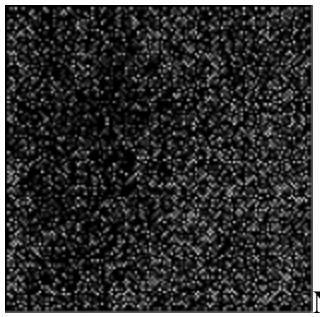
Fe



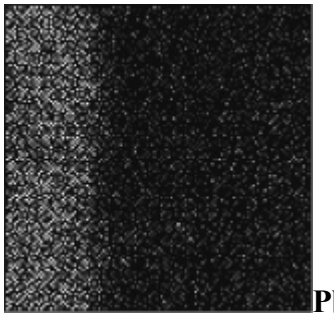
K



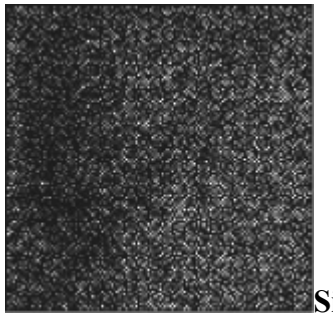
Mn



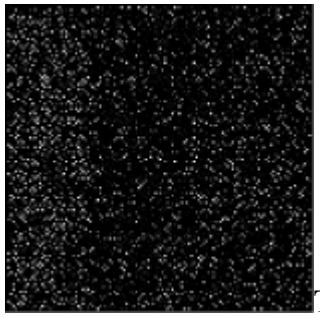
Na



Pb



Si



Ti

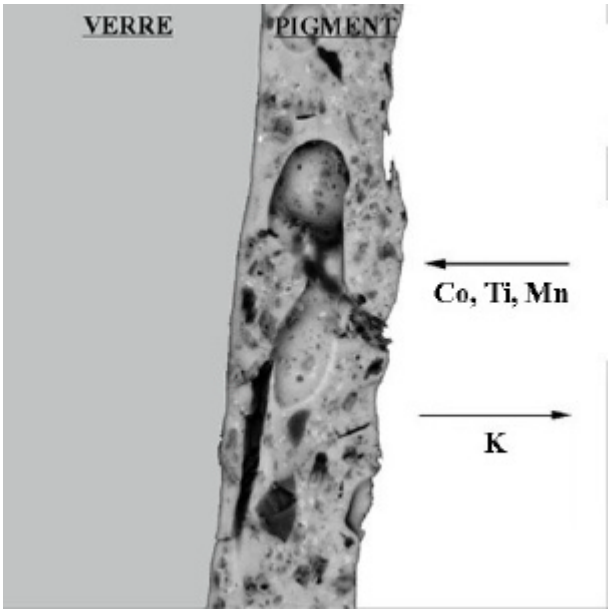


Figure 49. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments entre le verre et le pigment marron.

Pigments rouges sur verre

Analyses par MR

Le pigment rouge ne présente aucune trace de réaction avec le verre. De plus, la totalité des spectres Raman enregistrés ne présente aucune divergence avec les spectres d'hématites étalons (voir fiche 3).

Traverse en section (EDX)

Il n'a pas été effectué de traverse en section sur la configuration pigment rouge/verre.

Par contre de nombreuses analyses ponctuelles ont été effectuées. Celles-ci n'ont présenté aucune surprise et peu de présences incongrues ont été notées. L'observation au MEB montre bien la formation d'agrégats de Fe dans la matrice du fondant (Si/Pb) (annexe 3, photo B41).

Le cuivre observé dans le *pigment rouge/verre antique 54* provient du verre comme cela a été observé sur les autres pigments appliqués sur ce type de verre ; il est de même en ce qui concerne le Zn et le K présents dans le pigment et issus des verres *antique 80110* et *antique 26*.

IV.2.4 Conclusion (vitraux expérimentaux)

Avant d'aborder l'application aux vitraux archéologiques, il nous faut rappeler certains points important concernant l'étude des vitraux expérimentaux.

1/ Des analyses par Fluorescence-X et Photospectrométrie ont été effectuées sur les verres *antique 80110* et *antique 26* en raison de la faible teneur en éléments chromogènes. En effet, la courte durée des analyses effectuées par MEB/EDX n'a pas permis d'identifier des éléments tels que le *sélénium* (Se) ou le *strontium* (Sr). Il n'est donc pas exclu que d'autres éléments en très faible quantité n'aient pu être détectés lors de l'analyse élémentaire des autres verres décrits dans le tableau 16. Toutefois, les deux verres restants, colorés en vert (*antique 54*) et bleu (*antique 73*) contiennent respectivement du Mg/Al/Cr/Cu et du Mg/Cu, éléments fortement chromogènes, correspondants, conformément aux données décrites dans les tableaux 13 et 14, à la couleur des verres verts et bleus.

2/ Les résultats obtenus concernant les migrations des divers ions sont très encourageants. Certains éléments tels que le Zn et le K migrent du verre vers la couche de pigment, alors que d'autres éléments, tels que le Sb, le Ti, le Cd et occasionnellement le Pb semblent migrer de la couche de pigment vers l'interface du verre support. Il est donc fortement probable, comme l'a déjà souligné Verita (1996), que ces éléments aient réagi avec la silice pour consolider et maintenir la couche de pigment sur le verre support. Cependant, bien que corrects, ces résultats doivent être délicatement manipulés. En effet, le nombre restreint de points d'impact (MEB) donne un aperçu des mouvements des ions mais ne peut en aucun cas décrire quantitativement les migrations de tel ou tel élément.

On retiendra de cette étude expérimentale sur les vitraux que la MR ne permet pas de suivre la migration des ions entre la couche de pigment et l'interface du verre contrairement à d'autres méthodes telle que l'analyse élémentaire. En revanche, la MR a démontré dans cette étude ses aptitudes à identifier de nouvelles phases de complexation issues de la réaction entre différents produits entrant dans la composition initiale du pigment (ex : $PbCrO_4$).

V. Les vitraux archéologiques

Il est fondamental de rappeler que le principe essentiel de cette étude repose sur la « NON-destructivité » de l'analyse. Est donc exclue toute méthode d'analyse nécessitant la préparation de sections ou de prélèvements sur des vitraux archéologiques.

V.1 Corpus

Les différents vitraux « historiques » étudiés ont été aimablement prêtés par divers organismes tels que *Vitrail France* (Le Mans), la *Commission du Vieux Paris/Musée Carnavalet* (Paris) ainsi que par la *Cathédrale St Remy de Reims*.

Tous les vitraux sont de provenance française et correspondent à des périodes très hétéroclites allant du XIII^{ème} siècle, pour deux fragments de vitrail de la cathédrale du Mans, au XX^{ème} siècle, pour les vitraux *S1* (tableau 20).

Ref.	Provenance	Date	Motif	Couleur du verre (dans la masse)	Couleur du *motif peint*	Type d'altération	Produits d'altération identifiés	Produits de coloration identifiés
R1	Vitrail France (Mans)	*XIII ème s.*		Rouge (plaqué)		Face plaquée : pas d'altérations	*Fluorescence*	
						Face non plaquée : piqûres et verniculations, présence de phases secondaires blanches.		
V1	Vitrail France (Mans)	*XIII ème s.*		Blanc vert	*Rouge*	Face non colorée : piqûres et verniculations, présence de phases secondaires blanches, altération du plomb de sertissage	Calcite	Hématite
						Face colorée: cratères profonds sur les zones de verre vierge		
B	Strasbourg	*1880-1920*		Bleu foncé	*Gris*	Pas d'altération, concretionnement local.		
A3	Strasbourg	*Fin 19 ème s.*		Blanc et jaune	*Noir et marron*	Pas d'altération.		Crocoï te ($PbCrO_4$)
C1	Cathédrale St Remy (Reims)	*18-19 ème s.*		Blanc et jaune	*Bleu, noir et marron*	Peu ou pas d'altération.		
C2	Cathédrale St Remy (Reims)	*18-19 ème s.*		Blanc et jaune	*Gris*	Altération blanche en surface de la grisaille.		Hématite
MC1	Musée Carnavalet (Paris)	*16-17ème s.*	tête d'agneau	Blanc, vert-bleuté	*Brun à noir*	Peu ou pas d'altération.		Hématite
MC2	Musée Carnavalet (Paris)	*16-17 ème s.*	tête d'ange	Blanc, vert-bleuté et jaune	*Brun à noir*	Altération de surface, dépôt blanchâtre par endroits.	*Fluorescence*	Hématite
MC3	Musée Carnavalet (Paris)	*16-17 ème s.*	aigle	Blanc bleuté et jaune	*Brun*		*Fluorescence*	
MC4	Musée Carnavalet (Paris)	*16-17 ème s.*	anges	Blanc bleuté et jaune	*Brun*	Peu d'altération en surface, dépôt blanchâtre.	Gypse	
M1	Vitrail France (Mans)	*19 ème s.*	bras	Blanc	*Brun à noir*	Peu ou pas d'altération.	Carbonates de plomb (sertissage)	Hématite
S1	Divers	*XX ème s.*	*divers*	Divers	*Divers*	Peu ou pas d'altération.		
M2	Vitrail France (Mans)	*19 ème s.*	*stylisé*	Rouge/jaune	*Noir*	Pas d'altération.		
M3	Vitrail France (Mans)	*Fin 19ème s.*	torsade	Blanc vert et jaune	*Noir*	Pas d'altération.		
M4	Vitrail France (Mans)	*19 ème s.*	feuille	Blanc brun	*Brun et bleu*	Peu d'altération, dépôt gris blanc en surface.	Carbonates de plomb (sertissage)	Co_xO_y
M5	Vitrail France (Mans)	*19 ème s.*	feuille d'érable	Blanc brun	*Brun rouge*	Peu d'altération, dépôt gris blanc en surface.		Hématite

Tableau 20. Récapitulatif des différents fragments de vitraux archéologiques étudiés par MR.

Le même mode opératoire que celui mis en œuvre pour l'étude des vitraux expérimentaux a été utilisé. Toutefois, étant donné la fragilité et la valeur de certains de ces fragments de vitraux archéologiques, un soin particulier a été nécessaire lors de leur analyse : très faible intensité du laser, choix minutieux de l'emplacement de l'analyse, etc.

V.2 Résultats

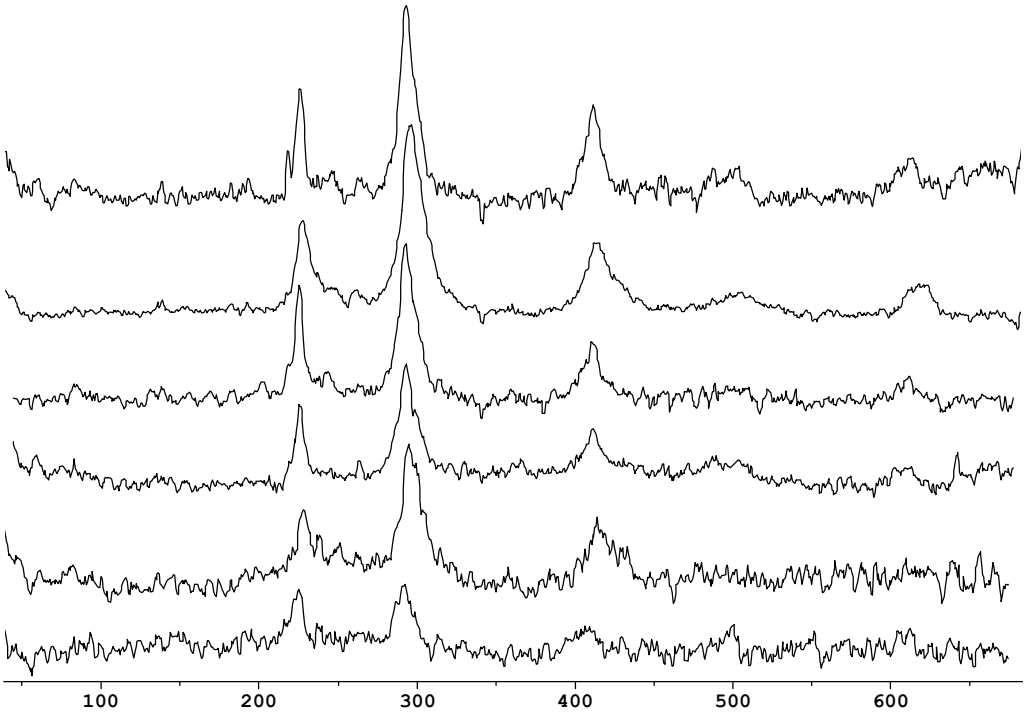
La partie que nous allons aborder constitue l'essentiel du travail d'évaluation des capacités de la MR dans le domaine des vitraux archéologiques.

V.2.1 Identification de l'hématite dans les pigments archéologiques (grisaille)

L'hématite (fiche 3) est la forme classique de l'oxyde de fer généralement trouvée dans les grisailles rouges. Elle a déjà été observée superficiellement sur des vitraux archéologiques notamment par Microscopie Raman (Edwards, 1998) ; dans le cadre de notre étude, elle a été observée et identifiée sur plusieurs vitraux, ex : vitraux MC1, MC2, V1, M1, M5, C2, …

L'étude de l'hématite dans les vitraux ne constitue pas un intérêt majeur pour l'archéologue ou le minéralogiste qui cherche à identifier la matière première utilisée par l'artisan verrier. En effet, si l'hématite identifiée sur certains vitraux peut être le produit originel utilisé dans la palette de l'artiste, elle peut également être issue de l'oxydation de la magnétite, phénomène s'opérant au-delà de 400°C (De Faria *et al*., 1997), température généralement largement dépassée lors des cuissons des vitraux.

Dans le cas présent, l'ensemble des hématites identifiées ne présentent, dans leurs spectres Raman, aucune modification flagrante dans leur structure pouvant évoquer des substitutions en ions (ex : substitution en Mn par exemple), des liaisons avec le réseau siliceux ou avec les alcalins et alcalino-terreux issus du verre (ex : aegyrine, $NaFeSi_2O_6$; andradite, $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$) ou encore, la présence de produits tel que $Pb_2Fe_2Si_2O_9$, précédemment observé par Bettembourg (1993) dans des grisailles archéologiques.



Spectre(s) Raman {58}de différentes hématites identifiées sur des vitraux archéologiques ; de haut en bas : MC4 -DKVI13-, V1-DNVI9-, MC4 -DDVI2 & DDVI3-, M5 -EHVI7-, M1 -EHVI8-

V.2.2 Présence de chrome dans les pigments archéologiques

Le fragment de vitrail A3 (Strasbourg, XIX^{ème}) (annexe 3, photo A) fournit un spectre (CFVE03) similaire à celui obtenu sur les *pigments verts sur verres expérimentaux* (BUVE04).

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})										
BUVE04	$PbCrO_4$	142	194	322	339	353	379	478	514	552		
CFVE03	$PbCrO_4$	139	191	*	338	*	*	*		547	601	677

* faible intensité

Ref.	Identification	Bandes Raman (cm^{-1})				
BUVE04	$PbCrO_4$	824	836	845	*926*	
CFVE03	$PbCrO_4$	826	835	843		1317, 1655

Ces bandes semblent être attribuées, comme il l'a été démontré au point *IV.2.3* (les minéraux chromophores) aux composés du chrome et à ses réactions avec le plomb.

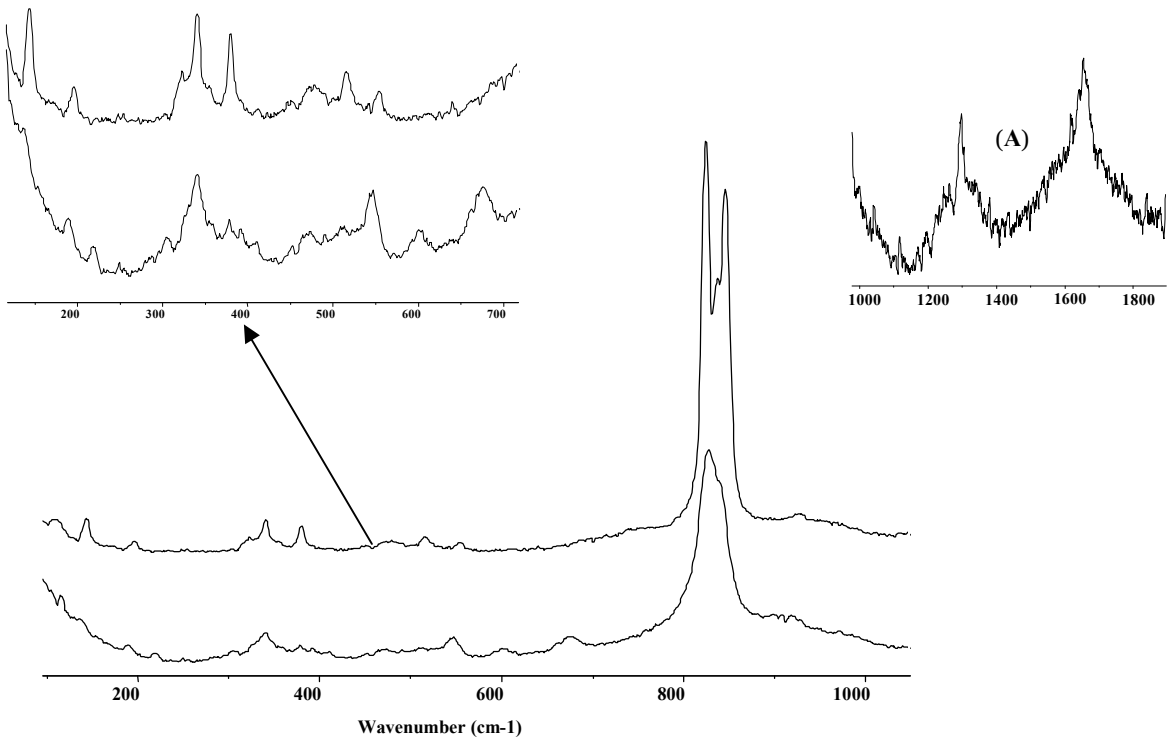
En outre, si la bande à 191 cm^{-1} peut être corrélée avec la présence d'aluminate de cobalt (voir ce chapitre, *IV.2.3, pigment vert* et *pigment bleu*), la faible intensité de cette bande ne permet pas de soutenir cette hypothèse avec certitude.

Ainsi, s'il subsiste encore certaines bandes de faible intensité, non attribuées (601, 677, 1317 et 1655 cm^{-1}) (celles-ci pourraient appartenir à une ou plusieurs phases additionnelles), le pigment identifié sur le fragment de vitrail A3 semble correspondre parfaitement au pigment vert moderne utilisé dans la fabrication de nos vitraux expérimentaux (en *jaune* : présence probable de Pb sous

forme PbO ; *bleu foncé* : présence probable de cobalt ; en *bleu clair* : complexes de CrO_4^{2-} ; en *vert clair* : crocoite ; en *vert foncé* : traces de Cr_2O_3 (?) et en *gris* : bandes non identifiées mais communes au pigment archéologique et expérimental à base de Cr et de Co).

Le pigment étudié pourrait très bien correspondre à la préparation :

Cr_2O_3 + **Pb_3O_4** + (oxyde de cobalt)
+ probablement un fondant du type SiO_2/oxyde de plomb



Spectre(s) Raman {59}du pigment vert moderne entrant dans la fabrication de nos vitraux expérimentaux (spectre du haut) -BUVE04-, et spectre Raman du pigment sur le vitrail archéologique A3 (spectre du bas) -CFVE03- ; A : bandes Raman à1317 et 1655 observées sur le pigment archéologique.

V.2.3 Présence de cobalt dans les pigments archéologiques

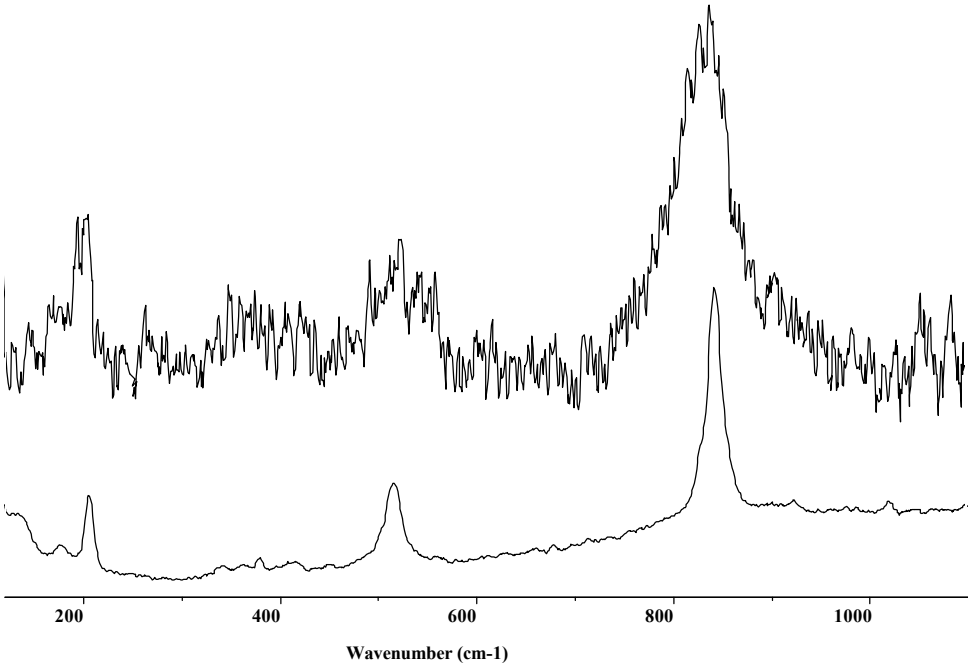
De nombreux travaux ont été effectués sur les utilisations du cobalt depuis la fin du XII^{ème} siècle jusqu'à la fin du XVIII^{ème} siècle. On peut citer par exemple les travaux de Gratuze *et al.* (1996) ou encore ceux de Soulier *et al.* (1996).

Bachmann (1980) décrit quant à lui l'origine de l'utilisation du cobalt comme pigment bleu dès la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (*1389-1379 B.C*) et démontre comment différents composés minéralogiques réagissent ensemble lors du chauffage pour donner un produit final de forme spinelle : $CoO.Al_2O_3$ ou $CoAl_2O_4$ (à rapprocher, selon cet auteur, de la forme « cobaltique » de la gahnite : $ZnAl_2O_4$ existante à l'état naturel).

La présence de cobalt dans un fragment de vitrail *M4* (Le Mans) du XIX^{ème} siècle a pu être mise en évidence grâce à la MR. Selon la même logique, le spectre obtenu a été comparé à une

banque de données de spectres de pigments ainsi qu'aux spectres obtenus sur les vitraux expérimentaux.

Les deux bandes bien caractéristiques de l'aluminate de cobalt, ~200 et 515 cm^{-1}, sont présentes aussi bien dans le spectre du vitrail archéologique que dans celui du pigment bleu expérimental ; la large bande située vers 830 cm^{-1} et également observée dans le pigment bleu expérimental vient confirmer cette hypothèse.



Spectre(s) Raman {60}du pigment bleu moderne (spectre du bas) -BTBL12-, et spectre Raman du pigment identifié sur le vitrail archéologique *M4* (spectre du haut) -DNVI02-

Le peu de données Raman existantes sur les oxydes de cobalts, très rares, voire inexistants à l'état naturel, ne nous permettent pas actuellement de définir exactement de quelle espèce minérale exacte il s'agit, ni de savoir si l'oxyde de cobalt est lié à un autre élément tels que l'aluminium, le nickel ou le zinc comme en fait mention Bachmann (1980).

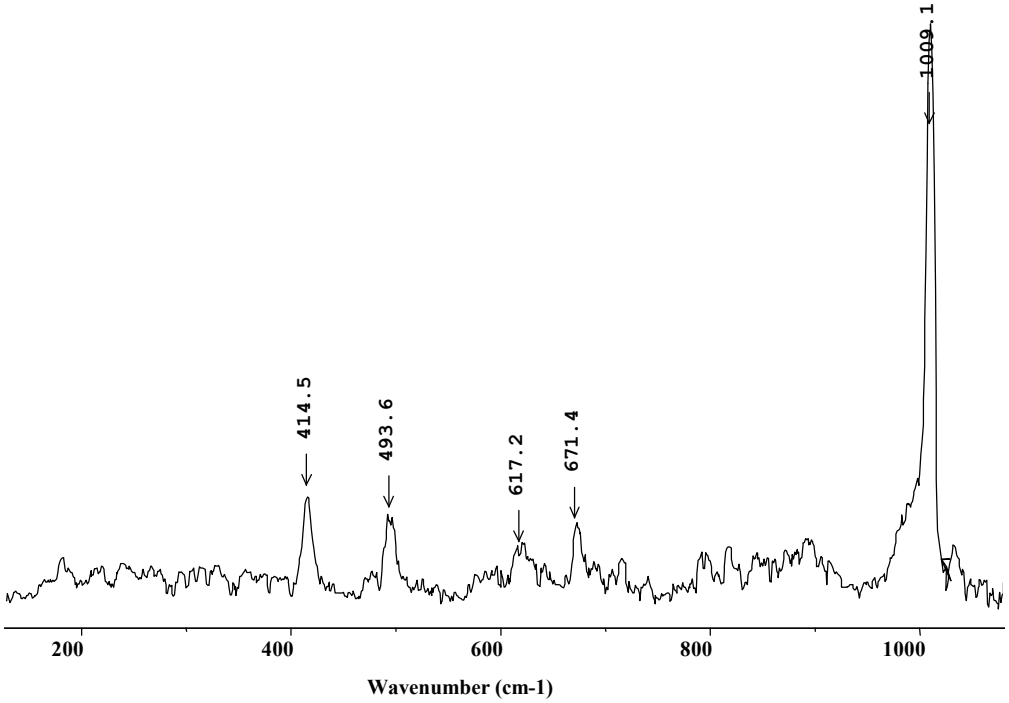
V.2.4 Produits de corrosion des vitraux : identification

Une grande partie des vitraux archéologiques étudiés présentent des signes plus ou moins avancés d'altération. Il s'agit dans la majorité des cas d'une altération de la matrice siliceuse avec un dépôt d'un gel de silice hydraté, homogène ou non, sur la surface du vitrail. Ce type d'altération du verre a déjà été largement décrit par Cox & Khooli (1992), Cox & Copper (1995) et Sterpenich (1997).

Une observation macroscopique et microscopique est avant tout effectuée afin de déterminer à quel type d'altération nous sommes confronté. Suite à ces observations, détaillées dans le tableau 20, l'analyse par MR des différents produits observés peut débuter. Cependant, peu de produits d'altération ont été détectés. L'entrave principale à l'analyse par MR de ces produits d'altération a

principalement été la fluorescence, phénomène peu prévisible, et qui fut, dans ce cas précis, le plus virulent par rapport aux autres analyses menées dans le cadre de ce mémoire.

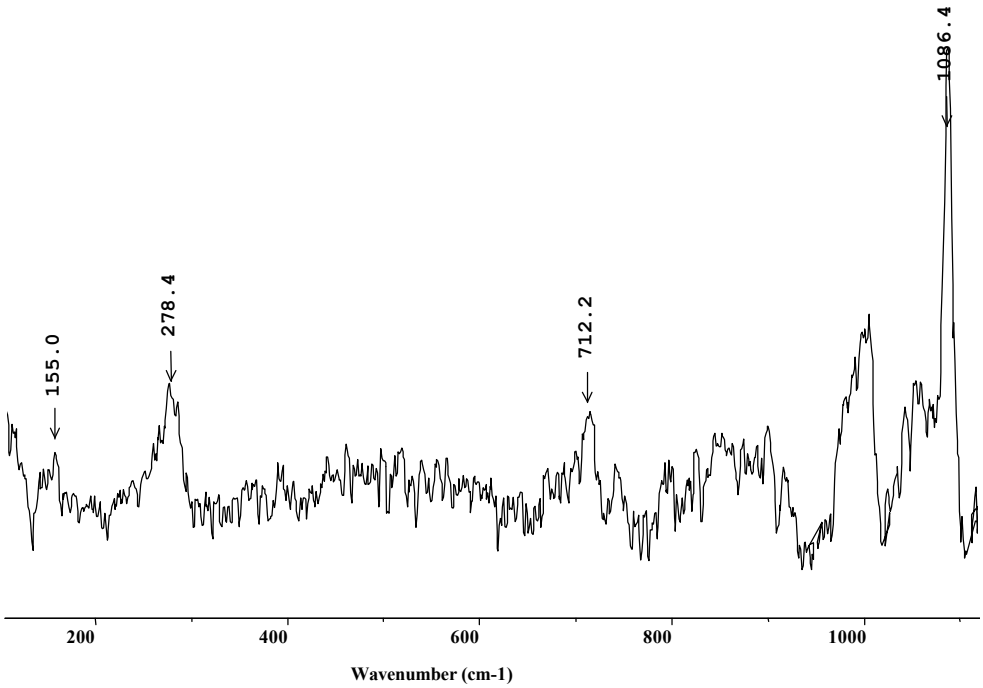
C'est donc non sans difficulté que le *gypse* ($CaSO_4.2H_2O$) a pu être identifié. Il a été détecté sur le vitrail *MC4* (Carnavalet) et se présente sous forme de corrosion localisée par des cratères de quelques µm de profondeur. Le spectre Raman de ce minéral a déjà été enregistré par Pinet *et al*. (1992), Bell *et al*. (1997) et Smith (2000). On retrouve les bandes caractéristiques de cette espèce aux nombres d'ondes suivants : 414 et 494 cm^{-1}. Les bandes à 181, 612 et 670 cm^{-1} sont également présentes mais sont de très faible intensité. Enfin, la bande la plus intense, à 1009 cm^{-1}, correspond précisément à l'identification du gypse et fait office de bande caractéristique de cette espèce.



Spectre(s) Raman {61}du gypse identifié sur le vitrail *MC4* (XVII^{ème} siècle) -FGVI11LW-

L'autre type d'altération détectée sur les vitraux archéologiques est un carbonate de calcium : la calcite ($CaCO_3$). Elle a été détectée sur un fragment de vitrail (*VI*) du XIII-XIV^{ème} siècle.

Le problème de la fluorescence s'est avéré là aussi un handicap majeur pour l'analyse Raman, et ceci explique la pauvre qualité des spectres de calcite présentés. Néanmoins, les bandes identifiées sont sans conteste celles de la calcite : 155, 280, 712, 1087 cm^{-1} (Griffith, 1987 ; Pinet *et al*., 1992 ; Bell *et al*., 1997).



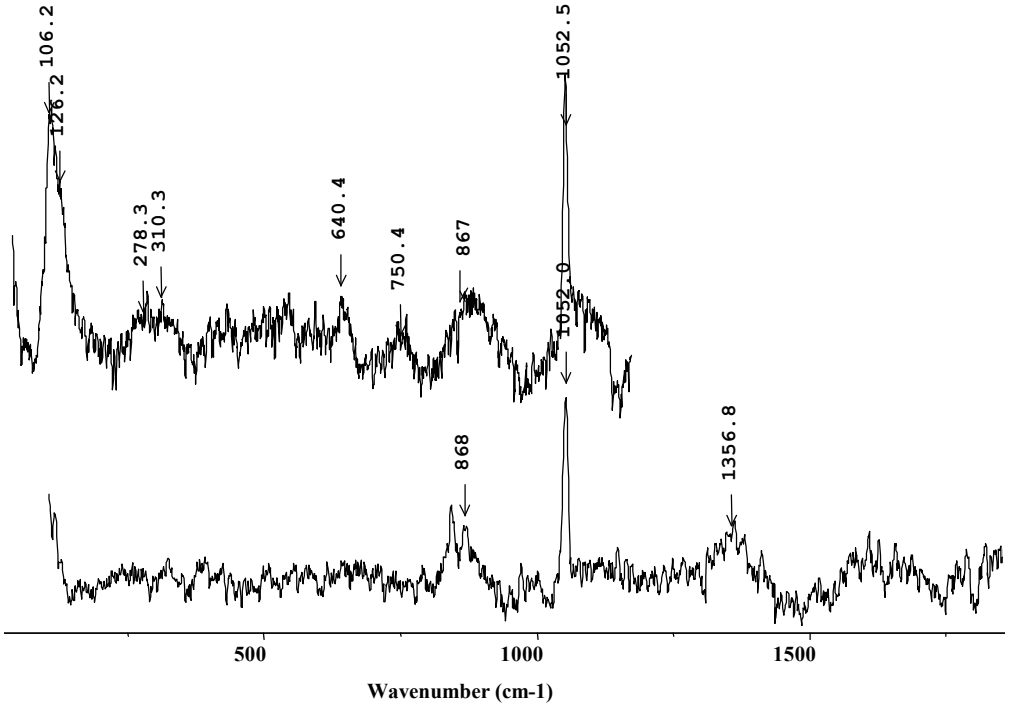
Spectre(s) Raman {62}de la calcite identifiée sur le vitrail *VI* (XIII-XIV^{ème} siècle) -DMVI10-

Les différentes astuces détaillées dans les chapitres précédents (voir Chapitre 1, *II.1*) permettant de réduire plus ou moins l'intensité de la fluorescence nous ont permis d'enregistrer les deux spectres présentés ci-dessus. Il est donc probable, qu'avec plus de temps, il soit possible d'acquérir d'autres spectres de produits d'altération, et de détecter d'autres types d'altération sur les vitraux archéologiques. On peut penser notamment à des produits déjà plusieurs fois identifiés (ex : Sterpenich, 1997) tels que des carbonates de potassium (K_2CO_3), de sodium (Na_2CO_3), des sulfates de potassium (K_2SO_4), de sodium (Na_2SO_4), de magnésium (Mg_2SO_4), de la syngenite ($K_2Ca(SO_4)_2.H_2O$) (Bettembourg, 1993), de l'hydroxylapatite ou encore des produits plus rarement observés tels que des phosphate octa-calcium ($Ca_8H_2(PO_4).5H_2O$), des sulfates de baryum, de la brushite ($Ca(PO_4OH).2H_2O$) ou des oxy-hydroxydes de manganèse.

V.2.5 Traces de sertissage : identification des produits de corrosion du plomb

Même si ce point ne présente pas d'importance majeure pour l'étude, il est intéressant de signaler l'efficacité de la MR pour passer de l'analyse du verre, à celle des pigments ou encore à celle de l'altération des plombs de sertissage.

Nous traitons rapidement ce point en signalant juste les produits identifiés sur le vitrail *M1* et *M4* comme étant un mélange d'hydrocarbonates de Pb : la plumbonacrite, identifiée par les bandes Raman à 278, 310 et 750 cm^{-1} et l'hydrocerussite, identifiée par les bandes à 1356 et 1646 cm^{-1} ; les autres bandes (106, 126, 867, 1052 cm^{-1}) sont caractéristiques des deux espèces (Brooker *et al.*, 1983).



Spectre(s) Raman {63}de l'hydrocerussite et de la plumbonacrite sur le vitrail *M1* (spectre du haut) -DNVI10-, et sur le vitrail *M4* (spectre du bas) -DNVI05-

VI. Conclusion du Chapitre 5

Troisième domaine de l'évaluation de la Microscopie Raman dans les applications archéologiques : les vitraux. Ce domaine présente certains inconvénients, comme par exemple la fluorescence ou l'incapacité à caractériser une coloration dans la masse, lorsque celle-ci se fait grâce à des colloïdes métalliques (ex : coloration au jaune d'argent), mais elle n'en reste pas moins une réussite d'un point de vue analytique.

Lorsque la MR s'est avérée incapable de fournir certaines données, comme la composition élémentaire des verres, nécessaire à une bonne compréhension des phénomènes de migrations d'ions, d'autres méthodes analytiques telles que l'EDX, la FX ou la Photospectrométrie ont été utilisées. La combinaison de toutes ces méthodes a permis, d'une part, de comprendre et de bien mettre en évidence le caractère labile de certains composants du verre et, d'autre part, de bien rendre compte des capacités et des limites de la MR.

Ainsi, s'il est impossible d'obtenir une composition élémentaire précise des verres par MR, il est par contre relativement facile d'identifier les phénomènes de complexations entre différents minéraux comme c'est le cas entre l'eskolaïte (Cr_2O_3) et le minium (Pb_3O_4) ; identification d'autant plus méritoire qu'elle s'effectue de façon <u>non-destructive</u> et donc, sans aucun dommage pour l'objet archéologique étudié. Cette observation s'est également vue confirmée par la découverte du même type de complexe sur un vitrail archéologique du XIX^{ème} siècle.

Enfin, l'étude menée sur des vitraux expérimentaux à base de verres et de pigments respectant les recettes historiques ouvre la porte à de nombreuses voies d'étude, comme par exemple

l'identification, de manière non-destructive, de la composition en alcalin et alcalino-terreux des vitraux. Cette possibilité d'étude, démontrée dans de nombreux points de ce chapitre, constitue un intérêt certain pour le conservateur ou l'historien, qui pourra diagnostiquer un verre sodique d'un verre potassique par une simple analyse Raman, sans même avoir à toucher au vitrail (analyses *in situ*).

Cela nous amène à l'autre centre d'intérêt de ce chapitre, l'altération des vitraux et l'identification des produits d'altération par MR. Celle-ci fut certes quelque peu difficile, notamment à cause de la fluorescence de certains produits d'altération, mais elle a quand même permis de distinguer des sulfates de calcium (gypse) de carbonates de calcium (calcite) de manière totalement non-destructive. L'approfondissement de ce secteur de recherche par MR devrait là aussi permettre d'élaborer certaines applications préventives séduisantes pour le conservateur/restaurateur de vitraux.

CONCLUSION ET DISCUSSION

L'étude développée dans ce mémoire est vaste : elle regroupe trois domaines de l'Art et de l'Archéologie auxquels nous avons tenté d'appliquer une technique d'analyse très performante, la *Microscopie Raman*. Les trois domaines en question sont les pigments provenant des peintures rupestres préhistoriques, les produits de corrosion de métaux archéologiques et les vitraux, leur coloration, composition et altération. Le champ d'étude est donc très large mais cette diversité nous a permis d'atteindre un des principaux objectifs de cette recherche : **évaluer** les capacités de la MR à travers trois matériaux encore *peu* ou *pas du tout* étudiés par cette technique d'analyse (Bouchard, 2001b).

Le choix s'est porté sur le terrain de l'archéologie car nous sommes persuadés que « Archéologie » et « Industrie » sont ici profondément imbriquées. Il s'agit en effet de ne pas oublier que la conservation de tout matériau ne se fait qu'à partir du moment où l'on comprend ce matériau et son évolution dans les divers milieux. L'archéologie joue alors le rôle du vieillissement artificiel souvent utilisé dans nos laboratoires, à la seule différence que, dans ce cas précis, le vieillissement est bien réel.

L'évaluation que nous avons choisie de conduire dans le cadre de ce mémoire peut s'apparenter à un « bilan comptable » avec ses **avantages** ou ses **points forts** (*crédit*), ses **limites** ou ses **inconvénients** (*débit*) ainsi que les éventuelles solutions à ces inconvénients.

Compte tenu de la faible documentation dont dispose la MR pour l'identification des spectres indéterminés, nous avons élaboré une base de données de spectres de référence Raman pour les pigments préhistoriques et les produits de corrosion des métaux. Cette base de données comprend près de 48 espèces *étalons* de minéraux. Le nombre de minéraux concernés par les pigments ou les produits d'altération est tel que ce n'est que grâce à la mise en commun des résultats d'études mondialement menées dans ces domaines, que l'on pourra construire une base de données de spectres de référence comparable à celle déjà existante pour la Diffraction des rayons -X. Cette partie est une contribution à ce projet. L'acquisition de 48 spectres de référence de pigments préhistoriques et de produits d'altération des métaux est en effet une réussite et un encouragement pour persévérer dans cette voie. Cependant, l'incapacité d'acquérir des spectres Raman sur certains échantillons opaques, fortement absorbants (ex : les différents oxydes de Mn) ou ne répondant pas aux règles de sélection Raman (ex : chlorargyrite (AgCl), même groupe spatial que NaCl), vient limiter l'élaboration de cette base de données. La MR s'avère donc être une méthode d'analyse très performante, mais avec des limites définies.

L'étude des **pigments préhistoriques** par MR a vu le jour en 1998 alors que cette technique d'analyse n'avait encore jamais été appliquée à ce type de matériau archéologique. Les premiers résultats, acquis sur les peintures de trois grottes du Quercy (Lot, France) (Bouchard, 1998), très positifs, nous ont poussé à persévérer dans cette voie afin de vérifier ces premiers résultats et de confirmer l'efficacité de la méthode dans ce domaine.

La première étude présentée dans ce mémoire concerne donc, outre les trois grottes du Quercy (ayant débouché sur les deux articles Smith *et al.*, 1999 et Smith & Bouchard, 2001), deux autres sites Préhistoriques : Santa Elina (Brésil) et Mayenne-Science (France).

L'inconvénient majeur constaté dans l'étude des pigments préhistoriques est la forte absorption des pigments de couleur noire à base d'oxydes de manganèse, qui entraîne une difficulté à acquérir un spectre Raman de ce type de produit. Il semble alors que la MR ne soit pas aussi performante, dans ce cas précis, que la diffraction des rayons-X (Dalle, 1998). Une autre limite rencontrée est, dans certains cas, la forte fluorescence des pigments, phénomène notamment lié à la forte altération subie par les divers minéraux composant le pigment.

Les avantages sont quant à eux beaucoup plus nombreux, on peut donc parler d'un « bilan positif ». La capacité de la MR à analyser et différencier deux types de matériaux avec une relative facilité, l'un étant organique (*carbone*) et l'autre minéral (*oxyde de manganèse*) est un des avantages majeurs. L'identification très aisée de l'hématite (α-Fe_2O_3) comme principal minéral colorant de la totalité des pigments rouges analysés est un autre point indubitablement positif de cette étude. Enfin, la découverte et la caractérisation d'une nouvelle phase minérale, située entre la goethite (α-FeOOH) et l'hématite et que nous avons nommée « goethite désordonnée », est un autre exemple de la réussite de ce premier projet. Notons aussi l'identification de phases annexes au pigment principal tels que la calcite (support ou liant), le quartz ou le rutile.

L'analyse des pigments « violet » du site de Santa Elina au Brésil à permis de constater que cette couleur n'est pas due à la présence de cristaux violets mais à une co mposition hétérogène de cristaux de calcite, d'hématite ainsi que de cristaux de couleur rouge/noire non identifiés. L'impossibilité d'acquérir un spectre Raman de ces cristaux est probablement due à leur structure, pseudo-amorphe ou mal cristallisée. Ce phénomène a été souvent constaté lors de l'analyse d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (ex : maghèmite, magnétite, …). L'étude de ces cristaux qui, de plus, sont fortement photo- et thermo-sensibles du fait de leur structure instable, n'est néanmoins pas totalement condamnée. En effet, la MR permet aussi bien d'analyser des matériaux cristallisés que des matériaux amorphes, nous devrons donc persévérer en effectuant des analyses à très faible puissance (afin de ne pas endommager ou modifier l'échantillon) et avec des durées d'analyse plus conséquentes.

Nous envisageons de poursuivre ces recherches *in situ*, à l'intérieur d'une cavité pariétale préhistorique, l'objectif étant de clarifier deux points d'une importance capitale, tant au point de vue de la méthodologie Raman que de la Préhistoire et de l'Art préhistorique. Il s'agit de la différentiation de deux types de cristaux probables sur un site rupestre (aussi bien au niveau des oxy-hydroxydes de fer que du manganèse) :

- les cristaux d'origine *géologique propres à la paroi de la grotte.*
- les cristaux *appliqués par la main de l'homme préhistorique.*

Ceci permettrait notamment d'identifier plus aisément d'éventuelles superpositions de motifs ou d'éventuels mélanges intentionnels de couleurs et surtout de différencier les motifs d'origine anthropique des traces de pigment d'origine géologique.

Deuxième axe majeur de ce mémoire, l'application de la MR à la caractérisation des différents types de **produits de corrosion de métaux archéologiques**. Ce domaine d'étude a certains précédents telles que les applications *modernes* de la corrosion (ex : Hugot-le-Goff *et al*., 1991, 1992 ; Boucherit *et al*. 1991 ; Thierry *et al*., 1991 , Bernard *et al*. 1993, 1994, …) ou telles que les applications *archéologiques* (ex : McCann *et al*., 1999). Cependant, ce domaine reste encore

faiblement documenté et c'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'investir ce terrain d'application de la MR.

Sur le même principe élaboré ci-dessus pour les pigments préhistoriques, nous aborderons le bilan de cette deuxième application en développant les limites et les inconvénients ainsi que les avantages constatés lors des analyses. Les inconvénients liés à cette étude sont très certainement les moins marqués des trois applications réalisées dans ce mémoire.

C'est grâce à plusieurs phénomènes que l'efficacité de la MR dans l'analyse des produits de corrosion des métaux est indiscutable. Signalons par exemple l'effet d'exaltation SERS naturel (*surface enhanced Raman scattering*) dont bénéficient certains métaux tels que l'argent et le cuivre et qui amplifie significativement le signal Raman des produits d'altération observés à la surface de ces mêmes métaux. Néanmoins, les conditions de formation des différents produits d'altération des métaux archéologiques étant loin d'être homogènes ou uniformes, il est souvent observé une grande fluctuation dans le spectre Raman des espèces identifiées. Celles-ci sont, soit légèrement modifiées dans leur composition chimique (ex : cuprite), soit différemment cristallisées (ex : ZnO amorphe), soit encore, constituées de plusieurs espèces issues de la même réaction (ex : « hématite + maghémite + magnétite » lors de la réaction d'échauffement sous le laser : magnétite $\rightarrow$ hématite). Ces fluctuations ont été constatées pour les produits d'altération des objets en fer, plomb, zinc et cuivre.

Le *bilan positif* de cette deuxième partie est marqué par les aptitudes de la MR à différencier très aisément les produits d'altération passivants (tels que les carbonates de cuivre ou sulfates de cuivre) de produits actifs et extrêmement néfastes à l'objet (tels que les chlorures de cuivre ou de fer…). Dans le premier cas, le travail en collaboration avec un restaurateur aboutira probablement à la conservation de la couche en place afin de maintenir naturellement l'état de passivation de l'objet (lorsque cette couche ne nuit pas à la lecture de l'objet) alors que, dans le second cas, le travail consistera à neutraliser le produit néfaste en question, et à stabiliser l'objet métallique. Cette étude nourrit l'espoir d'un développement à grande échelle d'une telle analyse, *simple* et *peu coûteuse*, sur les lieux mêmes d'intervention des conservateurs, restaurateurs, métallurgistes ou corrosionistes.

Enfin, la dernière partie de ce mémoire est consacrée à l'étude par MR des **vitraux**, à leur composition, coloration et altération. La restriction à six types de pigments colorants peut paraître succincte car l'on distingue aujourd'hui plus de 14 000 nuances de colorations possibles. Cependant, le choix s'est porté dans cette étude sur des pigments colorants respectant les recettes historiques utilisées depuis le Moyen-Age et donc fortement susceptibles d'être rencontrées sur des vitraux archéologiques (c'est notamment le cas dans cette étude avec des pigments à base de chrome, de cobalt ou de fer).

Le phénomène de la fluorescence constitue l'handicap majeur de cette étude puisqu'il cause le plus de désagréments lors des analyses. Une hypothèse à ce phénomène peut se trouver dans le traitement appliqué aux vitraux par les maîtres verriers ou les restaurateurs des siècles passés. En effet, les peintres verriers du XIX^{ème} siècle chargeaient leurs verres d'une « salissure » qui prétendait imiter la « patine naturelle » (Lafond, 1992) ; alors que pour lutter contre l'opacification du verre, certains restaurateurs n'hésitaient pas à recourir au nettoyage à l' acide ou encore à la pose de « patines » artificielles telle que la résine *Elémi,* identifiée sur la face interne des vitraux de la cathédrale de Chartres (Bettembourg, 1993). Tous ces produits artificiels,

organiques pour la plupart, et fortement altérés, sont très certainement une des causes de la fluorescence observée lors des analyses.

La MR est également incapable d'identifier les colorations dans la masse des verres lorsque celles-ci sont dues à des colloïdes métalliques tels que l'argent, l'or ou le cuivre. Nous pensons toutefois qu'une étude ultérieure pourra dire si ces éléments métalliques influent suffisamment sur la matrice vitreuse du verre pour permettre de distinguer d'éventuelles modifications au niveau du spectre Raman de ce dernier (décalage de certaines bandes Raman, comme c'est le cas avec les différentes proportions d'alcalins et d'alcalino-terreux). La MR peut, en revanche, identifier d'autres types de coloration dans la masse tels que les centres de couleur à base de Se-Cd-Zn et en identifier la composition selon des spectres d'étalonnage préétablis.

Il faut également considérer que, quelle que soit la technique d'analyse mise en œuvre, le résultat de l'étude porte sur la composition ACTUELLE du verre ou du pigment et non sur la composition ORIGINELLE de ces derniers. Autrement dit, après les diverses cuissons, les diverses altérations subies par ces vitraux, il est très couramment observé que la composition du verre n'est plus la même que celle utilisée à l'origine, ceci étant fortement lié au caractère labile des différents constituants du verre. C'est une des intéressantes observations réalisées dans cette étude, qui a réussi à mettre en évidence la migration de certains ions tels que le K et le Zn du verre vers le pigment ou, inversement, la migration de certains composants tels que le Pb du pigment vers le verre. C'est en cela que l'étude par MEB/EDX menée dans le cadre de ce mémoire peut être d'une certaine utilité aux restaurateurs/conservateurs. Toutefois, la MR ne semble pas encore pouvoir concurrencer ce type d'analyse et ne fournit pas de résultats probants quant à la migration des différents éléments à l'interface *verre/couche de pigment*.

L'étude des vitraux par MR est très certainement la plus difficile des trois études présentées. Elle permet cependant de tirer certaines conclusions encourageantes. C'est par exemple grâce à la MR que des complexes issus de la réaction entre les différents minéraux d'un mélange de pigments ont pu être mis en évidence. C'est ainsi que le complexe *crocoïte* ($PbCrO_4$), issu de la réaction de chauffage du mélange *eskolaïte* (Cr_2O_3) + *minium* (Pb_3O_4) a pu être mis en évidence sur les pigments verts expérimentaux, tout comme sur les pigments archéologiques. C'est également ainsi que le complexe Co_2SiO_4 provenant de la réaction entre l'oxyde de Co et la silice du verre ou du fondant a été mis en évidence lors de l'analyse du pigment bleu. L'étude du verre lui-même (exclusivement expérimental), a aussi permis de distinguer clairement les différentes bandes Raman attribuées aux différents groupements silicatés de type Q_0, Q_1, Q_2 et Q_3 formés lors de la dépolymérisation du réseau siliceux par les divers *fondants*.

D'autre part, c'est parce que des produits comme le *gypse* ou la *syngenite*, de par leurs propriétés hygroscopiques maintiennent l'humidité à la surface du verre et le fragilisent qu'ils doivent être éliminés le plus rapidement possible par le restaurateur. C'est donc l'identification de ce type de produits qui constitue un avantage certain de l'application de la MR à l'étude des vitraux et à celle de ses produits de corrosion.

Enfin, il nous faut ne point omettre la question des datations relatives qui, grâce à l'identification des produits chromogènes par MR, permet de cerner la date de fabrication du vitrail analysé. On peut ainsi citer l'exemple de l'antimoniate de plomb ($Pb_2Sb_2O_7$), dont l'utilisation fut développée entre 1700 et 1850, le chromate de plomb ($PbCrO_4$), à partir de 1800 et le sulfure de cadmium (CdS) ou le « cobalt yellow » ($K_3[Co(NO_2)_6]$, à partir de 1850, (Clark *et*

al., 1995) alors que le massicot (PbO) est attesté à partir de 1070-30 B.C et le « réalgar » (sulfure d'arsenic) à partir de 1550-1070 B.C (Le Fur, 1990).

On peut aussi évoquer les applications industrielles, à partir des recherches menées dans ce mémoire, comme par exemple l'utilisation de l'oxyde cuivreux (ou ténorite, CuO) en industrie comme composant de semi-conducteurs pour des applications photothermales et de photoconductivité (*Encycl. Univ*., 1995), ou, la fabrication de dépôts de diamant en CVD (*chemical vapour deposition*) ou encore, l'étude prévue par MR de la composition du sol de la planète Mars, très riche en oxy-hydroxydes de fer, etc. Cependant, notre but n'est pas d'extrapoler sur les multiples applications modernes auxquelles pourraient contribuer ce mémoire, mais plutôt de souligner le bilan globalement positif de cette étude dans laquelle nous pensons avoir démontré tout l'intérêt de l'application de la MR aux divers secteurs de l'archéologie, de la préhistoire et de l'archéometrie, ceci plus particulièrement dans l'étude des pigments préhistoriques et dans celle des produits de corrosion des métaux.

Ce projet est assurément un « pas de plus » dans la réalisation partielle de la pensée de Louis Pasteur (1865) : « *l'alliance possible et désirable de la science et de l'art* ».

TABLE DES ILLUSTRATIONS DU TEXTE

Figure 1. Les différents phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion. 19
Figure 2. Position des bandes Raman correspondantes respectivement aux transitions :. 21
Figure 3. Intensités comparées des bandes Raman *anti-Stokes* et Raman *Stokes*. 22
Figure 4. Schéma théorique représentatif des bandes Rayleigh, Raman *anti-Stokes* et 22
Figure 5. Mécanisme de différents modes d'émission : (a) Rayleigh, (b) non-résonance..... 29
Figure 6. Schéma synoptique du principe de la Microscopie Raman. 34
Figure 7. Photographie de l'appareillage DILOR XY®..... 35
Figure 8. Photographie de l'appareillage DILOR *Labram* Infinity® ; *ISA*©. 37
Figure 9. Photographie de la microsonde KAISER *HoloLab Series 5000* ® 38
Figure 10. Photographie de l'enceinte utilisée pour l'analyse par diffraction X (INEL). 40
Figure 11. Différents modes de diffusion, diffraction et réflexion des 42
Figure 12. Photographie de l'appareillage utilisé lors des analyses par MEB/EDX ;..... 43
Figure 13..... 45
Figure 14. Structure de l'hématite ; (a) représentation en couches d'octaèdres, (b)..... 92
Figure 15. Structure de la goethite ; (a) présentation en couches d'octaèdres,..... 93
Figure 16. Relations entre les réseaux cristallins de l'hématite (H) et de la..... 93
Figure 17.....100
Figure 18. Photographie d'un mammouth face à un cheval, Salle III, Sect. III et Panneau 121
Figure 19. Relevé du Panneau VIII (salle III, Sect. III) effectué par R. Pigeaud. RAM5.....122
Figure 20. Exemple de cartographie Raman appliquée au domaine médical et 130
Figure 21. Représentation du *Temps* patinant un tableau d'après William Hogarth.....132
Figure 22. Graphique représentant les diverses teneurs en zinc et étain pour différents.....134
Figure 23. Procédé d'analyse Non-destructive par MR (exemple appliqué à.....139
Figure 24. Pièce en bronze d'Auguste (zone des chlorures). Photographie au binoculaire.....149
Figure 25. Objet archéologique en bronze -ref. L84-163- présenté avec 154
Figure 26. Schéma théorique du modèle de réaction et de formation d'une pellicule 158
Figure 27. Rôle de la cuprite dans les phénomènes de piqûres lors d'une corrosion par le 159
Figure 28. Localisation des points d'impact d'analyse sur les deux fibules en 167
Figure 29. Graphiques représentant l'augmentation de l'intensité de la bande à 170
Figure 30. Photographie du denier d'Alexandre Sévère (ref. *S.2215*) (6×).....171
Figure 31. Photographie du denier de Domitien (ref.*S.894*) (~2×).....171
Figure 32. Schéma de la transformation des oxy-hydroxydes de fer selon Schwertmann, ...180
Figure 33. Photographie des lingots concrétionnés après leur extraction de l'épave.....181
Figure 34. Photographie du lingot en fer analysé après sectionnement, la couche de.....181
Figure 35. Photographie du lingot en fer et emplacement des points d'analyses par MR.....183
Figure 36. Représentation schématique plane d'une structure a) d'un composé 198
Figure 37. Représentation du réseau siliceux : chaque atome de silicium est lié à quatre 199
Figure 38. Traces de coups sur un fragment de vitrail archéologique observées au.....208
Figure 39. Schéma synoptique et simplifié de l'étude des vitraux dans le cadre de cette.....214
Figure 40. Les vitraux expérimentaux : pigments appliqués sur différentes lames de verres....215
Figure 41. Positions des différentes bandes Raman en fonction de la dépolymérisation du 217
Figure 42. Mode d'analyse par MR, en transparence, de l'interface pigment/verre. 238
Figure 43.....239
Figure 44. Schéma théorique représentant la migration des différents éléments entre 245
Figure 45. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments entre le.....248
Figure 46. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments entre le verre.....251
Figure 47.....253
Figure 48. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments, de.....255
Figure 49. Schéma théorique représentant la migration de certains éléments entre le verre.....259

TABLEAUX DU TEXTE

Tableau 1. Motifs de Santa Elina analysés par MR. 113
Tableau 2. Motifs et localisation des prélèvements à Mayenne-Science. 121
Tableau 3. Corpus des monnaies analysées. 135
Tableau 4. Corpus *groupe 1* des objets métalliques analysés. 136
Tableau 5. Corpus *groupe 2* des objets métalliques analysés. 137
Tableau 6. Corpus *groupe 3* des objets métalliques analysés. 138
Tableau 7. Récapitulatif des différents polymorphes de $Cu_2Cl(OH)_3$ d'après Jambor *et al* 143
Tableau 8. Les différentes bandes Raman attribuées à l'atacamite et à la clinoatacamite. 146
Tableau 9. Position des différentes bandes Raman dans la gamme des hauts 148
Tableau 10. Bandes Raman de la cuprite et de la ténorite : présent travail (Pt) et 161
Tableau 11. Comparatif des positions -υ (cm^{-1})- et largeur de bandes à mi-hauteur - 178
Tableau 12. Classement des divers oxydes alcalino-terreux en *formateurs* ou 200
Tableau 13. Exemple de diverses substances colorantes utilisées pour la.....203
Tableau 14. Exemple de l'effet de certaines substances colorantes dans la masse.....206
Tableau 15. Attributions des différentes bandes Raman du verre. 216
Tableau 16. 225
Tableau 17. 227
Tableau 18. Composition élémentaire des différents verres et des pigments sur verres par 242
Tableau 19. Bandes Raman des divers produits identifiés dans le pigment noir/verre. 254
Tableau 20. Récapitulatif des différents fragments de vitraux archéologiques étudiés par.....262

SPECTRES DU TEXTE

Spectre(s) Raman {1} d'une goethite. (1) brut, (2) après traitement informatique adapté. 27
Spectre(s) Raman {2} du gypse identifié sur un vitrail du XVII-XVIII^{ème} siècle. La..... 30
Spectre(s) Raman {3} des raies *plasma* du laser vert à ions Ar^+ 31
Spectre(s) Raman {4} « brut » de la couche interne de l'objectif *Olympus* -BGPA04-..... 32
Spectre(s) Raman {5} expérimental avec filtre *Notch*, région de la bande Rayleigh..... 36
Spectre(s) Raman {6} de l'oxyde de zinc en fonction de la température (Xu *et al*., 1998)..... 56
Spectre(s) Raman {7} des différents échantillons étiquetés « zincite ». Seuls les..... 58
Spectre(s) Raman {8} de la brochantite selon Schmidt & Lutz (1993). 67
Spectre(s) Raman {9} d'un cristal du prélèvement *pr.15* (personnage, « violet ») ; 114
Spectre(s) Raman {10} caractéristique d'une hématite bien cristallisée, obtenu lors de 115
Spectre(s) Raman {11} des cristaux rouges dans le prélèvement *pr.16* (animal 117
Spectre(s) Raman {12} du pigment noir *pr.7* ; bande à 654 cm^{-1} -FUBR04-.....118
Spectre(s) Raman {13} du pigment noir *pr.13* ; bande à ~1590 cm^{-1} -CGVI16-.....118
Spectre(s) Raman {14} bien caractéristique de la calcite ; identifiée ici dans le.....122
Spectre(s) Raman {15} des bandes *sp*2 et *sp*3 du graphite selon l'état de cristallinité, ...123
Spectre(s) Raman {16} du diamant ; bande à 1332 cm^{-1}.....124
Spectre(s) Raman {17} 124
Spectre(s) Raman {18} de diverses hématites : de haut en bas, hématite *étalon* -.....126
Spectre(s) Raman {19} polarisés d'un monocristal de CuCl à basse température 141
Spectre(s) Raman {20} de l'atacamite selon Guineau (1987). 147
Spectre(s) Raman {21} de la clinoatacamite (BRCU05LE) -haut- de l'atacamite (CTAN5LE)..147
Spectre(s) Raman {22} de la clinoatacamite (BRCU05LE) -haut- de l'atacamite.....148
Spectre(s) Raman {23} d'une malachite archéologique (entendre observée.....151
Spectre(s) Raman {24} d'une azurite archéologique (spectre du haut) 152
Spectre(s) Raman {25} de la région des hauts nombres d'ondes (bandes OH) ;.....153
Spectre(s) Raman {26} De haut en bas, d'une brochantite étalon (ref. 65-44) 155

Spectre(s) Raman {27} des bandes OH de la brochantite *étalon* (ref. 65-44).....156
Spectre(s) Raman {28} de CuO en fonction de la taille des cristaux. a : 10 nm, ...161
Spectre(s) Raman {29} étalon d'une cuprite 'pure' -spectre du bas- (Fiche 1).....162
Spectre(s) Raman {30} , de bas en haut : de l'hydrozincite étalon (fiche 42).....165
Spectre(s) Raman {31} de la zone des *très haut nombres d'ondes* : bandes 166
Spectre(s) Raman {32} de différents oxydes de zinc : état amorphe.....168
Spectre(s) Raman {33} de la malachite identifiée sur le denier d'Alexandre sévère.....171
Spectre(s) Raman {34} de différentes phases observées et identifiées sur 173
Spectre(s) Raman {35} de la région des hauts nombres d'ondes 174
Spectre(s) Raman {36} des différentes phases observées et identifiées sur la plaque 175
Spectre(s) Raman {37} d'une hématite archéologique chauffée (clou *P.547*) 179
Spectre(s) Raman {38} de la lépidocrocite (type a) -DZGU08- 184
Spectre(s) Raman {39} de la goethite (type b) -ECGU04-.....184
Spectre(s) Raman {40} du type (c) -EBGU09-.....185
Spectre(s) Raman {41} du type (d) -EEGU08-.....186
Spectre(s) Raman {42} du type (e) -ECGU02, EEGU09- 187
Spectre(s) Raman {43} , de bas en haut : EBGU3, EBGU1.....187
Spectre(s) Raman {44}.....192
Spectre(s) Raman {45} de verres polarisés de SiO_2 pour des différentes. 218
Spectre(s) Raman {46} polarisés d'un verre SiO_2; polarisation incidente : 219
Spectre(s) Raman {47} des trois verres, de bas en haut : *antique*, *antique73* 220
Spectre(s) Raman {48} du verre *cordelé*.....221
Spectre(s) Raman {49} des nanostructures de CdS_xSe_{1-x} dans une matrice de verre ;.....223
Spectre(s) Raman {50} du verre *antique 80110* 224
Spectre(s) Raman {51} du pigment jaune seul (spectre du bas) -BVJA6- et sur le.....229
Spectre(s) Raman {52} , pigment vert sur verre, spectre du haut -BUVE04-,.....231
Spectre(s) Raman {53} de bas en haut, du pigment bleu seul -BTBL02- 233
Spectre(s) Raman {54} du pigment noir seul montrant la.....234
Spectre(s) Raman {55} du pigment noir seul -FQVI07- 235
Spectre(s) Raman {56} , très peu intense, du pigment marron seul - BXMA11-.....236
Spectre(s) Raman {57} du pigment noir sur verre *antique* (spectre du haut).....254
Spectre(s) Raman {58} de différentes hématites identifiées sur des vitraux.....264
Spectre(s) Raman {59} du pigment vert moderne entrant dans la fabrication de.....265
Spectre(s) Raman {60} du pigment bleu moderne (spectre du bas) -BTBL12.....266
Spectre(s) Raman {61} du gypse identifié sur le vitrail *MC4* (XVII^{ème} siècle) -FGVI11LW-....267
Spectre(s) Raman {62} de la calcite identifiée sur le vitrail *V1* (XIII-XIV^{ème} siècle).....268
Spectre(s) Raman {63} de l'hydrocerussite et de la plumbonacrite sur le vitrail *M1* 269

BIBLIOGRAPHIE

Abourazzouk, D., (1996), *Etude par Spectrométrie Raman de la corrosion des alliages dentaires à base de ni-cr et influence des éléments qui composent ces alliages*, Thèse de doctorat, Jussieu, Paris VI, Paris, 132 p.

Adda, Y., Dupouy, J. M., Philibert J., Quere, y., (1982), Corrosion *in Eléments de Métallurgie physique*, Tome **6**, ed. CEA, Paris, 1815-1875.

Adib, D., Ottemann, J., (1972), Ein nueues Mineral, $(Cu, Zn)_2(OH)_3Cl$ aus der Kali-Kafi Mine, Provinz anarak, zentral Iran, *Neues Jahrbuch fur Mineralogie: Monatschefte*, **9**, 335-338.

Agnely, M., Charmot, D., Amram, B., Huvenne, J. P., Asua, J., Leiza, J., Armitage, P., Simon, A., Lehner, A., Sawatzki, J., (2000), *NIR FT-Raman spectroscopy: In line control of an emulsion polymerisation from the laboratory to the production plant - final report-*, ICORS'2000, Beijing, China., Wiley & Son, 1112-1113.

Andersen, M. E., (1982), *Microbeam Analysis*, 197.

Arc'Antique, (mai 2000), *Note d'information PCR fers Chlorurés / non publiée*.

Arnould-Pernot, P., Forrières, C., Michel, H., Weber, B., (1994), Optimisation d'un traitement de déchloruration d'objets ferreux par plasma d'hydrogène, *Studies in Conservation*, **39**, 232-240.

Arnould-Pernot, P., (1994), *Traitement de déchloruration des objets archéologiques ferreux par plasma d'hydrogène.*, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 157 p.

Bachmann, H. G., Everts, H., (1980), Cobalt blue pigment on the 18th dynasty Egyptian pottery, *MDAIK*, **36**, 33-37.

Bahain J-J., M, B., Causse Ch., Desbordes-Tisnerat N., F. C., Pigeaud R., Rodet J., Valladas H., (2001), *Analyses archeometriques dans la grotte ornée Mayenne-Sciences (Thorigne-en-charnie, Mayenne).*, GMPCA, la Rochelle, France, 89.

Bailly, M., (1990), Le verre *in La conservation en Archéologie*, ed. Berducou, M. C., Paris, 121.

Ballet, O., Boquet, A., Bouchel, R., Coey, J.M.D et Cornu, A., (1979), Etude des techniques de poudres colorées de Lascaux., *in Lascaux inconnu*, ed. Leroi-gourhand & Allain, **XII^{ème}** supplément à Gallia Préhistoire, 381 p.

Banik, G., (1990), Green copper pigments and their alteration in manuscripts or work of graphic art *in Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen age*, ed. CNRS, Paris, 375 p.

Beattie, I. R., Gilson, T. R., (1970), A single crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxide and chromium (III) oxide., *J. Chem. Soc.*, **A**, 980-986.

Bell, I. M., Clark, R. J. H., Gibbs, P. J., (1997), Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~1850 AD)., *Spectrochimica acta*, **53**, part A, 2159- 2179.

Beloucif-bonnet, L., (1986), *comportement à température élevée du cuivre et de l'argent en présence de chlore gazeux sec et de mélange de chlore vapeur d'eau*, Thèse de doctorat, Jussieu, Paris VI, Paris, 100 p.

Berger, J., (1976), Infrared and Raman spectra of $CuSO_4.5H_2O$; $CuSO_4.5D_2O$ and $CuSeO_4.5H_2O$, *Jour. of Raman Spectroscopy*, **5**, 103-114.

Bernard, J., (1962), *Oxydation des métaux, Monographie tome II*, Gauthier-Villars ed., Paris.

Bernard, J., Michel, A., Philibert, J., Talbot, J., (1984), *Métallurgie générale*, Masson ed., Paris.

Bernard, M. C., Hugot-le-goff, A., Vu-Thi, B., (1993a), Electrochromic Reactions in Mn Oxides, *J. Electrochemical Soc.*, **140**, 11, 3065.

Bernard, M. C., Hugot-le-goff, A., Massinon, D., (1993b), Underpaint corrosion of zinc caoted steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy, *Corrosion science*, **35**, 809.

Bernard, M. C., Cordoba-de-Toressi, S., Hugot-le-Goff, A., (1994), *Electrochromic reactions in MnO_2 Films polarized in neutral solution*, Proceedings of the symposium on Electrochromic materials II- 94-2,

Bernard, M. C., Hugot-le-goff, A., Phillips, N., (1995a), In situ Raman study of zinc-coated steel in presence of chloride. Characterization and stability of zinc corrosion products, *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 7, 2162-2167.

Bernard, M. C., Hugot-le-goff, A., Phillips, N., (1995b), In situ Raman study of zinc-coated steel in presence of chloride. II. Mechanisms of underpaint corrosion and role of the conversion layers., *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 7, 2167-2170.

Best, S. P., Clark, R. J. H., Withnall, R., (1992), *Endeavour (New series)*, **16**, 66.

Bettembourg, J. M., (1976), Composition et altération des verres de vitraux anciens, *verres et réfractaires*, **30**, 1, 36-42.

Bettembourg, J. M., (1991a), Chimie et Art: les vitraux, *Analusis (paris)*, **19**, n°6, 43-45.

Bettembourg, J. M., (1991b), *Les verres et vitraux du Moyen-âge. composition et corrosion*, Technique et sciences, Les arts du verre: actes du colloque de Namur, Namur, France, 111-117.

Bettembourg, J. M., (1993), *Examen et Analyse de processus de corrosion des vitraux anciens*, Stained glass, conservation of monumental stained and painted glass, International Scientific Committee, 10th General assembly, Sri Lanka, ICOMOS, ed. Ernest Bacher, 195-202.

Bouchard, M., (1998), *Etude des pigments de grottes ornées du Paléolithique par Microscopie Raman*, mémoire de DEA, IPH, Muséum national d'Histoire Naturelle, Paris, 66 p.

Bouchard, M., (1999a), La Microscopie RAMAN, une technique au service des Monnaies, *Numismatique & Change*, **299,** 29-31.

Bouchard, M., (1999b), *Nouvelles applications de la Microscopie Raman en archéologie et en préhistoire*, Archéologia, **355**, 8-9.

Bouchard, M., Smith, D. C., (1999), *Corroded antique and modern coins studied by Raman Microscopy*, *GEORaman'99*, Valladolid/Spain, University of Valladolid, 31-32.

Bouchard, M., (2000), *Amiens : la Couleur et la Pierre*, Archéologia, **373**, 4-5.

Bouchard, M., Smith, D. C., (2000c), METALLORAMAN, *Archéométrie, Dossiers de l'Archéologie*, **253**, 60-61.

Bouchard, M., Smith, D., (2000d), *Analyse Non-destructive de la corrosion de monnaies antiques et modernes par Microscopie Raman*, ANRT, Spectrométrie Raman, Innovations et perspectives., Paris, Université Paris VII.

Bouchard, M., Smith, D. C., (2000a), *A mini-catalogue of metallic corrosion products studied by Raman microscopy*, CSM2, 2ème colloque franco-libanais sur la science des matériaux, Beyrouth, Lebanon, 37.

Bouchard, M., Smith, D. C., (2000b), *New data for the application of Raman microscopy to archaeological corroded metallic objects*, ICORS'2000, Beijing, China., 1140-1141.

Bouchard, M., (2001a), *Les vitraux : composition et altérations. Fiches*, Archéologia, **375**, Fiches techniques.

Bouchard, M., (2001b), *Evaluation of the potential of Raman Microscopy in the three poorly documented domains : Prehistoric rock art, stained glass and corroded archaeological metal artefacts.*, Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, British Museum, London, U.K., (sous presse).

Bouchard, M., Smith, D. C., Carabatos-Nedelec C., (2001), *Vitraux archéologiques : étude non-destructive par Microscopie Raman de la composition et de l'altération*, GMPCA, la Rochelle, France, 88.

Bouchard, M., Smith, D. C., (2001a), Evaluating Raman Microscopy for the non-destructive archaeometry of corroded coins: a powerful technique for conservation studies. Invited paper, *Asian Chemistry Letters.*, (sous presse).

Bouchard, M., Smith, D. C., (2001c), *Identification par Microscopie Raman des divers sortes de chlorures de cuivre, notamment : l'atacamite et la paratacamite [$Cu_2Cl(OH)_3$]*, GMPCA, la Rochelle, France, 68.

Bouchard, M., Smith, D. C., (2002, (accepté)), Geomaterials in Art and Archaeology: Corroded metals [METALLORAMAN] *in GEORAMAN and ARCHÆORAMAN: Raman Spectroscopy Applied to the Geosciences, including Geomaterials, Biomaterials and Pigments in Art and Archæology*, ed. Rull F. ; Smith, D. C. ; Edwards H.G.M., Valladolid, Espagne.

Boucherit, N., (1990), *Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la corrosion électrochimique du fer et des aciers inoxydables.*, Thèse de doctorat, Univ. Paris VI, Paris, 103 Ref.

Boucherit, N., Hugot-le-goff, A., Joiret, S., (1991), Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions, *Corrosion Science*, **32**, 5-6, 497-507.

Boucherit, N., Hugot-Le Goff, A., (1992), localized corrosion processes in iron and steels studied by in situ Raman spectroscopy., *Faraday Discuss.*, **94**, 137-147.

Boucherit, N., Hugot le Goff, A., Joiret, S., (1992), In situ Raman identification of stainless steels pitting corrosion films., *Mater. Sci. Forum*, Electrochem. Methods Corros. Res., 581-7, 111-112.

Boughriet, A., Oudanne, B., Wartel, M., Cordier, C., Gengelbre, G. & Sanchez, J.P., (1995), On the oxydation states of Mn and Fe in polymetallic oxyde / oxy-hydroxyde musts from the Atlantic Ocean, 321-341.

Bouillon, R., (1984), Mayenne-Science *in L'art des Cavernes*, Imprim. Nationale, Ministère de la culture, Paris, 567-571.

Brekhovskikh, S. M., (1982), Synthèse de verres rubis au selenium-cadmium, *Steklo Keram*, 10-12.

Brgm, *http://webmineral.brgm.fr:8003/mineraux/Main.html*, -électronique source-.

Brill, R. H., (1975), *crizzling, a problem in glass conservation*, I.I.C, Stockholm, 121-134.

Brody, R. H., Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., (1998), *Real or Fake: FT-Raman study of ivories*, ICORS, Cape town/South Africa, Wiley, 522-523 & *FT-Raman spectroscopy of roman and mediaeval ivories*, 524-525.

Brooker, M. H., Sunder, S., Taylor, P., (1983), Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead (II) carbonates., *Can. J. Chem.*, **61**, 494.

Budd, P., Holmes G., (1998), *Zinc isotopes studies of ancient copper alloys: a novel technique for process reconstruction and source tracing*, -électronique source-.

Burns, R. G., Burns, V. M., (1979), Manganese oxides, *Mineralogical Society of America Short Course*, **Note 6**, 1-46.

Bussotti, L., Pia-Carboncini, M., Castellucci, E., Mando, Pier-Andrea, (1995), Identification of pigments in a fourteeth-century miniature by combined micro-raman and Pixe spectroscopic techniques, *Studies in conservation*, **42**, 83-92.

Butuzova, G. Y., Shterenberg, L. Y., Voronin, B. I. & Gor'vova, N. V., (1989), atacamite in metalliferous sediments of the Atlantic, *Dokl. Earth Sci*., **309**, 158-161.

Cabanes, J., (1928), *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **186**, 1201.

Carabatos, C., (1970), Lattice vibrations of Cu_2O at the long Wave limit, *Phys.stat.sol.*, **37**, 773.

Carabatos, C., (1971), *Etude de la dynamique du réseau de CuCl, SiC, Cu_2O, Ag_2O et Cu-Zn*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 139 p.

Carabatos-Nedelec, C., (2001), Raman Scattering of Glass *in Hanbook of Raman Spectroscopy*, ed. Lewis & Edwards, Marcel Dekker Inc., New York, 423-468.

Carthaillac, E., (1902), Nos cavernes ornées de dessins préhistoriques, *Extrait des mémoires de l'Acad. des Sc. inscription et belles lettres de Toulouse*, **X^{ème}** série, Tome II, 1-17.

Chapman, Hall, (1998), MinSource, CD-Rom, -électronique source-.

Chaptal, M. J. A., (1807), *Chimie appliqué aux arts*, Tome **3**, Imprimerie de Crapelet, 277-281

Chase, B., (1987), *Anal. Chem.*, **59**, 881-889.

Chauvet, G., (1903), Note sur l'art primitif, *Extrait du Bull. De la Soc. Archéologique et Historique de la Charente*, p.7.

Chen, T., Weng, W., Liao, G., (2000), *In situ confocal microprobe Raman spectroscopic study of active oxygen species for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over supported cobalt oxide*, ICORS'2000, Beijing, China, Wiley and Sons, 676-677.

Clark, R. J. H., Cridland, L., Kariuki, B. M., Withnall, R., (1995), Synthesis, structural characterisation and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow type I and II and lead antimonate yellow: their identification on Medieval paintings and manuscripts, *Journal of chemical soc., Dalton trans.,* 2577-2582.

Coël, R., (2000), *Dictionnaire de la métallurgie et sciences et industries connexes, techniques et scientifiques*, La maison du dictionnaire, Paris, 1167 p.

Colomban, P., (2001), Differentiation of antiques porcelains, celadons and faiences from the Raman spectra of their body, glaze and paintings, *Asian chemistry letters*, (sous presse).

Colomban, P., Sagon, G., Faurel, X., (2001), Differentiation of antiques ceramics from the Raman spectra of their colored glaze and paintings, *Journal of Raman spectroscopy*, **32**, (sous presse).

Colomban, P. & Treppoz, F (2001), Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro-and micro-spectroscopy, *Jour. of Raman Spectroscopy*, **32**, 93-102.

Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S.E., (1964), *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press INC., London, 511.

Cope, L. H., (1972), Silver-sufaced ancient coins *in Methods of chemical and metallurgical investigations of ancient coinage*, ed. Hall, E. T., Metcalf, D.M., London, 26-278.

Cornell, R. M., Giovanoli, R., (1990), Transformation of Akaganéite into Goethite & hématite in alkaline média, *Clays and Clay Minerals*, **38**, 5, 469-476.

Couraud, C., Laming-Emperaire, A., (1979), les colorants, *Lascaux inconnu*, **XII^{ème}** supplément à Gallia Préhistoire, 381 p.

Coupry, C., Sagon, G., Lautié, A., (1993), *Contribution par Spectrométrie Raman à la*

connaissance des vitraux., Conservation commune d'un patrimoine commun. 1ère colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques., Karlsruhe, 246-249

Coupry, C., Goubin, F., Sagon, G., (2000), *Investigation of red dyeing by Raman spectrometry. Application to an 18th century Textile*, ICORS'2000, Beijing, China, Wiley & sons, 726-727.

Coupry, C. & Brissaud, D., (1996), Applications in Art, Jewelry and forensic Science *in Raman Microscopy*, ed. Corset, T., Cambridge, 425-455.

Cox, G. A., Khooli, A. R., (1992), The natural corrosion of glass: the formation and structure of plugs., *Glass Technol.*, **33**, 2, 60-62.

Cox, G. A., Cooper, G. I., Stained glass in York in the mid-sixteenth century: analytical evidence for its decay., *Glass Technol.*, **36**, 4, 129-134.

Dalle, F., (1998), *Caractérisation des oxydes de manganèse comme pigment préhistoriques*, Thèse de doctorat, LRMF, Louvre, Paris, 30 p.

Damen, T. C., Porto, S. P. S., Tell, B., (1966), Raman effect in zinc oxide, *Phys. Rev.*, **142**, 2, 570.

de-Faria, D. L. A., Silva, S. V., Oliveira, M. T. d., (1997), Raman Microscopy of some Iron Oxides and hydroxides, *J.Raman Spectr.*, **28**, 873-878.

de-Wall, D., Landmann, A. A., Van-Schalkwyk, J., (2000), *Using Raman spectroscopy to verify pigment identity*, ICORS'2000, Beijing, China., Wiley and son, 1114-1115.

Delahaye, M., Migeon, M., (1966), *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, **262**, 702, 1513.

Delahaye, M., Dhamelincourt, P., (1975), Raman microprobe and microscope with laser exitation, *Journal of Raman Spectroscopy*, **3**, 33-42.

Delhaye, M., Guineau, B., Vezin, J., (1985), La microsonde Raman au secours des oeuvres d'art, *Mesures*, **11**, 119-124.

Delichere, P., Hugot-le-goff, A., Joiret, S., (1987), In situ characterization of thin corrosion films on alloys by raman spectroscopy, *Le vide, Les couches minces*, **235**, 465.

Derbyshire, A., Withnall, R., (1999), Pigment analysis of portrait miniatures using Raman microscopy, *Journal of Raman spectroscopy*, **30**, 185-188.

Délé-Dubois, M. L., Dhamelincourt, P., Schubnel, H. J., (1978), IXth general meeting of the international mineralogical association, Novosibirsk, USSR.

Délé-Dubois, M. L., Dhamelincourt, P., Schubnel, H. J., (1980), Etude par Spectroscopie Raman d'inclusions dans les diamants, saphirs et émeraudes , *Rev. Gemmologie*, **63**, 13-14 & 64 13-16.

Délé-Dubois, M. L., Dhamelincourt, P., Poirot, J. P., Schubnel, H.J., (1986a), *J. Mol. Struct.*, **143**, 135.

Délé-Dubois, M. L., Poirot, J. P., Schubnel, H. J., (1986b), *Rev. Gemmologie*, **88**, 15.

Délé-Dubois, M. L., Dhamelincourt, P., Poirot, J. P., Moreaux, C., (1997), Use of spectroscopic techniques for the study of natural and synthetic gems: application to rubies, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 9, 673-676.

Dhamelincourt, P., Bisson, P., (1977), Principe et réalisation d'un microscope optique utilisant l'effet Raman, *Microscopia Acta*, **79**, 3, 267-275.

Dhamelincourt, P., Schubnel, H. J., (1977), La microsonde moléculaire à laser et son application à la mineralogy et à la gemmologie , *Rev. Gemmologie*, **52**, 11-14.

Dud'a, R., Rejl, L., (1992), *La Grande Encyclopédie des Minéraux*, Gründ, Paris, 520 p.

Dutter-Georges, I., (1983), *Les verres: description, corrosion, conservation.*

Duval, C., (1974), *Le verre- que sais-je?*, Press Universitaire de France, **264**,128 p.

Edwards, H. G. M., Barry, B. W., Wiliams, A. C., (1996), *The iceman: An FT-Raman Spectroscopic study of 5200-year-old human skin*, Georaman-96, Institut des materiaux, Nantes, France, Blakwell Science, Terra abstracts N°2 to TERRA nova, Vol. **8**, 1.

Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., Holder, J. M., (1998), Fourier Transform-Raman Spectroscopic of Ivory: a Non destructive diagnostic technique, *Stud. in Cons.*, **43**, 9-16.

Edwards, H. G. M., Sibley, M. G., (1998), *Raman spectroscopy of keratotic materials of archaeological importance: Horn, Hoof and tortoiseshell.*, ICORS, Capetown/South africa, Wiley, 532-533.

Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., Wilson, A. S., (1998), *The degradation of human hair studied using FT-Raman spectroscopy*, ICORS, Cape town/South Africa, Wiley, 540-541.

Edwards, H. G. M., Drummond, L., Russ, J., (1999a), FT Raman Spectroscopic study of Prehistoric Rock paintings, *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**, 421-428.

Edwards, H. G. M., Newton, E. M., Wynn-Williams, D. D., (1999b), *Raman spectroscopy of martian analogues*, GEORAMAN'99, Valladolid, SPAIN, University of Valladolid, 67-68.

Encyclopédie Universalis, (1997), CD-Rom, -électronique source-.

Evans, U. R., (1928), *La corrosion des métaux*, Dunod, Paris, 323 p.

Fallue, L., (1867), De l'art récemment qualifié antédiluvien, Examen critique des Graffiti., *extrait de la revue Artistique et littéraire*, Edouard Vert Imprim., Paris, 1-8

Felidj, N., Bernard, S., Bazzaoui, E. A., G. Levi, (1998), Introduction à la Spectrométrie Raman, *Chimie Nouvelle*, **16**, 62, 1895.

Ferraro, J. R., Nakamoto, K., (1994), *Introduction to Raman spectroscopy*, Academic press, USA, 370.

Fleet, M.E, (1975), the crystal structure of paratacamite, $Cu_2(OH)_3Cl$, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 183-187.

Frondel, C., (1950), On paratacamite and some related copper chloride., *Mineralogical magazine*, **29**, 34-45.

Fry, R. L., Frost, R. L., Turner, J., (1998), *Analysis of ceramics from the wreck of the "Pandora" using Raman and FTIR spectroscopy*, ICORS, Cape town/South Africa, Wiley, 54-547.

Furukawa, T., Fox, K. E., White, W. B., (1981), *J. Chem. Phys.*, **75**, 3226-3237.

Fuvelle, C., (1979), *Introduction a la corrosion, formes et préventions*, Paris.

Gadoury, (1993), *Monnaies Françaises de 1789 à 1992*, Paris, p. 368.

Gettens, R. J., Scout, G. L., (1966), *Painting Materials: a short encyclopaedia.*, Dover Publications INC., New York.

Gettens, R. J., (1970), Patina: Noble and vile *in Art and technology: a symposium on classical bronzes*, ed. Doeringer, S., Mitten, D.G., Steinberg, A., Cambridge, Massachusetts, 57-72.

Gilberg, M.R, Seeley, M.J., (1981), The identity of compounds containing chloride ions in marine ion corrosion products, a critical review, *Studies in Conservation*, **26**, 50-56.

Goldschmidt, V. M., (1926), *Skrifter Norske, Vidensaps Akad. (Oslo),O.Math Naturwiss. KI.*, **7**, 8, 156.

Gratuze, B., Soulier, I., Blet, M., Vallauri, Lucy, (1996), De l'origine du cobalt: du verre à la céramique, *Revue d'Archéométrie*, **20**, 77-94.

Gratuze, B., (1997), l'apport des analyses de verres archéologiques: études de cas., *Techné*, N°**6**, 8-18.

Grice, J. D., Szymanski, J. T., Jambor, J. L., Szymanski, Jan.T., (1996), The crystal structure of clinoatacamite, a new polymorph of $Cu_2(OH)_3Cl$, *The Canadian Mineralogist*, **34**, 73-78.

Griffith, W. P., (1987), Advances in the Raman and Infrared Spectroscopy of minerals, 119-187*, in Spectroscopy of Inorganic-based materials*, ed. Clark R.J.H. & Hester, R.E, John Wiley, New York.

Gualtieri, A. F., Venturelli, P., (1999), In situ study of goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction, *American Mineralogist*, **84**, 895-904.

Guineau, (1987), L'étude des pigments par les moyens de la Microspéctrometrie RAMAN, *Spectrochimica acta part*, **part A**, 53, 2159-2179.

Guineau, B., (1991), *Experiments in the identification of colorants in situ : possibilities and limitations*, Dyes in History and Archaeology, 10th Annual Meeting, National Gallery, London, Textiles Research Associa tes, York, **10**, 55-59.

Hall, M., Yablonsky, L., (1997), Chemical analysis of glass beads*, Archaeometry*, **39**, 2, 369-377.

Haüy, R.-J., (1822), *Traité de minéralogie*, Bachelier ed., Paris, 4 vol.

Hill, H. G. M., Smith, D. C., Carabatos-Nedelec, C., (1999), *The Raman spectra of "interstellar" and synthetic nanodiamonds*, GEORAMAN'99, Valladolid, SPAIN, University of Valladolid, 59-60.

Hours, M., (1980), *La vie des chef d'œuvres, la science au service de l'art*, Réunion des Musées Nat., Paris.

Hugot-Le Goff, A., Bernard, M. C., Phillips, N., (1995), Contributions of Raman spectroscopy and electrochemical impedance to the understanding of the underpaint corrosion process of inc-coated steel sheets., *Mater. Sci. Forum*, 192-194.

Hugot-le-goff, A., (1991), *Etude in situ de surfaces très corrodées (corrosion générale et localisée) par Spectroscopie Raman. Application à la rouille.*, Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques., **8**.

Hugot-le-goff, A., Massinon, D., Phillips, N., (1992), In situ Raman identification of corrosion products on galvanized steel sheets, *Materials science Forum*, **617**, 111-112.

ISA, Raman characterization of polymers in industrial applications, *Technical Note*. & ISA, (1984), Impact of Raman Spectroscopy on technologically important forms of elemental carbon, *Technical Notes*, **R-17**.

Jambor, J., Dutrizac, J., Roberts, A., (1996), Clinoatacamite, a new polymorph of Cu2(OH)3Cl, and its relation to paratacamite and 'anarakite', *the Canadian mineralogist*, **34**, 61-65.

Johnston, C., (1990), In situ Raman microprobe spectroscopy of corrosion iron electrode surface*, Vibrational Spectroscopy*, **44**, 1, 87-96.

Joubert, (1996), *Film Documentaire - " Lascaux préhistoire de l'art "*, Paris, La Sept/Arte.

Kamogawa, K., Fufii, T., (1988), Eleventh Int. Conf. Raman Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 951-952.

Kline, N. J., Treado, P. J., (1997), Raman Chemical imaging of bresat tissue, *Jour. Raman spectr.*, **28**, 119-124.

Krasher, A. & Pertlik, F., (1983), Zinkreicher Paratacamit, $Cu_3Zn(OH)_6Cl_2$, aus der Herminia Mine, Sierra Gorda, Chile., *Ann. Naturhist. Mus. Wien*, **85/A**, 93-97.

Krause, C. L., (1991), *Wold coins*, 17ème ed., Bruce L.R. Ed., 1936 p.

Krumbein, W. E., Urzi, C. E., (1991), *Geomicrobiol. J.*, **9**, 139-160.

Kryukova, G. N., Tsybulya, S. V., Solovyeva, L. P., Sadykov, V.A, (1991), Effect of heat treatment on microstructure evolution of Haematite derived from synthetic goethite., *Material Sc and Engineering*, **A149**, 121-127.

Kugel, G., Carabatos, C., Kress, W., (1983), *Lattice dynamics of cuprite (Cu_2O)*, AB initio calculation of phonon spectra, Ed. J.T. Devreese, Planum Pub. Corp., 101-.

Kustova, G. N., Burgina, E.B, Poryvaev, S. G., Sadykov, V.A, (1992), Vibrational Spectroscopy Investigation of the Goethite decomposition products, *Phys. Chem. Minerals*, **18**, 379-382.

Lafond, J., (1992), *Le vitrail: origine, technique, destinées*, Florilège ed., 221 p.

Lajarte, (1979), Les verres colorés, *L'actualité chimique*, 30-36.

Laming-Emperaire, A., (1962), *La signification de l'art rupestre paléolithique: méthode et application*, A & J. Picard, Paris, 425 p.

Landsberg, G., Mandelstam, L., (1928),Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen*, Naturwissenschaften*, **16**, 557, 772.

Lane, (1987), *The conseravtion and storage of lead coins int he departments of coins and medals, British Museum*, 149-153.

Le Fur, D., (1990), Les pigments dans la peinture égyptienne *in Pigments et colorants*, ed. CNRS, Paris, 181.

Le-Gal-La-Salle-Mollin, A., (1991), *Corrosion, passivation et protection du cuivre en solution aqueuse*, Thèse de doctorat, Jussieu, Paris VI, Paris.

Leidheiser, H. J., (1971), *The corrosion of copper, tin and their alloys*, John Wiley & sons, N.Y, 411 p.

Leroi-Gourhan, A., (1962), *les origines de la civilisation technique " histoire générale des techniques"; société primitives*, PUF, Paris.

Leroi-Gourhan, A., (1965-1995), *Préhistoire de l'art occidental*, PUF, Paris, 485 p.

Leroi-Gourhan, A., (1969), *Les rêves, la France au pays des mammouth*, Hachette, Paris.

Libourel, G., Barbey, P., Chaussidon, E.-M., (Univ. Nancy I, Fr.)., (1994), Alteration of stained glass., *Recherche*, **25**, 262, 168-168.

Lindsley, D. H., (1976), The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplefield by Fe-Ti oxides *in Review in Mineralogy, Oxide Minerals*, **3**, ed. Rumble, D., Washington, 1-25.

Lorblanchet, M., Labeau, M., Vernet, J. L., Valladas, H., Cachier, H., Arnold, M., (1990), Palaeolithic pigments in the quercy, France, *Rock art research*, **7**, 1, 4-20.

Lorblanchet, M., (1995), *Les grottes ornées de la Préhistoire: nouveaux regards*, éd. Errance, Paris, 287 p.

Loseva, G. V., Murashko, N. V., Polosin, A. V., (1971), Dehydration mechanism of lépidocrocite, *Neorganicheskie Materialy*, **10**, 3, 473-476.

Lucey, V. F., (1972), Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion, *British corrosion Journal*, **7**, 36-41.

Mac-Millan, P. F., Pirou, B. & Navrotsky, A., (1982), A Raman spectroscopic study of glass along the joins silica-calcium aluminates, silica-sodium aluminates, silica-aluminates, *Geochim. Cosmochim acta*, **46**, 2021-2037.

Mac-Millan, P. F., (1984), Structural study of silicates glass and melts – application & limitation of Raman spectroscopy., *American mineralogist*, **69**, 622-644.

Mac-Millan, P. F., Hofmeister, A. M., (1988), Infrared and Raman Spectroscopy *in Spectroscopy methods in mineralogie and géologie " Review in Mineralogy "*, **18**, ed. Ribbe, P. H., Washington D.C., 99-159.

Mac-Millan, P. F., Wolf, G. H., Poe, B. T., (1992), *Vi*brational spectroscopy of silicate liquids and glasses, *Chemical Geology*, **96**, 351-366.

Mac-Millan, P. F., Dubessy, J., Hemley, Russel, (1996), Application in Earth, Planetary and environmental Sciences *in Raman spectroscopy, Developments and Applications.*, ed. Turrell, G., London, 463 p.

Machefert, J. M., (1990), *Contribution des méthodes spectroscopiques d'analyse à l'étude de l'oxydation du cuivre ofhc*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen.

Macquet, C., (1994), *Contribution à l'étude des surfaces vitreuses anciennes : application à l'amélioration des techniques de conservation,* Thèse de doctorat, Poitiers, 198 p.

Mainman, T. H., (1960), *Nature (London)*, **187**, 493.

Mason, Brian, (1943), Mineralogical aspects of the system FeO-Fe_2O_3-MnO-Mn_2O_3, *Geol. Fören. Förh.*, **65**, 97-180.

Massenat, E., Chauvet, G., (1902), Discussion sur l'authenticité des gravures trouvées sur les parois des grottes., *Revue de l'Ecole d'anthropologie.*, **Oct.**, 342-.

Matson, D. W., Sharma, S. K., Philpotts, J. A., (1983), The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman Spectroscopic investigation, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, 323-352.

May, R., (1953), Some observations on the mechanism of pitting corrosion, *Journal of the institut of Metals*, **82**, 65-74.

McCann, L. I., Trentelman, K., Possley, T., Golding, B., (1999), Corrosion of ancient chinese bronze money trees studied by Raman Microscopy, *Journal of Raman spectroscopy*, **30**, 121-132.

Medenbach, O., Sussieck-Fornefeld.C, (1983), *Les Minéraux*, Ed. France Loisirs, Paris, 286 p.

Melendres, C. A., (1991), Laser Raman spectroscopy: principles and applications to corrosion studies., *NATO ASI Ser.*, **Ser. E**, 203, (Electrochem. Opt. Tech. Study Monit. Met. Corros.), 355-388.

Melendres, C. A., Pankuch, M., Li, Y. S., (1992), Surface-enhanced Raman pectroelectrochemical studies of the corrosion films on iron and chromium in aqueous solution environments., *Electrochim. Acta*, **37**, 15, 2747-2754.

Menu, M., Walter, P., (1992), Prehistoric cave paintings : PIXE for the identification of paint 'pots', *Nuclear Instruments and methods*, **B64**, 547-552.

Merlin, J.-C., (1990), Interaction rayonnement -matière et couleur *in Pigments et colorants*, ed. CNRS, Paris, 41.

Meyer-Roudet, H., (1999), *A la recherche du métal perdu, les nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*, Catalogue d'exposition, M.A.D.V.O. Errance, Paris, 192.

Moissan, H., (Juillet 1902), Les figures peintes à l'époque du Paléolithique sue les parois de la grotte de Font-de-Gaume, *revue de l'Ecole d'anthropologie*.

Mourey, W., (1987), *La conservation des antiquités métalliques, de la fouille au musée*, Bonnaud, Draguignan, 127.

Mysen, B.O. & Frantz, J.D., (1992), Raman spectroscopy of silicate melts at magùatic

temperatures : Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary composition in the temperature range 25-1474°C., *Chemical Geology*, **96**, 321-332.

Nakamoto, K., (1986), *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination Compounds*, John Wiley & sons, New York, 484.

Newton, R. G., (1974), *The deterioration and conservation of painted glass: a critical bibliography and three research papers.*, Oxford Univ. Press, London, 86 p.

Newton, R., Davison, S., (1989), *Conservation of Glass*, Butterworths, Cambridge.

Newton, E. M., Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., (1999), *FT-Raman spectroscopic analysis of protective bio molecules of Antarctic cyanobacterial and lichen communities*, GEORAMAN'99, Valladolid, SPAIN, University of Valladolid, 69-70.

Nickel, E. H., Nichols, M. C., (1991), *Mineral reference Manual*, Van Nostrand Reinhold ed., N.Y., 250 p.

Nielsen, N. A., (1977), Corrosion product characterization *in ibidem NBS special publication 479*, ed. Brown, B. F. e. a., 17-37.

Orlando, A., Olmi, F., Vaggelli, G., (Ist. Ricerca Onde Elettromagnetiche, Consiglio Nazionale Ricerche, Florence 50127, Italy), (1996), Medieval stained glasses of Pisa Cathedral (Italy): their composItion and alteration products., *Analyst (Cambridge, U. K.)*, **121**, 4, 553-558.

Pardessus-Peyrol, P., (1986), *Contribution à l'étude du mécanisme de corrosion du Cupro-Nickel en milieu chlorure de sodium à 3%*, Thèse de doctorat, Aix-marseille, Aix-marseille, 148 p.

Pascal, P., (1963), *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome **VIII**, MASSON & Cie, paris,

Pasteris, J. D., (1988), *Geology*, **16**, 804-807.

Pastoureau, M., (1990), La couleur et l'historien *in Pigments et colorants*, ed. CNRS, Paris, 21.

Pepe, C., Clothes, J. A., Menu, M., Walter, Ph, (1991), Le liant des peintures paléolithiques ariégeoises, *C.R. Ac. Sc*, **312**, 929-934.

Perinet, G., Onoratini, G., (1987), A propos des colorants rouges préhistoriques, *Revue d'Archéometrie*, **11**, 49-51.

Peyches, (1985), Etat vitreux *in Encyclpedia Universalis*, **18**, ed., 980-982.

Peyrony, D., (1934), La Ferrassie, Moustérien, Périgordien, Aurignacien, *Préhistoire III*, 1-92.

Philibert, J., Vignes, A., (1998), *Métallurgie : du minerai au matériau*, ed. Masson, paris, 1107 p.

Phillips, N., (1993), *Corrosion sous peintures de tôles d'acier électrozinguées: identification des produits de corrosion du zinc par spectrométrie Raman et caractérisation du comportement électrochimique par la méthode d'impédance*, Thèse de doctorat, Jussieu, Paris VI, Paris, 210 p.

Picon, M., (1937), *Eléments de Minéralogie*, Lons le Saunier, Impr. Maurice Declume, 245 p.

Pigeaud, R., (2000a), *Mayenne-Sciences (Thorigné-en-Charnie, Mayenne) : bilan de la deuxième campagne d'études de la grotte ornée.*, Journée Préhistorique et Protohistorique de Bretagne, Rennes, Labo. d'Anthr. de l'Université de Rennes-1, 12 p.

Pigeaud, R., (2000b), *Les occupations paléolithiques de la vallée de l'Erve: Étude des représentations de la grotte Mayenne-Sciences (Thorigné-en-Charnie, Mayenne)*, 43 p.

Pigeaud, R., (2001), Les représentations paléolithiques de la grotte ornée Mayenne-Sciences Thorigné-en-Charnie, Mayenne)dans leur cadre archéologique et chronologique.Thèse de doctorat, Muséum National D'Histoire Naturelle, IPH, Paris, *in prep.*

Pinet, M., Smith, D. C., Lasnier, B., (1992), Utilité de la microsonde Raman pour l'identification non-destructive des gemmes, avec une sélection représentative de leurs spectres Raman. Chap. II,

p. 11-61 dans "La Microsonde Raman en Gemmologie, *Revue de Gemmologie*, n° spécial **hors série**, 61 p.

Placzek, G., (1934), Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt *in Hanbuch der Radiologie*, **VI.2**, ed. Marx, E., Leipzig, 205.

Pollard, A. M., 123-133, Williams, P.A., (1992), The copper chloride system and corrosion : a complex interplay of kinetic and thermodynamic factors *in Dialogue/89: the Conservation of bronze sculpture in the outdoor Environment*, ed. Drayman, T., Texas.

Pomies, M-P., (1997), *Pigments rouges préhistoriques: goethite chauffée ou hématite nanocristalline naturelle ?*, Thèse de doctorat, Paris VI, Paris, 248 p.

Ponting, M., Segal, I., (1998), Inductively coupled Plama-atomic emission spectroscopy of roman military copper-alloy artefacts from the excavation at Masada, Israel., *Archaeometry*, **40**, 1, 109-122.

Pourbaix, M., (1966), *Atlas of electrochemical equilibra in aqueous solution*, Pergamon-press, London, 76-79.

Pourbaix, M., (1977), Electrochemical corrosion and reduction *in Corrosion & metal artefacts- a dialogue between conservators & archaeologists & corrosion scientists*, ed. Brown, B. F., 1-16.

Prevot, B., Carabatos-Nedelec, C., Leroy, M., (1972), Spectres de diffusion Raman des halogénures cuivreux à température ordinaire et à basse température., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **274**, 707-710.

Prevot, B., Carabatos, C., (1971), Dynamique du réseau de l'argentite (Ag_2O), *Le journal de Physique*, **32**, 543-546.

Qafsaoui, W., (1992), *Sensibilité du Cuivre pur ou faiblement allié à la corrosion par des piqûres dans des solutions tampons contenant des ions chlorures, sulfates ou nitrates*, Thèse de doctorat, Toulouse, 75 Ref.

Raman, C. V., Krishnan, K. S., (1928), a new type of secondary radiation, *Nature*, **121**, 501.

Raman, C. V., Krishnan, K. S., (1929), *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **122**, 23.

Reydellet, J., (1970), Thèse de doctorat, Paris.

Ribbe, P. H., Eriksson, S. C., (Janvier-Fevrier 1991), *FM-TGMS-MSA Symposium on Azurite and other copper carbonates*, Blacksburg, Virginia, USA, The Mineralogical Record, **22**, 65-69.

Robbiola, L., (1990), *Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'âge du bronze: mécanisme de corrosion*, Thèse de doctorat, Jussieu, Paris VI, Paris, 121 Ref.

Robbiola, L., (1994), *Histoire d'une Hache à douille de l'age du bronze*, Conservation-Restauration des biens culturels., **6**, araafu, 10-18.

Robertson, B., (1995), *Electron microscopy, http://www.UNL.EDU/CMRAcfem/em.htm* , -électronique source-.

Rocard , Y., (1928), *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **186**, 1107.

Ruan, H. D., Gilkes, R. J., (1995), Deshydroxylation of Aluminous Goethite : Unit Cell,dimensions, Crystal size an surface area, *Clays and Clay*, **43**, 2, 196-211.

Rull, F., Sobron, F., (1994), Band profile analysis of the Raman spectra of sulfate ions in aqueous solutions, *Journal of Raman Spectroscopy*, **25**, 7-8, 693-698.

Rull, F., (2001), Applications of IR and Raman Spectroscopy to the study of Medieval pigments *in Hanbook of Raman Spectroscopy*, ed. Lewis & Edwards, Marcel Dekker Inc., New York, 835-

862.

Rull, F., Edwards, H. G. M., Rivas, A., (1999), Fourier transform Raman spectroscopic characterization of pigments in the mediaeval frescoes at Convento de la Peregrina, Sahagun, Léon, spain, Part 1: preliminary study., *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**, 4, 301-306.

Salem, A. A., Kellner, R., Grasserbauer, M., (Institute Analytical Chemistry, Technical University Vienna, Vienna A-1060, Austria)., (1994), Study of corrosion processes in glass by a multitechnique approach. Part 2. Infrared spectroscopy., *Glass Technol.*, **35**, 3, 135-140.

Salyulev, A. B., Vovkotrub, E. G., Strekalovsky, V. N., (2000), *Synthesis and raman spectra of complex compounds $FeCl_3$ with alkali and alkali-earth metal chlorides*, ICORS, Beijing/China, Wiley, 710-711.

San-Juan, C., (1990), les matières colorantes du musée de préhistoire des Ezies, *Paléo*, **2**, 229-242.

Sangameshwar, S.R. & Barnes, H.L., (1983), Supergene processes in Zinc-leau-silver sulfide ores in carbonates, *Ecionomic Geology*, **75**, 1379-1397.

Schawlow, A., Townes, C. H., (1958), *Phys. Rev.*, **122**, 1940.

Schmidt, M., Lutz, H. D., (1993), Hydrogen Bonding in basic Copper Salts: a Spectroscopic study of Malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$, and Brochantite, $Cu_4(OH)_6SO_4$, *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 27-32.

Schnorrer-Kohler, G., Strandfuss, K., Strandfuss, L., (1982), Connellit, Botallakit, Paratacamit und Leadhillit in den antiken bleischlacken Laurions, *Aufschulss*, **33**, 3-6.

Scholze, H., (1980), *Le verre, nature, structure et propriétés*, Institut du verre, Paris, 364 p.

Schwertmann, U., Cornell, R. M., (1991), *Iron oxides in the laboratory*, ed. VCH, Weinheim, N.Y., 137 p.

Scott, D. A., (2000), A review of copper chloride and related salts in bronze corrosion and as painting pigments, *Studies in conservation*, **45**, 39-53.

Schreder, B. & Kiefer W., (2001), Raman Spectroscopy on II-VI Semiconductir Nanostructures *in Hanbook of Raman Spectroscopy*, ed. Lewis & Edwards, Marcel Dekker Inc., New York, 491-547.

Scully, J. C., (1990), *The fundamental of corroson 3rd Ed*, Pergamon Press, Oxford, 226 p.

Sear, D. R., (1988), *Roman coins and their values*, London, 387 p.

Serna, C. J., Iglesias, J. E., (1986), Nature of protohaematite and hydrohaematite, *Journal of Materials science lettres*, **5**, 901-902.

Sharkey, J. B., Lewin, S. Z., (1971), Conditions governing the formation of atacamite and paratacamite, *The American mineralogist*, **56**, 179-192,

Sharma, S. K., (1989), ... *in Raman Spectroscopy: Sixty years On.*, ed. Bist, H. D., Durig, J.R, Sullivan, J.F, Amsterdam, 513-568.

Shim, M. G., Wilson, B. C., (1997), Development of an In Vivo Raman spectroscopic System for diagnostic applications, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 2,3, 131-142.

Smith, D. C., (1987), *The Raman spectroscopy of natural and synthetic minerals: a review. Internat*, GEORAMAN-86, Paris, *Terra Cognita*, **7**, 20-21.

Smith, D. C., (1996), *The importance of using a half-wave plate for the Raman Spectroscopy of large non rotable objects of gemmological or archaeological interest*, Georaman-96, **8**, Terra Abstracts, Abs supplément N°2.

Smith, D. C., Lorblanchet, M., Bouchard, M. A., (1998), *Prehistoric cave paintings in the Quercy*

district, France: A preliminary study of red pigments by Raman microscopy, ICORS, Cape town/South Africa, Wiley, 550-551.

Smith, D. C., Edwards, H. G. M., (1998), *A wavenumber searchable tabular indexed catalogue for "ARCHAEORAMAN": Raman spectra of geomaterials and biomaterials of interest in Archaeology (sensu lato).*, Proceedings ICORS-98, XVIth International Conference on Raman Spectroscopy, 6-11, Cape Town, John Wiley, Sept., 510-511.

Smith, D. C., (1999), Letting loose a laser: MRM (Mobile Raman Microscopy) for Archæometry and Ethnomineralogy in the next millennium, Invited Feature, *Mineral. Soc. Bulletin*, Mineral. Soc. Great Britain, 3-8.

Smith, D. C., Bouchard, M. A., Lorblanchet, M., (1999a), An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S.W.France, *J. Raman Spectrosc*, **30**, 347-354.

Smith, D. C., Carabatos-Nedelec, C., Bouchard, M. A., (1999b), *Vitroraman: establishing a data base on the Raman spectra of pigments on and in stained glass*, *GEORaman'99*,, Valladolid/Spain, University of Valladolid, 36-37.

Smith, D. C., Barbet, A., (1999), A preliminary Raman microscopic exploration of pigments in wall paintings in the roman tomb discovered at Kerch, Ukraine, in 1891., *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**, 4, 319-324.

Smith, D. C., (2000), Pigments rouges et bleus sur 5 oeuvres d'Amérique, *Techné*, **11**, 69-83.

Smith, D. C., Edwards, H. G. M., Bouchard, M., Brody, R., (2000), MRM (Mobile Raman Microscopy): a powerful non-destructive polyvalent *in situ* archæometric tool for microspectrometrical analysis of cultural heritage in the next millennium (ARCHAEORAMAN): geomaterials, biomaterials and pigments *in 2nd International Congress on "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, Nanterre, Paris, 5-9 July 1999*, Amsterdam, 1373-1375.

Smith, D. C., Bouchard, M., (2000), PETRORAMAN et GEMMORAMAN, *Archéométrie, Dossiers de l'Archéologie*, **253,** 54-59.

Smith, D. C., (2001), *Simulation of sub-marine archaeometry by non-destructive physico-chemical analysis of gemstones by MRM (mobile raman microscopy) in-situ under impure water,* GMPCA, la Rochelle, France, 108.

Smith, D. C., Carabatos, C., (2001), Raman Spectroscopy Applied to Crystals: Phenomena & principles, concepts & conventions *in Hanbook of Raman Spectroscopy*, ed. Lewis & Edwards, Marcel Dekker Inc., New York, 349-421.

Smith, D. C., Rondeau, B., (2001), *Non-destructive mineralogical analysis of precious stones in-situ under thick glass by MRM (Mobile Raman Microscopy)*, GMPCA, la Rochelle, France, 101.

Smith, D. C., Bouchard, M., (2001), Analyse de pigments des peintures pariétales de Pergouset par Microscopie Raman *in La grotte de Pergouset: un sanctuaire secret paléolithique*, ed. M.Lorblanchet, Paris, 174-180.

Smith, D. C., Bouchard, M., (2002 (accepté)), Note sur l'analyse non-destructive par Microscopie Raman des pigments dans les peintures pariétales préhistoriques de Santa Elina, Brésil *in Pré-Historia do Mato Grosso : Abrigios Rupestres de Santa Elina e da Cidade de Pedra*, ed. Vialou, A. V., Universita da Sao Paulo, Brésil.

Smith, D. C., Bouchard, M., Carabatos-Nedelec C., (2002, (accepté)), Pigments in Art and Archaeology: Stained-Glass [VITRORAMAN] *in GEORAMAN and ARCHÆORAMAN: Raman Spectroscopy Applied to the Geosciences, including Geomaterials, Biomaterials and Pigments in Art and Archæology*, ed. Rull F., S. D. C., Edwards H.G.M., Valladolid.

Soulier, I., Gratuze, B., Barrandon, J. N., (1996), *The origin of cobalt blue pigment in French glass from the bronze age to the eighteen century*, International symposium on Archaeometry, Tubitak, Ankara, 133-140.

Sterpenich, J., Libourel, G., (1997), Les vitraux médiévaux: caractérisation physico-chimique de l'altération, *Techné*, **6**, 70-78.

Taylor, R. M., Schwertmann, U., (1974), Maghemite in soils and its origin. II. Maghemite sunthetis at ambiant temperature and pH, *Clay Miner.*, **10**, 299-310.

Taylor, R. M., (1984a), Influence of chloride on the formation of iron oxides from FeII chloride. I. Effect of (Cl)/(Fe) on the formation of magnetite., *Clays & clay minerals*, **32**, 3, 167-174.

Taylor, R. M., (1984b), Influence of chloride on the formation of iron oxides from FeII chloride. II. Effect of (Cl) on the formation of lepidocrocite and its crystallinity., *Clays & clay minerals*, **32**, 3, 175-180.

Tennent, N. H., Antonio, K. M., (1981), *Bronze disease: synthesis and characterisation of botallackite, paratacamite and atacamite by infra-red spectroscopy*, ICOM committee for conservation, Ottawa, 3-11.

Thibeau, R. J., Brown, C. S., Heidersbach, R. H., (1978), Raman spectra of possible corrosion products of iron, *Applied Spectrosc.*, **32**, 532-536.

Turrell, G., Corset, J., (1996), *Raman Microscopy*, Academic press, Cambridge, 460.

Turrell, G., (1996), Raman Effect *in Raman Microscopy*, ed. Corset, T., Cambridge, 1-25.

Université-du-Maine, CNRS, (25-29 septembre 2000), *Analyse et microanalyse IR et Raman*, Université du Maine, CNRS, université du Maine.

Valfort, O., *http://www.emse.fr/ECOLE/FRENCH/SPIN/reacsol/diffraction_x*, -électronique source-.

Vandenabeele, P., Moens, L., (1999), *Micro Raman spectroscopy: a powerfull tool for the examination of objects of art*, GEORAMAN'99, Valladolid, SPAIN, University of Valladolid, 35.

Vandenabeele, P., Verpoort, F., Moens, L., (2001), Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics, *Journal of Raman Spectroscopy*, **32**, 263-269.

Verita, M., (1996), Composition, structure et mécanismes de détérioration des grisailles. *in Dossier de la commission royale des monuments, sites et fouilles, Grisailles, jaune d'argent, sanguine, émail et peinture à froid, Techniques et conservation*, ed. Liège, 61-68.

Vilhena-Vialou, A., Aubry, T., Benabdelhadi, M., Figuti, L., Fontugne, M., Eugenia-Solari, M., Vialou, D., (1995), Découverte de Mylodontinae dans un habitat préhistorique daté du Mato Grosso (Brésil): L'abri rupestre de Santa Elina., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **320**, IIa, 655-661.

Vilhena-Vialou, A., Badu, H., d'Errico, F., D. Vialou, (1996), Les colorants rouges de l'habitat rupestre de Santa Elina, Brésil, *Techné, Arts préhistoriques*, **3**, 91-97.

Walter-levy, L., Goreaud, M., (1969), Sur la formation des chlorures.... cuivriques en solution aqueuse de 25 à200 °C, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 2623-2634.

Wang, A., Jolliff, B. L., Haskin, L. A., (1996), *Raman system for robotic exploration on planets*, Georaman-96, Institut des materiaux, Nantes, France, Blakwell Science, Terra abstracts N°2 to TERRA nova, Vol. **8**, 25.

Wang, A., Haskin, L. A., Corttz, E., (1998), Prototype Raman Spectroscopic Sensor for In situ Mineral Characterization on Planetary surface., *Applied spectroscopy*, **52**, 4, 477-487.

Wang, C., Lu, B., Zuo, J., Suzuki, M., Chase, W.T., (1995), Structural and elemental analysis of

the nanocrystal SnO2 in the surface of ancient Chinese black mirrors, *Nanostructured materials*, **4**, 489-496.

Wang, J. C., Yan, Y., Zhang, X. B., (2000), *Investigation of the effect of wavelength selcetion in the raman scattering of CdSe quantum dots*, ICORS'2000, Beijing, China, Wiley and Sons, 588-589.

Waychunas, G. A., Lindsley , D. H., (1991), Crystal chemistry of oxides and hydroxides *in Oxyde minerals, Review in Mineralogy*, **25**, ed. 11-28.

Weast, R. C., (1976), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleavland, Ohio, 2388 p.

Weidemann, H. G., Giovanili, R., Feitknecht, W., (1970), *Thermal decomposition of hydrozincite investigated by electron Microscopy*, 7ème congres international de Microscopie electronique, Grenoble, France, 413-414.

Weil, P. D., (1977), *A review of the history and practice of patination in Corrosion & metal artefacts- a dialogue between conservators & archaeologists & corrosion scientists*, ed. *Brown, B. F.*, 77-92.

Wells, A. F., (1949), The crystal structure of atacamite and the crystal and the crystal chemistry of cupric compounds., *Acta Crystallogr.*, **2**, 175-180.

Wentrup-Byrne, E., Armstrong, C. A., Armstrong, R. S., (1997), Fourier Transform Raman Microscopic mapping of the molecular components in a human tooth, *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**, 2,3, 151-158.

Weyl, W. A., (1951), *Coloured glasses*, Society of glass technology, Sceffield, England ;

White, W. B., (1992), *Theory of corrosion of glass and ceramics.*, Corros. Glass, Ceram. Ceram. Supercond., Edited by: Clark, David E.; Zoitos, Bruce K. Noyes: Park Ridge, N. J., 2-28.

Williams, K. P. J., Wilcock, I. C., Hayward, I. P., (Renishaw, Schaumburg, IL 60173, USA), (1996), Applications of state-of-the-art Raman microscopy and direct Raman imaging. Progress in corrosion, mineralogy, and materials research., *Spectroscopy (Eugene, Oreg.)*, **11**, 3, 45-50.

Winter, A., (1982), Altération des surfaces de verres anciens, *verres et réfractaires*, **36**, 1.

Withnall, R., (1998), *In situ Analysis of pigments on fine art paintings using Raman Microscopy*, ICORS, Capetown/South africa, Wiley, 516-517.

Withnall, R., (1999), *In situ identification of pigments, Manuscripts and prints using Raman Microscopy*, GEORAMAN'99, Valladolid, SPAIN, University of Valladolid, 15-16.

Withnall, R., Derbychire, A., Thiel, S., (2000), *Raman microscopic analysis in museology*, SPIE, **4098**, 516-517.

Wolska, E., (1981), The structure of hydrohematite, *Zeitschrift für Kristallographie*, **154**, 69-75.

Wolska, E., Schwertmann, U., (1993), The mechanism of solid solution formation between goethite and diaspore, *N.J Miner*, **M.H.**, 5, 213-223.

Woods, T. L., Garrels, R. M., (1986), Phase relation of some Cupric hydroxyminerals, *Economic Geology*, **1**, 1989-2007.

Wopenka, B., Pasteris, J. D., (1990), *Goechim. Cosmochim. Acta*, **54**, 519-533.

Wynn-Williams, D. D., Edwards, H. G. M., (1999), *Detection of biomolecules in antartic lithic habitats by Raman spectroscopy*, GEORAMAN'99, Valladolid, SPAIN, University of Valladolid, 17-18.

Xu, J., Ji, W., Wang, X.B., Shu, H., (1998), Temperature dependence of the Raman scattering spectra of Zn/ZnO nanoparticles, *Journal of Raman Spectroscopy*, **29**, 613-615.

Xu, J., Ji, W., Shen, Z. H., Li, W.S, (1999), Raman Spectra of CuO nanocrystals, *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**, 413-415.

Yariv, S., Mendelovici, E., (1979), *Applied spectroscopy*, **33**, 410.

Yu, N., (1986), *Etude de la passivité et de la transpassivité du Nickel en milieu acide: application des méthodes électrochimiques de la spectrométrie Raman et du reflexaf*, Thèse de doctorat, Jussieu, Paris VI, Paris, 138 p.

Yu, G. Y., Shen, Z. X., (2000), *LO phonon cascade process in ZnCdSe/ZnSe quantum wells at variable temperature*, ICORS'2000, Beijing, China, Wiley and Sons, 556-557.

Zachariasen, W. H., (1932), *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 3841.

Zucchi, F., Morigi, G., V. Bertolasi, (1977), *Beta iron hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts in Corrosion & metal artefacts- a dialogue between conservators & archaelogists & corrosion scientists*, ed. Brown, B. F., 103-105.

Zuo, C., Jagodzinski, W., (2000), *Raman spectroscopic studies of aluminium oxides*, ICORS'2000, Beijing, China, Wiley and Sons, 614-615.

ANNEXE 1 : ARTICLES ET RESUMES

Cette annexe regroupe les articles (scientifiques et de vulgarisation) que nous avons publiés en rapport avec la MR et/ou les pigments en archéologie et en art. Le premier de ces articles est reproduit en sa totalité et constitue la première publication traitant de l'application de la MR à l'étude de la corrosion des monnaies. Les articles suivants ne seront reproduits que partiellement (1ère page).

Bouchard M., Smith D.C. (2001, invité, sous presse): Evaluating Raman Microscopy for the non-destructive archaeometry of corroded coins: a powerful technique for conservation studies. *Asian Chemistry Letters*.

Smith D.C., Bouchard M., (2001) : Analyse de pigments des peintures pariétales de Pergouset par Microscopie Raman, in *La grotte de Pergouset,* Ed. Lorblanchet M., Daf, Paris, 174-180. Page 1/7

DOCUMENT 11

Analyse de pigments par Microscopie Raman

D. C. Smith, M. Bouchard
et M. Lorblanchet

Protocole de prélèvement des pigments

M. L.

En novembre 1997, j'ai effectué dix prélèvements de pigments pariétaux dans la grotte de Pergouset en présence de M. Bouchard. Le choix de la localisation et du nombre de ces prélèvements a été guidé par l'étude archéologique de l'ensemble pariétal et par la problématique définie par cette étude.

Les prélèvements suivants, chacun dans un but particulier, ont donc été réalisés (fig. Q) :
– Pt1 : salle II, panneau IV, au centre du court trait brun-noir (motif n° 43) ;
– Pt2 : salle II, panneau IV, à 4 cm au-dessous à gauche du trait n° 43, sur paroi claire sans peinture (par comparaison avec le pigment précédent et afin de connaître ce que la paroi apporte, étant donné que chaque prélèvement, y compris sur les peintures, emporte involontairement d'infimes particules de la roche-support) ;
– Pt3 : salle II, panneau IV, à 6 cm au-dessus du trait n° 43, sur support recouvert d'un placage brun naturel (par comparaison avec le pigment) ;
– Pt4 : salle II, au pied de la paroi sous le motif n° 43, sur le sol argileux, pour connaître la composition de l'argile et du remplissage sédimentaire de la salle et vérifier si ces éléments se retrouvent dans les pigments ;
– Pt5 : salle IV, sur corniche calcaire au-dessous du panneau I ; à cet endroit nous avions découvert un charbon de bois qui a été daté au radiocarbone des environs de 32 850 BP par H. Valladas et ses collaborateurs ; un nouveau prélèvement minuscule a été effectué sur la trace laissée par ce charbon sur la corniche ;
– Pt6 : salle IV, panneau I, à gauche, sur le signe n° 93, ocre rouge, au niveau du croisement du trait gravé n° 97, avec le signe n° 93 et une fissure verticale ;
– Pt7 : salle IV, panneau I, sur paroi claire sans peinture à 10 cm au-dessus du précédent ;
– Pt8 : salle IV, panneau XI, à la base du signe noir en forme de croix (n° 129) qui est recoupé par la gravure de l'homme (n° 128) ; cette croix noire semble bien être antérieure à la grande figure de l'homme ;
– Pt9 : salle IV, sur paroi claire sans peinture à 8 cm à gauche du précédent ;
– Pt10 : salle IV, panneau VIII, à la base du trait noir n° 125, long de 0,20 m.

Les prélèvements sur traits noirs de la salle IV (Pt8 et Pt10) ont pour but de tenter d'établir éventuellement une relation entre les quelques rares tracés noirs pariétaux et le charbon de bois sur la corniche qui a donné une date aurignacienne.
Les 153 décors pariétaux de Pergouset sont par excellence des gravures. Les motifs rouges ou noirs sont très rares. Les possibilités de datation directe sont donc extrêmement réduites. Par ailleurs, le prélèvement Pt6 sur trait rouge a pour but de tenter d'identifier la composition exacte du pigment malgré la réduction extrême de l'échantillon prélevé. Si une composition peut être établie, d'autres prélèvements et d'autres analyses pourraient

Smith D.C., Bouchard M., (sous presse) : Note sur l'analyse non-destructive par Microscopie Raman des pigments dans les peintures pariétales préhistoriques de Santa Elina, Brésil, in *Pré-Historia do Mato Grosso : Abrigios Rupestres de Santa Elina e da Cidade de Pedra*, Ed. A. Vilhena Vialou, Universita da Sao Paulo, Brésil. Page1/7

Note sur l'analyse non-destructive par Microscopie Raman des pigments dans les peintures pariétales préhistoriques de Santa Elina, Brésil

par

David C. SMITH et Michel BOUCHARD,

Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France

[smith@mnhn.fr]

INTRODUCTION

La Microscopie Raman (MR) trouve de plus en plus de nouvelles applications fructueuses dans l'analyse physico-chimique *non-destructive* de géomatériaux (Smith, 1987) ou biomatériaux provenant d'objets de valeur d'intérêt gemmologique ou archéologique, tels des bijoux, des roches, des céramiques, des vitraux, des métaux corrodés, des résines, des tissus (exemples par notre équipe: Pinet et al., 1992; Smith, 1999; Smith et Gendron, 1997; Smith & Edwards, 1998; Bouchard & Smith, 2000; Smith & Bouchard, 2000), et surtout des pigments, qu'ils soient inorganiques, organiques ou en mélange, qu'ils soient préhistoriques, historiques ou contemporaines (ex: Smith & Barbet, 1999; Smith, 2000). Ainsi, le premier projet visant àdéterminer la composition minéralogique de peintures pariétales préhistoriques a été effectué sur des différentes grottes du Quercy, France (Bouchard, 1998; Smith et al., 1999a), et a été suivi par d'autres études sur l'art rupestre dans les Alpes françaises et le "Rock Art" au Texas, U.S.A. (ex: Smith et al., 1999b).

Il a été décidé d'appliquer la technique MR àl'art rupestre d'une autre région du monde préhistorique: Brésil. Ainsi, l'étude préliminaire décrite ici vise àidentifier les différents pigments qui sont rentrés en jeu lors de l'application de couleur par l'Homme préhistorique dans certaines peintures du site de *Santa Elina* dans l'état de *Mato Grosso* (Vialou et Vialou, 1988/1989; Vialou et al., 1996). Ces applications ayant été faites, soit àl'aide d'un crayon, soit par application d'une poudre de pigments, on aura affaire à des constitutions minéralogiques et àdes mélanges très différents selon les cas.

Le projet actuel a nécessité des micro-prélèvements, mais invisibles àl'œil nu, bien que l'objet des futures études soit l'analyse *sans prélèvement*, et *in situ* àl'aide de fibres optiques, ce qu'on appelle la Microsonde Raman Mobile (MRM) (Smith, 1999).

Les analyses chimiques prouvant la présence d'oxydes/hydroxydes de fer ou de manganèse, ou du carbone amorphe, dans les peintures pariétales préhistoriques sont assez courants, ayant été acquises par diverses méthodes chimiques destructives. Cependant elles présentent, en général, le défaut majeur de ne pas préciser l'espèce minérale exacte du pigment (c'est àdire: fournir sa structure cristalline *et* sa composition chimique), alors que la MR fournit *simultanément* ces deux données essentielles.

Bouchard M., Smith D.C., (soumis) : Geomaterials in Art and Archaeology: Corroded metals [METALLORAMAN] in *GEORAMAN and ARCHÆORAMAN: Raman Spectroscopy Applied to the Geosciences, including Geomaterials, Biomaterials and Pigments in Art and Archæology*, Ed. Rull F., Smith D.C. and Edwards H.G.M., University of Valladolid. Page1/2

GEOMATERIALS IN ART AND ARCHAEOLOGY: CORRODED METALS [METALLORAMAN]

BOUCHARD, M. & SMITH, D. C.

1 Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle,

CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France.<mbouchar@mnhn.fr>

INTRODUCTION

The first question which comes to one's spirit is: what is the interest in applying Raman Microscopy Raman to metals? Or more briefly: why? Besides the specific advantages of the method already exposed in the chapter X, three essential answers to the question require to be detailed:

1. Because one finds metals nowadays in all the domains which concern us closely or by far. The expansion of the discoveries that concern this material since the Bronze and Iron Ages as well as their infinite combinations make that material indispensable. From bridges to buildings, from reinforced concrete to metallic channellings, from the dentist's tool to the computer, one finds metals everywhere. However, a poorly known disease: the corrosion. Track of past for someone, disaster for the others, the corrosion is a plague which interests a lot of researchers, physicists, metalworkers, chemists, mineralogists, etc.
2. Because Raman Microscopy (RM), which is a very recent technique in comparison with others (XRD, IR, …), have very few applications in the domain of metals and more precisely in the domain of corrosion. One must not omit the antecedent research of Hugot le Goff (e.g. 1991, 1992, 1995), Boucherit (1991, 1992) or Bernard (e.g. 1993, 1994, 1995), etc. but he number of studies led on metal corrosion, by MR, still weak compared with the one led, for example, by XRD.

Because corroded metal constitute and ideal material for RM. Transportable, Non-destructive, able to analyse a single micro-crystal, RM can map out a cartography of the corrosion on a specific metallic object wherever he is: on a bridge, an archaeological site or even under the sea (smith, 2001), …) and whatever is his surface (plane, discontinue, contrary to other techniques as XRD).

Smith D.C., Bouchard M., Carabatos-Nedelec C., (soumis) : Pigments in Art and Archaeology: Stained-Glass [VITRORAMAN] in *GEORAMAN and ARCHÆORAMAN: Raman Spectroscopy Applied to the Geosciences, including Geomaterials, Biomaterials and Pigments in Art and Archæology*, Ed. Rull F., Smith D.C. and Edwards H.G.M., University of Valladolid. Page1/2.

GEOMATERIALS IN ART AND ARCHAEOLOGY: STAINED-GLASS [VITRORAMAN]

David C. SMITH [1], Michel BOUCHARD [1] and Constantin CARABATOS-NEDELEC [2]

1 Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle,
CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France. <smith@mnhn.fr>
2 Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides, University of Metz,
Ile de Saulcy, 57045 METZ cedex, France

INTRODUCTION

En ce qui concerne l'analyse physico-chimique des vitraux archéologiques, il existe de tres nombreux travaux, *plus* (e.g. Stepernich, 1997 ; Macquet, 1994) ou *moins* récents (e.g. Bettembourg, 1976, 1991). C'est pourquoi, notre but lors de ce chapitre sera non de répertorier les différentes altérations possibles sur les verres et vitraux, mais d'évaluer l'efficacité et les capacités de la Microscopie Raman dans l'analyse de ce type de matériaux ainsi que d'en définir les avantages et les limites.

Ce domaine, principalement lié aux arts et techniques est aussi vaste que l'est celui des métaux. Il sera donc nécessaire de se limiter et d'axer les recherches essentiellement dans le sens de la problématique qui nous intéresse. Celle-ci pourrait s'articuler ainsi :

- L'étude du verre **« support »** et éventuellement de **« plaquage »**
- **L'ETUDE DES ELEMENTS OU MINERAUX CHROMOGENES.**
- L'étude des intéractions physico-chimiques et minéralogiques entre le verre et les éléments ou minéraux chromogènes.
- Et enfin, l'étude des **produits d'altération** des vitraux (cette derniere partie sera partiellement abordée dans ce chapitre).

Il ne sera pas non plus question de développer toutes les données actuelles concernant ces quatre domaines, tant au point physico-chimique que minéralogique. L'étude reproduite ici est

essentiellement basée sur du matériel expérimental qui sera comparé, en fonction des résultats à du matériel archéologique (des vitraux du XIV èm au XX èm siècle, provenant de verrières

Bouchard M., Smith D.C., Carabatos-Nedelec C., (2001) : Vitraux archéologiques : étude non-destructive par Microscopie Raman de la composition et de l'altération. *GMPCA*, la Rochelle, France. Page1

VITRAUX ARCHEOLOGIQUES: ETUDE NON-DESTRUCTIVE PAR MICROSCOPIE RAMAN DE LA COMPOSITION ET DE L'ALTERATION

M. BOUCHARD*, D. C. SMITH*, C. CARABATOS-NEDELEC**
* Labo Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France.
** CLOES, Université Metz, Île de Saulcy, 57045 METZ cedex, France.

Les vitraux sont issus de la combinaison de divers matériaux, essentiels comme les verres, alcalins et alcalino-terreux ou, accessoires comme les colorants, décolorants, opacifiants et éléments « amphotères ». Leurs effets sont non seulement influencés par la quantité de produit originel, mais également par le ***type*** et la ***durée*** de la cuisson du verre.

Divers types de coloration des vitraux existent et peuvent être classés en quatre grandes catégories : 1. la coloration directe dans la masse vitreuse par l'adjonction de divers oxydes métalliques; 2. la coloration par plaquage; 3. la coloration de surface (grisailles ou « émaux »); et 4. la coloration de surface par migration des ions métalliques (ou « cémentation »). Signalons également qu'un grand nombre de vitraux du Moyen Âge et de la Renaissance ont subi d'importants dommages du fait de leur vieillissement. L'attaque par les effluents atmosphériques n'a fait qu'aggraver leur état au fil des siècles.

Une étude préliminaire portant sur des vitraux expérimentaux a permis d'observer par Microscopie Raman (MR) la formation de nouveaux composés minéralogiques (ex : $PbCrO_4$) issus de l'interaction entre les différents produits initiaux. La Microscopie électronique à balayage (MEB) a, quant à elle, permis d'observer la migration de certains ions entre le verre et la couche de pigments.

Certains de ces phénomènes ont pu être mis en évidence par MR de façon non-destructive, sur un corpus de vitraux archéologiques du XIII^{ème} au XIX^{ème} siècle. Ainsi, les spectres Raman de l'oxyde de cobalt, du chromate de plomb ou de l'hématite ont été obtenus. Les spectres de différents produits d'altération ont également été identifiés comme étant de la calcite et du gypse. Ces produits peuvent être expliqués par le drainage des cations lixiviés à l'extérieur du verre par leur combinaison avec les anions d'origine atmosphérique (OH^-, CO_3^{2-}, SO_2^{2-}, ...) et leur précipitation comme phases néoformées (ex : carbonate, phosphate, hydroxyle). C'est ce phénomène qui, couplé à la formation d'un gel de silice hydraté, absorbent la lumière et provoquent alors l'opacification des vitraux.

Le but final de cette étude est de mettre au point l'analyse ***non-destructive*** de vitraux d'intérêt archéologiques afin de (a) identifier la composition des verres (sodiques, potassiques, …), des pigments utilisés, et de leurs produits de réaction, et (b) déterminer les divers produits d'altération en vu de la sauvegarde de ces oeuvres.

Bouchard M., Smith D.C. (2001) : Identification par Microscopie Raman des divers sortes de chlorures de cuivre, notamment : l'atacamite et la paratacamite [$Cu_2Cl(OH)_3$] . *GMPCA*, la Rochelle, France. Page1/2.

IDENTIFICATION PAR MICROSCOPIE RAMAN DE DIVERSES SORTES DE CHLORURES DE CUIVRE, NOTAMMENT : L'ATACAMITE ET LA PARATACAMITE [$CU_2CL(OH)_3$]

M. BOUCHARD & D. C. SMITH
Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle,
61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France. <mbouchar@mnhn.fr>

Une étude menée sur l'identification des divers produits de corrosion par Microscopie Raman (MR) sur des objets archéologiques aussi divers par leur composition métallique (fer, cuivre, plomb, « or », zinc, etc.) que par leur provenance historique (précolombienne, romaine, moyen-âge, modernes, …) vise a :

1) Caractériser les divers produits de corrosion pouvant exister sur ce type d'objets, et
2) Tirer le signal d'alarme si tel ou tel produit de *corrosion actif* s'avère être présent sur les objets analysés.

C'est la mise au point de ce type d'analyse, ***in situ***, ***non-destructif*** et ne nécessitant un point d'impact que de l'ordre du µm qui a permis d'analyser des objets cérémoniels précolombiens métalliques dans la réserve même du Département Amérique du Musée de l'Homme.

Un des avantages de la MR permet d'avoir l'espèce minérale exacte du produit d'altération et non une simple composition chimique élémentaire. Ce point est capital si on considère le nombre de chlorures de cuivres *simples* ou *complexes* existants dans la nature. Celui-ci dépasse largement le cadre des études déjà menées. On peut citer par exemple : l'anthonyite, la boleite, la botallackite, la calumetite, la chloroxiphite, la claringbullite, la clinoatacamite, la connellite, la cumengite, la nantokite, etc.

Le problème se complexifie encore plus si on considère les études de Scott (2000) décrivant les « erreurs » liées àla définition de la « paratacamite » et de la « clinoatacamite ».

Le projet actuel a permis de différentier par MR deux des polymorphes de [$Cu_2Cl(OH)_3$] : l'atacamite et la paratacamite ; il vise également à identifier un chlorure de cuivre de base : la nantokite (CuCl). Parallèlement, une recherche bibliographique approfondie cherche à obtenir les différentes espèces de chlorures pré-citées afin d'obtenir un spectre Raman de référence de chacune de ces espèces.

Cette étude rejoint donc la réflexion de L. Robbiola (1990) : *« Il apparaît nécessaire de considérer l'ensemble des* chlorures actifs *qu'ils soient sous la forme de CuCl ou pas ».*

Bibliographie:
Corroded antique and modern coins studied by Raman Microscopy, M. Bouchard & D.C. Smith , **GEORAMAN'99**, Valladolid, Espagne (1999)
METALLORAMAN, M. Bouchard et D.C. Smith dans **Dossiers d'Archéologie**, « Archéometrie, les sciences appliquées à l'archéologie », N°253, p.60-61, Mai 2000

Bahain J-J., Bouchard M., Causse Ch., Desbordes-Tisnerat N., Falgueres Ch., Pigeaud R., Rodet J., Valladas H., (2001) : Analyses archeometriques dans la grotte ornée Mayenne-Sciences (Thorigne-en-charnie,, Mayenne). *GMPCA*, la Rochelle, France. Page1/2.

ANALYSES ARCHEOMETRIQUES DANS LA GROTTE ORNEE MAYENNE-SCIENCES (THORIGNE-EN-CHARNIE, MAYENNE)

J.-J. BAHAIN* , M. BOUCHARD**, Ch. CAUSSE***, N. DESBORDES-TISNERAT***, Ch. FALGUERES* , R. PIGEAUD* , V. PLAGNES***, J. RODET****, H. VALLADAS***
* UMR 6569, Laboratoire de Préhistoire et Géologie du Quaternaire du MNHN, Institut de Paléontologie Humaine, 1 rue René Panhard, 75013 Paris
** Laboratoire de Minéralogie du MNHN, 61, rue Buffon, 75005 Paris
*** Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR CEA-CNRS, avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette Cédex
**** Université de Rouen, Département de Géologie, UPRES A-CNRS 6143, 76821 Mont-Saint-Aignan Cédex

La grotte ornée Mayenne-Sciences (Thorigné-en-Charnie, Mayenne) est, avec les grottes de Gouy et d'Orival en Normandie, les abris sous roche de Boutigny, le Croc-Marin et les Trois Pignons en Essonne, la grotte du Cheval et la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure en Bourgogne, l'un des huit sites d'art pariétal paléolithique au Nord de la Loire. Située à l'écart des grands centres régionaux (Charente, Lot, Quercy, Périgord, Ardèche et Ariège), elle présente de nombreuses originalités, tant au niveau du style des figures que des constructions symboliques. A Mayenne-Sciences, l'absence de vestige archéologique en rapport direct avec les dessins et les gravures rend leur attribution culturelle incertaine. D'un point de vue stylistique, ces représentations pourraient être gravetto-solutréennes (entre 23000 et 18000ans BP), relevant du style II-III ancien d'André LEROI-GOURHAN. Mais l'exemple des datations de la grotte Chauvet (Ardèche) qui ont permis d'inscrire dans l'Aurignacien des dessins que l'on avait d'abord attribués au Solutréen, illustre les risques d'un positionnement chronologique fondé uniquement sur le style des représentations.

Un programme de datations radiométriques a donc été mis en place à Mayenne-Sciences. La méthode du carbone 14 est utilisée pour dater deux prélèvements de charbon de bois effectués sur le dos et la rotule du cheval n°15, secteur VI de la Salle III. Des datations fondées sur le déséquilibre U-Th sont réalisées sur deux types de matériau : a) des planchers stalagmitiques en rapport topographique avec les représentations; b) des lames de calcite qui ont servi de support aux représentations paléolithiques ou qui les recouvrent. Les faibles quantités de calcite disponibles dans ce dernier cas imposent l'utilisation de la spectrométrie de masse (TIMS). Parallèlement, des analyses par spectrométrie RAMAN permettent de préciser la composition minéralogique des pigments rouges et noirs et de la comparer avec celle d'argiles prélevées sur le sol de la cavité, ceci afin de déterminer les sources d 'approvisionnement éventuelles des artistes paléolithiques, s'ils ont retravaillé leur matière picturale ou bien l'ont utilisée à l'état brut.

Bouchard M., (Nov 2001) : Evaluation of the potential of Raman Microscopy in the three poorly documented domains : Prehistoric rock art, stained glass and corroded archaeological metal artefacts. Abstract in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, British Museum, London, U.K. Page1/1.

Evaluation of the Potential of Raman Microscopy in three poorly documented domains: Prehistoric rock art, stained glass and corroded archæological metal artefacts.

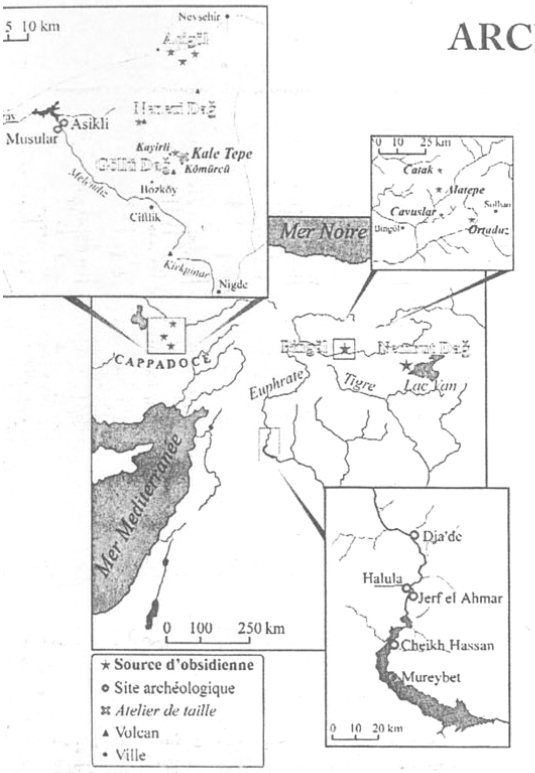
Michel BOUCHARD
Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle,
61 Rue Buffon, 75005 Paris, France. <mbouchar@mnhn.fr>

A first exploration of the capability of Raman Microscopy to the Sub-Palaeolithic Rock Art was started in 1998. The encouraging results incited us to extend the field of the project to completely unstudied or only partially studied applications of RM in the archæological domain.
Two other fields have been developed since 1999; they concern the identification by non-destructive Raman Spectroscopic analysis of :
The alteration products on metallic archæological artefacts.
The alteration products on archæological stained glass, the mode of coloration of the g lass and its chemical composition.
Different Raman microprobes have been used for these studies: a DILOR XY®, a DILOR Labram Infinity® and a KAISER Holoprobe®. The analyse have been made with red (632.8 nm and 785 nm) or green (514.3 nm and 532 nm) lasers and with an ordinary vertical microscope objective, less ordinary horizontal microscope objective, or with "superhead" objectives fitted to optical fibres.
The principal results of the three applications mentioned above are listed in the following table. These confirms the suspected validity of this technique applied to three novel fields of archaeometry.

	Field		
	Prehistoric Pigments	Metal corrosion product	Stained glass composition
Geographic provenance	France, Brazil	Diverse	France
Date of manufactured	Sub-Palaeolithic (16000-10000 B.C)	Diverse: Roman, medieval, modern	Diverse: XIII, XVII, XIX and XX th centuries.
Type of material	Red or black paintings	Diverse: coins, weapons, ceremonial objects,…	Stained glass fragments
Identified product	Amorphous carbon Calcite Disordered goethite Hematite Manganese oxide (bixbyite-?-) Quartz	Antlérite, Atacamite, Azurite, Cerussite, Clinoatacamite, Connellite Cuprite, Goethite, Hematite Hydrocerussite, Brochantite, Lepidocrocite, Litharge, Massicot, Maghemite Akaganéite (+ Cl^-) Malachite, Plumbonacrite, Zinc oxide	Calcite Chrome oxide Cobalt aluminium oxide Cobalt oxide Hematite Gypsum Lead chrome oxide Lead antimony oxide Minium Different glass composition (Si, Na, Ca, K, …)
Fluorescence problems	Present in some cases	Generally absent	Frequently present

Bouchard M., (Juin 2001) : 4ème colloque d'Archéometrie, La Rochelle. Un exemple : le Verre in *Archéologia,* 379, p.12.

ARCHÉOMÉTRIE À LA ROCHELLE



Carte des différentes sources, sites archéologiques ou ateliers de taille d'obsidienne au Moyen-Orient. © L. Bellot-Gurlet.

C'EST SOUS L'ÉGIDE DU GMPCA (Groupe des méthodes pluridisciplinaires contribuant à l'archéologie) que se tenait du 24 au 28 avril dernier, à La Rochelle, un colloque d'archéométrie s'inscrivant dans un programme de manifestations archéologiques plus vaste (cinquième journée de l'archéologie, sous la direction de l'association locale Archéaunis). Le colloque, avec pour séance thématique *Archéologie et archéométrie sous-marine*, a vu l'intervention de personnalités telles que Jean-Yves Empereur, égyptologue et chercheur au CNRS ou Henri-Germain Delauze, fondateur de la célèbre COMEX. Cependant, c'est bien l'archéométrie, c'est-à-dire l'application des sciences physiques et analytiques à l'archéologie, qui fut le phare de cette manifestation. Certes, les domaines d'application sont extrêmement variés, mais on a pu voir émerger de cette diversité trois ou quatre domaines principaux tels que l'archéométallurgie, la palynologie, les datations, l'étude des céramiques, ou encore celle des verres.

Nous avons choisi de retenir ces dernières comme bien représentatives du rôle de l'archéomètre, situé au croisement entre l'archéologie et les sciences "dures".

Les études conduites sur le verre furent principalement représentées par les travaux de L. Dussubieux et B. Gratuze en ce qui concerne la technique de fabrication des verres antiques ainsi que leur mode de diffusion en Inde et Asie du Sud-Est, par M. Bouchard *et al.* pour la coloration et l'altération des vitraux, par O. Dorighel *et al.* pour le suivi de la diffusion de l'obsidienne en Amérique du Sud et finalement par L. Bellot-Gurlet *et al.* pour la diffusion et l'étude des obsidiennes au Proche-Orient.

L'étude par L. Dussubieux et B. Gratuze des verres archéologiques d'Extrême-Orient avait pour but de visualiser les éventuels chemins commerciaux de ces verres à partir d'études analytiques telles que l'ANRC (Activation aux neutrons rapides) ou la LA-ICP-MS (ICP-MS : Spectroscopie de masse à plasma induit ; LA : coupage avec l'ablation laser).

Ces analyses semi-destructives permettent d'obtenir une composition exacte du verre, tant au niveau de la coloration (oxydes minéraux, éléments simples, etc.) qu'à celui de la composition de base (alcalins, alcalino-terreux, etc.). Les résultats de cette étude très prometteuse démontrent que si la majorité du corpus étudié présente des verres sodo-alumineux caractéristiques d'une fabrication locale (Inde et Asie du Sud-Est, probablement issus du site de Giribawa), une autre partie des verres étudiés, à composition calco-sodique, semble bel et bien provenir du pourtour méditerranéen. Certes, il subsiste un certain flou concernant une partie des verres étudiés (particulièrement les verres potassiques) mais cette étude sur les verres d'Extrême-Asie et d'Inde prouve le dynamisme de cette industrie ancienne dans ce secteur, dynamisme dont il ne reste plus qu'à établir les tracés exacts, une entreprise reste pour le moment assez difficile.

Une autre application archéométrique présentée lors de ce colloque fut l'étude des obsidiennes et de leur mode de diffusion. Cette roche siliceuse très proche du verre provient du magma des volcanismes acides. Riche en silice (> 66 %), elle contient également des éléments majeurs, mineurs ou traces, qui permettent de différencier ces roches entres elles et éventuellement de localiser leur site d'origine (ces éléments sont alors considérés comme l'empreinte digitale de la roche).

Les nombreuses méthodes analytiques mises en œuvre pour détecter ces éléments sont la TF (Trace de Fission, elle permet de dater une obsidienne et de la rapprocher des sites de la même époque), l'ICP-MS, l'ICP-AES (ICP-MS : Spectroscopie de masse à plasma induit ; AES : atomic emission spectroscopy), ou encore la MR (Microscopie Raman).

L'étude de L. Bellot-Gurlet *et al.* fut principalement axée sur l'analyse des obsidiennes provenant de Cappadoce et du Levant, l'objectif étant d'établir les modes de circulation de ces roches entre les gîtes naturels, les ateliers de taille et/ou les sites d'habitat. Les premières traces d'obsidienne travaillées par les Néolithiques dans cette région du Proche-Orient sont datées de 14 000 à 12 000 av. J.-C., mais ce n'est que vers 9 000 av. J.-C. que l'utilisation de ce matériau semble se répandre à toute la région de l'actuel Irak, de la Syrie et du Liban.

Les résultats obtenus par les diverses techniques utilisées montrent que les obsidiennes mises au jour à Asikli et Musular (en Cappadoce) et datées de *ca* 8000 av. J.-C., proviennent des gisements de Göllü Dag, Nenezi Dag ou Acigöl-Est, situés dans un rayon de 20 à 30 km des sites archéologiques.

L'analyse par ICP d'autres sites dans la moyenne vallée de l'Euphrate, tels que Mureybet, Jerf el Ahmar, Cheikh Hassan, D'jade at Halula, confirme là aussi l'utilisation du site de Göllü Dag et plus particulièrement l'atelier de Kale Tepe comme lieu d'approvisionnement en obsidienne à plus de 400 km des sites archéologiques.

L'exemple du verre et des obsidiennes développé ci-dessus illustre parfaitement l'association entre l'archéologie et l'archéométrie. En effet, si l'archéométrie constitue une aide précieuse à l'archéologue ou au conservateur-restaurateur, elle serait totalement inefficace si elle n'était constamment confrontée aux résultats archéologiques issus de la typologie, de l'anthropologie, de la paléontologie, etc.

Michel Bouchard, MNHN.

Bouchard M., (Février 2001) : Les vitraux : composition et altérations . Fiches in *Archéologia,* 375. Pages1/4.

Bouchard M., (Fevrier 2001) : Les Vitraux : composition et altérations . Fiches in *Archéologia,* N°**375**.

FICHE SUPPLÉMENT DU N° 375 D'ARCHÉOLOGIA

LES VITRAUX : COMPOSITION ET ALTÉRATION (I)

La fabrication des vitraux est une technique complexe qui réunit les savoirs de différents métiers tels que le concepteur artistique, le verrier, le métallurgiste et le vitrier. Issue de la combinaison de divers matériaux, l'altération des vitraux dépend autant de leur composition que de leurs conditions de conservation au travers des siècles.

Les cinq points essentiels à traiter consistent en un bref historique suivi d'un descriptif des divers composants des vitraux, des modes de coloration de ces derniers, de leurs différents types d'altération, et enfin, des techniques d'analyse physique récentes utilisées lors de leur étude.

UNE HISTOIRE ANCIENNE

Les plus vieilles traces conservées concernant les vitraux sont des sources écrites. On peut signaler par exemple les textes de Paul le Silenciaire, de Prudence ou de Tertullien faisant allusion à la présence de vitraux colorés dans certaines basiliques paléochrétiennes ou bien à Sainte-Sophie de Constantinople. Les plus anciennes traces archéologiques sont des fragments attribués à l'époque mérovingienne (ex : Mondeville, Normandie), à des panneaux du VII[e] siècle (ex : Jarrow, Durham) ou du IX[e] siècle (Lorsch, Hesse).

Le vitrail a connu des périodes fastes tout comme des périodes d'oubli. C'est au Moyen Age que cet art s'est particulièrement développé (notamment aux XII[e] et XIV[e] s.) pour aboutir à une période de magnificence à la Renaissance. Après une nette récession aux XVII[e] et XVIII[e] siècles, l'art du vitrail s'est redéveloppé à partir du XIX[e] siècle.

DÉFINITION

Le vitrail peut se définir comme étant un assemblage de différents verres découpés et tenus entre eux à l'aide de rubans de plomb selon une composition prédéfinie. Lorsque ces vitraux constituent une œuvre de grande taille, certains panneaux peuvent être consolidés par des barlotières (barres de fer).

Il faut cependant signaler que le plomb n'a pas toujours été le principal moyen d'assembler les fragments de vitraux. Ainsi, dans l'art islamique (ex : Qasr el-Heir el-Gharbi, près de Palmyre) ou encore dans les plus anciennes œuvres occidentales, les vitraux étaient assemblés à l'aide de stuc, de pierre ou de bois.

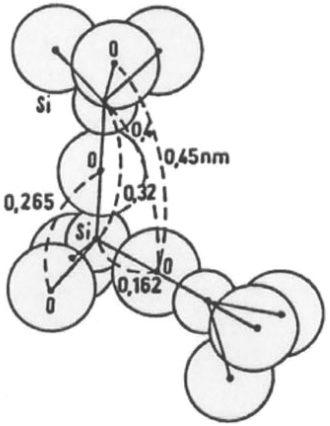
Nombreuses sont les problématiques liées à cet art : la restauration et la conservation, l'étude de la composition des verres ou des divers colorants, mais aussi l'étude des assemblages anciens ou encore l'évolution artistique de ce mode de représentation.

DIX DATES POUR LE VERRE

Vers 1500 av. J.-C. : *découverte du verre probablement par hasard.*
VII[e] s. av. J.-C. : *premiers verres à base de sable, coquillages (calcaire), natre (carbonates de sodium) ; coloration au fer et au cuivre (Moyen-Orient).*
I[er] s. av. J.-C. : *invention du soufflage du verre.*
III[e] s. : *apogée de l'art antique du verre.*
XIII[e] s. : *concentration des verriers dans l'île de Murano suite aux fumées et risques d'incendies.*
XIV[e] s. : *développement de la verrerie de Bohème, invention du " plat de verre" (verre pour vitrage) en Normandie.*
XVII[e] s. : *Bernard Perrot invente la coulée de verre sur une plaque de métal, facilitant de la sorte la fabrication de verres plats de grande surface.*
XVIII[e] s. : *production industrielle de bouteilles en verre ; réinvention du verre au plomb par Georges Ravenscroft (technique connue depuis l'Antiquité).*
***ca* 1918** : *invention du laminage continu par Max Bicheroux.*
1920 : *Lebedev acquiert les premiers spectres de diffraction X de verres.*

COMPOSITION

Le verre, composant principal des vitraux, a été défini de diverses manières. On retiendra pour notre part qu'il s'agit d'un matériau transparent, homogène, isotrope et amorphe (c'est-à-dire de structure non-cristalline).



Structure élémentaire de la silice (d'après Peyches, 1985) (En réalité, la silice partage chacun de ses atomes d'oxygène avec deux atomes de silicium. Ainsi, la formulation la plus correcte pour le verre serait $SiO_{4/2}$).

Il est constitué d'éléments essentiels tels que le vitrifiant, les alcalins, les alcalino-terreux, et d'éléments secondaires tels que les colorants, les décolorants et les opacifiants.

En ce qui concerne le cas particulier des verres d'oxydes, on note différentes sortes de vitrifiants : l'anydride borique (B_2O_3) ou phosphorique (P_2O_5), ou encore la silice (SiO_2). C'est cette dernière sorte de verre qui est la plus répandue et dont il sera question ici.

Dans les verres de silice, la matière première provient du quartz (que l'on retrouve dans le sable), mais elle peut aussi être obtenue à partir d'autres roches et minéraux tels que le silex, la calcédoine, le feldspath, les granites, grés, laves basaltiques ou encore à partir de produits de recyclage (groisil).

La silice est considérée comme un "élément formateur de réseau" parce qu'elle constitue au niveau structural le motif élémentaire du verre.

LES FONDANTS

Les alcalins ou "fondants" sont additionnés au verre afin de diminuer la température de fusion de la silice (T_f : 1750 °C). Ils permettent au verrier de travailler le verre aux environs de 700 °C.

Les fondants sont présents dans le verre sous forme d'oxydes, les plus courants étant les oxydes de sodium (fondants sodiques), de potassium (fondants potassiques) et de lithium. Ils sont issus en général de minéraux (carbonate, sulfate, nitrate) ou de végétaux (comme le salpêtre dans le cas du potassium ou comme les cendres de "calis" pour le sodium).

Les alcalino-terreux sont eux aussi présents dans le verre sous forme d'oxydes. On retrouve le plus souvent l'oxyde de magnésium provenant de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) ou de la carnallite ($KMgCl_3 6H_2O$), mais aussi l'oxyde de calcium issu également de la dolomite ou de l'hydroxylapatite des os ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$).

Michel Bouchard

Smith D.C., Edwards H.G.M., Bouchard M., Brody R.H., Rull-Perez F., Withnall R. and Coupry C. (2000): MRM (Mobile Raman Microscopy), a powerful *in situ* non-destructive archaeometric tool for the next millennium (ARCHAEORAMAN), in *Science and technology for the safeguard of the cultural heritage of the Mediterranean basin*, 2nd International Congress on "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, Nanterre, Paris, 5-9 July 1999, Proceedings book, (Ed). A. GUARINO, Elsevier, Amsterdam. vol. 2., 1373-1375. Page1/3

MRM (MOBILE RAMAN MICROSCOPY): A POWERFUL NON-DESTRUCTIVE POLYVALENT IN SITU ARCHÆOMETRIC TOOL FOR MICROSPECTROMETRICAL ANALYSIS OF CULTURAL HERITAGE IN THE NEXT MILLENNIUM (ARCHAEORAMAN): GEOMATERIALS, BIOMATERIALS & PIGMENTS

David C. Smith[1], Howell G.M. Edwards[2], Michel Bouchard[1], Rachel H. Brody[2], Fernando Rull-Perez[3], Robert Withnall[4], Claude Coupry[5]

[1]Minéralogie, Muséum
61, Rue Buffon - 75005 Paris, France - Smith@Mnhn.Fr
[2]Chemical & Forensic Sciences - University Bradford
Bradford BD7 1DP, UK
[3]Cristalografia Y Mineralogia - Universidad
47005 Valladolid, Spain
[4]Chemical & Life Sciences - Univ. Greenwich
Woolwich - London Se18 6pf, UK
[5]L.A.D.I.R. - Cnrs
2, Rue Henri-Dunant - 94320 Thiais, France

Keywords: Raman Microscopy, Archæometry, Geomaterials, Biomaterials, Pigments

INTRODUCTION

Although of great potential for research in archæometry *sensu lato*, Mobile Raman Microscopy (MRM) is unfortunately still little-known amongst archaeologists, art historians and many other researchers in the field of Cultural Heritage. A mini-symposium and workshop on this non-destructive technique, polyvalent *par excellence*, was organised by the first author for this 2nd International CNR/CNRS Congress on: "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin". The topics presented are summarised here along with a few selected references.

THEORY AND APPLICATIONS OF MRM TO THE CULTURAL HERITAGE

The "Raman effect" spectroscopic technique, discovered by C.V.Raman in 1928, has only recently become *mobile*. Many archaeologists, curators and administrators may not yet be aware that they can now analyse precious artefacts non-destructively, whether geomaterials, biomaterials or pigments, *in situ* on a micron scale *w*ithout any sample preparation. Hence it may no longer be necessary to take risks to transport samples to a laboratory or to destructively extract samples, or even microsamples, for analysis elsewhere.

Most crystalline, molecular or amorphous materials, whether solid, liquid or gaseous, change the wavelength of visible (or UV or NIR) light which impinges upon them. This concerns the vibrations of atoms and hence of the bonds between them. Different kinds of bond vibrations have different energies, and when transformed electronically the diffused light produces a spectrum where each peak (band) corresponds to a specific vibration. Like human fingerprints, a particular unique combination of peaks provides an unequivocal identification of the inorganic or organic species present by comparison with standard spectra in a database.

The "Raman effect" technique has been called by many different names and symbols. Here we use MRM to emphasise that the material can be observed through a Microscope objective for a 3-d microcartographical observation of all the different phases present *before* choosing the specific micron-sized particle to which the laser source light will be directed. The Mobility is manifested in two distinct ways. Optical fibres from 5 to 500 m long allow a remote "head" to be positioned in any orientation in order to analyse *in situ*: e.g. pigments: in Rock Art inside a cave; in frescoes on a temple ceiling; or in stained-glass windows on a cathedral wall. Likewise for almost any kind of artefact still inside Museum drawers. The fibres are connected to a Raman spectrometer which may be "portable" by one person or "transportable" by several people. Thus it is now even possible, with an MRM in a boat and fibres held by a diver, to

Bouchard M., Smith D.C., (2000) : A mini-catalogue of metallic corrosion products studied by Raman microscopy. *Colloque Franco-Libanais sur la science des materiaux*, Beyrouth, Liban, 37. Page1

A MINI-CATALOGUE OF METAL CORROSION PRODUCTS STUDIED BY RAMAN MICROSCOPY

M. Bouchard *, D. C. Smith

Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle,
CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France. (mbouchar@mnhn.fr)

The extensive development of physical methods of analysis since the beginning of this century has revolutionised the classical observation techniques most frequently used by the archaeologist. Raman Microscopy (RM) appears to be one of the most promising tools due to the many advantages that it offers: e.g. non-destructive, *in situ,* micro-analysis. RM is being applied to many archaeological fields as well as to industrial or environmental sectors.

In relation with parallel studies made on the identification of corrosion products on archaeological materials, and according to the principal condition for the RM characterisation of an unknown product being the comparison of its Raman spectrum with known standard spectra, the essential aim of this study is to build a mini-catalogue of standard corrosion products susceptible to be found on metallic objects; these could be from archaeological as well as from modern contexts.

However, it is noted that the identification of a corrosion product may suggest either an urgent intervention from the restoration team (in the case of active corrosion products), or a stabilisation of the corrosion layer if this is considered to be a protective layer.

All the standard samples are natural minerals coming from the Muséum National d'Histoire Naturelle in Paris (France) and correspond to the corrosion products most frequently found on metals such copper, zinc, iron, lead or tin. These samples have been analysed by RM *and* also confirmed by powder X-ray diffraction analysis.

This catalogue, including more than 30 standard species corresponding to the most common metal corrosion products, is very useful for the different studies in progress in collaboration with different archaeological metal restoration teams. The near future will probably see a mobile Raman microprobe (MRM) equipped with many different mini-catalogues on the site of a corroded metallic bridge, a corroded canalisation or under the sea to rapidly identify the different corrosion products present, and thus help to take the correct decisions *in situ*.

Bouchard M., Smith D.C., (2000) : Analyse non-destructive de la corrosion de monnaies antiques et modernes par Microscopie Raman. *ANRT* : spectrométrie Raman, Innovations et Perspectives, Paris. Page1

Analyse non-destructive de la corrosion de monnaies antiques et modernes par Microscopie Raman

Michel Bouchard & David. C. Smith

Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61 Rue Buffon,75005 PARIS, France. <mbouchar@mnhn.fr>

Les publications concernant l'analyse par Microspectroscopie Raman (MR) des produits de corrosion sont nombreuses ; cependant la plupart concernent des matériaux industriels et très peu d'entre eux traitent d'objets métalliques archéologiques. Les premières publications traitant de la MR appliquée à l'étude de la corrosion de monnaies n'apparaissent qu'en 1999 (Bouchard & Smith, 1999; Mann et al., 1999). La corrosion des pièces de monnaie entre dans le cadre d'une étude menée sur différents objets archéologiques métalliques aussi divers par leur provenance que par le métal qui les compose ; ainsi ce corpus regroupe notamment des boucles de ceinturons en bronze, des clous et des pointes de flèches en fer romaines, des objets de cérémonies précolombiens (miroirs en pyrite, masques de bronze, statuette d'argent), des plaques de sarcophage romains en plomb ou encore un lingot en fer du I^{er} siècle BC.

Les buts étaient (a) d'identifier les différentes sortes de corrosion présentes en vu d'établir le profil de corrosion et l'historique de l'objet étudié, et (b) d'identifier les produits de corrosion dangereux et encore actifs dans l'espoir d'établir la méthode de restauration la plus adaptée.

De nombreuses espèces minérales ont été mises en évidence sur les monnaies étudiées. Il est utile de rappeler que ces analyses se font sans prélèvement, destruction, ni altération de la pièce étudiée).

Dans le cas de l'argent, les produits d'altération (le plus souvent des sulfures d'argent) ne sont pas très dangereux pour la pièce. Notons cependant que les pièces en argent comportent souvent une importante proportion de cuivre ; ceci induit une corrosion préférentielle du cuivre par rapport à l'argent. On retrouve ce problème au niveau du denier d'Alexandre Sévère (*193-211 AD*). Celui-ci présente une excroissance verte correspondant à une migration des ions Cu de l'alliage vers l'extérieur de la pièce; l'analyse par MR de cette turgescence montre qu'il s'agit de malachite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$). Des résultats similaires ont été obtenus sur le denier de Domitien (*86 AD)* ; c'est alors le spectre de la cuprite (Cu_2O) qui a été observé au lieu de celui de la malachite. Une expérience parallèle à celle-ci a abouti au spectre de l'argentite (Ag_2O) sur de nombreuses monnaies en argent (ex : drachme Parthes *(57-38 BC)*, Ecu de Louis Philippe, ...). Ce spectre est en accord avec les spectres Raman théoriques liées à cette espèce (Prevot & Carabatos, 1971).

Dans le cas du zinc, on a réussi à identifier l'oxyde de zinc (ZnO) (Xu, 1998; Bouchard & Smith, 2000) sur une pièce de 10 ctms *(1941)* comme sur une monnaie de bohème (?); cet oxyde de couleur blanc *laiteux*, ne présente pas de risques majeures pour la pièce.

Dans le cas du fer, la lepidocrocite a été identifiée sur une médaille de la "Commune" *(1848)*. Aucune trace de sulfate ni de chlorure ne vient signaler que la pièce en question serait en danger.

Enfin, dans le cas des pièces en cuivre, on distingue plusieurs produits de corrosion : la cuprite (rouge) (petit bronze de Tetricus II, *270-273 AD)*, la malachite (verte), et un mélange d'atacamite/paratacamite ($CuCl_2.3CuO.nH_2O$, verte) (« as » d'Auguste, *27 BC-14 AD)* ; d'autres produits ont été observés, mais n'ont pas encore fait l'objet d'une identification.

Les études parallèles et non-destructives actuellement menées sur d'autres objets archéologiques permettrons d'approfondir encore plus nos connaissances dans le domaine de la corrosion. Ainsi, la MR, de part l'identification rapide de produits de corrosions dangereux devient alors un outil de prévention et de conservation au service des matériaux altérés.

Bouchard M., (Décembre 2000) : Amiens : la Couleur et la Pierre. In *Archéologia,* 373, 4-5. Page1/2.

Une projection de couleur à Notre-Dame d'Amiens.

AMIENS : LA COULEUR ET LA PIERRE

LES 12, 13 ET 14 OCTOBRE DERNIER SE retrouvaient à la maison de la Culture d'Amiens tous les spécialistes internationaux de la polychromie des sculptures gothiques. Ce colloque, organisé par la DRAC Picardie, le Conseil Général de Picardie, le Conseil Général de la Somme et d'Amiens métropole, fut une réussite tant par le nombre de participants (plus de 300) que par l'organisation des interventions (traduction simultanée en français ou en anglais, expositions, multimédias, etc.).

Etudiants, restaurateurs, sculpteurs, conservateurs régionaux, architectes en chef, la liste est longue... mais la plupart des corps de métier ayant trait à la sculpture ou à la couleur étaient présents, venus de toute l'Europe. Si la période étudiée était relativement vaste : l'art gothique du XII au XVI siècle, les journées étaient regroupées par thèmes. Les rencontres ont été présidées par Michel Pastoureau, professeur à l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, et spécialiste de l'histoire des couleurs.

Les plus anciennes manifestations de la polychromie (du *grec polus* et *kroma*) ont été relevées chez les Grecs, au temple d'Egine ou à Délos, chez les Egyptiens ou encore chez les Chinois... En se basant sur les textes latins du Moyen Age, sur les textes scientifiques ou sur les textes législatifs des différents corps de métier, M. Pastoureau a démontré la divergence de goût et d'interprétation des couleurs entre la société médiévale et la nôtre. Ainsi, au Moyen Age, le clair (*clarus*) et le lumineux (*luminosus*) étaient bel et bien différents, il en est de même du sombre (*fuscus*) et de l'obscur (*obscurous*). On pourrait aussi classer dans cette échelle des sensibilités le jeu des contrastes : au Moyen Age, la juxtaposition du rouge et du vert constituait un contraste modéré alors que de nos jours c'est un contraste fort. Les exemples sont nombreux qui illustrent le problème épistémologique de la définition du sens et du jeu des couleurs d'une époque révolue.

Willibald Sauerländer, ancien directeur du Zentralinstitut für Kunstgeschichte de Munich démontra comment, durant des siècles, la polychromie fut tout bonnement rayée de l'étude des sculptures gothiques. Comment considérer la couleur quand Galilée la définit comme trompeuse ou "inférieure à la sculpture" ou quand Falconer au XVIII siècle affirme que "chacun des arts a ses moyens d'imitation, la couleur n'en est pas un pour la sculpture...". La polychromie des sculptures antiques va finir par être reconnue en 1814. Cependant, elle reste considérée comme une erreur esthétique et ce n'est que dans les années 1950-60 qu'elle est redécouverte grâce à de nouvelles méthodes d'analyse. La révélation

Bouchard M., (Octobre 2000) : Archéometrie : La Révolution Raman, Compte rendu du XVII^{ème} Congrès International sur la Microscopie Raman. In *Archéologia,* 371, 10-11. Page1/2

ARCHÉOMÉTRIE : LA RÉVOLUTION RAMAN

LA MICROSCOPIE RAMAN (MR) est une méthode physique d'analyse en progrès fulgurant. Elle trouve des applications dans la plupart des domaines qui nous environnent. De la recherche criminelle à la chirurgie, en passant par l'astronomie, la géologie, la chimie, l'archéologie, l'art, etc. L'avantage principal de cette méthode est qu'elle permet l'analyse des éléments rentrant dans la composition des objets sans avoir à effectuer le moindre prélèvement et donc sans aucun dommage.

C'est autour de ces nombreux sujets que s'est ouverte le 20 août dernier à Pékin (Chine), la XVII^{e} conférence internationale sur la Spectrométrie Raman (ICORS'2000).

Si le précédent congrès (Cape Town/ Afrique du Sud) traitait d'applications concernant les ivoires, les ambres, les papyrus, les peaux, les momies, etc., les applications à l'archéologie abordées à Pékin concernaient plutôt les pigments et les colorants.

Une étude menée sous la direction de C. Coupry, chercheur au CNRS de Thiais, a permis, à partir de fragments de tissus du XVIII^{e} s. conservés aux archives départementales de l'Hérault, d'identifier le principal liant de ces tissus ainsi que le mordant essentiel. Ces résultats concordent avec les "recettes" utilisées par les teinturiers de l'époque et confirment le rôle essentiel et complémentaire de la MR en archéologie.

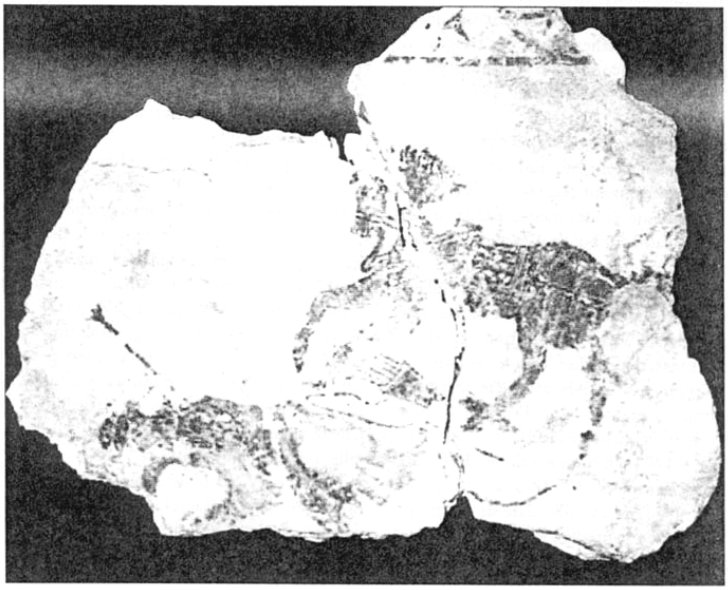
La seconde étude, présentée par J. Zuo (University of Science and Technology of China), traitait des pigments dans le revêtement de poteries (4300-2800 av. J.-C.) et de fresques murales (550-580 ap. J.-C.). L'analyse portait sur quatre couleurs différentes, elle s'est faite *in situ* et sans prélèvements.

Dans le cas des poteries, les pigments blancs se sont avérés constitués d'anatase (TiO_2). L'anatase est censée se transformer en rutile à haute température, ce qui permet d'en conclure que l'enduit a été fait après la cuisson. Les pigments rouges semblent quant à eux constitués d'hématite (α-Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4), l'intensité du rouge variant selon les différentes concentrations des deux espèces.

En ce qui concerne les pigments muraux, trois couleurs essentielles ont été retenues pour l'étude : le rouge, le jaune et le bleu. Le rouge s'est révélé essentiellement constitué de cinabre, confirmant les hypothèses qui le pressentaient comme étant le principal colorant rouge utilisé pour les peintures et encres de la chine antérieure au X^{e} siècle.

La troisième étude intéressait le domaine de la corrosion des métaux archéologiques ainsi que l'identification de leurs différentes phases de corrosion – M. Bouchard

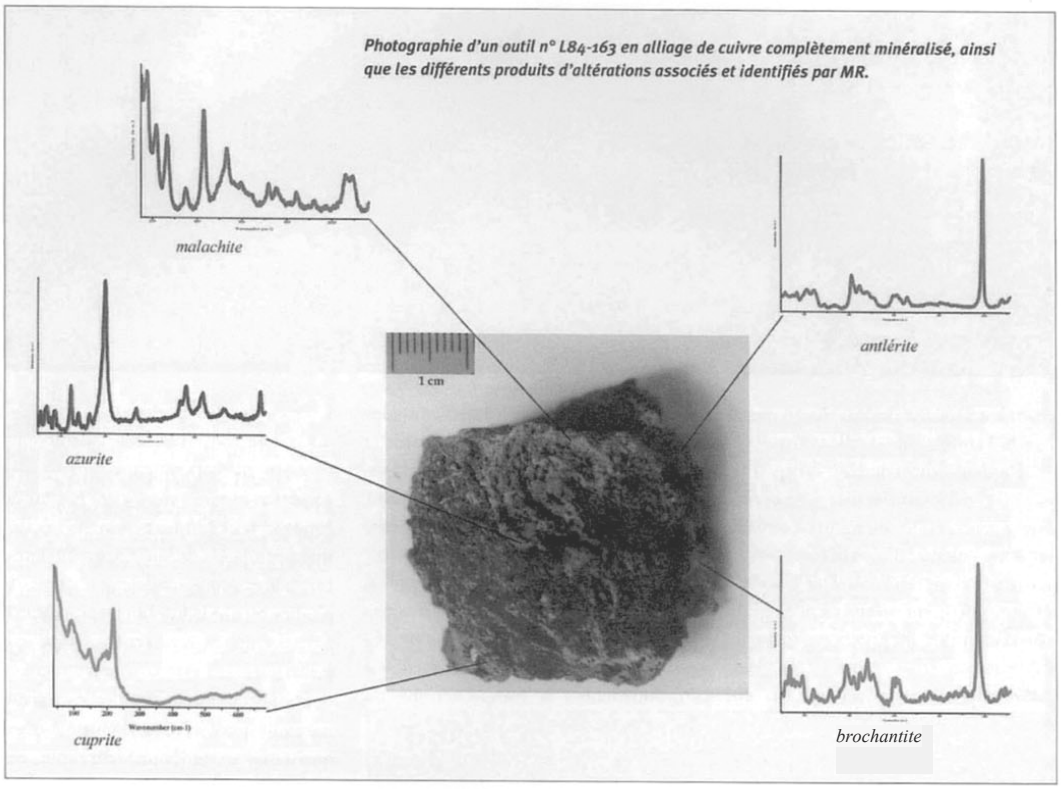
L'analyse de ce fragment de fresque assyrienne a révélé un faux. Photo K.L. Brown.



Bouchard M., Smith D.C., (Mai 2000) : « MetalloRaman ». In *Dossiers d'Archéologie*, 'Archéometrie, les sciences appliquées à l'archéologie', 253, 60-61. Page1/2

Métalloraman

Par Michel BOUCHARD et David C. SMITH



Photographie d'un outil n° L84-163 en alliage de cuivre complètement minéralisé, ainsi que les différents produits d'altérations associés et identifiés par MR.

La Microscopie Raman, un outil de sauvegarde et de prévention. C'est ainsi que peut être considérée de nos jours cette méthode d'analyse relativement récente appliquée depuis peu aux domaines de l'art et de l'archéologie. Son application aux métaux archéologiques, et plus précisément aux produits de corrosion qui leur sont associés, reste un des domaines d'étude les plus prometteurs.

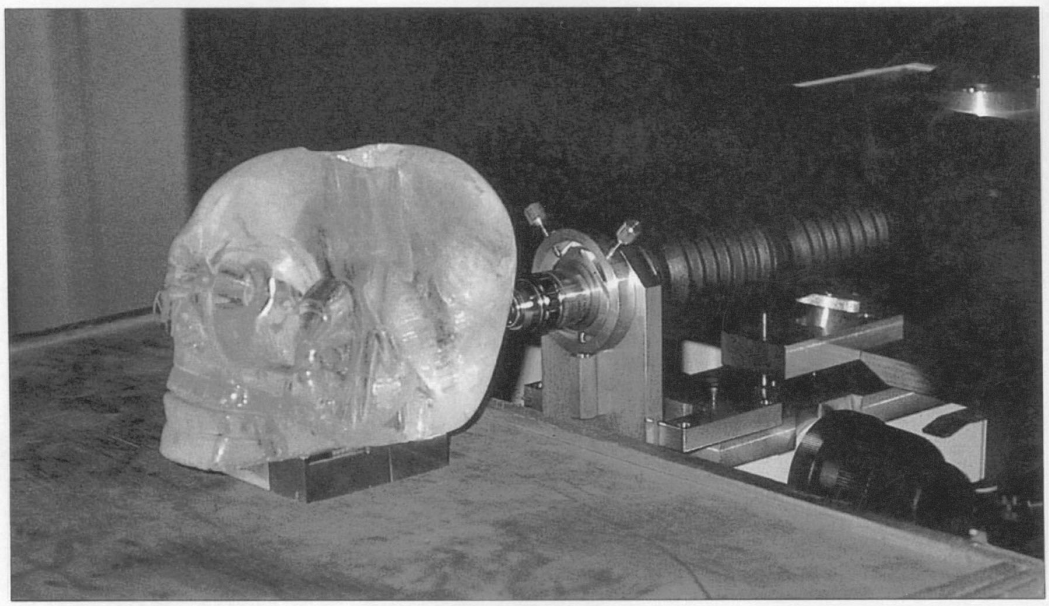
De nombreux objets métalliques issus de diverses Collections, telle que celle du "Département Amérique du Musée de l'Homme" ou celle de la "Commission du Vieux Paris" (avec la bienveillance de ses archéologues), ont été le sujet d'une étude détaillée basée sur des analyses effectuées par Microscopie Raman (MR). Il s'agit notamment de masques en bronze de culture Mochica, de haches cérémonielles, de boucles de ceintures médiévales, de pièces de monnaies, etc.

Deux études parallèles ont été menées. La première d'entre elles consistait en l'analyse d'objets archéologiques très fortement corrodés (conservant plus ou moins la forme originelle) et visait à établir une banque de données de produits d'altération. La deuxième étude était effectuée sur des objets de valeur en meilleur état, bien que considérablement corrodés. Le but était de répertorier les produits de corrosion présents sur les divers objets, et de déduire si une intervention urgente était à mener pour améliorer leur **sauvegarde**.

Smith D.C., Bouchard M., (Mai 2000) : « PetroRaman » et « GemmoRaman ». In *Dossiers d'Archéologie*, 'Archéometrie, les sciences appliquées à l'archéologie', 253, 54-59. Page1/6

Petroraman et Gemmoraman

Par David C. SMITH et Michel BOUCHARD



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

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

La Microscopie Raman (MR), aussi connue comme Microspectrométrie Raman ou Microsonde Raman, sous forme "immobile" (MRI) ou "mobile" (MRM), est devenue une technique remarquable quand il s'agit d'analyser l'espèce minérale, c'est-à-dire la structure cristalline, en plus de la composition chimique, des objets de valeur en pierre. En envoyant un faisceau laser de très faible puissance sur quelques micromètres carrés d'une œuvre, sans aucune préparation et sans même la toucher, la longueur d'onde initiale est modifiée par l' "Effet Raman" manifesté par les vibrations atomiques du cristal (ou des cristaux dans le cas d'un mélange sub-micrométrique). Ces changements, présentés sous forme de spectre où chaque pic représente une vibration particulière (ex : liaisons AlO_6^{9-}, SiO_4^{4-}, O-H, Hg-S...), créent une empreinte unique qui permet d'identifier l'espèce par comparaison avec les spectres Raman étalons. Ces caractérisations peuvent

Bouchard M., Smith D.C., (2000) : New data for application of Raman microscopy to archaeological corroded metallic objects. ICORS'2000, Beijing, China, 1140-41. Page1/2.

NEW DATA FOR THE APPLICATION OF NON-DESTRUCTIVE RAMAN MICROSCOPY TO ARCHÆOLOGICAL CORRODED METALLIC OBJECTS.

M. Bouchard*, D. C. Smith

Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France. (mbouchar@mnhn.fr)

The efficiency of Raman Microscopy (RM) in the study of archæological or artistic objects has already been established [e.g. Smith *et al.*, 2000]. From the study of famous paintings [Guineau, 1987; Smith *et al.*, 1999a] to the study of archaeological human skin [Edwards, 1996] many research fields exist, such as gems [Pinet *et al.*, 1992], ivories [Brody *et al.*, 1998], stained-glass [Smith *et al.*, 1999b], etc..

Another new application has been developed for metallic materials. If the study of the metal itself is very difficult, if not impossible, by Raman Microscopy, the identification of the associated corrosion products is easy. In this way the first studies were made on the corrosion of copper water pipes, on the corrosion of nickel-chrome alloys in tooth fillings or on the corrosion of galvanised iron [e.g. Phillips, 1993; Abourazzouk, 1996], but these all concern modern and industrial materials. Specific applications to archæological metals appeared recently [Bouchard & Smith, 1999; McCann *et al.*, 1999] since the same chemical processes and analytical methodologies are applicable.

Thus RM presents itself as a vital polyvalent non-destructive transportable tool for:

- Identification : characterising the physico-chemical and mineralogical nature of different corrosion products for interpreting the corrosion process(es).
- Prevention : detecting the active and dangerous corrosion products on the supposed "saved" material.

The different objects involved in this study are physically, temporally and geographically heterogeneous. They are constituted of modern or antique coins, Mesoamerican objects from the "Département d'Amérique" of the French "Musée de l'Homme" (bronze masks, bronze ceremonial axes, mirror made of pyrite, silver vases, ...), medieval buckles, or diverse artefacts from the Roman or Middle Ages (arrows, spears, nails, etc.) (work in progress). The metal composition of this material is also variable: gold, silver, platinum, copper, tin, lead, zinc...

The two main aims of this work are: (a) the identification of the different corrosion products with the goal of tracing the corrosion process specific to each sort of corrosion species; and (b) the detection of dangerous corrosion products which could evolve and still endanger the object. Nine samples are presented here with their various associated corrosion products (see Table). The products (including some less common species like connellite) have been identified by comparison with existing literature or with our own mini-library of Raman spectra of corrosion products (in prep).

Bouchard M., Smith D.C., (1999) : Corroded antique and modern coins studied by Raman Microscopy, *GEORaman'99*, Valladolid, Espagne, 31-32. Page1/2.

METALLORAMAN: CORRODED ANTIQUE AND MODERN COINS STUDIED BY RAMAN MICROSCOPY

Michel BOUCHARD* and David C. SMITH

Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle,
CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France (mbouchar@mnhn.fr)

METALLORAMAN © [1] has been defined as the study by Raman Microscopy of metals, but in the context of identifying the chemical constituents of the original pure or impure metal or alloy by means of characterising the various corrosion products thereof, since metals themselves generally give a poor spectrum or no spectrum at all. Raman Microscopy is potentially a powerful technique for the non-destructive analysis of precious materials, such as coins and many kinds of metallic archaeological artefacts (cutlery, tools, weapons, sculptures, statues...), since non-precious metallic objects can simply be analysed quantitatively by one of many destructive analytical techniques. The products of corrosion are varied as their nature depends upon all the physical, chemical, geological and biological factors in the different environments (in the atmosphere; under water; under soil...) to which they have been exposed since their manufacture (or since their latest cleaning event), as well as upon the important time factor. Many metallic objects are not smooth such that corrosion products may be trapped, and fortunately thus conserved for Raman Microscopy, inside surface irregularities or re-entrant angles.

Coins are the most appropriate archaeological object for this study, firstly because they constitute the most common metallic material of which we dispose, secondly because of the several advantages that they offer (small size, large diversity of metals, a wide time range from antique to modern times), and thirdly because they are easily datable. The following coins of different metallic composition have been studied; the name in brackets giving the major constituent:

- {Silver}: a Parthes drachmae of Drodes II, *57-38 BC*, ref. Sear 7441 [2]
- {Silver}: a Roman antoninianus of Elagabale, *218-222 AD*, ref. Sear 2097
- {Silver}: a 20 Francs French coin, *1933*
- {Bronze}: a small coin of Tetricus, *270-273 AD*, ref. Sear 3171
- {Bronze}: a « Barbarian » coin
- {Bronze}: a very altered Roman coin (? of Augustus' reign), *27 BC-14 AD*
- {Bronze}: a "2 Sols" French coin of Louis XVI, *1793*
- {Zinc}: a 10 Centimes French coin, *1941*

A complementary study is in progress on other archaeological materials including an iron arrowhead (probably Roman) and two iron nails (Roman & Middle Age periods, by courtesy of Mme. C. Bouclet); these all display a mineralogical zonation in their corrosion products.

Several mineral species susceptible to be found in corroded metallic archaeological objects have been analysed by Raman Microscopy to provide standard Raman spectra and to complement those available in mini-catalogues [3,4,5]. These include:

anglesite {$PbSO_4$}, antlerite {$Cu_3SO_4(OH)_4$}, atacamite {$Cu_2Cl(OH)_3$}, aurichalcite {$(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$}, azurite {$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$},
brochantite {$Cu_4SO_4(OH)_6$}, cassiterite {SnO_2}, chlorargyrite {AgCl},

Smith D.C., Carabatos-Nedelec C. and Bouchard M., (1999) : Vitroraman: establishing a data base on the Raman spectra of pigments on and in stained glass. *GEORaman'99*, Valladolid, Espagne, 36-37. Page1/2.

VITRORAMAN: ESTABLISHING A DATABASE ON THE RAMAN SPECTRA OF PIGMENTS ON AND IN STAINED GLASS

David C. SMITH [1*], Constantin CARABATOS-NEDELEC [2] and Michel BOUCHARD [1]

[1] Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France. (smith@mnhn.fr)
[2] Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides, University of Metz, Ile de Saulcy, 57045 METZ cedex, France. (ccarabat@iut.univ-metz.fr)

VITRORAMAN © has been defined [1] as the study by Raman Microscopy of glass, but in the context of pigments used for staining. There exists an enormous literature on the Raman Spectroscopy of glass in general, but mostly in the domains of physical structures (e.g. SiO_4 rings), chemical compositions (e.g. B, Ge, Li), and thermodynamic properties. There also exists an enormous literature on glass in archaeology from primitive fused beads to exotic cathedral decorations, but mostly in the domains of history and art. Research articles on the physical and/or chemical reactions that take place during glass staining are rare, and by Raman Microscopy almost non-existent [2].

Stained glass is however a promising subject for Raman Microscopy and our new project has started with a systematic approach to studying the spectra of *both* pigments and glass, and, *both* before and after fusion together. Since with the Raman Microprobe it is possible to analyse at different depths in complex layers, and from either side, it seems appropriate to summarise here the different mineralogical processes which may be involved such that any data collected can be correctly attributed to the process concerned. In the following text, the term "original pigment" refers to the material that is applied directly on glass before heating the "pigment on glass" in an oven. This term thus includes the colouring material as well as the flux, *both* of which have usually passed through several earlier procedures of mixing, grinding and heating of the primitive raw materials (often simple metallic oxides); hence complex crystalline or vitreous products may already exist therein. Pigment lying on or in a sheet of stained glass after one or more heating events might be constituted of the following successive layers:

1- relic multicomponent original pigment powder (1a, 1b, 1c...) *totally unchanged* (normally all blown or scraped away).
2- relict pigment unchanged except for *minor neocrystallisation* (same structure and same composition) of one (2a) or more (2b, 2c...) components which provide some bonding between the components and the layer below.
3- pigment in which one (3a) or more (3b, 3c...) individual components have recrystallised and changed form (*polymorphism*) without reacting with adjacent components or with the glass.
4- pigment in which one or more individual components have reacted with adjacent components to create *new phases* (crystalline or glassy) (4a, 4b, 4c...), *without* reacting with the original glass.
5- pigment in which one or more individual components have reacted *with* the original glass to create *new phases* (crystalline or glassy) (5a, 5b, 5c...).
6- glass in which one or more individual components of the original pigment have *completely dissolved* leaving no crystalline trace thus yielding (re)coloured glass.

Bouchard M., (Avril 1999): Nouvelles applications de la Microscopie Raman en archéologie et en préhistoire. In *Archéologia,* 355, 8-9 . Page1/2.

NOUVELLES APPLICATIONS DE LA MICROSCOPIE RAMAN

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

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

La première étude que nous avons réalisée concerne une série de prélèvements effectués dans la région du Quercy (France, Lot), dans les trois grottes de Pergouset, des Fieux et des Merveilles. Il s'agit de pigments de peintures pariétales de couleur rouge ou noire, dont l'attribution culturelle n'est pas encore bien définie : si on peut affirmer que la grotte des Merveilles correspond à la période gravetienne/solutréenne, il est plus hasardeux de trancher quant à la grotte de Pergouset (Magdalénien ou Aurignacien ?).

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

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

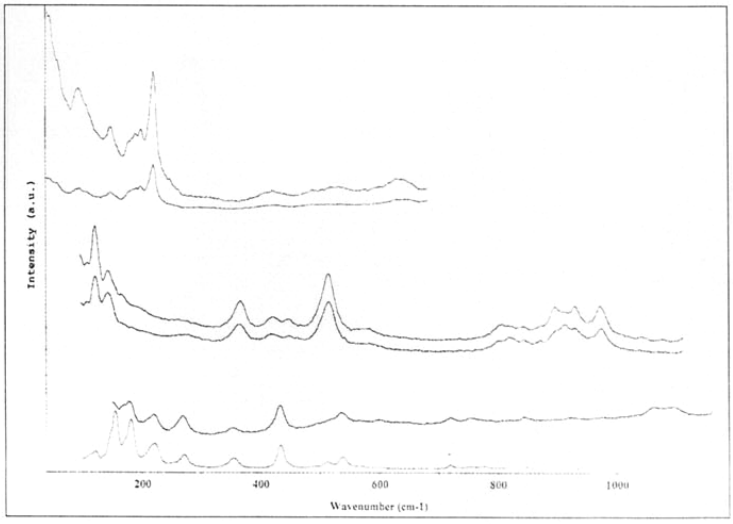
Ainsi, à Pergouset, après avoir établi le spectre du carbone à partir des traces d'un morceau de charbon découvert en salle IV,

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

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

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

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



Bouchard M., (1999): La Microscopie RAMAN, une technique au service des Monnaies. In *Numismatique & Change*, 299, 29-31. Page1/3.

MÉTROLOGIE

La Microscopie RAMAN

Une technique au service des monnaies

Il serait fort prétentieux de vouloir traiter ici de tout ce qui concerne les métaux ; de l'atome au minéral, de l'extraction minière à la mise en forme, les sciences liées de près ou de loin à cette matière pourraient faire l'objet de plusieurs ouvrages.

Cet article cherche plutôt à guider les lecteurs, numismates amateurs et avertis, en leur donnant un aperçu du vaste et complexe domaine de la « caractérisation, sauvegarde et restauration » des monnaies.

Il existe en effet de très nombreuses méthodes physico-chimiques qui permettent de déterminer la composition métallique d'une pièce de monnaie. De toutes ces méthodes d'analyse, une semble particulièrement bien adaptée au problème de la corrosion en tant que telle : il s'agit de la Microscopie Raman (MSR), méthode relativement récente, basée sur la réponse des liaisons entre les atomes à une excitation lumineuse. Cette réponse, traduite sous forme d'un spectre (Fig.1), est ensuite comparée à une banque de données de produits de référence, permettant de la sorte d'identifier l'élément analysé.

S'il est vrai qu'il existe de plus en plus de méthodes « non-destructives », – c'est-à-dire, ne nécessitant aucune préparation telles que le polissage, le pastillage ou le montage – peu d'entre elles peuvent revendiquer d'autres qualités telles que la capacité à cibler et à déterminer un élément de quelques microns de taille (par exemple un seul et unique cristal), ou la possibilité d'analyser aussi bien des matériaux cristallisés que des matériaux non cristallisés (ex : les verres, les liquides, les gaz...).

Penchons-nous maintenant sur le problème de la corrosion, et plus précisément sur la définition de ce phénomène. Sans trop rentrer dans les détails physico-chimiques et thermodynamiques, il faut signaler qu'il existe plusieurs types de corrosion que l'on peut classer pour simplifier en deux grandes familles : la corrosion interne et la corrosion externe. La corrosion externe « homogène » consiste en la formation, à la surface du métal, d'un « film d'oxyde », dont l'épaisseur croît avec le temps. La couleur de ce film (le plus souvent verte ou rouge pour le cuivre, noir/gris pour l'argent ou blanc pour le zinc) est essentiellement due aux phénomènes de réfraction/réflexion des rayons lumineux à la surface du produit de corrosion.

Pour information, la corrosion « hétérogène » ou localisée correspond à des piqures ou des cratères de plusieurs microns de profondeur.

Cette première couche de corrosion n'est pas la seule qui rentre en compte. En effet, dans le cas d'une corrosion en milieu « sec » (car, pour complexifier encore le problème, il existe une corrosion en milieu humide...), il se forme d'autres couches de corrosion indépendamment des phénomènes d'interface. Il faut alors tenir compte de nombreux paramètres qui viennent alimenter le problème : la perméabilité de la première couche de corrosion à certains gaz, l'affinité relative des différents composants de l'alliage avec ces même gaz corrosifs, la solubilité de ces composants dans la couche d'oxyde, ainsi que de nombreux autres paramètres thermodynamiques (température, pression partielle d'oxygène, vitesse de diffusion, etc.).

Apres avoir donné ce très bref aperçu de « la corrosion » – pour les plus curieux, consulter « l'oxydation des métaux » de J. Bernard – nous allons nous intéresser aux divers produits issus de ce phénomène. Ainsi, selon le milieu dans lequel l'objet en question aura évolué, on obtiendra des sulfures (pour un milieu riche en SO_2), des carbonates, des oxydes (pour un milieu riche en oxygène), des chlorures (pour un milieu riche en sels) ou des produits composites issus de l'action combinée de plusieurs de ces gaz.

La liste de tous les produits de corrosion relatifs aux métaux utilisés lors de la fabrication des monnaies est trop longue pour être rapportée ici. Nous ne ferons donc référence qu'aux produits que nous avons identifiés par Microscopie Raman.

Intéressons-nous tout d'abord à ceux qu'il convient de « neutraliser » en premier lieu si l'on veut limiter « les dégâts ». Il s'agit des chlorures ; en effet, en ce qui concerne les monnaies composées de cuivre, de fer ou d'un alliage à grande majorité d'un de ces métaux (bronze, laiton,...), l'action des chlorures est dramatique et irréversible ; ceux-ci, en s'hydratant, changent de structure cristalline en augmentant de volume, ce qui peut entraîner une destruction rapide de la pièce. Ainsi, les pièces en fer (même si elles sont relativement rares), lorsqu'elles sont chlorurées, peuvent se fendre complètement selon des lignes de faiblesses déterminées lors de la mise en forme. Par contre, il semble que les chlorures ne soit pas dangereux ou ne provoquent pas de réaction de ce type pour les métaux tels que le plomb ou l'argent. Il est donc *essentiel* d'éliminer en priorité les chlorures dans les monnaies.

Diverses pièces de monnaie, de composition métallique différentes ont été analysées : un drachme Parthes (Drodes II, 57-38 av J.-C.), réf. Sear, 7441, argent, (photo 1), un denier d'Alexandre Sévère, argent, (photo 2), une pièce « barbare » en bronze (photo 3), une pièce romaine (Auguste ?) as de bronze fortement corrodé (photo 4), un petit bronze de Tétricus (270-273 AD), réf. Sear 3171, (photo 5), une pièce de 20 F Turin 1933, argent, 2 sols de Louis XVI

Smith D.C., Lorblanchet M., Bouchard M. and De Lumley H. (1998): Prehistoric cave paintings in the Quercy district, France, a preliminary study of red pigments by Raman Microscopy. In A.HEYNS (ed.), Proceedings ICORS-98, *XVIth International Conference on Raman Spectroscopy*, 6-11 Sept. 1998, Cape Town, John Wiley, Chichester, 550-551.

PREHISTORIC CAVE PAINTINGS IN THE QUERCY DISTRICT, FRANCE: A PRELIMINARY STUDY OF RED PIGMENTS BY RAMAN MICROSCOPY

D C Smith[1]*, M Lorblanchet[2], M Bouchard[3], H De Lumley[3]

[1] Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS-UPRESA7058, 61 Rue Buffon, 75005 PARIS, France. (smith@mnhn.fr)
[2] Unité Toulousaine d'Archéologie et d'Histoire, Université de Toulouse-Le Mirail, CNRS-UMR5608, 5 Allées Machado, 31058 TOULOUSE, France.
[3] Institut de Paléontologie Humaine, Muséum National d'Histoire Naturelle, 1 Rue Panhard, 75013 PARIS, France.

Setting aside the artistic, social and historical aspects of the overall archaeological study, the scientific questions concerning the geological/biological and physico-chemical nature of pigments in wall paintings in general may be listed as follows:

- What are the crystal/molecular physical structures and chemical compositions: of the coloured material(s) ? (A);
of the associated filler(s) and or binder(s) ? (B);
of the successive layers of substrate upon which the pigment was deposited ? (C);
and of any layers of material which were later deposited on top of the pigment ? (D).
- What are the microtextural relationships (sizes/shapes of grains and their statistical distributions; proportions of phases and their microcartographical interrelations) of the materials in A-D ? (E).
- Is there any evidence of infiltration and/or reaction of the pigment and the other layers at or soon after its deposition ? (F).
- Is there any evidence of physico-chemical or geological biological deterioration of the pigment by climatic or other means (fire, flood, lichen, vandalism...) ? (G).
- What can be deduced concerning the provenance of the raw materials used, and of the techniques of preparation and of application of the pigments ? (H).
- What are the differences, if any, between similar-looking pigments within the same painting, between distinct paintings at the same locality, and between paintings at different localities ? (I).
- What are the absolute and/or relative time relationships (human, zoological or botanical events or natural geological processes) of all features (A) to (I) ? (J).

Since Raman Microscopy is so well applicable to the non-destructive physico-chemical determination of geological/biological materials of archaeological interest [1,2], a new research project has started to examine parietal decoration in prehistoric caves in limestone in the Quercy District, Lot Department, France. Although the final objective is to carry out routine analysis *in situ* inside the caves using optical fibres and a remote sensor without any microsampling, the project has begun with the laboratory study of sub-millimetre microsamples scraped off parts of the paintings. Only new data concerning points A & I, and only red pigments, are presented here.

Different kinds of red and/or black figures have been examined in three decorated caves dating partly or entirely from the oldest phase of Palaeolithic rock art in Quercy (Aurignacian and Perigordian periods):
- a red line [sample F2] for the cave "Les Fieux" near Miers,
- a red patch [sample M6] for the cave "Les Merveilles" near Rocamadour; and
- a red engraving [sample Pt6] for the cave "Pergouset" near Saint Géry.

Although it is well-known that Fe-oxide/hydroxide is a common colouring agent in pigments, especially in prehistoric caves, and that it has already been recorded in some cave paintings from Quercy, having been analysed by other techniques such as X-ray Diffraction or X-ray Microanalysis [3], this new study was undertaken using only Raman Microscopy (textural analysis along with spectral analysis) in order to test the capability of the technique used alone.

"Normal" hematite { alpha-Fe_2O_3 } was found to occur in all three caves, being identified by eight bands at the characteristic Raman wavenumbers 225, 244, 293, 299, 408, 494, 610 & 661 cm^{-1} [1,2]. Again in all three caves, the adjacent brilliant white, grey (dull or shiny), or colourless transparent grains were usually of calcite.

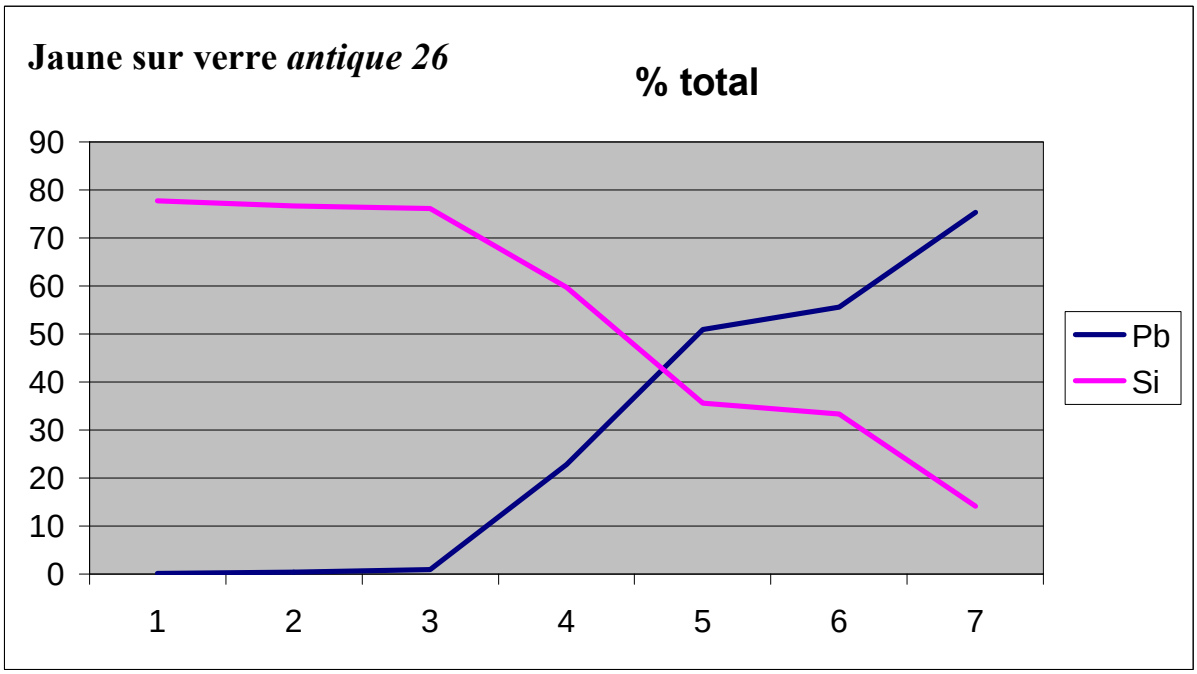
Another colouring phase is sometimes present in microsamples M6 and Pt6. Some individual micrometre-sized orange-brown grains were observed and they yielded spectra with Raman bands at 92, 299 (wide), 400 (very wide), 559 (weak) & 670 (very weak) cm^{-1}. Some bands typical of "normal" hematite were also observed but others were absent. All spectra obtained from this extra phase show the band at 92 cm^{-1} which apparently has never been recorded before in any Fe-oxide/hydroxide, perhaps because Raman wavenumbers below 100 cm^{-1} are often not measured. Whereas in "normal" hematite, the 299 cm^{-1} band is always a shoulder of the predominant 293 cm^{-1} band, here the 299 cm^{-1} band occurs alone, as has been recorded for goethite { alpha-FeO(OH) } and for $Fe(OH)_3$ [1,2,4]. The 400 cm^{-1} band is so wide (~ 375 - ~ 425 cm^{-1}) that it encompasses the total width of the bands recorded for hematite, hydrohematite, protohematite and goethite [4]. The 559 & 670 cm^{-1} bands are difficult to relate to any well-characterised Fe-oxide/hydroxide [1].

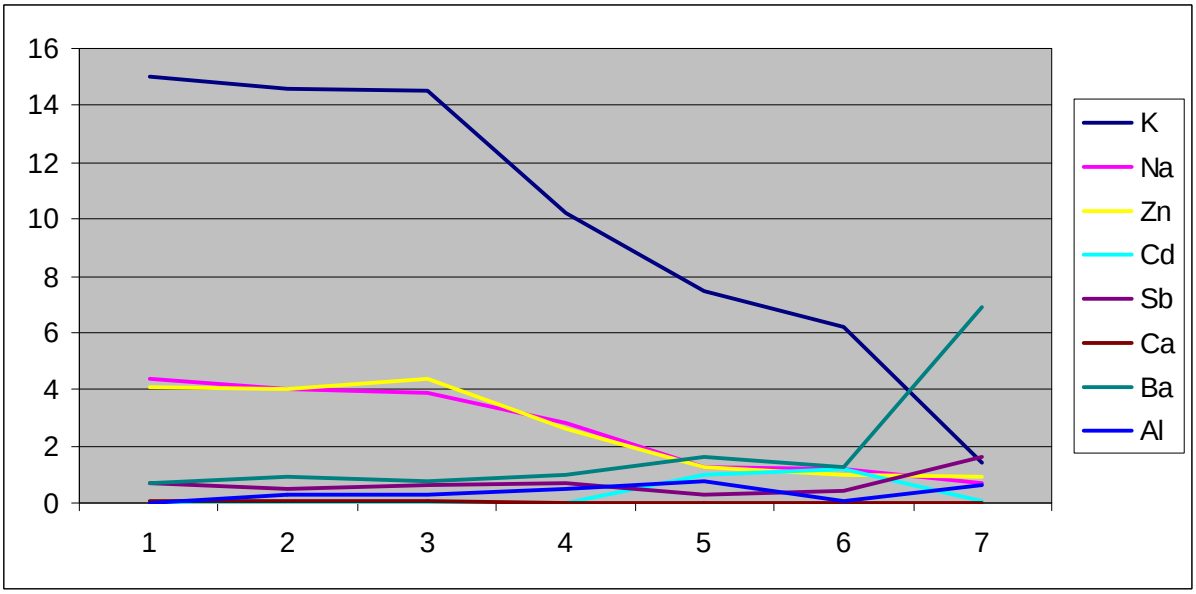
The linear binary system Fe_2O_3 - H_2O includes many chemical compounds between the end-members hematite/maghemite and ice/water which include the minerals called oligiste, specularite, hydrohematite, protohematite, turgite, goethite, akaganéite, lepidocrocite, feroxyhyte, xanthosiderite, limonite and $Fe(OH)_3$ (including polymorphs and various degrees of crystallinity and of cation ordering, but excluding Fe^{2+} and Ti^{4+}, and the isomorphous cations { Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} }); these different structures can all be simply related chemically in terms of hydration or dehydration reactions. Unfortunately, reference Raman spectra of all these phases is either non-existent or inconsistent [1,2,4]; furthermore, the mineral terminology in the literature is not entirely official nor coherent. Nevertheless, this preliminary study demonstrates that the Raman Microprobe can indeed non-destructively detect spectral differences corresponding to distinct mineral species in rock art from prehistoric caves. Although our extra mineral cannot yet be identified precisely, resolution of this phase and the question of its natural or anthropic origin should be achievable by extending the database of reference Raman spectra.

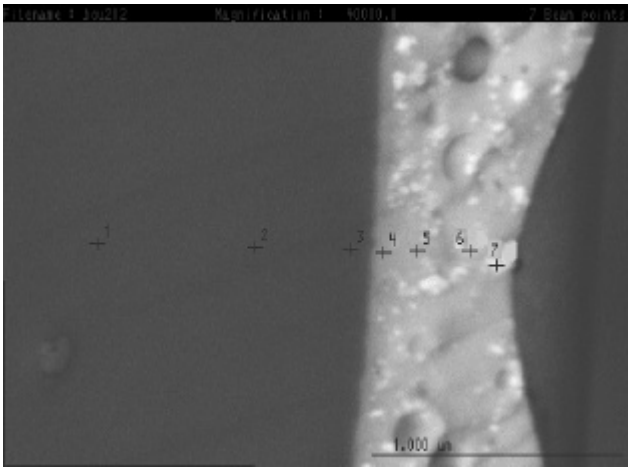
It may be noted for comparison that in the Neolithic "gias" Z0GIR2 (rock shelter) at Val d'Enfer, Mont Bego District, Alpes Maritimes Department, France, a red pigment revealed Raman spectra typical of "normal" hematite, accompanied by quartz.

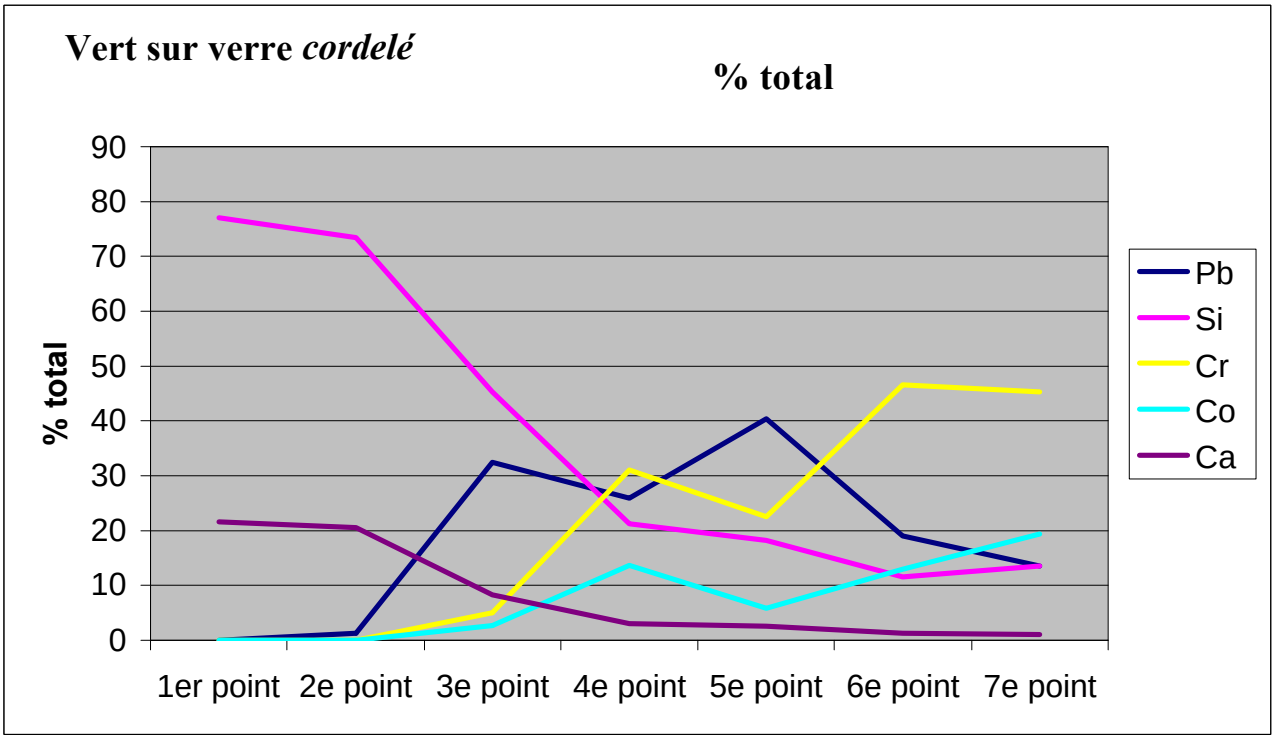
References:
1. D C Smith & H G M Edwards. ICORS 1998, this volume (1998).
2. I A Bell, R J H Clark & P J Gibbs. Spectrochimica Acta, Part A53, 2159 (1997).
3. M Lorblanchet, M Labeau, J L Vernet, P Fitte, H Valladas, H Cachier & M Arnold. Rock Art Research 7/1, 4 (1990).
4. G N Kustova, E B Burgina, V A Sadykov & S G Poryvaev. Phys. Chem. Minerals 18, 379 (1992).

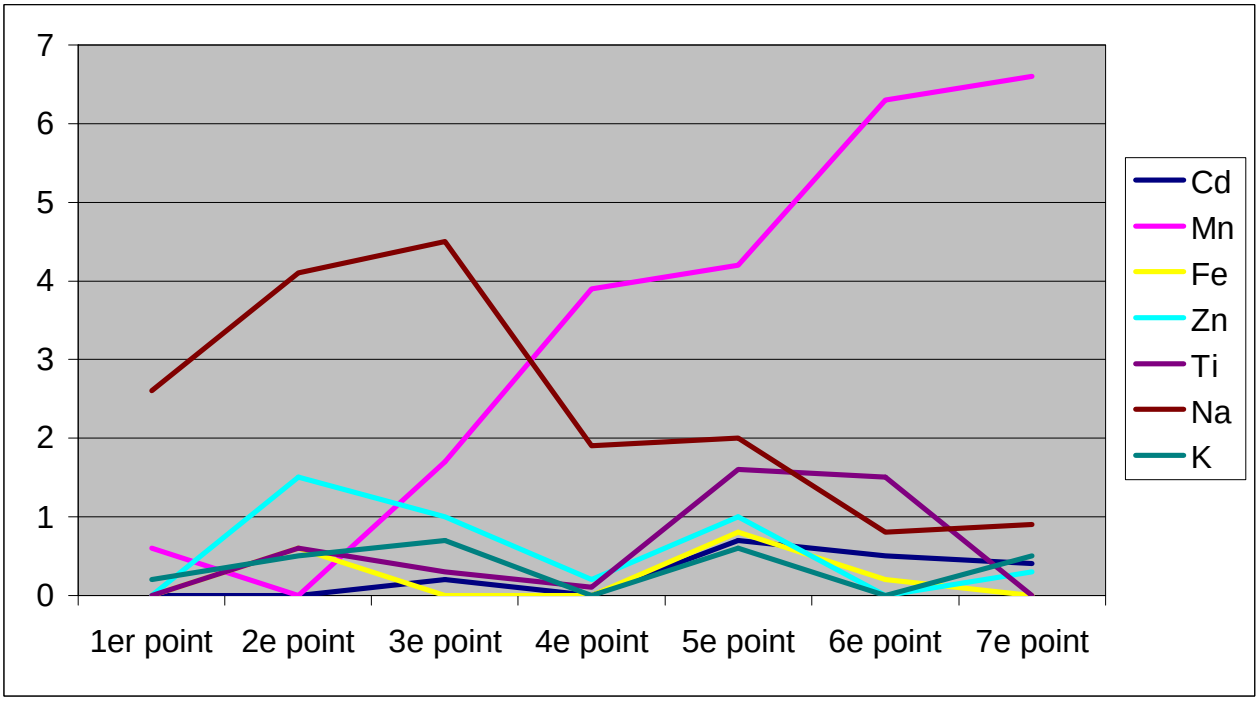
ANNEXE 2 : COURBES

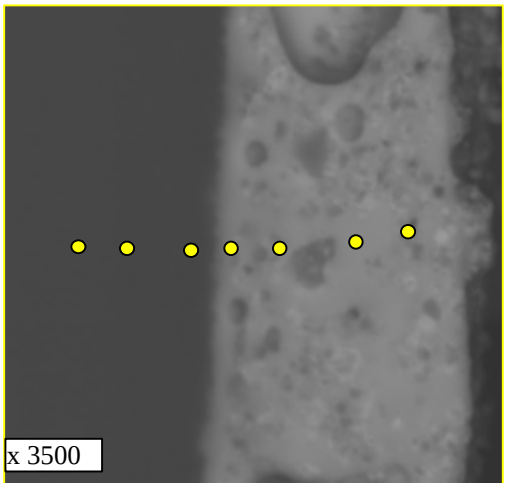


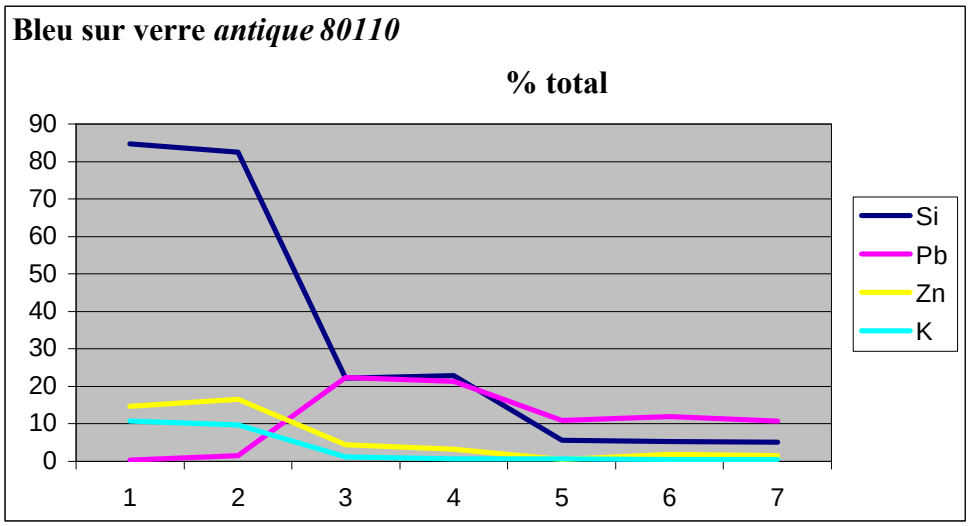


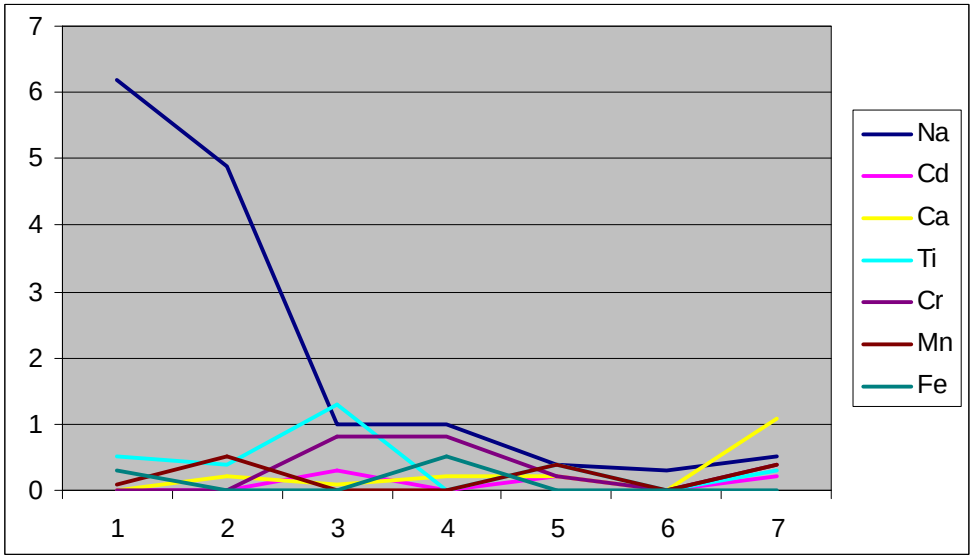


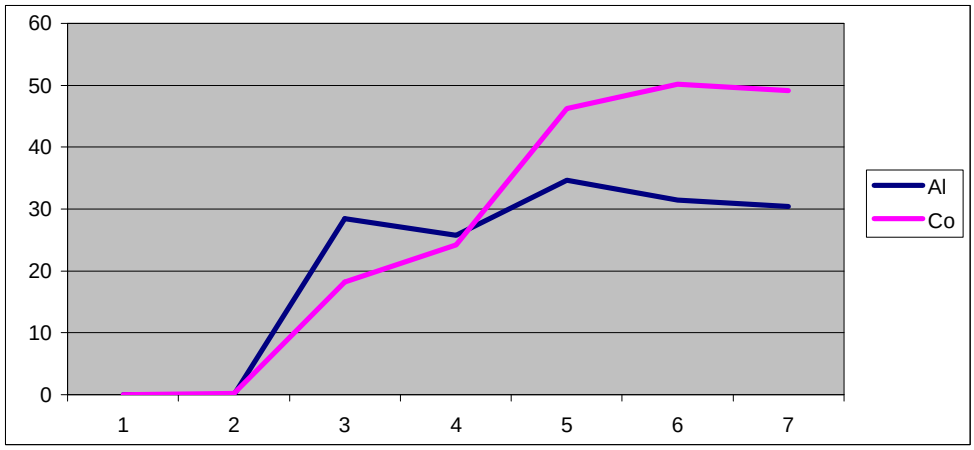

Vert sur verre *cordelé*
% total
% total
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1er point
2e point
3e point
4e point
5e point
6e point
7e point
Pb
Si
Cr
Co
Ca

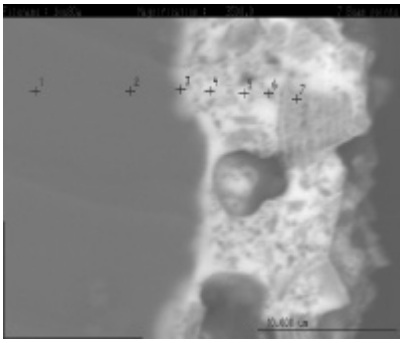

7
6
5
4
3
2
1
0
1er point
2e point
3e point
4e point
5e point
6e point
7e point
Cd
Mn
Fe
Zn
Ti
Na
K

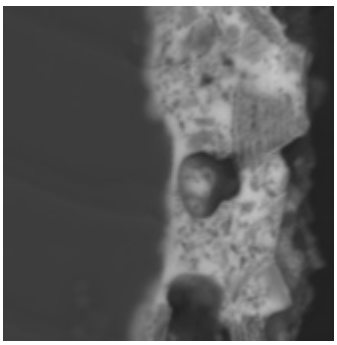

x 3500


Bleu sur verre *antique 80110*
% total
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
Si
Pb
Zn
K

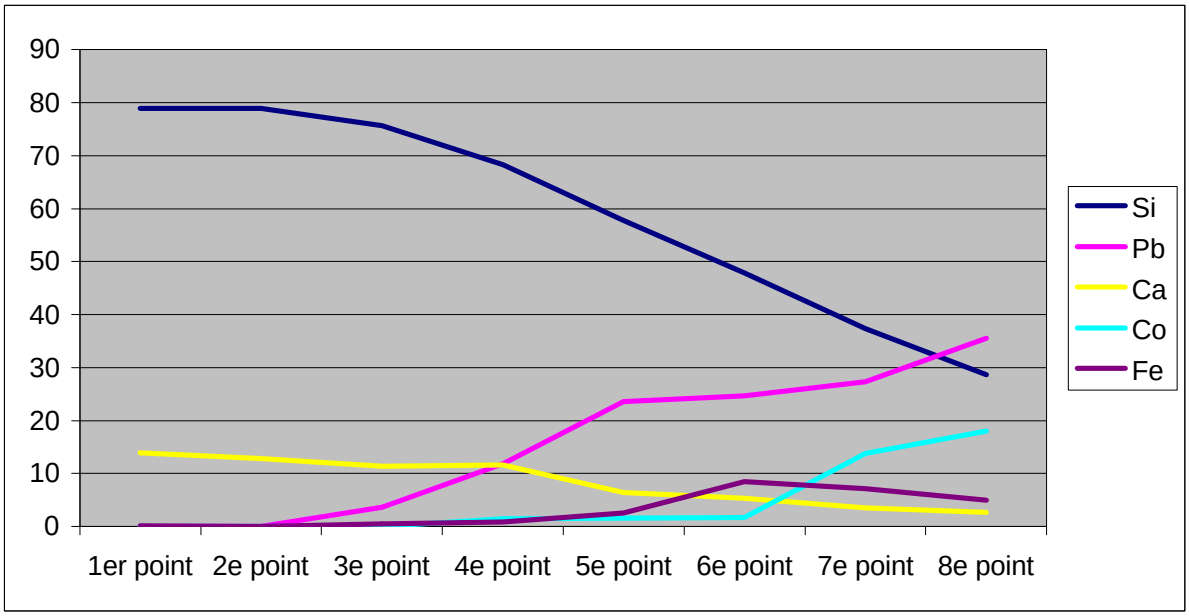

7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
5
6
7
Na
Cd
Ca
Ti
Cr
Mn
Fe

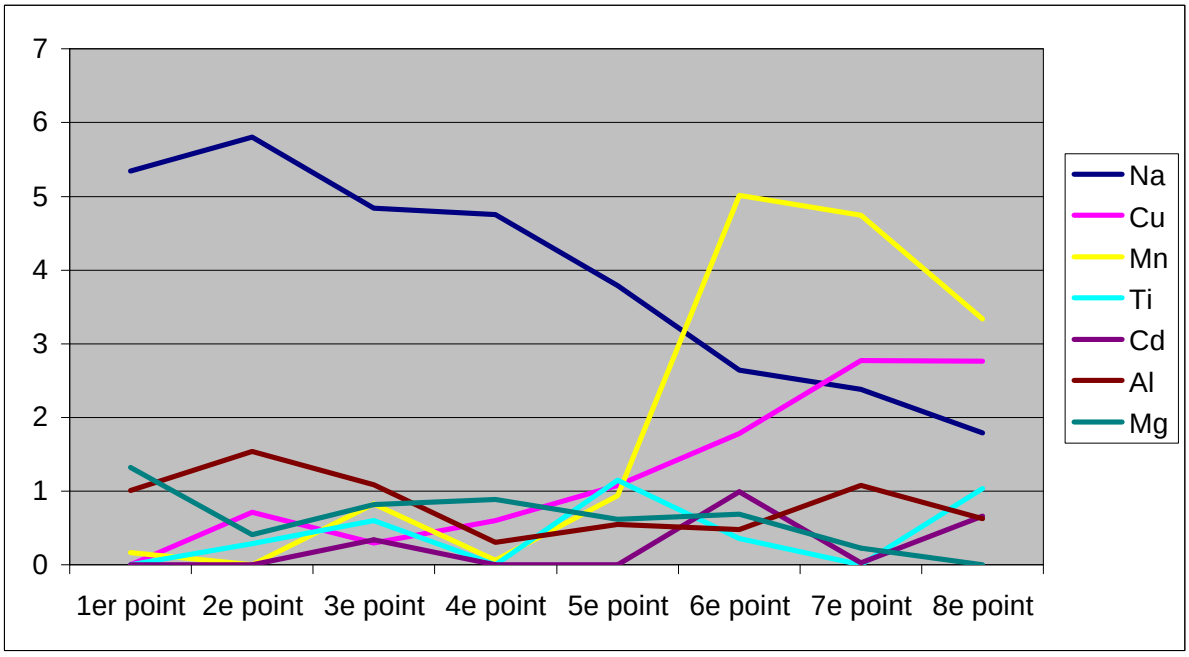

60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
Al
Co

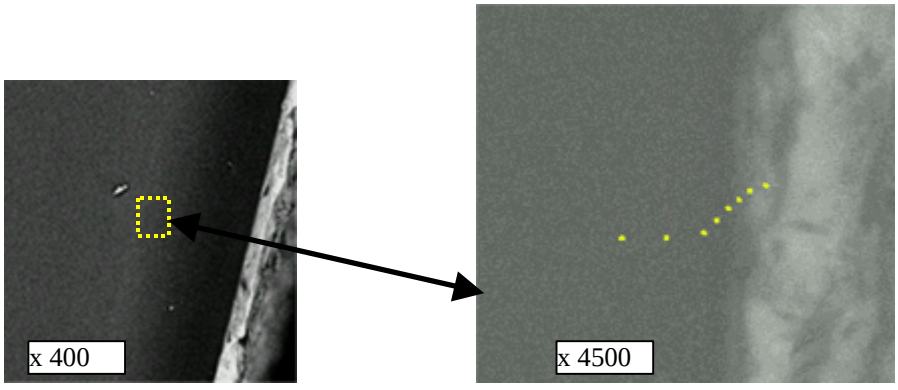


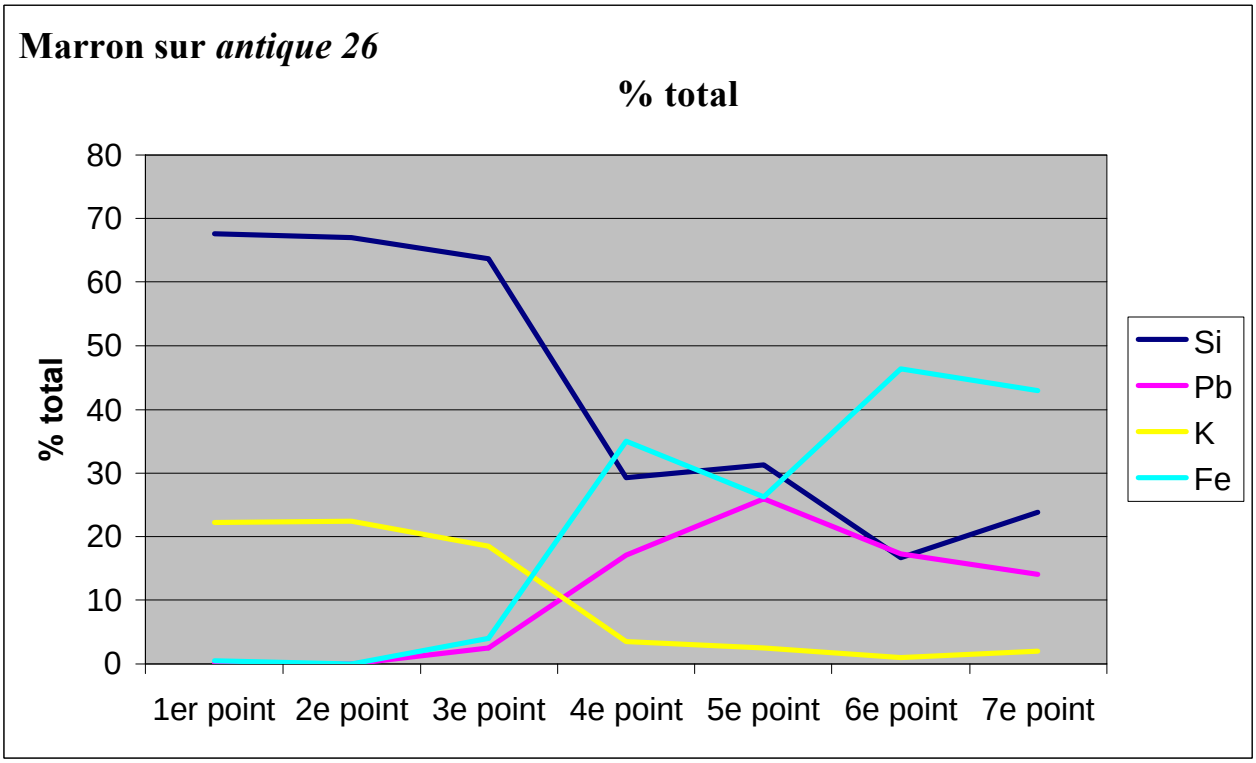


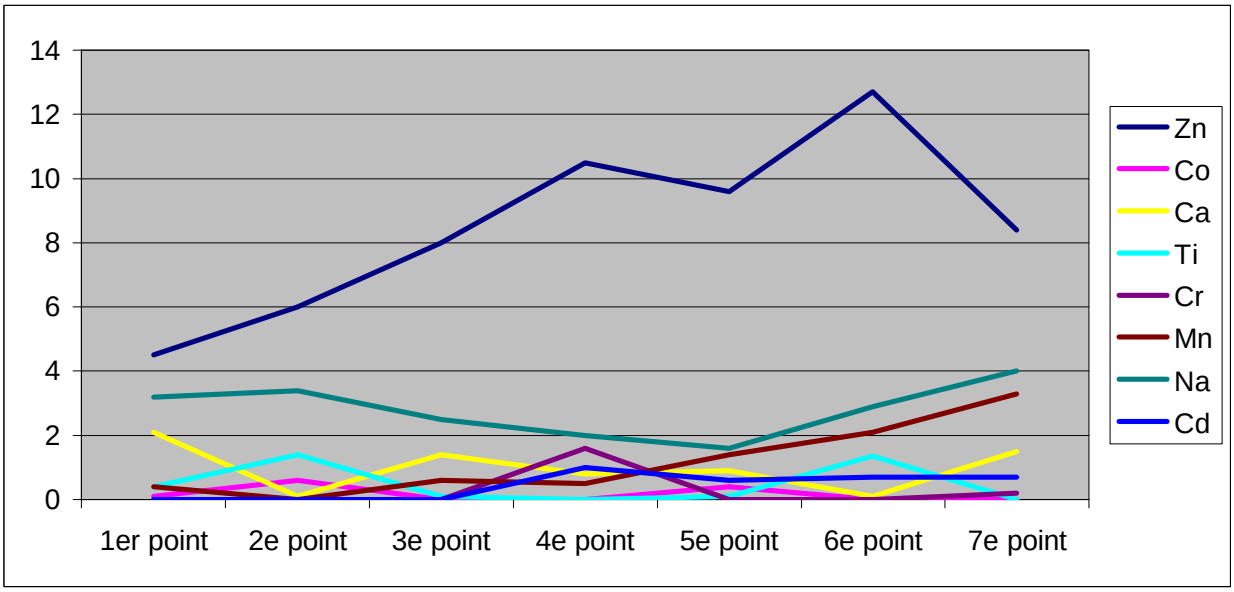
Noir sur verre *cordelé* **% total**

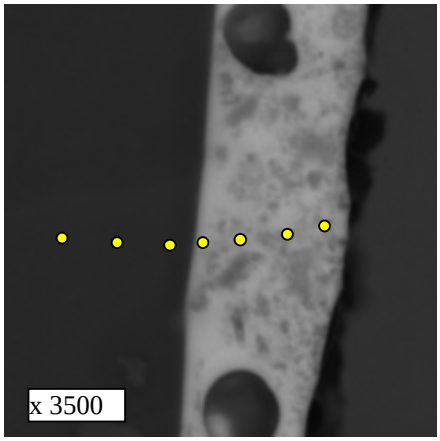







Marron sur *antique 26*
% total
% total
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1er point
2e point
3e point
4e point
5e point
6e point
7e point
Si
Pb
K
Fe


14
12
10
8
6
4
2
0
1er point
2e point
3e point
4e point
5e point
6e point
7e point
Zn
Co
Ca
Ti
Cr
Mn
Na
Cd


x 3500

ANNEXE 3 : PHOTOGRAPHIES

médaille P.5. *échelle : 1/2*

pièce P.1. *échelle 1/1*

pièce G.290. *échelle 1/1*

pièce S.894. *échelle 1/1*

pièce S.2215. *échelle 1/1*

pièce W.C. *échelle 1/1*

pièce S.3190. *échelle 1/1*

pièce S.7441. *échelle 1/1*

P.2. *échelle 1/1*

pièce G.852. *échelle 3/4*

pièce G.471. *échelle 1/1*

G.25. *échelle 1/1*

pièce P.8. *échelle 3/4*

G.678. *échelle 1/1*

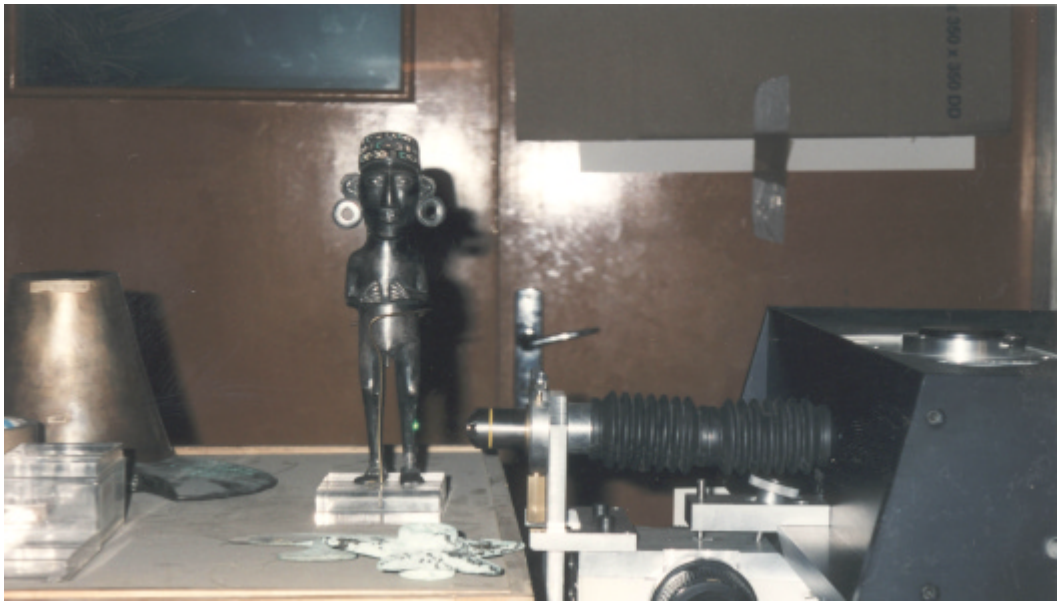


Photo MH1 : Analyse *in situ* d'une statuette en argent Précolombienne dans la réserve du département Amérique du Musée de l'Homme.

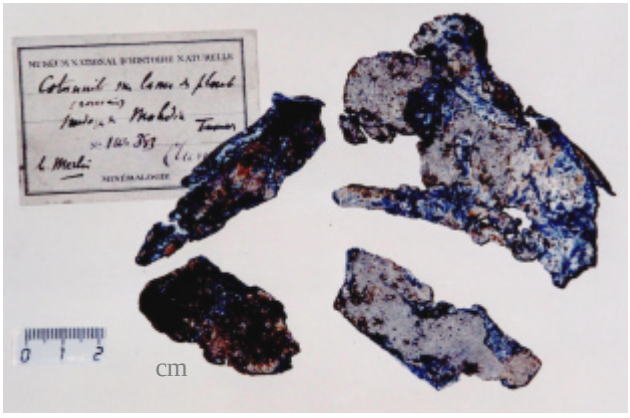


Photo 110-383 : Plaquette de sarcophage en plomb; échantillon de la Galerie de Minéralogie étiqueté "cotunnite sur lame de plomb".

Photo L84-85 : fourreau en bronze à l'état pulvérulent ; attaque par les chlorures de cuivre (atacamite/clinoatacamite).

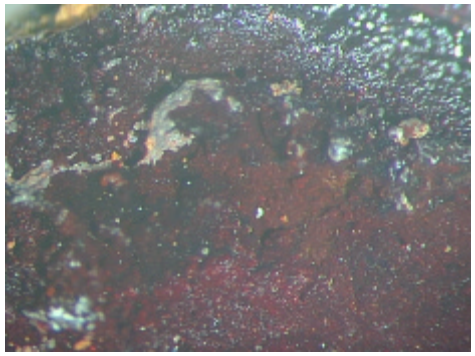


Photo G1 : détail d’un type de produit de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; identifié de type (e) grossissement : 5×

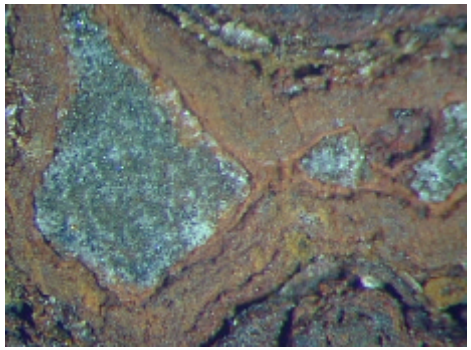


Photo G2 : détail d’un type de produit de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; non identifié (type f). grossissement : 3,5×

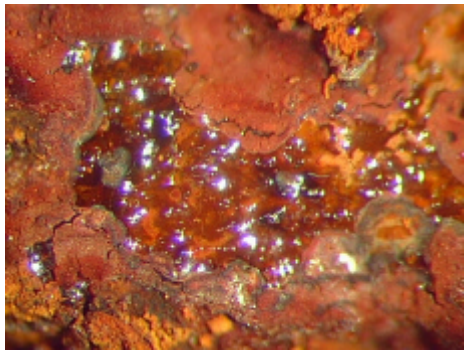


Photo G3 : détail d’un type de produit de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; identifié type (c) grossissement : 11,5×

Photo G4 : détail d’une coupe de la corrosion du lingot en fer (L1) ; grossissement : 2,5×

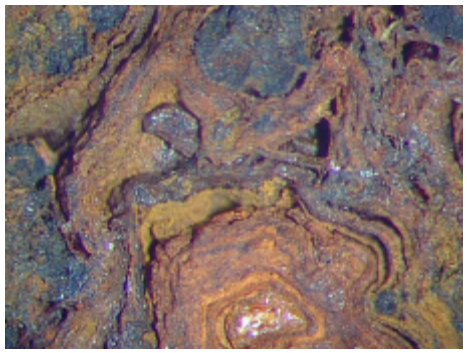


Photo G5 : détail agrandi d’un type de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; grossissement : 8,3×

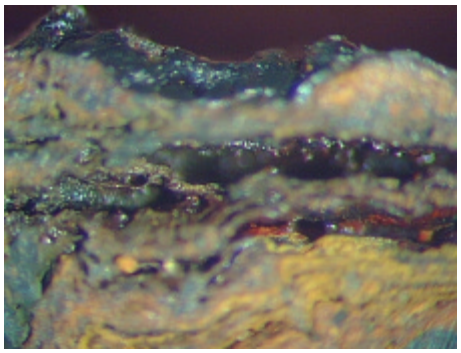


Photo G6 : détail agrandi d’un type de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; grossissement : 8×

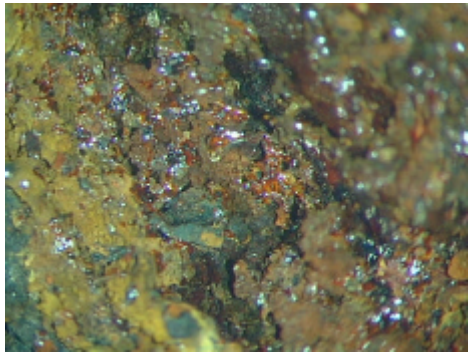


Photo G7 : détail d’un type de produit de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; identifié type (d) grossissement : 7,2×

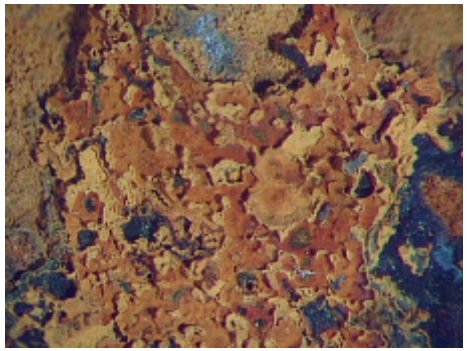


Photo G8 : détail d’un type de produit de corrosion sur le lingot en fer (L1) ; identifié type (a) grossissement : 5,5×

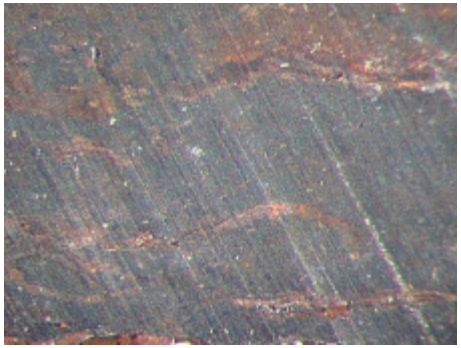


Photo G9 : détail de la couche de métal sur le lingot en fer (L1) ; traces de corrosion dans le noyau métallique. 2,5×

Photo 66-141-138 : masque Précolombien (66-141-138). Echelle ~1/3.

Photo 66-141-12 : hache plate Précolombienne à visage humain (66-141-12). Echelle de ~1/3.

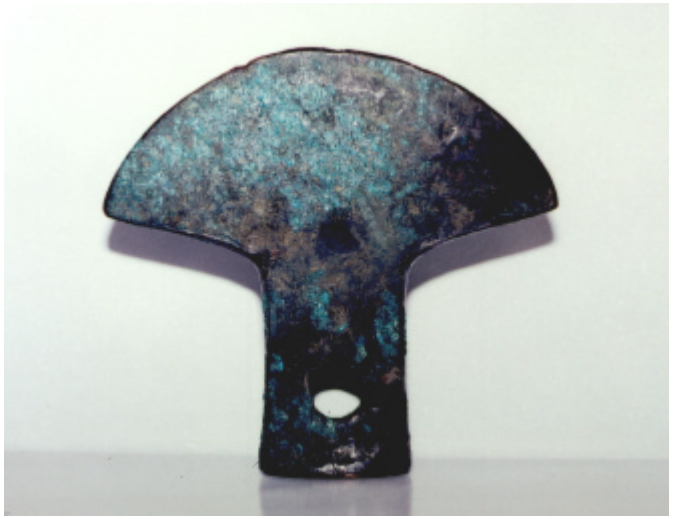


Photo 66-141-24 : hache cérémonielle Précolombienne (66-141-24). Echelle de ~1/4.

Photo 08-22-1185 &08-22-1186 : miroirs Précolombiens en « pyrite» (08-22-1185 & 08-22-1186). Echelle de ~1/2.

Photo P11 : anse de vase gallo-romaine. Echelle ~1/2.

Photo 08-22-1027, 33-90-72, 78-2-312 et 78-13-129 : divers vases et timbales Précolombiens en argent. Echelle ~1/8.

Photo 66-141-52 : Casse-tête Précolombien. Echelle ~1/3.

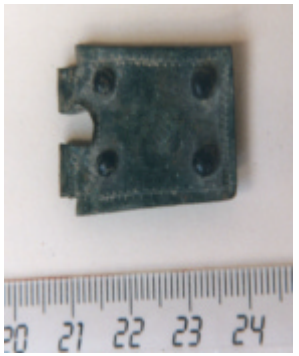


Photo P.10/2 : boucle de ceinture ou de chaussure. Echelle 1/1.

Photo 66-141-137 : masque Précolombien à tête de félin anthropomorphe. Echelle ~1/3.

Photo 66-141-40: Tête de massue Précolombienne. Echelle ~1/2.

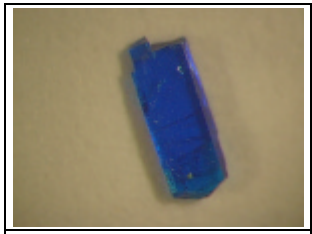
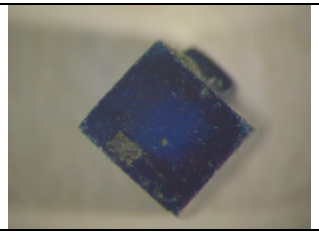
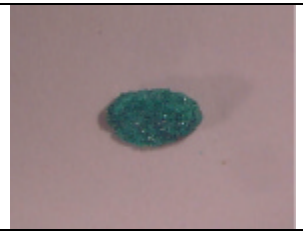
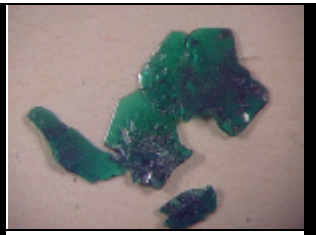
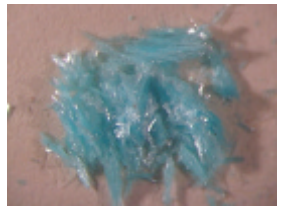
					

Photo F17 : linarite	Photo F32 : boleite	Photo F18 : anglésite	Photo F14 : antlérite	Photo F27 : atacamite	Photo F40 :aurichalcite

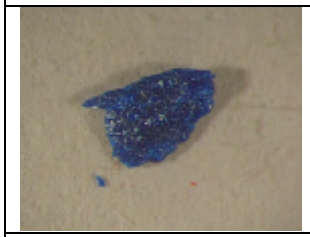
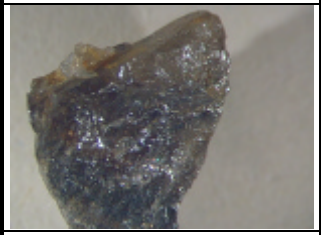
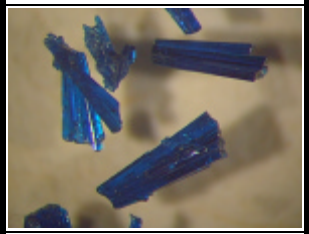
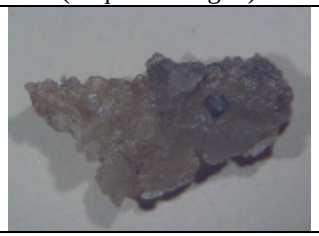
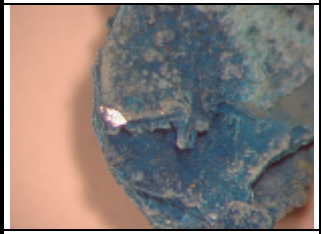
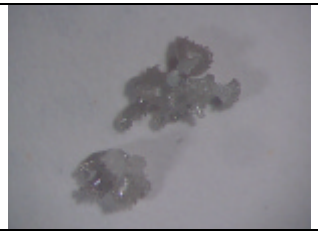
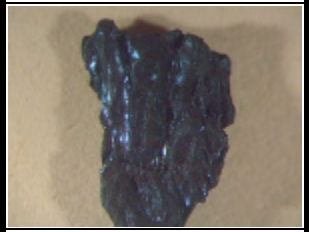
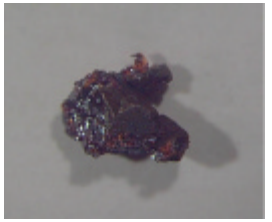

				

Photo F37 : azurite	Photo F16 : brochantite (étiquetée langite)	Photo F8 : cassitérite	Photo F35 : cérusite	Photo F45 : buttgenbachite	Photo F15 : chalcanthite
					
Photo ext : chalcosite	Photo F23 : chlorargyrite	Photo F44 : connellite	Photo F25 : cotunnite	Photo F19 : covélite	Photo F1 : cuprite

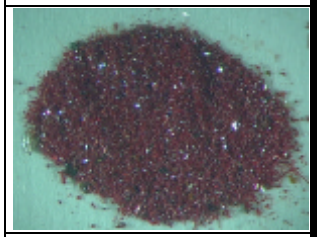
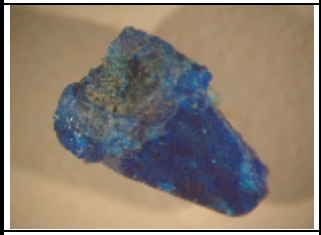
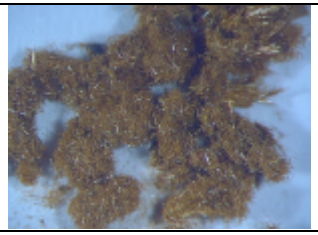
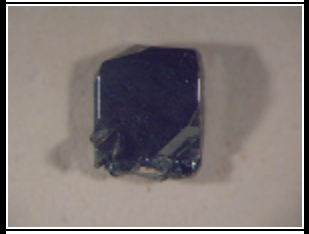
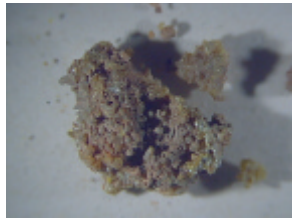
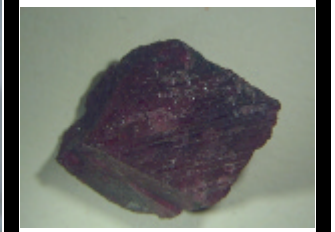
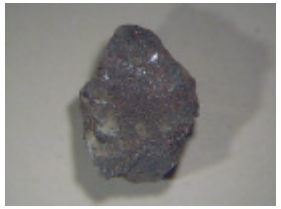
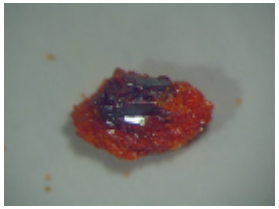
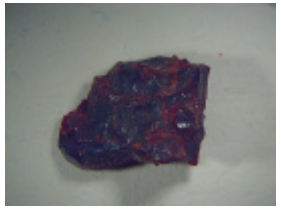
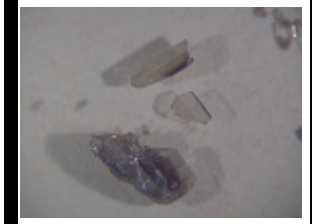

					

Photo F1 : cuprite	Photo F43 : dioptase	Photo F31 : cumengite	Photo F11 : goethite	Photo F3 : hématite	Photo F47: pyromorphite

					
Photo F11 : goethite (étiquetée xanthosidérite)	Photo F7: zincite 58-18	Photo F7 : zincite 68-192	Photo F7 : zincite 98-138	Photo F7 : zincite 98-463	Photo F24: matlockite

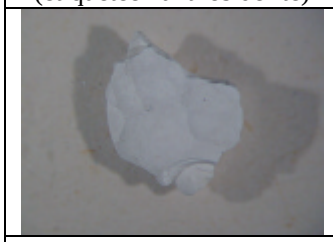
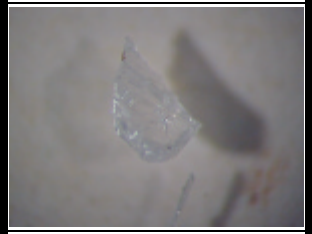
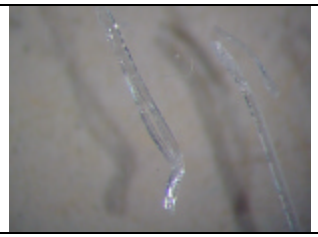
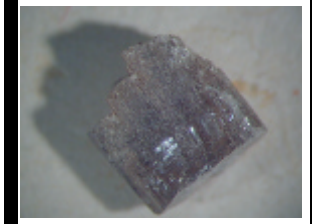

					

Photo F42: hydrozincite	Photo F34: laurionite	Photo ext2: melanothallite	Photo F26: mendipite	Photo F41: rosasite	Photo F46: phosgenite

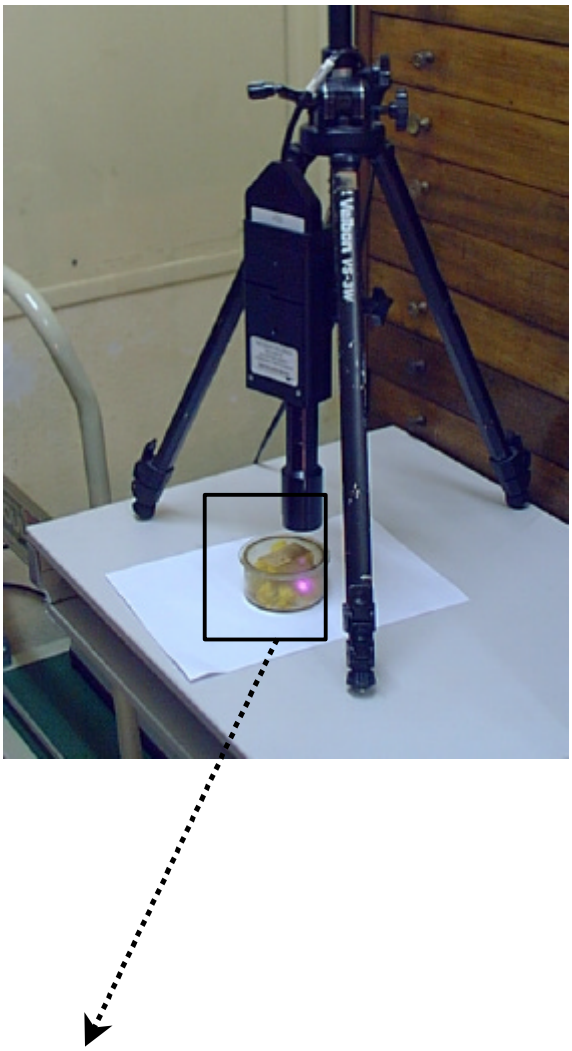


Photo F22 : photographie d'un échantillon de *molysite* sous verre (à l'abri de l'oxygène de l'air) grâce à une sonde Raman Kaiser HoloLab équipée de fibres optiques.

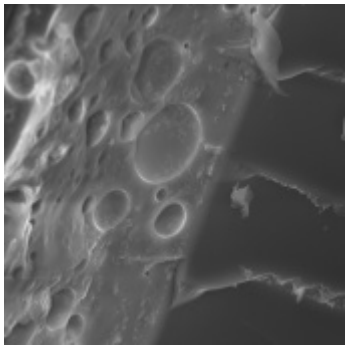


Photo B14 : pigment jaune sur verre verre *cordelé* (1500×)

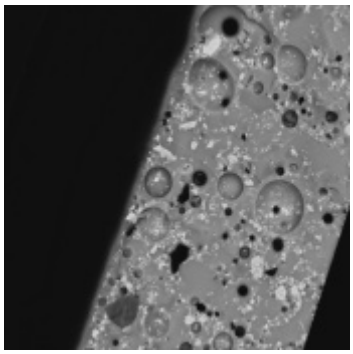


Photo B21 : pigment jaune sur verre *antique 80110* (1000×)

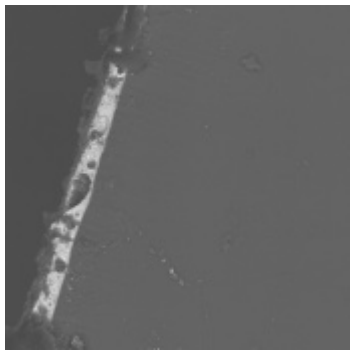


Photo B55 : pigment vert sur *antique 73* (400×)

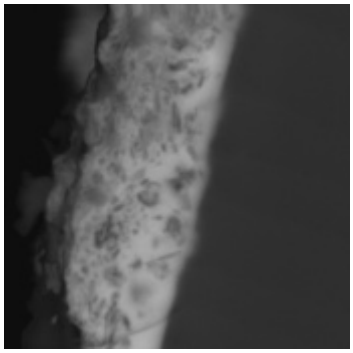


Photo B59 : pigment bleu sur verre verre *cordelé* (4000×)

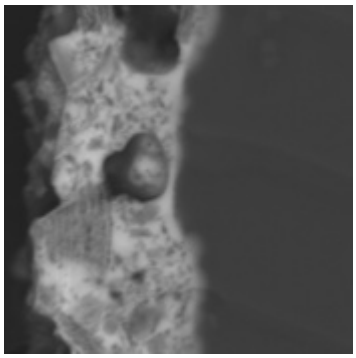


Photo B150 : pigment bleu sur verre *antique 80110* (2500×)

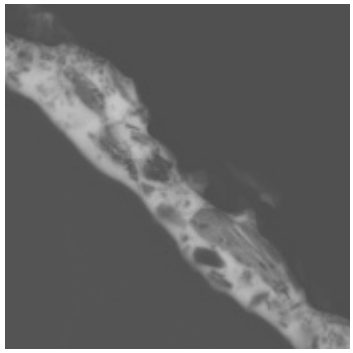


Photo B206 : pigment bleu sur *antique 26* (3000×)

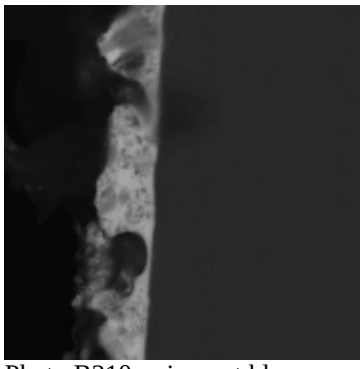


Photo B210 : pigment bleu sur verre verre *antique 54* (2000×)

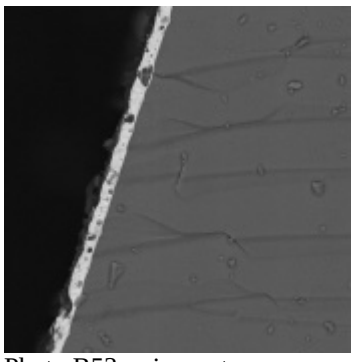


Photo B53 : pigment marron sur verre *antique 26* (400×)

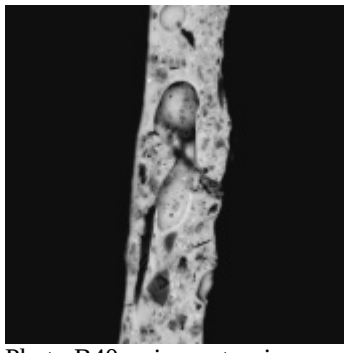


Photo B40 : pigment noir sur *antique 73* (1000×)

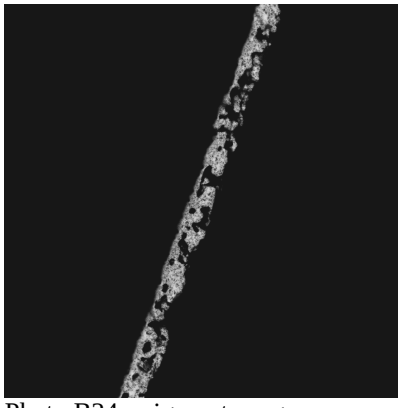


Photo B24 : pigment rouge sur verre *antique 80110* (500×)

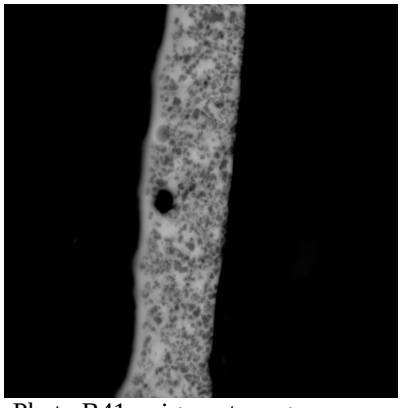


Photo B41 : pigment rouge sur verre *antique 73* (2000×)

Photo R1a : fragment de vitrail du XIII^{ème} siècle, traces de corrosion. ~0,75×

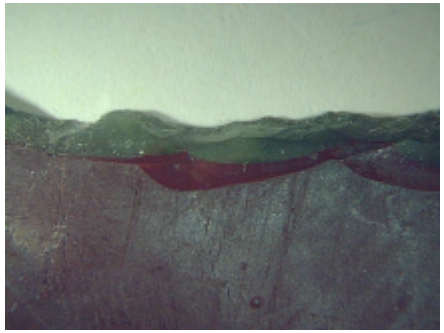


Photo R1b : fragment de vitrail, détail de la coloration rouge par plaquage. 2,5×

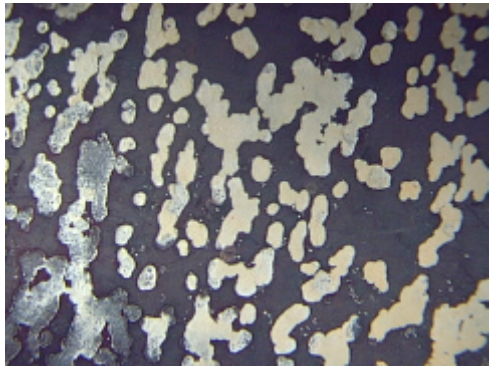


Photo R1c : fragment de vitrail, détail de la corrosion. 11×

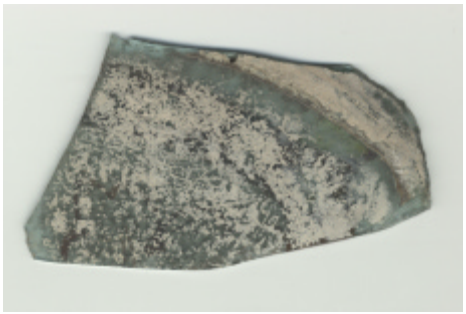


Photo V1a : fragment de vitrail du XIII^{ème} siècle, face externe. ,5×

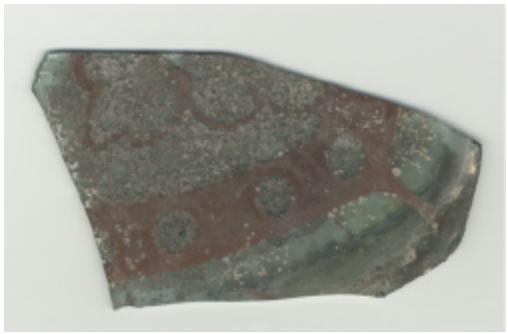


Photo V1b : fragment de vitrail du XIII^{ème} siècle, face interne. 0,5×

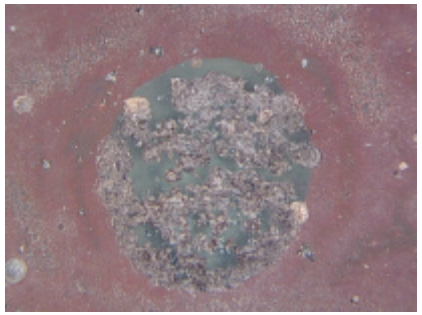


Photo V1c : fragment de vitrail du XIII^{ème} siècle, détail de la corrosion, face interne. ~2,25×

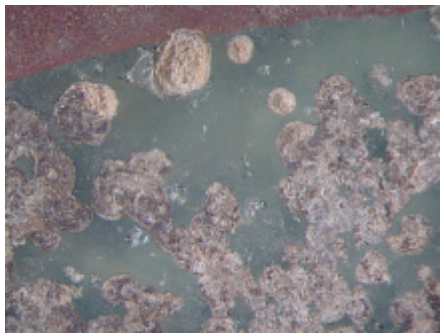


Photo V1d : fragment de vitrail du XIII^{ème} siècle, détail de la corrosion, face interne. ~8×

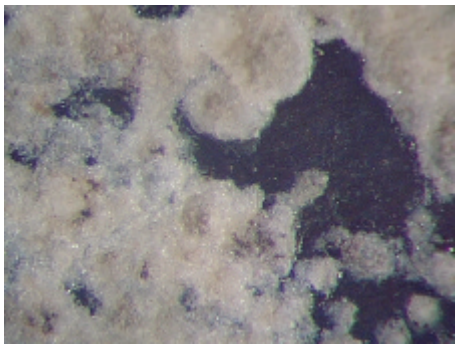


Photo V1e : fragment de vitrail du XIII^{ème} siècle, détail de la corrosion, face externe. 13,5×

Photo P : Photographie de différents types de pigments utilisés par le verrier pour la fabrication des vitraux.

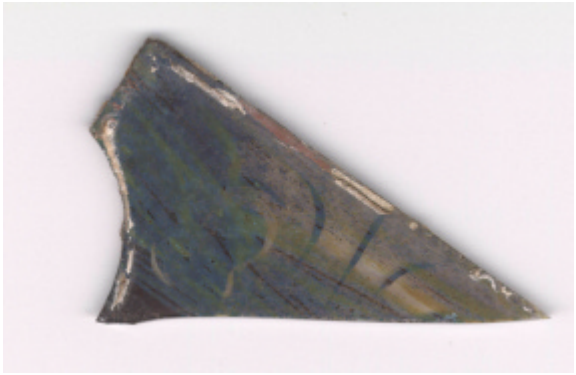


Photo C1 : fragment de vitrail. ~0,9×

Photo M5: fragment de vitrail. ~0,6×

Photo M4 : fragment de vitrail. ~0,54×

Photo MC1 : fragment de vitrail. ×~0,5

Photo MC4 : fragment de vitrail. ×~0,5

Photo MC2 : fragment de vitrail. ×~0,45

Photo M1 : fragment de vitrail. ×~0,4

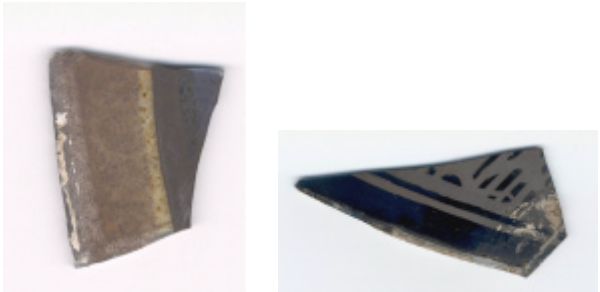


Photo C2 et B : fragments de vitraux. De gauche àdroite ×~0,7 et ×~0,4

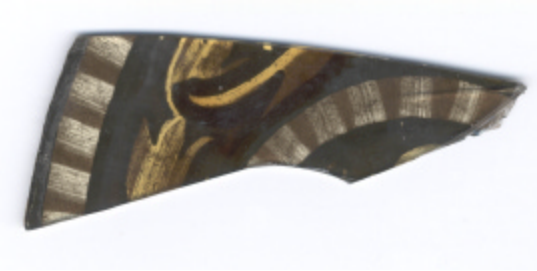
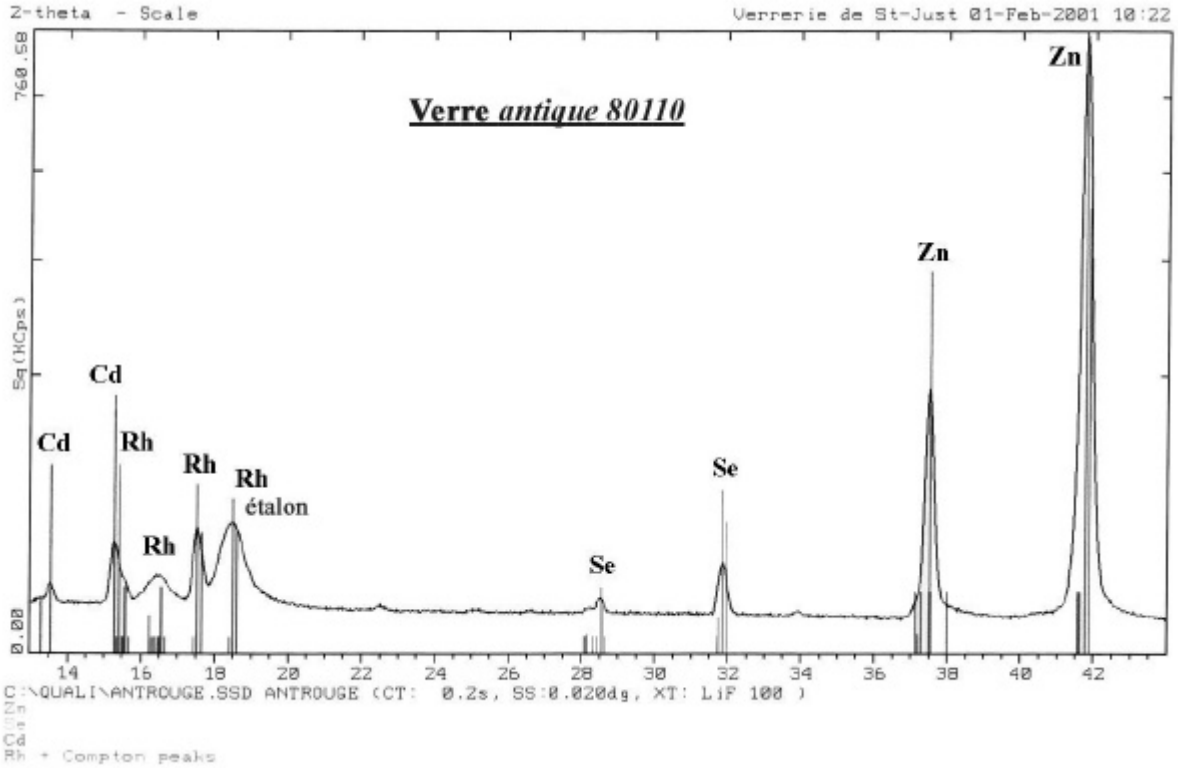
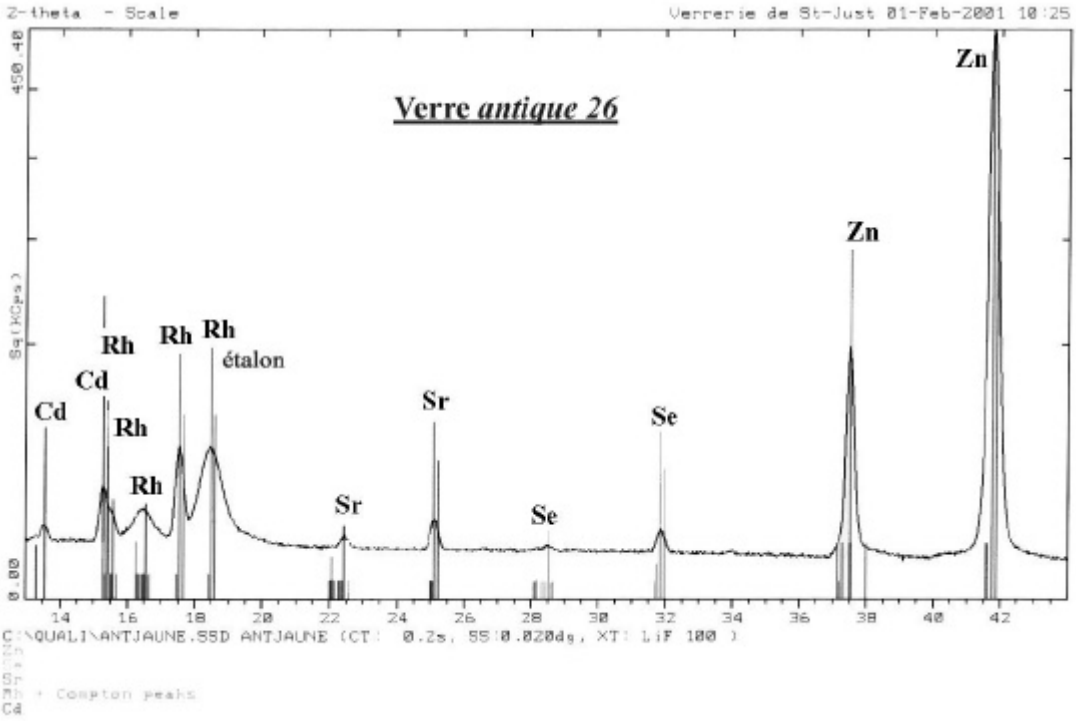


Photo A : fragment de vitrail. ×~0,6

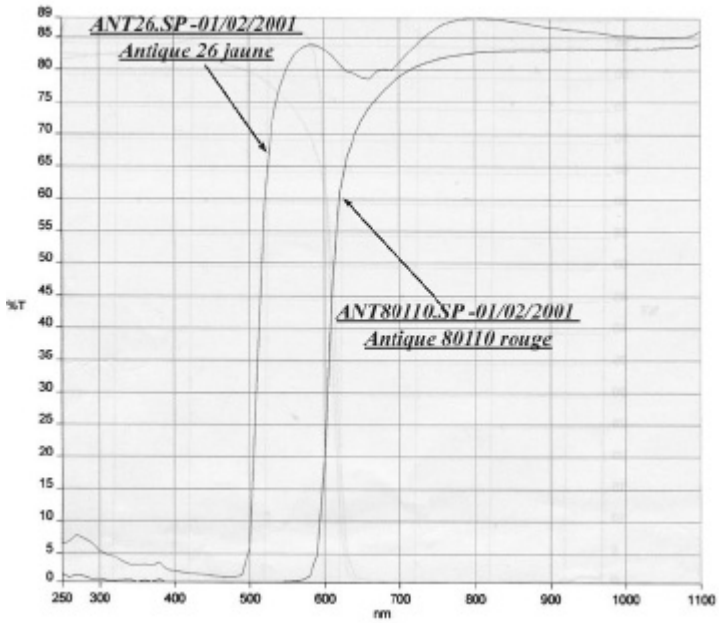
ANNEXE 4 : SPECTRES

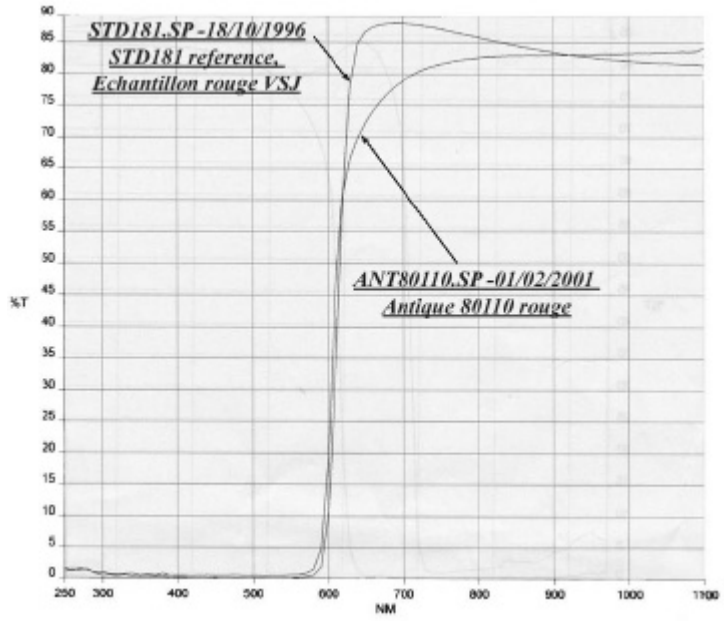
Spectre de Fluorescence X- (St Gobain)

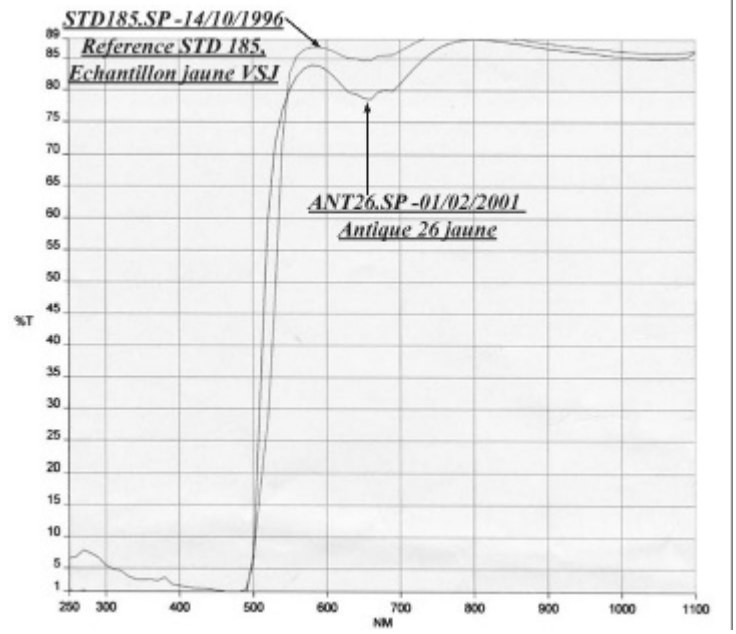




Spectres de Photospectrométrie







File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CUP23.DAT ; Nom exact : cuprite **Fiche 1**
Date and time of the measurement : 1/12/98 13:52:36
Acquisition time : 01721 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 011298
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1127.13	0.14	29.5550	0.0041	3.01981	0.00041	955	42.0	1.9	0.08	0.197	0.0091
2	1355.77	0.01	36.4084	0.0004	2.46555	0.00002	50796	230.5	100.0	0.45	0.183	0.0007
3	1551.39	0.02	42.3213	0.0006	2.13375	0.00003	24709	161.7	48.6	0.32	0.216	0.0012
4	1886.92	0.22	52.4457	0.0067	1.74319	0.00021	519	37.7	1.0	0.07	0.196	0.0153
5	2175.98	0.03	61.2365	0.0010	1.51232	0.00002	7974	222.8	15.7	0.44	0.105	0.0019
6	2180.93	0.14	61.3883	0.0043	1.50895	0.00010	5304	222.5	10.4	0.44	0.191	0.0073
7	2449.55	0.24	69.6190	0.0073	1.34931	0.00012	227	29.9	0.4	0.06	0.116	0.0169
8	2580.33	0.01	73.5876	0.0004	1.28603	0.00001	34323	190.4	67.6	0.37	0.158	0.0008
9	2704.56	0.31	77.3601	0.0093	1.23246	0.00013	1164	59.4	2.3	0.12	0.397	0.0218
10	3188.79	0.25	92.4036	0.0080	1.06715	0.00007	1582	63.2	3.1	0.12	0.436	0.0185
11	3548.98	0.13	103.8621	0.0041	0.97838	0.00003	3978	82.6	7.8	0.16	0.427	0.0091
12	3671.36	0.33	107.7077	0.0103	0.95385	0.00006	1460	65.7	2.9	0.13	0.487	0.0238

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CUPRITE.DAT; Nom exact : cuprite **Fiche 1**
Date and time of the measurement : 26/11/98 12:38:59
Acquisition time : 09333 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 261198
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	847.59	0.56	21.2134	0.0168	4.18463	0.00327	4655	262.2	7.0	0.39	0.724	0.0416
2	1126.50	0.08	29.5321	0.0023	3.02210	0.00023	3617	122.1	5.4	0.18	0.140	0.0052
3	1355.35	0.02	36.3844	0.0005	2.46712	0.00003	66769	309.4	100.0	0.46	0.252	0.0012
4	1549.74	0.04	42.2597	0.0011	2.13672	0.00005	20653	216.7	30.9	0.32	0.229	0.0026
5	1583.54	0.39	43.2843	0.0117	2.08848	0.00054	835	129.6	1.3	0.19	0.160	0.0275
6	1886.00	0.20	52.4191	0.0060	1.74401	0.00018	1455	128.2	2.2	0.19	0.143	0.0141
7	1911.55	0.72	53.1894	0.0218	1.72055	0.00065	1923	224.7	2.9	0.34	0.411	0.0529
8	2178.61	0.08	61.3020	0.0025	1.51086	0.00006	18989	268.5	28.4	0.40	0.402	0.0060
9	2406.26	0.26	68.2724	0.0078	1.37260	0.00014	1121	132.6	1.7	0.20	0.137	0.0186
10	2577.13	0.03	73.4866	0.0008	1.28755	0.00001	40917	271.5	61.3	0.41	0.253	0.0017
11	2704.54	0.37	77.3683	0.0112	1.23235	0.00015	5643	268.3	8.5	0.40	0.521	0.0271
12	3183.99	0.10	92.2467	0.0032	1.06855	0.00003	9354	218.5	14.0	0.33	0.295	0.0075
13	3390.23	0.27	98.8317	0.0087	1.01422	0.00007	1738	176.2	2.6	0.26	0.201	0.0213
14	3544.53	0.30	103.7451	0.0096	0.97917	0.00006	12276	345.5	18.4	0.52	0.769	0.0232

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PBJAUNE.DAT; Nom exact : litharge + massicot **Fiche 4**
Date and time of the measurement : 8/10/99 14:16:25
Acquisition time : 00718 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 061099, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	648.11	0.08	15.0800	0.0025	5.87021	0.00098	1884	51.7	5.6	0.15	0.206	0.0054
2	734.65	0.22	17.7083	0.0065	5.00442	0.00184	461	31.3	1.4	0.09	0.202	0.0150
3	1027.22	0.34	26.5776	0.0102	3.35109	0.00126	368	35.5	1.1	0.11	0.233	0.0237
4	1048.79	0.29	27.2298	0.0087	3.27229	0.00102	487	40.9	1.4	0.12	0.244	0.0212
5	1105.62	0.33	28.9462	0.0100	3.08204	0.00104	3385	108.8	10.0	0.32	0.793	0.0239
6	1153.35	0.01	30.3861	0.0004	2.93919	0.00004	33787	186.5	100.0	0.55	0.179	0.0008
7	1204.01	0.28	31.9136	0.0086	2.80191	0.00073	372	34.7	1.1	0.10	0.195	0.0196
8	1279.87	0.15	34.2014	0.0046	2.61954	0.00034	1639	51.8	4.9	0.15	0.312	0.0099
9	1333.06	0.12	35.8069	0.0036	2.50567	0.00024	3864	71.6	11.4	0.21	0.431	0.0080
10	1641.85	0.61	45.1861	0.0186	2.00498	0.00078	534	45.2	1.6	0.13	0.488	0.0447
11	1676.29	0.10	46.2354	0.0031	1.96189	0.00012	1169	40.9	3.5	0.12	0.188	0.0066
12	1755.48	0.38	48.6461	0.0116	1.87015	0.00042	1346	65.2	4.0	0.19	0.486	0.0276
13	1775.47	0.57	49.2543	0.0174	1.84847	0.00061	589	55.5	1.7	0.16	0.380	0.0378
14	1904.72	0.11	53.1879	0.0032	1.72066	0.00010	4083	70.7	12.1	0.21	0.408	0.0069
15	2124.81	0.59	59.9226	0.0180	1.54236	0.00042	2723	77.4	8.1	0.23	1.414	0.0419
16	2229.22	0.17	63.1330	0.0053	1.47144	0.00011	951	38.2	2.8	0.11	0.284	0.0114
17	2416.28	0.29	68.8794	0.0088	1.36203	0.00015	853	38.4	2.5	0.11	0.419	0.0195
18	2650.88	0.38	76.0469	0.0117	1.25049	0.00016	605	39.3	1.8	0.12	0.390	0.0274
19	2771.53	0.71	79.7391	0.0217	1.20161	0.00027	402	38.2	1.2	0.11	0.490	0.0502
20	2944.02	0.93	85.0605	0.0288	1.13950	0.00031	791	51.5	2.3	0.15	0.945	0.0666

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PB3O4_DE.DAT ; Nom exact : minium **Fiche 5**
Date and time of the measurement : 3/4/01 11:8:46
Acquisition time : 00902 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 030401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	755.32	0.09	14.3534	0.0022	6.16547	0.00096	1855	49.3	17.7	0.47	0.181	0.0046
2	1273.24	0.06	26.5976	0.0014	3.34848	0.00017	10465	107.2	100.0	1.02	0.302	0.0029
3	1302.24	0.64	27.2788	0.0150	3.26640	0.00176	749	47.9	7.2	0.46	0.517	0.0352
4	1370.44	0.09	28.8777	0.0020	3.08908	0.00021	2299	53.3	22.0	0.51	0.191	0.0041
5	1461.82	0.09	31.0139	0.0021	2.88100	0.00019	3155	62.5	30.1	0.60	0.231	0.0042
6	1517.68	0.13	32.3170	0.0030	2.76774	0.00025	6746	91.3	64.5	0.87	0.506	0.0065
7	1601.53	0.14	34.2705	0.0033	2.61431	0.00024	2546	57.5	24.3	0.55	0.318	0.0070
8	1718.69	0.64	36.9980	0.0150	2.42760	0.00095	270	30.2	2.6	0.29	0.309	0.0351
9	1831.60	0.59	39.6279	0.0138	2.27234	0.00076	497	37.0	4.8	0.35	0.388	0.0336
10	1854.45	0.35	40.1604	0.0080	2.24344	0.00043	623	36.6	5.9	0.35	0.282	0.0178
11	2055.73	0.40	44.8321	0.0092	2.01991	0.00039	1435	51.1	13.7	0.49	0.578	0.0214
12	2123.32	0.33	46.3873	0.0075	1.95574	0.00030	1700	52.8	16.2	0.50	0.517	0.0160
13	2186.30	0.17	47.8266	0.0040	1.90019	0.00015	1713	48.3	16.4	0.46	0.304	0.0084
14	2289.56	0.29	50.1655	0.0064	1.81694	0.00022	2291	60.1	21.9	0.57	0.537	0.0143
15	2388.41	0.11	52.3856	0.0025	1.74504	0.00008	3610	66.6	34.5	0.64	0.300	0.0052
16	2565.56	0.33	56.3365	0.0074	1.63167	0.00020	635	34.5	6.1	0.33	0.298	0.0167
17	2658.07	0.42	58.3930	0.0094	1.57901	0.00023	1668	56.2	15.9	0.54	0.638	0.0218
18	2714.52	0.32	59.6445	0.0071	1.54883	0.00017	821	39.0	7.8	0.37	0.325	0.0156
19	2769.44	0.79	60.8583	0.0175	1.52081	0.00040	1414	74.0	13.5	0.71	0.947	0.0476
20	2895.62	0.88	63.6281	0.0191	1.46112	0.00039	631	65.3	6.0	0.62	0.604	0.0554
21	2935.29	0.68	64.4918	0.0147	1.44362	0.00029	340	34.8	3.2	0.33	0.351	0.0356
22	3024.34	0.28	66.4154	0.0060	1.40640	0.00011	1616	52.2	15.4	0.50	0.437	0.0138
23	3129.04	1.01	68.6456	0.0213	1.36604	0.00037	257	33.5	2.5	0.32	0.397	0.0523
24	3197.54	0.53	70.0832	0.0111	1.34150	0.00018	481	39.2	4.6	0.37	0.342	0.0273
25	3304.02	0.75	72.2881	0.0155	1.30591	0.00024	743	73.1	7.1	0.70	0.512	0.0432
26	3391.65	1.54	74.0833	0.0315	1.27864	0.00047	314	44.0	3.0	0.42	0.555	0.0787
27	3465.26	0.46	75.5838	0.0094	1.25695	0.00013	784	40.3	7.5	0.38	0.401	0.0210
28	3520.90	0.33	76.7161	0.0067	1.24119	0.00009	844	37.7	8.1	0.36	0.323	0.0148
29	3853.91	0.81	83.5713	0.0171	1.15593	0.00019	1507	95.8	14.4	0.91	0.864	0.0493

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\Z68_192.DAT; Nom exact : ???? **Fiche 7-4**
Date and time of the measurement : 26/4/99 10:46:22
Acquisition time : 03709 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV; Current used: 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 260499
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	848.20	0.04	20.9294	0.0012	4.24077	0.00025	8879	141.1	3.0	0.05	0.167	0.0028
2	1040.35	0.02	26.7318	0.0006	3.33198	0.00007	35021	226.9	11.9	0.08	0.199	0.0013
3	1104.31	0.00	28.6571	0.0001	3.11235	0.00001	295350	559.1	100.0	0.19	0.138	0.0002
4	1218.37	0.01	32.0840	0.0002	2.78731	0.00002	58435	260.1	19.8	0.09	0.108	0.0004
5	1255.36	0.06	33.1948	0.0019	2.69653	0.00015	7708	153.9	2.6	0.05	0.203	0.0043
6	1369.53	0.27	36.6284	0.0082	2.45125	0.00053	1565	129.5	0.5	0.04	0.212	0.0195
7	1426.82	0.59	38.3570	0.0179	2.34466	0.00105	985	142.5	0.3	0.05	0.245	0.0429
8	1467.49	0.08	39.5873	0.0023	2.27458	0.00013	2843	106.9	1.0	0.04	0.128	0.0053
9	1492.91	0.13	40.3575	0.0039	2.23293	0.00021	2333	116.0	0.8	0.04	0.164	0.0091
10	1564.27	0.37	42.5231	0.0112	2.12409	0.00053	2174	164.5	0.7	0.06	0.324	0.0265
11	1732.38	0.01	47.6311	0.0002	1.90753	0.00001	139011	401.6	47.1	0.14	0.172	0.0005
12	1819.75	0.15	50.2813	0.0046	1.81303	0.00016	3149	155.5	1.1	0.05	0.217	0.0112
13	1904.91	0.43	52.8651	0.0130	1.73034	0.00040	3022	215.0	1.0	0.07	0.436	0.0320
14	2023.05	0.01	56.4612	0.0002	1.62836	0.00001	143752	420.1	48.7	0.14	0.171	0.0005
15	2112.81	0.10	59.2073	0.0031	1.55922	0.00007	4252	150.7	1.4	0.05	0.194	0.0074

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\Z98_463.DAT; Nom exact : zincite **Fiche 7-1**
Date and time of the measurement : 26/4/99 14:35:36
Acquisition time : 01730 seconds, Pattern resolution : 4096 channels, Peak Shape Function : Gaussian
Voltage used : 40kV, Current used : 20mA, Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 260499

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1212.22	0.01	31.8991	0.0002	2.80304	0.00002	156391	400.5	100.0	0.26	0.166	0.0004
2	1300.87	0.01	34.5623	0.0003	2.59291	0.00002	72400	280.6	46.3	0.18	0.195	0.0006
3	1323.31	0.13	35.2369	0.0039	2.54479	0.00027	415	46.5	0.3	0.03	0.073	0.0090
4	1361.14	0.01	36.3758	0.0004	2.46769	0.00003	68007	272.1	43.5	0.17	0.220	0.0008
5	1734.25	0.03	47.6879	0.0008	1.90540	0.00003	21600	162.6	13.8	0.10	0.223	0.0016
6	2032.34	0.01	56.7448	0.0004	1.62089	0.00001	61747	266.0	39.5	0.17	0.231	0.0009
7	2201.36	0.07	61.9238	0.0022	1.49718	0.00005	948	53.3	0.6	0.03	0.083	0.0050
8	2238.08	0.02	63.0511	0.0005	1.47309	0.00001	47870	233.0	30.6	0.15	0.231	0.0010
9	2350.38	0.02	66.4947	0.0007	1.40491	0.00001	14728	139.3	9.4	0.09	0.167	0.0016
10	2402.59	0.02	68.0914	0.0007	1.37581	0.00001	40811	220.8	26.1	0.14	0.284	0.0014
11	2439.81	0.02	69.2268	0.0007	1.35599	0.00001	27924	184.8	17.9	0.12	0.248	0.0016
12	2555.01	0.11	72.7285	0.0034	1.29909	0.00005	3386	94.8	2.2	0.06	0.253	0.0074
13	2698.74	0.10	77.0978	0.0030	1.23599	0.00004	6006	116.9	3.8	0.07	0.337	0.0069
14	2844.28	0.17	81.5563	0.0054	1.17932	0.00006	2821	99.9	1.8	0.06	0.328	0.0124
15	3108.64	0.04	89.7728	0.0013	1.09146	0.00001	19499	167.4	12.5	0.11	0.339	0.0029
16	3206.20	0.19	92.8471	0.0059	1.06321	0.00005	3976	116.8	2.5	0.07	0.423	0.0135
17	3288.42	0.05	95.4528	0.0017	1.04096	0.00001	19132	168.7	12.2	0.11	0.403	0.0035
18	3394.29	0.11	98.8216	0.0036	1.01430	0.00003	8365	142.6	5.3	0.09	0.466	0.0082
19	3532.61	0.16	103.2136	0.0052	0.98275	0.00004	7778	157.6	5.0	0.10	0.586	0.0122
20	3572.25	0.10	104.4644	0.0031	0.97438	0.00002	11400	156.1	7.3	0.10	0.499	0.0070
21	3668.82	0.10	107.4856	0.0031	0.95521	0.00002	4492	103.2	2.9	0.07	0.281	0.0069
22	3768.00	0.13	110.5487	0.0039	0.93717	0.00002	10519	157.4	6.7	0.10	0.562	0.0087
23	3956.16	0.07	116.3121	0.0021	0.90672	0.00001	31266	217.2	20.0	0.14	0.667	0.0046

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\Z98_438.DAT; Nom exact : zincite **Fiche 7-2**
Date and time of the measurement : 26/4/99 11:42:1 , Acquisition time : 02764 seconds
pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 40 kV, Current used : 20mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 260499, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1138.12	0.43	29.6736	0.0128	3.00800	0.00127	756	84.4	0.4	0.05	0.256	0.0308
2	1212.50	0.01	31.9076	0.0002	2.80231	0.00002	111614	343.9	64.4	0.20	0.165	0.0004
3	1302.54	0.01	34.6123	0.0003	2.58927	0.00002	48482	229.0	28.0	0.13	0.132	0.0006
4	1362.81	0.01	36.4258	0.0002	2.46441	0.00001	173271	423.3	100.0	0.24	0.168	0.0003
5	1735.44	0.02	47.7239	0.0005	1.90404	0.00002	46839	229.9	27.0	0.13	0.212	0.0009
6	1776.25	0.11	48.9620	0.0033	1.85875	0.00012	1789	71.5	1.0	0.04	0.174	0.0075
7	2033.25	0.15	56.7726	0.0045	1.62017	0.00012	12920	921.5	7.5	0.53	0.594	0.0203
8	2033.62	0.03	56.7840	0.0008	1.61987	0.00002	44467	996.8	25.7	0.58	0.264	0.0031
9	2237.97	0.01	63.0476	0.0003	1.47317	0.00001	86141	302.8	49.7	0.17	0.225	0.0007
10	2294.11	0.22	64.7704	0.0067	1.43808	0.00013	256	44.1	0.1	0.03	0.080	0.0152
11	2352.76	0.07	66.5675	0.0022	1.40355	0.00004	6838	115.7	3.9	0.07	0.271	0.0048
12	2404.30	0.01	68.1434	0.0002	1.37488	0.00000	123337	357.4	71.2	0.21	0.179	0.0005
13	2442.89	0.01	69.3204	0.0004	1.35438	0.00001	71227	280.4	41.1	0.16	0.250	0.0009
14	2558.01	0.21	72.8194	0.0063	1.29769	0.00010	2315	93.0	1.3	0.05	0.341	0.0148
15	2701.65	0.05	77.1867	0.0016	1.23479	0.00002	9861	122.8	5.7	0.07	0.288	0.0036
16	2845.64	0.09	81.5980	0.0029	1.17882	0.00003	5119	102.6	3.0	0.06	0.313	0.0065
17	3111.11	0.05	89.8507	0.0016	1.09072	0.00002	19576	166.3	11.3	0.10	0.400	0.0033
18	3208.98	0.02	92.9348	0.0007	1.06244	0.00001	25678	172.7	14.8	0.10	0.226	0.0014
19	3290.72	0.04	95.5261	0.0011	1.04036	0.00001	29907	193.3	17.3	0.11	0.383	0.0024
20	3396.96	0.08	98.9065	0.0024	1.01365	0.00002	10580	138.3	6.1	0.08	0.400	0.0054
21	3536.36	0.06	103.3322	0.0020	0.98195	0.00001	14450	154.7	8.3	0.09	0.408	0.0044
22	3573.03	0.07	104.4887	0.0024	0.97422	0.00002	14432	158.0	8.3	0.09	0.472	0.0052
23	3678.63	0.31	107.7901	0.0097	0.95335	0.00006	1779	95.4	1.0	0.06	0.382	0.0224
24	3769.95	0.17	110.6085	0.0051	0.93683	0.00003	7372	143.8	4.3	0.08	0.591	0.0121

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CASSI.DAT ; Nom exact : cassitérite **Fiche 8**
Date and time of the measurement : 7/12/98 11:31:16, Acquisition time : 05638 seconds
Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 50 KV, Current used : 30mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 071298
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1022.65	0.02	26.5005	0.0005	3.36053	0.00006	19858	190.6	70.1	0.67	0.104	0.0009
2	1028.55	0.02	26.6772	0.0006	3.33868	0.00007	28332	212.2	100.0	0.75	0.144	0.0012
3	1271.90	0.02	33.9536	0.0006	2.63798	0.00005	13687	120.5	48.3	0.43	0.166	0.0012
4	1408.50	0.04	38.0482	0.0011	2.36298	0.00007	4196	69.3	14.8	0.24	0.155	0.0024
5	1442.72	0.11	39.0783	0.0032	2.30303	0.00018	585	31.7	2.1	0.11	0.127	0.0072
6	1564.66	0.16	42.7618	0.0047	2.11278	0.00022	384	27.3	1.4	0.10	0.140	0.0106
7	1867.14	0.03	51.9163	0.0008	1.75971	0.00003	9898	102.9	34.9	0.36	0.181	0.0018
8	1965.41	0.07	54.8936	0.0020	1.67110	0.00006	3570	64.2	12.6	0.23	0.254	0.0042
9	2065.68	0.17	57.9434	0.0053	1.59019	0.00013	711	34.4	2.5	0.12	0.231	0.0115
10	2200.27	0.10	62.0537	0.0030	1.49435	0.00007	2548	56.3	9.0	0.20	0.301	0.0065
11	2294.75	0.03	64.9422	0.0009	1.43469	0.00002	5826	78.3	20.6	0.28	0.143	0.0017
12	2332.58	0.07	66.0984	0.0020	1.41237	0.00004	3402	62.9	12.0	0.22	0.246	0.0042
13	2752.14	0.10	78.8612	0.0031	1.21272	0.00004	2513	55.8	8.9	0.20	0.310	0.0069
14	2915.62	0.12	83.8787	0.0039	1.15248	0.00004	2119	52.6	7.5	0.19	0.339	0.0079
15	3030.02	0.14	87.4349	0.0045	1.11452	0.00005	976	44.8	3.4	0.16	0.235	0.0104
16	3108.64	0.17	89.9064	0.0053	1.09019	0.00005	2255	66.0	8.0	0.23	0.445	0.0123
17	3142.93	0.23	90.9909	0.0071	1.08000	0.00007	1559	64.7	5.5	0.23	0.458	0.0179
18	3221.46	0.03	93.4861	0.0009	1.05762	0.00001	5908	83.4	20.9	0.29	0.144	0.0018
19	3307.26	0.20	96.2236	0.0065	1.03466	0.00005	784	36.3	2.8	0.13	0.303	0.0140
20	3436.59	0.17	100.3534	0.0053	1.00290	0.00004	267	21.8	0.9	0.08	0.137	0.0118
21	3696.41	0.30	108.5483	0.0095	0.94879	0.00006	1781	55.2	6.3	0.19	0.661	0.0210
22	3813.19	0.37	112.1606	0.0116	0.92821	0.00006	925	44.9	3.3	0.16	0.500	0.0246
23	3903.17	0.12	114.9319	0.0038	0.91362	0.00002	2456	57.9	8.7	0.20	0.345	0.0076

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CHROME_D.dat; Nom exact : eskolaïte **Fiche 10**
Date and time of the measurement : 3/4/01 13:41:5
Acquisition time : 07508 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 030401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1192.99	0.10	24.7092	0.0023	3.59994	0.00033	8341	229.5	37.1	1.02	0.186	0.0055
2	1582.19	0.06	33.8202	0.0015	2.64808	0.00011	18123	256.6	80.5	1.14	0.218	0.0033
3	1693.90	0.10	36.4209	0.0023	2.46473	0.00015	9693	228.6	43.1	1.02	0.204	0.0053
4	1847.44	0.62	39.9969	0.0144	2.25223	0.00078	2869	271.8	12.8	1.21	0.317	0.0343
5	1922.77	0.23	41.7506	0.0055	2.16159	0.00027	5649	253.5	25.1	1.13	0.260	0.0129
6	2306.05	0.21	50.5369	0.0046	1.80445	0.00015	4814	233.6	21.4	1.04	0.204	0.0109
7	2511.42	0.08	55.1313	0.0017	1.66445	0.00005	22501	307.3	100.0	1.37	0.270	0.0040
8	2905.78	0.29	63.8496	0.0063	1.45658	0.00013	2859	216.4	12.7	0.96	0.178	0.0149
9	2981.33	0.23	65.4892	0.0049	1.42403	0.00010	5305	255.0	23.6	1.13	0.220	0.0117

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\COBALT_D.DAT; Nom exact : oxyde de Co **Fiche 9**
Date and time of the measurement : 2/4/01 15:35:1
Acquisition time : 01800 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 020401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	957.86	0.04	19.0408	0.0010	4.65693	0.00025	6152	84.3	0.0	0.00	0.169	0.0021
2	1480.86	0.03	31.3332	0.0008	2.85237	0.00007	11681	111.4	0.0	0.00	0.190	0.0016
3	1720.11	0.02	36.9007	0.0005	2.43378	0.00003	36270	192.2	0.0	0.00	0.229	0.0010
4	1793.73	0.10	38.6141	0.0023	2.32964	0.00013	2683	57.2	0.0	0.00	0.232	0.0045
5	2064.87	0.07	44.9102	0.0017	2.01658	0.00007	5568	77.3	0.0	0.00	0.272	0.0032
6	2545.46	0.16	55.7418	0.0036	1.64766	0.00010	1565	42.8	0.0	0.00	0.290	0.0072
7	2712.93	0.07	59.4644	0.0016	1.55309	0.00004	6626	84.0	0.0	0.00	0.291	0.0031
8	2983.83	0.08	65.4109	0.0017	1.42554	0.00003	5408	75.0	0.0	0.00	0.282	0.0033
9	3403.17	0.41	74.1731	0.0082	1.27732	0.00012	327	21.6	0.0	0.00	0.276	0.0185
10	3563.11	0.22	77.4112	0.0045	1.23177	0.00006	1034	33.9	0.0	0.00	0.306	0.0092

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\BROC107-.DAT ; non exact : antlérite **Fiche 14**
Date and time of the measurement : 30/11/98 13:25:54
Acquisition time : 10133 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 301198
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	576.52	0.43	12.9731	0.0132	6.81820	0.00688	613	77.1	0.6	0.07	0.243	0.0319
2	635.30	0.02	14.7797	0.0006	5.98857	0.00026	15175	139.8	14.6	0.13	0.157	0.0014
3	677.95	0.19	16.0814	0.0058	5.50664	0.00198	501	52.7	0.5	0.05	0.116	0.0135
4	689.86	0.11	16.4436	0.0034	5.38615	0.00112	1376	66.3	1.3	0.06	0.153	0.0079
5	752.81	0.01	18.3502	0.0002	4.83059	0.00004	103968	327.1	100.0	0.31	0.115	0.0003
6	796.87	0.25	19.6775	0.0076	4.50765	0.00173	501	58.3	0.5	0.06	0.140	0.0179
7	860.51	0.04	21.5862	0.0011	4.11319	0.00020	3794	77.2	3.6	0.07	0.111	0.0023
8	923.63	0.06	23.4722	0.0018	3.78679	0.00028	4932	93.2	4.7	0.09	0.198	0.0038
9	965.84	0.01	24.7308	0.0003	3.59686	0.00005	49195	228.4	47.3	0.22	0.159	0.0007
10	1014.59	0.01	26.1826	0.0004	3.40062	0.00005	24140	163.0	23.2	0.16	0.131	0.0008
11	1030.56	0.06	26.6583	0.0017	3.34100	0.00021	3030	76.1	2.9	0.07	0.148	0.0039
12	1097.70	0.08	28.6577	0.0025	3.11229	0.00026	1087	68.3	1.0	0.07	0.083	0.0054
13	1103.04	0.05	28.8167	0.0015	3.09547	0.00016	4062	94.2	3.9	0.09	0.133	0.0036
14	1133.92	0.01	29.7372	0.0002	3.00171	0.00002	74022	277.9	71.2	0.27	0.127	0.0004
15	1198.83	0.11	31.6748	0.0034	2.82237	0.00029	705	48.3	0.7	0.05	0.103	0.0076
16	1220.38	0.04	32.3190	0.0013	2.76757	0.00010	2890	69.0	2.8	0.07	0.112	0.0027
17	1249.40	0.20	33.1872	0.0060	2.69713	0.00047	4884	245.6	4.7	0.24	0.225	0.0104
18	1255.86	0.02	33.3806	0.0006	2.68194	0.00004	26080	273.0	25.1	0.26	0.128	0.0011
19	1305.41	0.01	34.8657	0.0004	2.57104	0.00003	30585	188.5	29.4	0.18	0.153	0.0008
20	1337.84	0.03	35.8393	0.0009	2.50339	0.00006	9042	113.6	8.7	0.11	0.163	0.0019
21	1375.56	0.03	36.9739	0.0009	2.42913	0.00005	7892	101.1	7.6	0.10	0.146	0.0018
22	1394.84	0.10	37.5545	0.0030	2.39290	0.00019	913	51.2	0.9	0.05	0.116	0.0070
23	1436.34	0.14	38.8066	0.0043	2.31852	0.00025	1873	105.9	1.8	0.10	0.150	0.0089
24	1442.79	0.04	39.0013	0.0012	2.30740	0.00007	7803	128.0	7.5	0.12	0.138	0.0024
25	1469.86	0.09	39.8200	0.0026	2.26183	0.00014	3214	81.1	3.1	0.08	0.227	0.0061
26	1486.38	0.17	40.3199	0.0051	2.23493	0.00027	569	48.3	0.5	0.05	0.130	0.0119
27	1538.93	0.08	41.9114	0.0025	2.15367	0.00012	1049	52.3	1.0	0.05	0.108	0.0057
28	1553.18	0.02	42.3435	0.0006	2.13268	0.00003	22481	163.0	21.6	0.16	0.175	0.0012
29	1586.64	0.04	43.3578	0.0012	2.08511	0.00005	2597	67.7	2.5	0.07	0.099	0.0026
30	1602.25	0.03	43.8310	0.0009	2.06369	0.00004	7717	103.3	7.4	0.10	0.143	0.0018
31	1624.42	0.02	44.5028	0.0007	2.03409	0.00003	9365	112.7	9.0	0.11	0.130	0.0015
32	1648.93	0.04	45.2453	0.0012	2.00242	0.00005	6259	99.5	6.0	0.10	0.167	0.0026
33	1683.79	0.49	46.3007	0.0148	1.95920	0.00059	833	75.9	0.8	0.07	0.420	0.0371
34	1695.34	0.02	46.6500	0.0007	1.94534	0.00003	13780	128.0	13.3	0.12	0.169	0.0015
35	1710.09	0.06	47.0959	0.0019	1.92796	0.00007	2667	69.6	2.6	0.07	0.159	0.0043
36	1738.76	0.18	47.9619	0.0054	1.89515	0.00020	1393	72.9	1.3	0.07	0.239	0.0128
37	1778.86	0.05	49.1714	0.0015	1.85132	0.00005	2215	65.4	2.1	0.06	0.111	0.0033
38	1794.72	0.04	49.6496	0.0011	1.83461	0.00004	5825	93.3	5.6	0.09	0.155	0.0024
39	1813.83	0.05	50.2254	0.0016	1.81492	0.00005	4186	87.4	4.0	0.08	0.169	0.0035
40	1828.84	0.01	50.6775	0.0003	1.79978	0.00001	14327	126.8	13.8	0.12	0.085	0.0007
41	1868.65	0.12	51.8777	0.0038	1.76093	0.00012	753	48.4	0.7	0.05	0.125	0.0085
42	1897.18	0.11	52.7379	0.0032	1.73421	0.00010	930	51.2	0.9	0.05	0.126	0.0073
43	1921.34	0.05	53.4674	0.0016	1.71226	0.00005	2039	63.1	2.0	0.06	0.118	0.0037
44	1948.82	0.05	54.2981	0.0016	1.68801	0.00005	2977	76.9	2.9	0.07	0.142	0.0037
45	1958.79	0.03	54.5998	0.0010	1.67939	0.00003	2180	59.2	2.1	0.06	0.080	0.0022
46	1969.88	0.12	54.9354	0.0038	1.66992	0.00011	1169	62.9	1.1	0.06	0.158	0.0087
47	2008.82	0.04	56.1170	0.0012	1.63753	0.00003	11087	121.8	10.7	0.12	0.234	0.0025
48	2031.26	0.06	56.7994	0.0018	1.61947	0.00005	3121	74.4	3.0	0.07	0.163	0.0039
49	3057.16	0.07	88.2079	0.0020	1.10674	0.00002	10476	145.4	10.1	0.14	0.303	0.0045
50	3072.58	0.34	88.6920	0.0106	1.10195	0.00010	2245	122.2	2.2	0.12	0.386	0.0235
51	3138.45	0.35	90.7690	0.0112	1.08206	0.00010	1842	99.0	1.8	0.10	0.438	0.0277
52	3151.78	0.16	91.1909	0.0051	1.07815	0.00005	814	68.0	0.8	0.07	0.147	0.0126
53	3161.38	0.20	91.4948	0.0062	1.07536	0.00006	1078	64.5	1.0	0.06	0.217	0.0151
54	3194.21	0.21	92.5364	0.0067	1.06597	0.00006	2524	90.6	2.4	0.09	0.388	0.0160
55	3213.39	0.13	93.1457	0.0043	1.06059	0.00004	3410	90.7	3.3	0.09	0.328	0.0096
56	3251.27	0.15	94.3511	0.0047	1.05019	0.00004	2603	81.4	2.5	0.08	0.315	0.0104
57	3399.49	0.30	99.0802	0.0097	1.01234	0.00007	2351	101.8	2.3	0.10	0.510	0.0221

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\ANT99-99.DAT; Nom exact : antlérite **Fiche 14**
Date and time of the measurement : 24/9/99 10:19:56
Acquisition time : 01002 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 220999, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	638.63	0.04	14.6514	0.0011	6.04097	0.00047	8229	122.7	38.0	0.57	0.133	0.0021
2	644.82	0.02	14.8398	0.0005	5.96469	0.00019	21528	167.7	99.4	0.77	0.121	0.0010
3	699.78	0.02	16.5128	0.0005	5.36394	0.00016	11511	111.2	53.2	0.51	0.115	0.0010
4	756.75	0.41	18.2464	0.0125	4.85803	0.00330	3250	376.3	15.0	1.74	0.215	0.0159
5	761.95	0.06	18.4048	0.0020	4.81659	0.00051	9165	378.6	42.3	1.75	0.144	0.0029
6	870.50	0.07	21.7044	0.0021	4.09123	0.00038	1237	43.4	5.7	0.20	0.125	0.0045
7	933.90	0.14	23.6283	0.0043	3.76227	0.00067	898	43.6	4.1	0.20	0.186	0.0093
8	970.95	0.13	24.7511	0.0040	3.59409	0.00057	1980	164.5	9.1	0.76	0.106	0.0059
9	975.59	0.05	24.8917	0.0015	3.57411	0.00022	9154	186.2	42.3	0.86	0.137	0.0027
10	1024.78	0.05	26.3799	0.0015	3.37575	0.00019	2516	57.3	11.6	0.26	0.145	0.0032
11	1040.47	0.15	26.8544	0.0046	3.31718	0.00056	1016	47.3	4.7	0.22	0.216	0.0102
12	1112.66	0.09	29.0327	0.0027	3.07305	0.00027	1228	45.2	5.7	0.21	0.155	0.0057
13	1143.07	0.04	29.9486	0.0011	2.98113	0.00011	6083	84.9	28.1	0.39	0.178	0.0024
14	1231.09	0.18	32.5953	0.0054	2.74485	0.00044	612	39.4	2.8	0.18	0.180	0.0120
15	1255.46	0.06	33.3278	0.0019	2.68618	0.00015	2273	75.4	10.5	0.35	0.106	0.0039
16	1259.77	0.04	33.4573	0.0013	2.67608	0.00010	2572	93.8	11.9	0.43	0.081	0.0033
17	1264.92	0.02	33.6120	0.0005	2.66411	0.00004	12729	122.5	58.8	0.57	0.105	0.0011
18	1317.24	0.01	35.1840	0.0004	2.54860	0.00003	21650	150.1	100.0	0.69	0.140	0.0008
19	1348.79	0.11	36.1326	0.0034	2.48383	0.00023	954	42.4	4.4	0.20	0.163	0.0075
20	1385.69	0.13	37.2425	0.0040	2.41232	0.00025	1048	45.4	4.8	0.21	0.197	0.0084
21	1447.59	0.14	39.1073	0.0042	2.30148	0.00024	1171	58.2	5.4	0.27	0.162	0.0094
22	1454.27	0.09	39.3090	0.0028	2.29013	0.00015	1311	56.9	6.1	0.26	0.127	0.0057
23	1470.28	0.07	39.7920	0.0020	2.26344	0.00011	709	32.5	3.3	0.15	0.092	0.0042
24	1479.93	0.05	40.0832	0.0014	2.24766	0.00007	2188	51.8	10.1	0.24	0.128	0.0028
25	1563.93	0.03	42.6232	0.0010	2.11941	0.00005	6687	88.9	30.9	0.41	0.178	0.0021
26	1598.10	0.04	43.6587	0.0012	2.07152	0.00006	1360	42.7	6.3	0.20	0.086	0.0026
27	1612.56	0.06	44.0970	0.0018	2.05194	0.00008	1516	46.7	7.0	0.22	0.129	0.0039
28	1634.63	0.04	44.7665	0.0011	2.02279	0.00005	2975	59.3	13.7	0.27	0.123	0.0024
29	1706.88	0.06	46.9617	0.0019	1.93323	0.00007	1972	53.2	9.1	0.25	0.151	0.0040
30	1750.81	0.01	48.2986	0.0002	1.88279	0.00001	21214	147.2	98.0	0.68	0.066	0.0004
31	1806.14	0.07	49.9849	0.0022	1.82315	0.00007	1428	46.4	6.6	0.21	0.146	0.0047
32	1825.04	0.05	50.5614	0.0015	1.80371	0.00005	1886	49.2	8.7	0.23	0.129	0.0033
33	1849.71	0.09	51.3144	0.0028	1.77900	0.00009	215	20.9	1.0	0.10	0.060	0.0061
34	1880.64	0.21	52.2588	0.0063	1.74905	0.00020	299	30.8	1.4	0.14	0.145	0.0150
35	1907.36	0.19	53.0755	0.0058	1.72404	0.00017	307	31.3	1.4	0.14	0.135	0.0136
36	1931.62	0.24	53.8172	0.0073	1.70202	0.00021	239	29.1	1.1	0.13	0.136	0.0170
37	1958.99	0.21	54.6543	0.0063	1.67791	0.00018	459	34.9	2.1	0.16	0.186	0.0147
38	1980.63	0.23	55.3167	0.0070	1.65938	0.00019	411	33.4	1.9	0.15	0.186	0.0157
39	2020.48	0.07	56.5368	0.0021	1.62643	0.00006	2653	59.1	12.3	0.27	0.210	0.0045
40	2042.35	0.18	57.2068	0.0055	1.60896	0.00014	523	35.8	2.4	0.17	0.180	0.0124
41	2106.80	0.11	59.1822	0.0035	1.55988	0.00008	1280	47.6	5.9	0.22	0.208	0.0078
42	2128.78	0.08	59.8558	0.0026	1.54393	0.00006	1996	59.0	9.2	0.27	0.181	0.0058
43	2136.49	0.15	60.0921	0.0045	1.53842	0.00010	541	41.0	2.5	0.19	0.122	0.0098
44	2164.19	0.03	60.9413	0.0008	1.51900	0.00002	2014	48.8	9.3	0.23	0.075	0.0017
45	2183.27	0.05	61.5263	0.0017	1.50595	0.00004	1983	52.0	9.2	0.24	0.139	0.0035
46	2203.25	0.05	62.1385	0.0016	1.49258	0.00003	1614	46.5	7.5	0.21	0.118	0.0034
47	2231.16	0.12	62.9935	0.0037	1.47436	0.00008	1447	50.5	6.7	0.23	0.231	0.0082
48	2251.65	0.18	63.6213	0.0054	1.46132	0.00011	576	54.3	2.7	0.25	0.112	0.0111
49	2256.04	0.21	63.7556	0.0063	1.45856	0.00013	394	51.7	1.8	0.24	0.098	0.0123
50	2273.47	0.12	64.2895	0.0037	1.44773	0.00007	709	37.0	3.3	0.17	0.150	0.0082
51	2292.73	0.12	64.8789	0.0036	1.43600	0.00007	710	53.8	3.3	0.25	0.131	0.0086
52	2303.09	0.64	65.1959	0.0197	1.42978	0.00038	648	71.9	3.0	0.33	0.393	0.0494
53	2372.72	0.17	67.3240	0.0050	1.38966	0.00009	515	49.5	2.4	0.23	0.119	0.0120
54	2378.47	0.13	67.4995	0.0040	1.38648	0.00007	769	49.6	3.6	0.23	0.129	0.0099
55	2384.88	0.07	67.6952	0.0021	1.38294	0.00004	579	33.6	2.7	0.16	0.082	0.0048
56	2427.19	0.15	68.9855	0.0047	1.36019	0.00008	254	26.8	1.2	0.12	0.095	0.0109
57	2464.04	0.21	70.1075	0.0064	1.34115	0.00011	176	23.1	0.8	0.11	0.102	0.0147
58	2526.19	0.02	71.9974	0.0006	1.31052	0.00001	9128	99.8	42.2	0.46	0.131	0.0012

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\BROCHANT.DAT ; nom correct : antlérite ; **Fiche 14**
Date and time of the measurement : 27/11/98 12:35:24
Acquisition time : 02104 seconds
Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 0000000 kV, Current used : 000mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 271198
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	631.98	0.03	14.6322	0.0008	6.04860	0.00032	2820	59.5	22.4	0.47	0.079	0.0016
2	638.18	0.13	14.8218	0.0039	5.97167	0.00156	1054	47.0	8.4	0.37	0.169	0.0087
3	694.23	0.04	16.5271	0.0012	5.35912	0.00039	3402	63.1	27.0	0.50	0.144	0.0024
4	754.81	0.13	18.3577	0.0040	4.82864	0.00104	1311	48.0	10.4	0.38	0.235	0.0084
5	802.45	0.17	19.7893	0.0051	4.48245	0.00113	270	25.5	2.1	0.20	0.111	0.0115
6	839.27	0.25	20.8915	0.0075	4.24838	0.00150	378	32.5	3.0	0.26	0.186	0.0171
7	865.40	0.21	21.6721	0.0064	4.09710	0.00119	188	23.8	1.5	0.19	0.107	0.0153
8	928.86	0.09	23.5632	0.0027	3.77238	0.00043	1397	45.6	11.1	0.36	0.180	0.0059
9	972.00	0.02	24.8459	0.0007	3.58045	0.00010	6131	80.7	48.7	0.64	0.117	0.0014
10	1020.21	0.10	26.2780	0.0031	3.38848	0.00039	1228	43.3	9.8	0.34	0.186	0.0065
11	1037.00	0.09	26.7766	0.0026	3.32650	0.00031	807	35.1	6.4	0.28	0.126	0.0055
12	1108.51	0.09	28.9011	0.0028	3.08663	0.00029	894	38.1	7.1	0.30	0.140	0.0063
13	1118.94	0.14	29.2111	0.0043	3.05457	0.00044	766	40.0	6.1	0.32	0.178	0.0097
14	1139.94	0.03	29.8357	0.0008	2.99203	0.00007	6494	85.3	51.6	0.68	0.130	0.0015
15	1227.21	0.08	32.4358	0.0024	2.75788	0.00020	965	37.3	7.7	0.30	0.131	0.0052
16	1253.82	0.04	33.2302	0.0012	2.69374	0.00009	4724	73.9	37.5	0.59	0.160	0.0024
17	1262.59	0.03	33.4924	0.0010	2.67325	0.00008	3326	62.1	26.4	0.49	0.113	0.0021
18	1312.94	0.02	34.9986	0.0005	2.56157	0.00004	11990	112.1	95.2	0.89	0.130	0.0010
19	1345.02	0.11	35.9605	0.0033	2.49523	0.00022	617	33.3	4.9	0.26	0.130	0.0073
20	1382.62	0.10	37.0902	0.0031	2.42178	0.00020	452	30.3	3.6	0.24	0.101	0.0068
21	1447.19	0.25	39.0356	0.0075	2.30545	0.00043	795	42.7	6.3	0.34	0.305	0.0156
22	1477.30	0.15	39.9455	0.0045	2.25501	0.00024	587	32.5	4.7	0.26	0.174	0.0099
23	1561.80	0.02	42.5047	0.0005	2.12497	0.00002	12591	114.2	100.0	0.91	0.122	0.0010
24	1594.77	0.13	43.5044	0.0039	2.07843	0.00018	521	31.1	4.1	0.25	0.140	0.0087
25	1608.65	0.15	43.9254	0.0044	2.05948	0.00020	691	35.8	5.5	0.28	0.181	0.0097
26	1631.09	0.05	44.6060	0.0015	2.02962	0.00007	1301	40.5	10.3	0.32	0.107	0.0032
27	1656.43	0.07	45.3745	0.0021	1.99702	0.00009	1312	42.9	10.4	0.34	0.145	0.0046
28	1702.61	0.11	46.7736	0.0035	1.94049	0.00014	1083	41.6	8.6	0.33	0.198	0.0074
29	1717.65	0.22	47.2288	0.0066	1.92284	0.00026	493	33.9	3.9	0.27	0.210	0.0148
30	1744.80	0.27	48.0500	0.0082	1.89188	0.00031	534	36.6	4.2	0.29	0.256	0.0174
31	1803.20	0.08	49.8144	0.0025	1.82892	0.00009	1151	40.8	9.1	0.32	0.154	0.0053
32	1822.92	0.02	50.4098	0.0007	1.80871	0.00002	3939	65.3	31.3	0.52	0.096	0.0014
33	1835.02	0.10	50.7751	0.0032	1.79655	0.00010	366	26.2	2.9	0.21	0.096	0.0072
34	1877.98	0.15	52.0719	0.0047	1.75482	0.00015	313	25.5	2.5	0.20	0.123	0.0106
35	1956.55	0.16	54.4454	0.0049	1.68379	0.00014	276	24.5	2.2	0.19	0.116	0.0111
36	1978.72	0.14	55.1159	0.0041	1.66488	0.00011	394	28.1	3.1	0.22	0.122	0.0091
37	2018.53	0.02	56.3220	0.0006	1.63206	0.00002	6412	82.9	50.9	0.66	0.104	0.0012
38	2040.36	0.07	56.9844	0.0020	1.61465	0.00005	675	33.7	5.4	0.27	0.089	0.0044
39	2106.39	0.09	58.9914	0.0028	1.56441	0.00007	1341	45.0	10.6	0.36	0.185	0.0064
40	2126.45	0.05	59.6020	0.0016	1.54983	0.00004	1722	47.7	13.7	0.38	0.131	0.0035
41	2164.26	0.14	60.7540	0.0043	1.52317	0.00010	497	32.5	3.9	0.26	0.145	0.0097
42	2183.83	0.09	61.3509	0.0028	1.50978	0.00006	3570	72.4	28.4	0.58	0.311	0.0060
43	2201.80	0.04	61.8990	0.0013	1.49772	0.00003	2899	59.9	23.0	0.48	0.138	0.0026
44	2229.51	0.01	62.7441	0.0004	1.47956	0.00001	9809	113.9	77.9	0.90	0.087	0.0009
45	2232.34	0.26	62.8305	0.0080	1.47774	0.00017	1620	92.9	12.9	0.74	0.391	0.0180
46	2252.20	0.11	63.4365	0.0034	1.46507	0.00007	929	41.9	7.4	0.33	0.171	0.0076
47	2290.88	0.07	64.6168	0.0021	1.44113	0.00004	1125	39.7	8.9	0.32	0.130	0.0046
48	2300.26	0.04	64.9030	0.0011	1.43547	0.00002	1457	41.9	11.6	0.33	0.086	0.0023
49	2375.45	0.11	67.1964	0.0032	1.39194	0.00006	828	37.0	6.6	0.29	0.155	0.0073
50	2396.96	0.14	67.8520	0.0043	1.38008	0.00008	310	25.5	2.5	0.20	0.108	0.0094
51	2522.98	0.12	71.6850	0.0037	1.31541	0.00006	910	37.6	7.2	0.30	0.189	0.0080
52	2595.83	0.08	73.8987	0.0023	1.28138	0.00003	1718	48.3	13.6	0.38	0.176	0.0051
53	2606.92	0.18	74.2358	0.0056	1.27640	0.00008	672	37.4	5.3	0.30	0.209	0.0130
54	2637.11	0.09	75.1547	0.0028	1.26305	0.00004	940	36.9	7.5	0.29	0.154	0.0059
55	2760.77	0.27	78.9307	0.0082	1.21183	0.00011	394	31.2	3.1	0.25	0.215	0.0177
56	2810.48	0.18	80.4562	0.0054	1.19265	0.00007	559	32.6	4.4	0.26	0.193	0.0119

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CHALCAN.DAT; Nom exact : chalcantite **Fiche 15**
Date and time of the measurement : 24/9/99 11:13:56
Acquisition time : 02539 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 220999
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	536.34	0.18	11.5378	0.0056	7.66326	0.00368	2074	81.0	5.3	0.21	0.300	0.0127
2	668.23	0.01	15.5524	0.0003	5.69294	0.00013	18523	142.8	47.0	0.36	0.101	0.0007
3	691.68	0.02	16.2664	0.0005	5.44465	0.00018	10881	114.0	27.6	0.29	0.114	0.0011
4	721.64	0.45	17.1783	0.0137	5.15760	0.00409	807	95.4	2.0	0.24	0.304	0.0348
5	758.59	0.12	18.3024	0.0038	4.84329	0.00099	617	57.2	1.6	0.15	0.089	0.0090
6	764.27	0.03	18.4752	0.0009	4.79839	0.00023	5033	89.7	12.8	0.23	0.107	0.0021
7	771.61	0.11	18.6986	0.0032	4.74157	0.00081	2012	119.7	5.1	0.30	0.117	0.0070
8	777.53	0.03	18.8788	0.0009	4.69672	0.00023	11973	174.7	30.4	0.44	0.141	0.0026
9	785.46	0.01	19.1198	0.0004	4.63803	0.00010	26621	179.9	67.6	0.46	0.131	0.0009
10	837.38	0.14	20.6982	0.0044	4.28778	0.00090	746	56.4	1.9	0.14	0.123	0.0106
11	844.57	0.13	20.9168	0.0041	4.24346	0.00082	920	60.0	2.3	0.15	0.133	0.0099
12	884.93	0.41	22.1426	0.0123	4.01125	0.00220	451	128.2	1.1	0.33	0.104	0.0218
13	889.22	0.04	22.2726	0.0013	3.98812	0.00024	1980	325.6	5.0	0.83	0.058	0.0047
14	892.08	0.14	22.3594	0.0042	3.97283	0.00074	9520	462.6	24.2	1.17	0.176	0.0074
15	900.41	0.05	22.6123	0.0017	3.92897	0.00029	2770	83.1	7.0	0.21	0.116	0.0038
16	930.22	0.30	23.5166	0.0091	3.77989	0.00145	599	67.1	1.5	0.17	0.189	0.0221
17	945.51	0.18	23.9800	0.0054	3.70788	0.00082	904	75.8	2.3	0.19	0.134	0.0126
18	952.25	0.03	24.1844	0.0010	3.67700	0.00014	7633	112.4	19.4	0.29	0.135	0.0021
19	990.27	0.08	25.3360	0.0024	3.51243	0.00032	1711	67.3	4.3	0.17	0.133	0.0054
20	1005.41	0.28	25.7941	0.0083	3.45107	0.00110	427	60.8	1.1	0.15	0.127	0.0211
21	1011.74	0.12	25.9857	0.0037	3.42606	0.00047	1002	64.5	2.5	0.16	0.121	0.0086
22	1049.68	0.05	27.1326	0.0015	3.28379	0.00018	2322	68.8	5.9	0.17	0.110	0.0034
23	1064.88	0.07	27.5916	0.0021	3.23019	0.00025	1705	64.7	4.3	0.16	0.121	0.0047
24	1086.98	0.07	28.2585	0.0022	3.15546	0.00024	1861	68.1	4.7	0.17	0.129	0.0049
25	1122.28	0.04	29.3224	0.0013	3.04334	0.00013	3530	110.1	9.0	0.28	0.089	0.0025
26	1127.23	0.14	29.4715	0.0041	3.02829	0.00041	2096	114.7	5.3	0.29	0.149	0.0091
27	1152.52	0.24	30.2328	0.0073	2.95374	0.00069	398	52.4	1.0	0.13	0.119	0.0168
28	1176.61	0.07	30.9576	0.0022	2.88622	0.00020	1024	55.1	2.6	0.14	0.091	0.0051
29	1192.26	0.05	31.4281	0.0015	2.84408	0.00013	3115	83.5	7.9	0.21	0.129	0.0035
30	1206.67	0.03	31.8615	0.0010	2.80637	0.00008	8979	119.7	22.8	0.30	0.166	0.0021
31	1221.48	0.13	32.3065	0.0039	2.76873	0.00032	1019	67.0	2.6	0.17	0.140	0.0094
32	1237.35	0.05	32.7836	0.0016	2.72952	0.00013	4184	89.7	10.6	0.23	0.163	0.0036
33	1246.75	0.10	33.0660	0.0030	2.70685	0.00024	1255	63.3	3.2	0.16	0.130	0.0071
34	1273.68	0.13	33.8751	0.0039	2.64402	0.00030	1060	61.3	2.7	0.16	0.145	0.0089
35	1309.51	0.17	34.9517	0.0050	2.56500	0.00036	1297	70.8	3.3	0.18	0.197	0.0118
36	1320.64	0.08	35.2862	0.0023	2.54145	0.00016	2070	69.4	5.3	0.18	0.148	0.0053
37	1381.24	0.06	37.1088	0.0018	2.42070	0.00011	1423	57.1	3.6	0.14	0.098	0.0041
38	1389.88	0.08	37.3686	0.0024	2.40447	0.00015	1720	68.4	4.4	0.17	0.139	0.0056
39	1398.31	0.08	37.6224	0.0023	2.38883	0.00014	1099	58.1	2.8	0.15	0.101	0.0055
40	1421.91	0.08	38.3333	0.0025	2.34615	0.00015	842	52.9	2.1	0.13	0.090	0.0058
41	1437.59	0.04	38.8057	0.0013	2.31866	0.00008	1777	58.4	4.5	0.15	0.088	0.0029
42	1449.85	0.02	39.1757	0.0007	2.29761	0.00004	3826	77.0	9.7	0.20	0.073	0.0015
43	1454.28	0.12	39.3093	0.0036	2.29011	0.00020	781	58.6	2.0	0.15	0.099	0.0089
44	1467.14	0.09	39.6974	0.0026	2.26862	0.00014	863	49.5	2.2	0.13	0.098	0.0060
45	1483.06	0.19	40.1778	0.0058	2.24259	0.00031	490	51.8	1.2	0.13	0.124	0.0140
46	1513.37	0.17	41.0937	0.0051	2.19470	0.00026	618	59.8	1.6	0.15	0.128	0.0127
47	1521.44	0.04	41.3376	0.0012	2.18231	0.00006	2375	65.6	6.0	0.17	0.095	0.0026
48	1558.98	0.14	42.4733	0.0042	2.12655	0.00020	1078	61.7	2.7	0.16	0.160	0.0097
49	1596.23	0.21	43.6018	0.0064	2.07409	0.00029	774	65.3	2.0	0.17	0.177	0.0156
50	1617.50	0.27	44.2469	0.0082	2.04534	0.00036	199	43.9	0.5	0.11	0.089	0.0203
51	1633.99	0.06	44.7473	0.0019	2.02362	0.00008	1076	55.6	2.7	0.14	0.084	0.0045
52	1641.27	0.03	44.9681	0.0010	2.01419	0.00004	5672	99.0	14.4	0.25	0.130	0.0022
53	1673.07	0.28	45.9340	0.0084	1.97406	0.00034	1158	96.2	2.9	0.24	0.282	0.0223
54	1702.56	0.17	46.8305	0.0051	1.93834	0.00020	199	35.1	0.5	0.09	0.063	0.0123
55	1717.58	0.05	47.2872	0.0014	1.92068	0.00005	2201	68.1	5.6	0.17	0.105	0.0032
56	1730.76	0.03	47.6882	0.0010	1.90546	0.00004	3606	77.3	9.2	0.20	0.103	0.0022
57	1739.92	0.17	47.9672	0.0052	1.89502	0.00019	702	62.3	1.8	0.16	0.137	0.0126

61	1832.67	0.07	50.7940	0.0020	1.79599	0.00007	1951	64.7	5.0	0.16	0.125	0.0044
62	1856.35	0.09	51.5170	0.0028	1.77247	0.00009	1238	64.6	3.1	0.16	0.108	0.0067
63	1861.04	0.12	51.6601	0.0038	1.76790	0.00012	563	58.4	1.4	0.15	0.081	0.0092
64	1867.66	0.14	51.8624	0.0043	1.76148	0.00014	1186	69.1	3.0	0.18	0.164	0.0111
65	1896.16	0.28	52.7330	0.0085	1.73443	0.00026	664	69.8	1.7	0.18	0.191	0.0209
66	1998.85	0.08	55.8744	0.0024	1.64413	0.00006	2071	67.7	5.3	0.17	0.151	0.0051
67	2026.02	0.02	56.7066	0.0005	1.62196	0.00001	11034	112.8	28.0	0.29	0.100	0.0009
68	2043.85	0.29	57.2529	0.0090	1.60777	0.00023	2090	180.9	5.3	0.46	0.198	0.0169
69	2048.29	0.03	57.3889	0.0008	1.60429	0.00002	4426	168.2	11.2	0.43	0.079	0.0021
70	2096.28	0.01	58.8598	0.0002	1.56765	0.00000	39388	202.1	100.0	0.51	0.073	0.0003
71	2167.82	0.05	61.0527	0.0016	1.51649	0.00004	2494	67.8	6.3	0.17	0.123	0.0034
72	2218.77	0.10	62.6140	0.0030	1.48238	0.00006	1866	91.3	4.7	0.23	0.126	0.0069
73	2223.77	0.11	62.7672	0.0033	1.47913	0.00007	1268	82.0	3.2	0.21	0.103	0.0067
74	2233.15	0.15	63.0545	0.0047	1.47308	0.00010	949	61.7	2.4	0.16	0.162	0.0112
75	2279.62	0.20	64.4775	0.0062	1.44396	0.00012	607	59.0	1.5	0.15	0.151	0.0151
76	2330.92	0.10	66.0468	0.0031	1.41341	0.00006	2526	80.7	6.4	0.20	0.213	0.0069
77	2489.64	0.03	70.8861	0.0009	1.32831	0.00001	6671	100.2	16.9	0.25	0.136	0.0020
78	2514.64	0.03	71.6464	0.0008	1.31607	0.00001	3446	72.4	8.7	0.18	0.087	0.0018
79	2532.86	0.08	72.2000	0.0026	1.30734	0.00004	748	47.7	1.9	0.12	0.088	0.0059
80	2561.39	0.09	73.0669	0.0027	1.29395	0.00004	925	51.9	2.3	0.13	0.106	0.0063
81	2585.64	0.17	73.8040	0.0052	1.28284	0.00008	384	42.6	1.0	0.11	0.099	0.0122
82	2598.12	0.23	74.1833	0.0071	1.27722	0.00010	260	40.6	0.7	0.10	0.096	0.0167
83	2770.50	0.08	79.4380	0.0026	1.20540	0.00003	929	47.7	2.4	0.12	0.104	0.0058
84	2793.29	0.21	80.1360	0.0064	1.19665	0.00008	833	59.4	2.1	0.15	0.194	0.0150
85	2822.10	0.19	81.0199	0.0058	1.18581	0.00007	607	51.9	1.5	0.13	0.148	0.0136
86	2917.26	0.16	83.9542	0.0051	1.15168	0.00006	511	47.1	1.3	0.12	0.117	0.0118
87	2968.19	0.28	85.5350	0.0086	1.13439	0.00009	256	41.9	0.6	0.11	0.112	0.0201
88	2985.84	0.15	86.0849	0.0046	1.12855	0.00005	947	59.7	2.4	0.15	0.157	0.0116
89	2993.52	0.07	86.3244	0.0023	1.12603	0.00002	1756	63.1	4.5	0.16	0.131	0.0052
90	3072.11	0.06	88.7882	0.0018	1.10105	0.00002	4363	88.3	11.1	0.22	0.186	0.0041
91	3081.98	0.07	89.0993	0.0021	1.09801	0.00002	3491	82.7	8.9	0.21	0.178	0.0046
92	3148.59	0.09	91.2072	0.0030	1.07804	0.00003	2693	73.9	6.8	0.19	0.226	0.0064
93	3192.15	0.21	92.5922	0.0066	1.06551	0.00006	752	54.5	1.9	0.14	0.191	0.0149
94	3429.05	0.27	100.1723	0.0086	1.00426	0.00006	602	53.7	1.5	0.14	0.200	0.0202
95	3537.89	0.19	103.6396	0.0061	0.97991	0.00004	1993	77.0	5.1	0.20	0.335	0.0136

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\LANGITE.DAT Nom exact : Brochantite **Fiches 16**
Date and time of the measurement : 5/5/99 17:16:22
Acquisition time : 00855 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 050599 Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	574.76	0.05	12.4441	0.0016	7.10680	0.00092	1997	49.9	1.6	0.04	0.140	0.0033
2	622.96	0.08	13.8989	0.0026	6.36603	0.00117	810	35.7	0.7	0.03	0.124	0.0057
3	711.52	0.39	16.5725	0.0118	5.34457	0.00376	502	43.1	0.4	0.03	0.299	0.0278
4	854.58	0.09	20.8889	0.0027	4.24891	0.00054	819	38.9	0.7	0.03	0.118	0.0058
5	918.25	0.16	22.8079	0.0049	3.89556	0.00082	742	44.0	0.6	0.04	0.174	0.0110
6	990.73	0.00	24.9909	0.0001	3.56000	0.00001	123943	353.4	100.0	0.29	0.082	0.0002
7	1045.24	0.06	26.6307	0.0018	3.34440	0.00022	1163	44.7	0.9	0.04	0.097	0.0038
8	1089.25	0.07	27.9535	0.0023	3.18907	0.00025	1591	51.5	1.3	0.04	0.148	0.0049
9	1271.75	0.20	33.4299	0.0059	2.67810	0.00046	689	44.4	0.6	0.04	0.198	0.0137
10	1302.25	0.14	34.3460	0.0042	2.60873	0.00031	1089	48.3	0.9	0.04	0.198	0.0092
11	1344.50	0.21	35.6159	0.0064	2.51858	0.00044	569	40.5	0.5	0.03	0.189	0.0146
12	1358.39	0.20	36.0337	0.0061	2.49033	0.00041	768	59.8	0.6	0.05	0.183	0.0140
13	1370.57	0.61	36.4003	0.0184	2.46608	0.00120	704	70.9	0.6	0.06	0.369	0.0425
14	1417.31	0.28	37.8090	0.0085	2.37738	0.00051	218	29.9	0.2	0.02	0.127	0.0195
15	1472.16	0.12	39.4668	0.0038	2.28125	0.00021	384	30.1	0.3	0.02	0.101	0.0084
16	1519.37	0.18	40.8967	0.0055	2.20473	0.00029	680	43.1	0.5	0.03	0.191	0.0127
17	1568.97	0.16	42.4013	0.0047	2.12991	0.00023	690	39.8	0.6	0.03	0.172	0.0107
18	1826.01	0.30	50.1924	0.0090	1.81603	0.00031	778	50.3	0.6	0.04	0.306	0.0211
19	1859.60	0.19	51.2079	0.0059	1.78238	0.00019	321	31.3	0.3	0.03	0.124	0.0135
20	1870.59	0.20	51.5401	0.0061	1.77167	0.00019	512	38.4	0.4	0.03	0.172	0.0138
21	2145.76	0.10	59.9041	0.0029	1.54274	0.00007	1006	42.9	0.8	0.03	0.143	0.0064
22	2413.56	0.18	68.1011	0.0054	1.37563	0.00010	591	44.5	0.5	0.04	0.144	0.0128

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\LINARITE.DAT; Nom exact : linarite **Fiche 17**
Date and time of the measurement : 6/5/99 14:33:57
Acquisition time : 05147 seconds Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 050599 ; Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	767.62	0.06	18.2656	0.0018	4.85279	0.00047	3546	79.8	2.1	0.05	0.167	0.0040
2	783.77	0.03	18.7529	0.0009	4.72776	0.00022	7058	97.0	4.1	0.06	0.139	0.0019
3	810.94	0.02	19.5726	0.0006	4.53158	0.00013	21395	156.2	12.5	0.09	0.177	0.0012
4	936.56	0.19	23.3596	0.0056	3.80479	0.00090	541	51.4	0.3	0.03	0.125	0.0131
5	954.03	0.34	23.8857	0.0102	3.72216	0.00156	324	52.4	0.2	0.03	0.126	0.0245
6	974.18	0.07	24.4926	0.0021	3.63129	0.00030	5074	99.1	3.0	0.06	0.236	0.0048
7	991.03	0.02	24.9997	0.0007	3.55877	0.00009	15901	139.3	9.3	0.08	0.166	0.0014
8	1098.69	0.00	28.2367	0.0001	3.15772	0.00002	170598	418.8	100.0	0.25	0.135	0.0003
9	1111.56	0.04	28.6233	0.0011	3.11595	0.00012	11967	138.9	7.0	0.08	0.211	0.0025
10	1155.56	0.03	29.9441	0.0008	2.98145	0.00008	7112	112.0	4.2	0.07	0.124	0.0019
11	1198.86	0.06	31.2431	0.0017	2.86038	0.00015	3641	83.0	2.1	0.05	0.162	0.0037
12	1210.79	0.06	31.6009	0.0017	2.82880	0.00015	3209	79.2	1.9	0.05	0.154	0.0038
13	1258.10	0.01	33.0204	0.0004	2.71037	0.00003	12736	119.9	7.5	0.07	0.099	0.0008
14	1310.48	0.05	34.5931	0.0014	2.59067	0.00010	5321	89.5	3.1	0.05	0.183	0.0031
15	1390.48	0.25	37.0000	0.0077	2.42748	0.00049	624	59.6	0.4	0.03	0.173	0.0189
16	1402.27	0.10	37.3553	0.0030	2.40520	0.00019	2998	85.6	1.8	0.05	0.233	0.0073
17	1422.59	0.04	37.9685	0.0012	2.36776	0.00007	3376	74.5	2.0	0.04	0.121	0.0027
18	1433.51	0.04	38.2981	0.0012	2.34813	0.00007	2432	65.8	1.4	0.04	0.100	0.0027
19	1447.50	0.03	38.7207	0.0009	2.32347	0.00005	11751	130.0	6.9	0.08	0.179	0.0018
20	1476.62	0.07	39.6018	0.0020	2.27378	0.00011	3918	245.4	2.3	0.14	0.095	0.0035
21	1481.08	0.10	39.7368	0.0031	2.26637	0.00017	7569	260.4	4.4	0.15	0.166	0.0053
22	1532.88	0.04	41.3064	0.0011	2.18380	0.00006	6653	98.2	3.9	0.06	0.167	0.0025
23	1543.68	0.02	41.6342	0.0007	2.16736	0.00004	8591	106.5	5.0	0.06	0.128	0.0016
24	1555.54	0.29	41.9939	0.0087	2.14963	0.00042	1537	94.1	0.9	0.06	0.338	0.0229
25	1574.53	0.03	42.5702	0.0009	2.12185	0.00004	8741	110.2	5.1	0.06	0.161	0.0021
26	1584.81	0.06	42.8823	0.0019	2.10712	0.00009	3951	91.4	2.3	0.05	0.183	0.0044
27	1624.39	0.15	44.0839	0.0045	2.05244	0.00020	1090	59.5	0.6	0.03	0.185	0.0106
28	1641.25	0.12	44.5957	0.0035	2.03007	0.00015	1009	52.4	0.6	0.03	0.147	0.0081
29	1701.11	0.14	46.4120	0.0042	1.95476	0.00017	644	44.1	0.4	0.03	0.129	0.0097
30	1745.45	0.18	47.7555	0.0055	1.90286	0.00020	819	52.8	0.5	0.03	0.182	0.0127
31	1794.63	0.12	49.2437	0.0035	1.84877	0.00012	542	48.9	0.3	0.03	0.092	0.0083
32	1810.26	0.02	49.7163	0.0006	1.83230	0.00002	8236	109.1	4.8	0.06	0.107	0.0014
33	1826.78	0.03	50.2158	0.0009	1.81524	0.00003	6978	105.2	4.1	0.06	0.136	0.0020
34	1838.87	0.02	50.5811	0.0006	1.80298	0.00002	10307	117.8	6.0	0.07	0.122	0.0014
35	1846.77	0.05	50.8199	0.0016	1.79507	0.00005	3774	88.7	2.2	0.05	0.142	0.0037
36	1861.97	0.01	51.2794	0.0003	1.78006	0.00001	19104	144.5	11.2	0.08	0.086	0.0006
37	1873.68	0.07	51.6336	0.0022	1.76868	0.00007	2675	76.2	1.6	0.04	0.169	0.0051
38	1900.82	0.14	52.4545	0.0042	1.74291	0.00013	764	51.9	0.4	0.03	0.134	0.0097
39	1960.94	0.24	54.2748	0.0074	1.68868	0.00021	1731	104.7	1.0	0.06	0.264	0.0182
40	1968.58	0.13	54.5062	0.0040	1.68205	0.00011	1119	152.0	0.7	0.09	0.111	0.0101
41	1974.57	0.33	54.6880	0.0101	1.67689	0.00029	1678	155.8	1.0	0.09	0.230	0.0212
42	2010.49	0.08	55.7783	0.0023	1.64667	0.00006	1795	64.5	1.1	0.04	0.147	0.0053
43	2032.94	0.05	56.4612	0.0015	1.62836	0.00004	3168	72.4	1.9	0.04	0.146	0.0034
44	2049.23	0.09	56.9571	0.0028	1.61536	0.00007	1813	65.1	1.1	0.04	0.170	0.0062
45	2071.16	0.20	57.6255	0.0062	1.59820	0.00016	393	45.3	0.2	0.03	0.118	0.0146
46	2095.49	0.05	58.3678	0.0016	1.57963	0.00004	7800	122.9	4.6	0.07	0.214	0.0038
47	2103.29	0.16	58.6060	0.0048	1.57378	0.00012	767	74.7	0.4	0.04	0.113	0.0106
48	2118.88	0.35	59.0823	0.0106	1.56222	0.00026	341	63.8	0.2	0.04	0.149	0.0275
49	2128.00	0.00	59.3611	0.0000	1.55555	0.00000	2369	0.0	1.4	0.00	0.183	0.0000
50	2144.20	0.06	59.8563	0.0019	1.54385	0.00004	1929	64.6	1.1	0.04	0.129	0.0044
51	2168.65	0.09	60.6045	0.0028	1.52657	0.00006	1418	61.2	0.8	0.04	0.146	0.0065
52	2192.66	0.07	61.3397	0.0022	1.51003	0.00005	3083	100.4	1.8	0.06	0.148	0.0051
53	2199.12	0.34	61.5376	0.0103	1.50564	0.00023	3229	379.4	1.9	0.22	0.177	0.0168
54	2207.92	0.06	61.8069	0.0018	1.49973	0.00004	1724	71.5	1.0	0.04	0.108	0.0044
55	2221.88	0.04	62.2346	0.0013	1.49044	0.00003	4873	95.9	2.9	0.06	0.162	0.0031
56	2246.98	0.11	63.0035	0.0034	1.47409	0.00007	1275	61.7	0.7	0.04	0.156	0.0079
57	2289.77	0.32	64.3145	0.0097	1.44717	0.00019	366	53.3	0.2	0.03	0.160	0.0236
58	2330.91	0.32	65.5741	0.0098	1.42239	0.00019	887	108.3	0.5	0.06	0.307	0.0304
59	2346.36	0.36	66.0469	0.0110	1.41335	0.00021	943	201.8	0.6	0.12	0.130	0.0184

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\ANGL.DAT; Nom exact : anglésite + cérusite **Fiche 18**
Date and time of the measurement : 1/12/98 10:53:33
Acquisition time : 05019 seconds, Pattern résolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 011298, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	813.50	0.28	20.1912	0.0084	4.39411	0.00182	273	37.1	1.5	0.20	0.136	0.0199
2	839.62	0.06	20.9749	0.0019	4.23168	0.00038	6317	96.7	34.2	0.52	0.274	0.0039
3	922.46	0.06	23.4524	0.0019	3.78995	0.00030	3211	70.8	17.4	0.38	0.191	0.0042
4	970.30	0.09	24.8794	0.0028	3.57571	0.00040	2201	69.9	11.9	0.38	0.196	0.0065
5	997.80	0.01	25.6990	0.0004	3.46350	0.00005	18477	140.2	100.0	0.76	0.110	0.0007
6	1035.87	0.02	26.8335	0.0005	3.31958	0.00006	14021	123.7	75.9	0.67	0.133	0.0011
7	1067.73	0.04	27.7830	0.0012	3.20825	0.00014	4869	80.3	26.4	0.43	0.164	0.0026
8	1115.02	0.03	29.1934	0.0010	3.05638	0.00010	2995	62.6	16.2	0.34	0.107	0.0021
9	1134.78	0.01	29.7834	0.0004	2.99716	0.00004	16032	164.1	86.8	0.89	0.118	0.0010
10	1140.29	0.60	29.9480	0.0180	2.98107	0.00175	2795	152.5	15.1	0.83	0.659	0.0351
11	1224.64	0.06	32.4710	0.0019	2.75496	0.00016	2820	67.2	15.3	0.36	0.186	0.0043
12	1252.17	0.06	33.2958	0.0019	2.68858	0.00015	3307	71.1	17.9	0.39	0.201	0.0043
13	1287.68	0.03	34.3613	0.0010	2.60761	0.00007	2564	58.1	13.9	0.31	0.093	0.0020
14	1348.49	0.08	36.1891	0.0025	2.47999	0.00017	1188	180.6	6.4	0.98	0.096	0.0078
15	1349.51	0.38	36.2199	0.0115	2.47795	0.00076	774	171.9	4.2	0.93	0.224	0.0307
16	1391.44	0.07	37.4831	0.0021	2.39729	0.00013	1551	51.1	8.4	0.28	0.146	0.0049
17	1464.91	0.10	39.7025	0.0030	2.26825	0.00017	1396	49.7	7.6	0.27	0.183	0.0066
18	1488.65	0.15	40.4210	0.0046	2.22957	0.00024	397	32.8	2.1	0.18	0.116	0.0104
19	1536.42	0.02	41.8677	0.0006	2.15581	0.00003	12454	116.5	67.4	0.63	0.142	0.0012
20	1594.93	0.11	43.6404	0.0034	2.07226	0.00015	2782	87.5	15.1	0.47	0.208	0.0075
21	1604.56	0.02	43.9320	0.0007	2.05918	0.00003	15241	139.3	82.5	0.75	0.169	0.0016
22	1631.87	0.03	44.7589	0.0008	2.02304	0.00004	12806	137.2	69.3	0.74	0.184	0.0019
23	1677.14	0.09	46.1281	0.0028	1.96613	0.00011	2379	67.0	12.9	0.36	0.233	0.0066
24	1711.53	0.10	47.1667	0.0030	1.92523	0.00012	840	43.1	4.5	0.23	0.131	0.0068
25	1777.54	0.09	49.1552	0.0026	1.85189	0.00009	930	40.7	5.0	0.22	0.125	0.0058
26	1841.58	0.07	51.0815	0.0021	1.78649	0.00007	2978	65.4	16.1	0.35	0.213	0.0046
27	1894.97	0.13	52.6881	0.0038	1.73573	0.00012	1390	53.4	7.5	0.29	0.223	0.0086
28	1936.53	0.09	53.9411	0.0027	1.69833	0.00008	3123	71.2	16.9	0.39	0.270	0.0060
29	1950.09	0.18	54.3507	0.0053	1.68650	0.00015	232	28.6	1.3	0.15	0.094	0.0124
30	1992.10	0.23	55.6219	0.0068	1.65093	0.00019	734	50.6	4.0	0.27	0.235	0.0165
31	2034.63	0.05	56.9138	0.0015	1.61648	0.00004	3810	73.9	20.6	0.40	0.175	0.0034
32	2047.15	0.10	57.2950	0.0031	1.60663	0.00008	1738	59.5	9.4	0.32	0.202	0.0073
33	2079.63	0.10	58.2859	0.0032	1.58165	0.00008	252	25.2	1.4	0.14	0.065	0.0072
34	2101.32	0.21	58.9488	0.0066	1.56544	0.00016	1184	55.6	6.4	0.30	0.312	0.0157
35	2210.66	0.10	62.3011	0.0032	1.48901	0.00007	2756	67.3	14.9	0.36	0.285	0.0070
36	2252.85	0.17	63.5971	0.0051	1.46176	0.00011	1195	52.0	6.5	0.28	0.254	0.0117
37	2294.60	0.11	64.8790	0.0033	1.43594	0.00007	1788	57.9	9.7	0.31	0.226	0.0075
38	2314.35	0.10	65.4849	0.0031	1.42411	0.00006	1260	50.0	6.8	0.27	0.173	0.0070
39	2356.31	0.12	66.7714	0.0038	1.39976	0.00007	2545	75.3	13.8	0.41	0.291	0.0084
40	2418.43	0.25	68.6706	0.0076	1.36561	0.00013	1259	62.8	6.8	0.34	0.333	0.0171
41	2456.76	0.15	69.8383	0.0047	1.34560	0.00008	2144	112.0	11.6	0.61	0.166	0.0090
42	2461.83	0.05	69.9927	0.0015	1.34301	0.00003	2992	110.9	16.2	0.60	0.098	0.0029
43	2494.21	0.30	70.9764	0.0090	1.32679	0.00015	340	126.2	1.8	0.68	0.131	0.0279
44	2501.40	0.57	71.1946	0.0174	1.32326	0.00028	1524	156.1	8.2	0.84	0.341	0.0329
45	2546.02	0.05	72.5479	0.0015	1.30188	0.00002	2401	57.6	13.0	0.31	0.137	0.0033
46	2591.21	0.23	73.9172	0.0069	1.28111	0.00010	799	49.3	4.3	0.27	0.239	0.0157
47	2684.19	0.15	76.7399	0.0045	1.24086	0.00006	1037	47.4	5.6	0.26	0.205	0.0100
48	2741.63	0.24	78.4906	0.0072	1.21751	0.00009	1074	55.0	5.8	0.30	0.305	0.0166
49	2936.16	0.10	84.4761	0.0030	1.14584	0.00003	762	38.4	4.1	0.21	0.121	0.0065
50	3196.03	0.25	92.6335	0.0079	1.06510	0.00007	2271	76.4	12.3	0.41	0.496	0.0174
51	3618.65	0.51	106.0579	0.0160	0.96409	0.00010	1377	77.0	7.5	0.42	0.643	0.0386

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\COVE.DAT; Nom exact : covélite **Fiche 19**
Date and time of the measurement : 26/11/98 15:59:36
Acquisition time : 04020 seconds
Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 0000 kV, Current used : 0000 mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 261198
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	867.43	0.09	21.8073	0.0027	4.07200	0.00050	1127	45.4	1.5	0.06	0.142	0.0061
2	1047.12	0.19	27.1663	0.0058	3.27967	0.00069	763	45.7	1.0	0.06	0.204	0.0132
3	1065.34	0.08	27.7090	0.0023	3.21665	0.00026	2100	56.9	2.7	0.07	0.179	0.0050
4	1118.34	0.04	29.2888	0.0013	3.04665	0.00014	6953	92.6	9.0	0.12	0.222	0.0028
5	1202.44	0.02	31.7996	0.0007	2.81159	0.00006	17523	140.4	22.7	0.18	0.201	0.0015
6	1237.94	0.01	32.8615	0.0002	2.72312	0.00002	77223	280.5	100.0	0.36	0.131	0.0004
7	1437.04	0.08	38.8473	0.0025	2.31619	0.00014	2199	56.8	2.8	0.07	0.211	0.0055
8	1578.59	0.13	43.1344	0.0038	2.09539	0.00018	1006	43.0	1.3	0.06	0.190	0.0085
9	1617.47	0.03	44.3132	0.0009	2.04235	0.00004	6864	87.1	8.9	0.11	0.152	0.0017
10	1735.93	0.05	47.8973	0.0015	1.89755	0.00005	18140	143.2	23.5	0.19	0.414	0.0029
11	1896.88	0.03	52.7470	0.0008	1.73393	0.00003	18704	142.7	24.2	0.18	0.245	0.0017
12	2043.20	0.29	57.1725	0.0089	1.60978	0.00023	883	51.7	1.1	0.07	0.329	0.0206
13	2069.68	0.19	57.9778	0.0056	1.58932	0.00014	1068	49.4	1.4	0.06	0.258	0.0129
14	2093.15	0.25	58.6925	0.0076	1.57166	0.00019	2671	91.9	3.5	0.12	0.447	0.0182
15	2113.48	0.07	59.3125	0.0023	1.55670	0.00005	9976	122.5	12.9	0.16	0.376	0.0049
16	2251.80	0.11	63.5422	0.0035	1.46289	0.00007	2437	61.4	3.2	0.08	0.305	0.0077
17	2375.84	0.19	67.3419	0.0057	1.38928	0.00010	1794	59.5	2.3	0.08	0.377	0.0130
18	2442.27	0.07	69.3735	0.0022	1.35348	0.00004	5699	87.7	7.4	0.11	0.306	0.0047
19	2462.26	0.32	69.9841	0.0097	1.34316	0.00016	1448	64.7	1.9	0.08	0.445	0.0234
20	2595.25	0.14	74.0386	0.0041	1.27931	0.00006	3280	71.3	4.2	0.09	0.416	0.0090
21	2761.59	0.34	79.1088	0.0103	1.20954	0.00013	1194	59.3	1.5	0.08	0.448	0.0232
22	2856.47	0.30	82.0136	0.0093	1.17390	0.00011	643	43.9	0.8	0.06	0.289	0.0211
23	2876.52	0.24	82.6297	0.0072	1.16670	0.00008	538	38.3	0.7	0.05	0.214	0.0161
24	3081.26	0.16	88.9948	0.0049	1.09898	0.00005	8062	110.2	10.4	0.14	0.801	0.0113
25	3211.43	0.26	93.1199	0.0082	1.06081	0.00007	2884	76.1	3.7	0.10	0.665	0.0184
26	3313.87	0.43	96.3906	0.0137	1.03331	0.00011	391	38.9	0.5	0.05	0.285	0.0316
27	3389.43	0.33	98.8060	0.0105	1.01441	0.00008	1614	63.6	2.1	0.08	0.571	0.0242
28	3481.10	0.41	101.7307	0.0131	0.99302	0.00009	2008	75.6	2.6	0.10	0.792	0.0319
29	3688.53	0.27	108.2705	0.0084	0.95045	0.00005	4144	98.2	5.4	0.13	0.833	0.0201
30	4096.00	0.00	120.8893	0.0000	0.88547	0.00000	4	0.0	0.0	0.00	0.063	0.0000

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\LIBETHEN.DAT; Nom exact : libethénite **Fiche 20**
Date and time of the measurement : 24/9/99 13:37:22
Acquisition time : 01915 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 220999
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	570.16	0.68	12.5671	0.0208	7.03781	0.01161	442	69.3	1.1	0.17	0.303	0.0511
2	663.89	0.01	15.4204	0.0004	5.74138	0.00016	22202	156.2	53.6	0.38	0.143	0.0009
3	768.17	0.09	18.5941	0.0028	4.76797	0.00071	13186	231.3	31.9	0.56	0.302	0.0058
4	776.69	0.06	18.8531	0.0019	4.70304	0.00046	5619	200.0	13.6	0.48	0.146	0.0037
5	868.76	0.05	21.6514	0.0015	4.10112	0.00029	4959	87.2	12.0	0.21	0.186	0.0032
6	948.33	0.05	24.0656	0.0015	3.69489	0.00022	5231	107.5	12.6	0.26	0.180	0.0035
7	968.51	0.02	24.6770	0.0005	3.60472	0.00008	17989	153.9	43.5	0.37	0.145	0.0011
8	967.46	1.38	24.6452	0.0418	3.60929	0.00603	2470	206.1	6.0	0.50	1.197	0.0997
9	1161.84	0.07	30.5133	0.0020	2.92723	0.00019	3567	82.2	8.6	0.20	0.195	0.0046
10	1175.92	0.03	30.9368	0.0008	2.88812	0.00007	12699	124.8	30.7	0.30	0.177	0.0016
11	1255.56	0.18	33.3306	0.0053	2.68596	0.00042	623	56.8	1.5	0.14	0.138	0.0128
12	1281.36	0.08	34.1059	0.0025	2.62666	0.00019	7947	155.8	19.2	0.38	0.239	0.0051
13	1289.79	0.02	34.3592	0.0006	2.60786	0.00005	17491	174.0	42.3	0.42	0.135	0.0013
14	1299.25	0.04	34.6434	0.0013	2.58712	0.00009	4655	85.8	11.2	0.21	0.150	0.0029
15	1319.61	0.03	35.2554	0.0008	2.54360	0.00006	9752	111.6	23.6	0.27	0.155	0.0017
16	1334.31	0.09	35.6973	0.0026	2.51312	0.00018	2356	75.8	5.7	0.18	0.183	0.0060
17	1374.36	0.15	36.9018	0.0046	2.43381	0.00030	2560	110.9	6.2	0.27	0.285	0.0117
18	1393.91	0.01	37.4901	0.0003	2.39696	0.00002	41389	211.8	100.0	0.51	0.127	0.0006
19	1411.12	0.06	38.0082	0.0017	2.36547	0.00010	3382	95.5	8.2	0.23	0.151	0.0041
20	1426.30	0.03	38.4654	0.0009	2.33839	0.00005	7229	116.9	17.5	0.28	0.115	0.0020
21	1431.05	0.09	38.6088	0.0028	2.33004	0.00016	1161	79.0	2.8	0.19	0.085	0.0058
22	1449.66	0.18	39.1698	0.0053	2.29795	0.00030	3409	162.7	8.2	0.39	0.223	0.0111
23	1455.42	0.07	39.3436	0.0022	2.28820	0.00012	1704	131.5	4.1	0.32	0.095	0.0051
24	1463.06	0.12	39.5741	0.0038	2.27540	0.00021	925	56.3	2.2	0.14	0.136	0.0089
25	1476.52	0.19	39.9803	0.0058	2.25321	0.00032	565	51.5	1.4	0.12	0.141	0.0137
26	1605.58	0.12	43.8853	0.0036	2.06135	0.00016	1307	58.2	3.2	0.14	0.170	0.0080
27	1635.78	0.07	44.8017	0.0022	2.02129	0.00009	1017	47.8	2.5	0.12	0.101	0.0050
28	1649.16	0.13	45.2078	0.0040	2.00407	0.00017	746	50.6	1.8	0.12	0.131	0.0095
29	1685.68	0.09	46.3170	0.0027	1.95862	0.00011	1750	65.3	4.2	0.16	0.166	0.0065
30	1709.57	0.10	47.0436	0.0031	1.93005	0.00012	2265	135.3	5.5	0.33	0.116	0.0055
31	1714.84	0.16	47.2038	0.0047	1.92387	0.00018	2357	141.0	5.7	0.34	0.156	0.0096
32	1724.11	0.04	47.4860	0.0012	1.91310	0.00004	3460	73.6	8.4	0.18	0.115	0.0026
33	1734.52	0.14	47.8028	0.0043	1.90116	0.00016	2180	79.4	5.3	0.19	0.256	0.0103
34	1778.71	0.15	49.1487	0.0046	1.85220	0.00016	1311	62.8	3.2	0.15	0.204	0.0104
35	1822.85	0.41	50.4947	0.0124	1.80594	0.00042	1033	83.7	2.5	0.20	0.365	0.0298
36	1841.61	0.23	51.0672	0.0069	1.78703	0.00023	654	56.9	1.6	0.14	0.179	0.0163
37	1931.42	0.06	53.8111	0.0019	1.70220	0.00006	4242	89.4	10.3	0.22	0.202	0.0042
38	1984.28	0.32	55.4284	0.0098	1.65630	0.00027	1698	210.7	4.1	0.51	0.156	0.0166
39	1987.81	0.11	55.5366	0.0035	1.65333	0.00010	1010	192.6	2.4	0.47	0.078	0.0075
40	2006.65	0.13	56.1134	0.0040	1.63769	0.00011	871	55.7	2.1	0.13	0.137	0.0093
41	2039.77	0.03	57.1278	0.0009	1.61100	0.00002	10249	116.5	24.8	0.28	0.177	0.0019
42	2083.81	0.03	58.4773	0.0010	1.57699	0.00002	5348	90.3	12.9	0.22	0.129	0.0022
43	2095.81	0.08	58.8454	0.0025	1.56800	0.00006	2662	81.5	6.4	0.20	0.184	0.0058
44	2119.94	0.21	59.5850	0.0065	1.55030	0.00015	1042	70.8	2.5	0.17	0.215	0.0153
45	2134.55	0.07	60.0329	0.0022	1.53979	0.00005	3710	84.5	9.0	0.20	0.203	0.0047
46	2159.02	0.11	60.7828	0.0032	1.52258	0.00007	1141	56.0	2.8	0.14	0.139	0.0072
47	2243.97	0.02	63.3861	0.0006	1.46617	0.00001	11186	114.8	27.0	0.28	0.131	0.0013
48	2273.76	0.05	64.2981	0.0016	1.44756	0.00003	3234	73.8	7.8	0.18	0.149	0.0034
49	2303.12	0.18	65.1966	0.0054	1.42976	0.00011	409	44.7	1.0	0.11	0.106	0.0126
50	2317.73	0.03	65.6437	0.0009	1.42111	0.00002	5094	85.0	12.3	0.21	0.125	0.0020
51	2371.45	0.15	67.2853	0.0047	1.39037	0.00009	1502	71.7	3.6	0.17	0.222	0.0110
52	2386.64	0.14	67.7488	0.0041	1.38198	0.00007	1126	60.1	2.7	0.15	0.167	0.0094
53	2415.39	0.25	68.6259	0.0078	1.36644	0.00014	2126	138.6	5.1	0.33	0.237	0.0164
54	2422.82	0.29	68.8523	0.0090	1.36250	0.00016	849	124.1	2.1	0.30	0.152	0.0167
55	2475.61	0.27	70.4595	0.0082	1.33531	0.00013	1240	85.0	3.0	0.21	0.286	0.0206
56	2508.95	0.29	71.4732	0.0089	1.31884	0.00014	1062	74.2	2.6	0.18	0.285	0.0213
57	2531.66	0.11	72.1635	0.0035	1.30791	0.00005	2435	77.2	5.9	0.19	0.236	0.0079
58	2597.55	0.56	74.1661	0.0172	1.27747	0.00025	2576	128.4	6.2	0.31	1.015	0.0461
59	2612.39	0.04	74.6173	0.0011	1.27086	0.00002	4534	86.5	11.0	0.21	0.129	0.0024
60	2712.25	0.25	77.6578	0.0077	1.22852	0.00010	740	60.0	1.8	0.14	0.204	0.0178
61	2737.45	0.34	78.4273	0.0103	1.21839	0.00013	386	51.9	0.9	0.13	0.168	0.0240
62	2996.03	0.20	86.4027	0.0062	1.12521	0.00007	458	45.8	1.1	0.11	0.130	0.0143
63	3082.81	0.04	89.1255	0.0012	1.09775	0.00001	6845	97.7	16.5	0.24	0.175	0.0024
64	3113.28	0.07	90.0880	0.0024	1.08851	0.00002	1456	59.1	3.5	0.14	0.123	0.0052
65	3184.46	0.05	92.3475	0.0017	1.06769	0.00002	5438	96.6	13.1	0.23	0.204	0.0036
66	3209.23	0.07	93.1366	0.0022	1.06071	0.00002	3531	83.1	8.5	0.20	0.199	0.0049
67	3316.69	0.23	96.5730	0.0074	1.03188	0.00006	1147	69.2	2.8	0.17	0.265	0.0170
68	3423.30	0.19	99.9885	0.0062	1.00561	0.00005	1910	80.3	4.6	0.19	0.313	0.0141
69	3478.97	0.31	101.7666	0.0100	0.99280	0.00007	1363	79.3	3.3	0.19	0.369	0.0228
70	3896.73	0.17	114.7546	0.0053	0.91456	0.00003	3186	93.0	7.7	0.22	0.395	0.0123

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\DIHYDRIT.DAT ; Nom exact : pseudomalachite **Fiche 21**
Date and time of the measurement : 25/9/99 10:7:46
Acquisition time : 01802 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 230999
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	501.20	0.06	10.5376	0.0017	8.38828	0.00135	1134	46.0	3.3	0.13	0.089	0.0037
2	772.87	0.10	18.7716	0.0031	4.72328	0.00078	1758	60.0	5.1	0.18	0.195	0.0069
3	805.64	0.10	19.7643	0.0030	4.48823	0.00066	3863	112.8	11.3	0.33	0.191	0.0060
4	813.62	0.03	20.0062	0.0008	4.43451	0.00018	13292	146.1	38.9	0.43	0.154	0.0017
5	1007.90	0.03	25.8839	0.0008	3.43930	0.00011	8354	100.5	24.5	0.29	0.156	0.0018
6	1055.30	0.08	27.3151	0.0025	3.26227	0.00029	1355	52.9	4.0	0.15	0.136	0.0054
7	1106.08	0.03	28.8469	0.0009	3.09242	0.00009	8510	100.2	24.9	0.29	0.165	0.0019
8	1122.44	0.03	29.3399	0.0008	3.04157	0.00008	9775	106.5	28.6	0.31	0.164	0.0016
9	1141.83	0.06	29.9245	0.0017	2.98347	0.00017	3714	77.7	10.9	0.23	0.173	0.0044
10	1150.19	0.01	30.1762	0.0004	2.95915	0.00004	20461	149.0	59.9	0.44	0.113	0.0008
11	1166.57	0.07	30.6699	0.0021	2.91264	0.00019	2527	65.0	7.4	0.19	0.177	0.0047
12	1185.98	0.15	31.2548	0.0045	2.85945	0.00040	859	50.3	2.5	0.15	0.169	0.0103
13	1200.21	0.08	31.6833	0.0025	2.82175	0.00022	1967	62.2	5.8	0.18	0.179	0.0056
14	1245.43	0.03	33.0463	0.0009	2.70842	0.00008	6552	90.4	19.2	0.26	0.152	0.0019
15	1256.00	0.14	33.3647	0.0044	2.68329	0.00034	930	51.2	2.7	0.15	0.173	0.0103
16	1314.84	0.15	35.1403	0.0045	2.55167	0.00031	912	49.3	2.7	0.14	0.183	0.0102
17	1359.88	0.02	36.5016	0.0006	2.45956	0.00004	9000	102.6	26.3	0.30	0.119	0.0013
18	1379.82	0.03	37.1054	0.0009	2.42092	0.00005	15192	154.6	44.5	0.45	0.169	0.0018
19	1388.71	0.08	37.3749	0.0023	2.40408	0.00015	5330	123.0	15.6	0.36	0.201	0.0052
20	1403.08	0.02	37.8105	0.0006	2.37738	0.00003	17480	143.5	51.2	0.42	0.160	0.0012
21	1434.42	0.11	38.7619	0.0034	2.32119	0.00020	2347	120.4	6.9	0.35	0.146	0.0063
22	1441.17	0.16	38.9670	0.0049	2.30944	0.00028	2591	127.5	7.6	0.37	0.196	0.0096
23	1495.32	0.09	40.6151	0.0029	2.21945	0.00015	8892	146.9	26.0	0.43	0.440	0.0060
24	1498.11	0.01	40.7002	0.0002	2.21500	0.00001	34163	206.5	100.0	0.60	0.076	0.0004
25	1515.79	0.09	41.2393	0.0028	2.18728	0.00014	1773	59.0	5.2	0.17	0.188	0.0063
26	1560.71	0.13	42.6099	0.0040	2.12004	0.00019	1147	53.9	3.4	0.16	0.198	0.0094
27	1586.63	0.07	43.4017	0.0022	2.08319	0.00010	2833	66.8	8.3	0.20	0.211	0.0050
28	1604.17	0.18	43.9373	0.0055	2.05903	0.00024	173	26.5	0.5	0.08	0.079	0.0129
29	1632.32	0.12	44.7970	0.0037	2.02149	0.00016	353	31.5	1.0	0.09	0.093	0.0088
30	1643.65	0.13	45.1430	0.0041	2.00680	0.00017	1344	57.7	3.9	0.17	0.225	0.0096
31	1662.48	0.16	45.7179	0.0049	1.98289	0.00020	1088	53.8	3.2	0.16	0.228	0.0121
32	1673.26	0.08	46.0472	0.0026	1.96947	0.00010	1070	44.0	3.1	0.13	0.133	0.0058
33	1685.53	0.07	46.4215	0.0022	1.95446	0.00009	2205	58.3	6.5	0.17	0.183	0.0049
34	1700.61	0.09	46.8818	0.0027	1.93634	0.00010	1594	52.4	4.7	0.15	0.178	0.0059
35	1733.12	0.41	47.8731	0.0124	1.89853	0.00046	374	46.1	1.1	0.13	0.241	0.0315
36	1779.69	0.05	49.2915	0.0016	1.84716	0.00006	2238	59.3	6.5	0.17	0.136	0.0036
37	1818.40	0.28	50.4697	0.0084	1.80677	0.00028	334	39.5	1.0	0.12	0.164	0.0204
38	1839.61	0.09	51.1152	0.0027	1.78546	0.00009	1719	56.1	5.0	0.16	0.181	0.0059
39	1869.72	0.06	52.0318	0.0019	1.75614	0.00006	5494	89.6	16.1	0.26	0.257	0.0043
40	1892.35	0.23	52.7208	0.0070	1.73480	0.00021	1889	89.4	5.5	0.26	0.344	0.0189
41	1903.70	0.12	53.0667	0.0036	1.72431	0.00011	1389	77.4	4.1	0.23	0.154	0.0095
42	1910.28	0.08	53.2672	0.0024	1.71829	0.00007	1303	72.4	3.8	0.21	0.096	0.0060
43	1915.02	0.08	53.4116	0.0023	1.71398	0.00007	1593	69.0	4.7	0.20	0.106	0.0051
44	1950.53	0.02	54.4943	0.0005	1.68246	0.00001	9933	106.3	29.1	0.31	0.102	0.0010
45	1964.59	0.33	54.9232	0.0100	1.67033	0.00028	762	82.9	2.2	0.24	0.200	0.0219
46	1973.79	0.20	55.2041	0.0062	1.66249	0.00017	1566	90.1	4.6	0.26	0.227	0.0139
47	2019.37	0.16	56.5974	0.0050	1.62483	0.00013	809	48.6	2.4	0.14	0.182	0.0121

51	2094.10	0.08	58.8882	0.0024	1.56697	0.00006	2475	95.0	7.2	0.28	0.121	0.0049
52	2113.31	0.07	59.4781	0.0021	1.55283	0.00005	3024	71.7	8.9	0.21	0.198	0.0047
53	2156.70	0.09	60.8113	0.0028	1.52194	0.00006	2018	61.6	5.9	0.18	0.210	0.0064
54	2189.55	0.17	61.8209	0.0053	1.49948	0.00012	902	57.3	2.6	0.17	0.211	0.0127
55	2207.42	0.09	62.3703	0.0029	1.48759	0.00006	3397	99.1	9.9	0.29	0.286	0.0078
56	2253.31	0.09	63.7810	0.0027	1.45804	0.00006	2324	64.6	6.8	0.19	0.214	0.0058
57	2299.90	0.16	65.2120	0.0050	1.42947	0.00010	768	61.2	2.2	0.18	0.138	0.0109
58	2307.87	0.13	65.4566	0.0038	1.42471	0.00007	2011	76.6	5.9	0.22	0.209	0.0091
59	2323.23	0.13	65.9281	0.0040	1.41566	0.00008	2761	124.5	8.1	0.36	0.195	0.0074
60	2332.98	0.19	66.2270	0.0058	1.41000	0.00011	3705	135.1	10.8	0.40	0.297	0.0117
61	2370.33	0.04	67.3719	0.0012	1.38879	0.00002	4631	77.3	13.6	0.23	0.160	0.0026
62	2383.97	0.18	67.7893	0.0054	1.38125	0.00010	1015	54.6	3.0	0.16	0.219	0.0126
63	2448.73	0.02	69.7677	0.0006	1.34684	0.00001	7284	93.1	21.3	0.27	0.100	0.0012
64	2458.87	0.20	70.0769	0.0060	1.34166	0.00010	1522	90.2	4.5	0.26	0.273	0.0158
65	2484.07	0.39	70.8446	0.0118	1.32899	0.00019	1922	205.7	5.6	0.60	0.376	0.0342

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CHLORARG.DAT; Nom exact : Chlorargyrite + ??? **Fiche 23**
Date and time of the measurement : 23/11/98 13:36:36
Acquisition time : 08579 seconds, Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 00 kV
Current used : 000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 2311
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1068.04	0.03	28.0835	0.0008	3.17460	0.00009	17280	146.0	40.4	0.34	0.204	0.0016
2	1216.61	0.02	32.5159	0.0005	2.75127	0.00004	42791	217.1	100.0	0.51	0.201	0.0009
3	1413.73	0.04	38.4490	0.0011	2.33926	0.00007	22629	169.7	52.9	0.40	0.335	0.0024
4	1618.20	0.11	44.6883	0.0032	2.02607	0.00014	10537	140.5	24.6	0.33	0.529	0.0073
5	1682.67	0.03	46.6523	0.0009	1.94525	0.00003	21972	162.5	51.3	0.38	0.256	0.0017
6	1968.45	0.05	55.2863	0.0017	1.66015	0.00005	7894	108.6	18.4	0.25	0.260	0.0036
7	2055.69	0.05	57.9486	0.0015	1.59005	0.00004	9064	113.6	21.2	0.27	0.267	0.0033
8	2285.25	0.15	65.0276	0.0045	1.43302	0.00009	7779	127.5	18.2	0.30	0.601	0.0103
9	2382.59	0.11	68.0200	0.0034	1.37708	0.00006	3394	85.4	7.9	0.20	0.284	0.0074
10	2613.07	0.19	75.0080	0.0058	1.26516	0.00008	2593	88.3	6.1	0.21	0.365	0.0134
11	2687.55	0.12	77.2690	0.0035	1.23368	0.00005	9307	227.6	21.7	0.53	0.378	0.0072
12	2708.85	0.31	77.9185	0.0093	1.22502	0.00012	10021	248.8	23.4	0.58	0.728	0.0198
13	2844.79	0.33	82.0968	0.0101	1.17292	0.00012	2352	95.2	5.5	0.22	0.526	0.0233
14	2978.21	0.12	86.2486	0.0039	1.12678	0.00004	5822	108.3	13.6	0.25	0.448	0.0087
15	3186.42	0.43	92.8218	0.0137	1.06344	0.00012	1613	92.2	3.8	0.22	0.526	0.0322
16	3543.87	0.34	104.2804	0.0108	0.97560	0.00007	1985	90.9	4.6	0.21	0.509	0.0252
17	3763.21	0.53	111.0372	0.0160	0.93442	0.00009	14366	226.4	33.6	0.53	2.261	0.0397
18	3836.08	0.28	113.2242	0.0084	0.92249	0.00004	4474	156.1	10.5	0.36	0.651	0.0212
19	3919.18	0.83	115.7125	0.0249	0.90969	0.00012	26474	363.9	61.9	0.85	4.035	0.0547

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\ANT.DAT Nom exact : atacamite **Fiche 27**
Date and time of the measurement : 1/12/98 13:12:50
Acquisition time : 07784 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 011298, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	681.35	0.01	16.1989	0.0004	5.46696	0.00012	16389	134.9	16.0	0.13	0.100	0.0007
2	695.03	0.19	16.6147	0.0059	5.33106	0.00187	318	42.4	0.3	0.04	0.091	0.0135
3	730.05	0.02	17.6761	0.0006	5.01326	0.00016	15321	133.6	14.9	0.13	0.145	0.0011
4	785.22	0.24	19.3411	0.0072	4.58530	0.00169	336	45.9	0.3	0.04	0.113	0.0180
5	792.55	0.17	19.5615	0.0051	4.53412	0.00116	609	50.7	0.6	0.05	0.130	0.0121
6	871.99	0.06	21.9442	0.0016	4.04690	0.00030	2532	67.0	2.5	0.07	0.132	0.0036
7	901.95	0.04	22.8397	0.0011	3.89021	0.00019	1916	57.1	1.9	0.06	0.082	0.0024
8	925.16	0.10	23.5329	0.0031	3.77717	0.00048	669	44.6	0.7	0.04	0.099	0.0072
9	957.16	0.33	24.4876	0.0098	3.63202	0.00144	206	39.8	0.2	0.04	0.109	0.0235
10	1005.95	0.17	25.9419	0.0051	3.43161	0.00066	462	42.6	0.5	0.04	0.112	0.0116
11	1035.32	0.11	26.8170	0.0032	3.32159	0.00039	1556	60.5	1.5	0.06	0.173	0.0073
12	1065.96	0.07	27.7302	0.0022	3.21424	0.00025	1346	53.1	1.3	0.05	0.120	0.0051
13	1073.66	0.09	27.9598	0.0028	3.18836	0.00031	841	46.4	0.8	0.05	0.106	0.0063
14	1129.77	0.05	29.6340	0.0015	3.01193	0.00015	1375	51.6	1.3	0.05	0.087	0.0033
15	1193.41	0.02	31.5361	0.0005	2.83447	0.00004	15644	137.2	15.3	0.13	0.119	0.0010
16	1215.73	0.02	32.2040	0.0005	2.77720	0.00004	21884	167.0	21.3	0.16	0.151	0.0012
17	1223.80	0.00	32.4458	0.0001	2.75705	0.00001	102580	333.0	100.0	0.32	0.083	0.0002
18	1230.27	0.06	32.6395	0.0018	2.74113	0.00015	7542	139.7	7.4	0.14	0.179	0.0038
19	1241.90	0.02	32.9880	0.0005	2.71296	0.00004	7000	92.6	6.8	0.09	0.077	0.0009
20	1273.56	0.04	33.9373	0.0011	2.63921	0.00009	2888	66.3	2.8	0.06	0.107	0.0025
21	1331.76	0.02	35.6858	0.0006	2.51380	0.00004	8943	101.8	8.7	0.10	0.110	0.0012
22	1339.91	0.08	35.9311	0.0023	2.49720	0.00015	1379	55.2	1.3	0.05	0.125	0.0053
23	1458.06	0.02	39.4951	0.0005	2.27968	0.00003	25518	294.8	24.9	0.29	0.122	0.0012
24	1466.29	0.01	39.7441	0.0004	2.26597	0.00002	27160	218.8	26.5	0.21	0.126	0.0009
25	1509.26	0.04	41.0449	0.0013	2.19711	0.00007	3623	74.1	3.5	0.07	0.140	0.0028
26	1547.35	0.09	42.1989	0.0027	2.13966	0.00013	1473	62.6	1.4	0.06	0.130	0.0062
27	1554.76	0.03	42.4235	0.0009	2.12885	0.00004	7233	98.3	7.1	0.10	0.140	0.0020
28	1617.31	0.08	44.3179	0.0024	2.04214	0.00010	1768	57.1	1.7	0.06	0.158	0.0053
29	1680.35	0.05	46.2252	0.0015	1.96222	0.00006	2874	65.1	2.8	0.06	0.144	0.0032
30	1749.31	0.07	48.3054	0.0022	1.88247	0.00008	675	36.7	0.7	0.04	0.083	0.0047
31	1805.69	0.08	50.0019	0.0023	1.82250	0.00008	6294	146.7	6.1	0.14	0.201	0.0053
32	1812.50	0.02	50.2068	0.0005	1.81554	0.00002	19874	181.6	19.4	0.18	0.114	0.0010
33	1841.98	0.03	51.0934	0.0010	1.78610	0.00003	6259	107.9	6.1	0.11	0.137	0.0022
34	1867.05	0.15	51.8478	0.0046	1.76187	0.00015	573	60.2	0.6	0.06	0.094	0.0104
35	1872.06	0.06	51.9985	0.0018	1.75712	0.00006	2324	74.7	2.3	0.07	0.115	0.0042
36	1886.64	0.01	52.4373	0.0003	1.74345	0.00001	11777	113.8	11.5	0.11	0.078	0.0007
37	1916.05	0.04	53.3234	0.0011	1.71654	0.00003	3370	67.9	3.3	0.07	0.124	0.0024
38	1930.27	0.13	53.7523	0.0038	1.70385	0.00011	1248	56.5	1.2	0.06	0.188	0.0089
39	1962.88	0.06	54.7374	0.0020	1.67550	0.00006	1386	49.0	1.4	0.05	0.116	0.0042
40	2024.00	0.18	56.5904	0.0056	1.62495	0.00015	1030	56.1	1.0	0.05	0.222	0.0130
41	2046.70	0.03	57.2813	0.0008	1.60698	0.00002	7261	92.7	7.1	0.09	0.137	0.0017
42	2103.03	0.04	59.0011	0.0013	1.56418	0.00003	3786	74.9	3.7	0.07	0.141	0.0030
43	2112.89	0.08	59.3029	0.0024	1.55693	0.00006	3589	79.9	3.5	0.08	0.216	0.0053
44	2132.93	0.20	59.9166	0.0061	1.54245	0.00014	241	32.3	0.2	0.03	0.096	0.0144
45	2162.28	0.10	60.8163	0.0031	1.52176	0.00007	923	45.6	0.9	0.04	0.133	0.0070
46	2184.97	0.02	61.5123	0.0008	1.50620	0.00002	3729	67.2	3.6	0.07	0.091	0.0016
47	2213.28	0.10	62.3815	0.0031	1.48729	0.00007	1881	62.5	1.8	0.06	0.201	0.0069
48	2236.91	0.05	63.1072	0.0015	1.47192	0.00003	3352	70.7	3.3	0.07	0.153	0.0031
49	2266.61	0.12	64.0196	0.0036	1.45313	0.00007	387	61.3	0.4	0.06	0.065	0.0081
50	2271.04	0.16	64.1556	0.0049	1.45037	0.00010	1317	80.2	1.3	0.08	0.160	0.0112

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\ATACAMIT.DAT; Nom exact : atacamite **Fiche 27**
Date and time of the measurement : 24/11/98 11:29:40
Acquisition time : 02834 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 241198

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	674.23	0.08	16.1769	0.0024	5.47436	0.00080	1457	49.0	5.4	0.18	0.153	0.0053
2	721.07	0.10	17.6018	0.0031	5.03427	0.00088	2393	64.0	8.9	0.24	0.247	0.0064
3	864.57	0.12	21.9291	0.0037	4.04966	0.00068	667	39.4	2.5	0.15	0.132	0.0085
4	1057.63	0.21	27.7048	0.0062	3.21713	0.00070	308	32.8	1.2	0.12	0.120	0.0140
5	1121.07	0.15	29.6018	0.0045	3.01514	0.00044	474	36.1	1.8	0.13	0.123	0.0101
6	1183.76	0.02	31.4794	0.0006	2.83945	0.00006	9017	100.9	33.7	0.38	0.126	0.0013
7	1206.05	0.05	32.1478	0.0014	2.78192	0.00012	3378	99.4	12.6	0.37	0.111	0.0029
8	1213.00	0.11	32.3561	0.0032	2.76449	0.00027	3614	106.3	13.5	0.40	0.214	0.0074
9	1234.08	0.13	32.9888	0.0039	2.71290	0.00031	689	41.6	2.6	0.16	0.135	0.0088
10	1263.44	0.08	33.8704	0.0024	2.64427	0.00018	1206	47.2	4.5	0.18	0.129	0.0052
11	1322.47	0.06	35.6457	0.0018	2.51654	0.00013	1592	51.1	5.9	0.19	0.123	0.0040
12	1403.25	0.14	38.0815	0.0042	2.36099	0.00025	331	32.1	1.2	0.12	0.093	0.0097
13	1450.32	0.08	39.5045	0.0023	2.27916	0.00013	5061	98.4	18.9	0.37	0.236	0.0053
14	1458.77	0.01	39.7603	0.0003	2.26508	0.00001	26793	171.4	100.0	0.64	0.095	0.0005
15	1484.89	0.16	40.5512	0.0048	2.22271	0.00025	316	32.6	1.2	0.12	0.098	0.0111
16	1498.76	0.11	40.9713	0.0033	2.20089	0.00017	1007	46.9	3.8	0.18	0.149	0.0072
17	1544.42	0.12	42.3552	0.0037	2.13212	0.00018	1697	60.2	6.3	0.22	0.234	0.0087
18	1606.44	0.21	44.2364	0.0064	2.04572	0.00028	570	56.2	2.1	0.21	0.134	0.0146
19	1612.54	0.23	44.4214	0.0068	2.03762	0.00030	539	55.2	2.0	0.21	0.134	0.0152
20	1669.48	0.02	46.1480	0.0008	1.96533	0.00003	4725	74.1	17.6	0.28	0.106	0.0015
21	1791.56	0.16	49.8440	0.0049	1.82790	0.00017	1093	76.5	4.1	0.29	0.133	0.0102
22	1795.77	0.11	49.9716	0.0032	1.82354	0.00011	700	106.0	2.6	0.40	0.075	0.0084
23	1801.31	0.19	50.1389	0.0057	1.81784	0.00019	2666	117.5	10.0	0.44	0.244	0.0117
24	1830.14	0.17	51.0112	0.0051	1.78879	0.00017	671	44.4	2.5	0.17	0.165	0.0115
25	1860.41	0.24	51.9270	0.0074	1.75937	0.00023	941	61.1	3.5	0.23	0.260	0.0170
26	1872.83	0.05	52.3030	0.0017	1.74760	0.00005	2367	61.3	8.8	0.23	0.139	0.0035
27	1905.74	0.05	53.2993	0.0015	1.71726	0.00005	1403	46.7	5.2	0.17	0.099	0.0033
28	1919.08	0.26	53.7032	0.0078	1.70529	0.00023	488	45.7	1.8	0.17	0.187	0.0190
29	2035.53	0.01	57.2384	0.0004	1.60808	0.00001	14455	124.3	53.9	0.46	0.104	0.0007
30	2091.15	0.47	58.9330	0.0142	1.56582	0.00034	877	83.4	3.3	0.31	0.326	0.0349
31	2102.42	0.26	59.2766	0.0081	1.55756	0.00019	714	69.7	2.7	0.26	0.192	0.0178
32	2147.79	0.08	60.6620	0.0026	1.52526	0.00006	604	35.8	2.3	0.13	0.092	0.0057
33	2172.48	0.24	61.4162	0.0074	1.50833	0.00016	423	40.9	1.6	0.15	0.164	0.0173
34	2201.82	0.27	62.3133	0.0083	1.48875	0.00018	377	39.9	1.4	0.15	0.165	0.0193
35	2223.72	0.09	62.9831	0.0028	1.47452	0.00006	1460	51.8	5.4	0.19	0.165	0.0061
36	2260.36	0.21	64.1043	0.0064	1.45141	0.00013	595	44.2	2.2	0.17	0.180	0.0145
37	2304.88	0.45	65.4671	0.0137	1.42446	0.00026	878	70.6	3.3	0.26	0.366	0.0344
38	2316.11	0.07	65.8110	0.0021	1.41784	0.00004	1183	51.4	4.4	0.19	0.108	0.0046
39	2342.89	0.40	66.6307	0.0122	1.40237	0.00023	167	34.6	0.6	0.13	0.125	0.0281
40	2363.76	0.10	67.2696	0.0031	1.39060	0.00006	1529	57.0	5.7	0.21	0.182	0.0069
41	2380.69	0.04	67.7881	0.0013	1.38122	0.00002	1562	48.6	5.8	0.18	0.089	0.0028
42	2429.80	0.19	69.2906	0.0059	1.35489	0.00010	322	37.0	1.2	0.14	0.155	0.0140
43	2436.63	0.05	69.4997	0.0015	1.35133	0.00003	4034	76.8	15.1	0.29	0.164	0.0032
44	2461.09	0.12	70.2477	0.0037	1.33876	0.00006	709	42.3	2.6	0.16	0.130	0.0086
45	2472.21	0.03	70.5876	0.0010	1.33314	0.00002	5132	80.2	19.2	0.30	0.144	0.0021
46	2493.60	0.14	71.2414	0.0044	1.32251	0.00007	967	50.8	3.6	0.19	0.182	0.0100
47	2557.29	0.15	73.1877	0.0046	1.29207	0.00007	727	45.7	2.7	0.17	0.157	0.0106
48	2583.76	0.05	73.9963	0.0015	1.27993	0.00002	1955	56.0	7.3	0.21	0.114	0.0032
49	2634.19	0.13	75.5369	0.0041	1.25761	0.00006	1571	61.7	5.9	0.23	0.229	0.0092
50	2714.32	0.06	77.9850	0.0018	1.22414	0.00002	1569	50.1	5.9	0.19	0.121	0.0039
51	2825.13	0.06	81.3795	0.0019	1.18143	0.00002	1764	52.9	6.6	0.20	0.131	0.0039

File name: C:\WINEL\MICHEL~1\NAN97-34.DAT; Nom exact: mélange atacamite/clinoatacamite; **Fiche 28**
Date and time of the measurement : 24/9/99 12:58:2
Acquisition time : 04578 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 220999, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	543.33	0.08	11.7506	0.0023	7.52495	0.00149	2583	79.9	2.0	0.06	0.157	0.0052
2	691.73	0.03	16.2678	0.0009	5.44418	0.00029	51363	250.6	39.0	0.19	0.394	0.0018
3	738.15	0.09	17.6806	0.0026	5.01221	0.00074	13465	161.3	10.2	0.12	0.475	0.0059
4	781.92	0.16	19.0121	0.0047	4.66407	0.00115	3773	110.4	2.9	0.08	0.340	0.0108
5	1017.25	0.19	26.1523	0.0057	3.40461	0.00074	2959	105.4	2.2	0.08	0.342	0.0131
6	1075.48	0.70	27.9116	0.0210	3.19389	0.00236	520	80.5	0.4	0.06	0.282	0.0496
7	1098.98	0.43	28.6202	0.0130	3.11640	0.00139	581	72.2	0.4	0.05	0.214	0.0306
8	1133.97	0.15	29.6745	0.0046	3.00804	0.00045	2061	85.8	1.6	0.07	0.230	0.0105
9	1180.06	0.10	31.0613	0.0030	2.87682	0.00027	9523	154.0	7.2	0.12	0.383	0.0070
10	1200.20	0.06	31.6670	0.0019	2.82316	0.00017	15583	178.0	11.8	0.14	0.353	0.0047
11	1229.60	0.04	32.5506	0.0011	2.74852	0.00009	71745	307.0	54.4	0.23	0.571	0.0024
12	1277.42	0.42	33.9875	0.0126	2.63553	0.00095	1197	102.3	0.9	0.08	0.326	0.0308
13	1355.71	0.71	36.3406	0.0214	2.47009	0.00140	8691	351.0	6.6	0.27	1.358	0.0505
14	1365.33	0.01	36.6299	0.0002	2.45125	0.00001	131791	379.1	100.0	0.29	0.135	0.0003
15	1428.03	0.17	38.5176	0.0050	2.33534	0.00029	3778	120.5	2.9	0.09	0.363	0.0119
16	1472.11	0.04	39.8472	0.0011	2.26043	0.00006	49583	332.3	37.6	0.25	0.424	0.0025
17	1486.31	0.68	40.2761	0.0204	2.23735	0.00109	12988	416.9	9.9	0.32	1.660	0.0400
18	1559.63	0.10	42.4932	0.0031	2.12560	0.00015	6351	119.1	4.8	0.09	0.359	0.0072
19	1627.02	0.24	44.5357	0.0072	2.03274	0.00031	4940	136.3	3.7	0.10	0.583	0.0166
20	1683.68	0.27	46.2564	0.0081	1.96105	0.00032	1615	88.2	1.2	0.07	0.315	0.0186
21	1738.34	0.25	47.9189	0.0077	1.89682	0.00029	3642	120.1	2.8	0.09	0.514	0.0179
22	1815.12	0.08	50.2587	0.0025	1.81386	0.00008	20817	191.8	15.8	0.15	0.568	0.0055
23	1844.04	0.31	51.1412	0.0093	1.78461	0.00030	2951	126.7	2.2	0.10	0.478	0.0231
24	1886.89	0.38	52.4498	0.0116	1.74313	0.00036	5413	179.8	4.1	0.14	0.873	0.0299
25	1928.87	0.09	53.7330	0.0028	1.70449	0.00008	17495	188.8	13.3	0.14	0.580	0.0062
26	2025.50	0.29	56.6905	0.0089	1.62238	0.00023	3469	135.1	2.6	0.10	0.515	0.0219
27	2052.39	0.18	57.5146	0.0055	1.60108	0.00014	5855	139.4	4.4	0.11	0.500	0.0132
28	2112.96	0.38	59.3711	0.0117	1.55537	0.00028	2528	122.4	1.9	0.09	0.549	0.0278
29	2187.15	0.20	61.6452	0.0061	1.50333	0.00013	9588	200.8	7.3	0.15	0.610	0.0143
30	2214.56	0.37	62.4851	0.0112	1.48513	0.00024	4747	267.4	3.6	0.20	0.566	0.0368

File name :C:\WINEL\MICHEL~1\NANTO.DAT;Nom exact: mélange atacamite/clinoatacamite **Fiche 28**
Date and time of the measurement : 1/12/98 17:59:54
Acquisition time : 13722 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Calibration name : 011298, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	682.41	0.02	16.2310	0.0006	5.45621	0.00020	39464	220.9	36.1	0.20	0.241	0.0013
2	728.44	0.15	17.6276	0.0044	5.02694	0.00125	2898	117.8	2.6	0.11	0.255	0.0108
3	771.02	0.05	18.9134	0.0015	4.68800	0.00038	7708	123.0	7.0	0.11	0.209	0.0034
4	794.03	0.18	19.6060	0.0055	4.52393	0.00125	1713	93.8	1.6	0.09	0.215	0.0128
5	848.62	0.23	21.2446	0.0068	4.17855	0.00132	1452	92.6	1.3	0.08	0.227	0.0159
6	1009.60	0.07	26.0504	0.0020	3.41757	0.00026	5711	121.7	5.2	0.11	0.214	0.0046
7	1065.81	0.61	27.7257	0.0180	3.21475	0.00205	463	86.3	0.4	0.08	0.214	0.0432
8	1125.58	0.25	29.5088	0.0074	3.02443	0.00074	3074	171.4	2.8	0.16	0.393	0.0200
9	1170.50	0.03	30.8508	0.0008	2.89585	0.00007	22899	192.4	20.9	0.18	0.223	0.0018
10	1191.94	0.10	31.4921	0.0030	2.83833	0.00026	8383	173.1	7.7	0.16	0.360	0.0076
11	1220.66	0.03	32.3516	0.0009	2.76486	0.00007	109457	516.6	100.0	0.47	0.349	0.0016
12	1235.65	0.15	32.8007	0.0044	2.72802	0.00036	17794	426.8	16.3	0.39	0.367	0.0080
13	1418.55	0.05	38.3011	0.0015	2.34795	0.00009	11496	144.5	10.5	0.13	0.255	0.0033
14	1465.75	0.02	39.7278	0.0006	2.26686	0.00003	90566	323.8	82.7	0.30	0.379	0.0013
15	1502.85	0.15	40.8509	0.0047	2.20709	0.00024	5154	135.1	4.7	0.12	0.377	0.0108
16	1619.46	0.11	44.3833	0.0032	2.03929	0.00014	11492	168.5	10.5	0.15	0.458	0.0070
17	1729.65	0.08	47.7129	0.0024	1.90445	0.00009	13235	172.0	12.1	0.16	0.405	0.0054
18	1810.11	0.04	50.1351	0.0012	1.81797	0.00004	37898	263.7	34.6	0.24	0.405	0.0027
19	1926.01	0.03	53.6237	0.0009	1.70764	0.00003	40108	236.9	36.6	0.22	0.324	0.0019
20	1974.58	0.19	55.0913	0.0058	1.66557	0.00016	2389	126.3	2.2	0.12	0.253	0.0140
21	2018.04	0.10	56.4093	0.0031	1.62974	0.00008	7448	156.4	6.8	0.14	0.343	0.0074

26	2238.19	0.20	63.1467	0.0062	1.47109	0.00013	5407	167.9	4.9	0.15	0.443	0.0150
27	2275.67	0.12	64.2978	0.0037	1.44751	0.00007	5906	143.9	5.4	0.13	0.341	0.0086
28	2320.37	0.26	65.6698	0.0080	1.42055	0.00015	6380	211.9	5.8	0.19	0.625	0.0202
29	2387.59	0.21	67.7288	0.0065	1.38229	0.00012	20093	954.5	18.4	0.87	0.692	0.0157
30	2419.91	0.84	68.7158	0.0255	1.36482	0.00044	28351	1412.7	25.9	1.29	1.443	0.0645
31	2448.87	0.25	69.5984	0.0077	1.34965	0.00013	2517	246.3	2.3	0.23	0.291	0.0224
32	2611.46	0.14	74.5313	0.0043	1.27206	0.00006	12138	195.1	11.1	0.18	0.591	0.0101
33	2675.03	0.15	76.4613	0.0045	1.24469	0.00006	15384	223.2	14.1	0.20	0.704	0.0104
34	3053.22	0.53	88.1268	0.0165	1.10755	0.00016	11953	272.8	10.9	0.25	1.633	0.0390

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CA167-24.DAT; Nom exact : calumetite **Fiche 30**
Date and time of the measurement : 3/4/01 17:57:4
Acquisition time : 15127 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 030401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	692.41	0.01	12.8619	0.0001	6.87687	0.00008	439424	683.6	100.0	0.16	0.215	0.0003
2	837.74	0.40	16.3074	0.0094	5.43082	0.00311	1660	138.4	0.4	0.03	0.240	0.0222
3	1063.47	0.10	21.6524	0.0023	4.10077	0.00042	5747	137.9	1.3	0.03	0.196	0.0052
4	1222.26	0.63	25.3987	0.0149	3.50376	0.00202	27328	465.5	6.2	0.11	1.995	0.0366
5	1241.35	0.01	25.8478	0.0003	3.44389	0.00003	151393	442.8	34.5	0.10	0.210	0.0006
6	1277.97	0.17	26.7089	0.0039	3.33478	0.00048	4419	152.1	1.0	0.03	0.248	0.0092
7	1391.07	0.58	29.3606	0.0135	3.03935	0.00137	8238	408.2	1.9	0.09	0.617	0.0326
8	1410.23	0.19	29.8086	0.0044	2.99469	0.00043	3825	290.6	0.9	0.07	0.221	0.0120
9	1509.61	0.09	32.1290	0.0020	2.78351	0.00017	10424	174.9	2.4	0.04	0.259	0.0046
10	1574.87	0.03	33.6497	0.0008	2.66111	0.00006	55088	296.8	12.5	0.07	0.313	0.0017
11	1660.48	0.15	35.6430	0.0036	2.51672	0.00024	10215	258.2	2.3	0.06	0.384	0.0093
12	1700.56	0.04	36.5760	0.0009	2.45464	0.00006	54901	308.2	12.5	0.07	0.377	0.0021
13	1811.27	0.13	39.1543	0.0031	2.29874	0.00018	5279	157.5	1.2	0.04	0.237	0.0074
14	1842.84	0.08	39.8899	0.0018	2.25802	0.00010	27179	257.4	6.2	0.06	0.433	0.0042
15	1934.10	0.11	42.0139	0.0025	2.14865	0.00012	14330	206.8	3.3	0.05	0.385	0.0059
16	2005.75	0.06	43.6768	0.0014	2.07062	0.00006	52288	321.5	11.9	0.07	0.539	0.0033
17	2250.08	0.17	49.2741	0.0038	1.84771	0.00013	11990	194.5	2.7	0.04	0.510	0.0088
18	2345.64	0.13	51.4270	0.0029	1.77530	0.00009	15845	200.9	3.6	0.05	0.493	0.0067
19	2416.67	0.15	53.0176	0.0034	1.72572	0.00010	10661	258.2	2.4	0.06	0.324	0.0073
20	2442.96	0.13	53.6049	0.0029	1.70819	0.00008	31094	326.9	7.1	0.07	0.557	0.0069
21	2648.59	0.11	58.1824	0.0023	1.58422	0.00006	18434	230.1	4.2	0.05	0.402	0.0056
22	2678.11	0.14	58.8375	0.0030	1.56813	0.00007	15306	226.2	3.5	0.05	0.437	0.0074
23	2773.37	0.11	60.9452	0.0025	1.51885	0.00006	20882	234.0	4.8	0.05	0.502	0.0057
24	2853.38	0.49	62.7043	0.0108	1.48041	0.00023	17814	1024.4	4.1	0.23	0.406	0.0148
25	2869.91	0.65	63.0663	0.0141	1.47278	0.00030	10313	1016.8	2.3	0.23	0.360	0.0182
26	2999.36	0.50	65.8781	0.0109	1.41656	0.00021	14702	426.4	3.3	0.10	0.917	0.0251
27	3066.04	0.57	67.3080	0.0122	1.38990	0.00022	19644	421.3	4.5	0.10	1.316	0.0296
28	3189.68	0.72	69.9193	0.0151	1.34424	0.00025	11340	345.8	2.6	0.08	1.311	0.0400
29	3265.49	0.22	71.4939	0.0046	1.31845	0.00007	7127	169.5	1.6	0.04	0.424	0.0109
30	3444.43	0.43	75.1596	0.0088	1.26298	0.00013	16922	499.0	3.9	0.11	0.867	0.0187
31	3514.68	1.30	76.5897	0.0265	1.24292	0.00036	17189	639.6	3.9	0.15	1.663	0.0627

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CE_P-718.DAT; Nom exact : cérusite **Fiche 35**
Date and time of the measurement : 3/4/01 10:49:0
Acquisition time : 01800 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 030401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	997.60	0.06	20.0944	0.0014	4.41507	0.00031	2759	60.3	14.4	0.31	0.141	0.0031
2	1032.23	0.14	20.9137	0.0033	4.24391	0.00067	958	43.1	5.0	0.23	0.157	0.0074
3	1198.81	0.02	24.8465	0.0006	3.58036	0.00008	19155	142.3	100.0	0.74	0.173	0.0011
4	1229.14	0.04	25.5606	0.0009	3.48194	0.00012	9758	104.3	50.9	0.54	0.191	0.0018
5	1380.51	0.06	29.1134	0.0014	3.06460	0.00015	3923	69.8	20.5	0.36	0.181	0.0030
6	1461.45	0.35	31.0053	0.0082	2.88178	0.00074	498	37.5	2.6	0.20	0.231	0.0187
7	1588.44	0.19	33.9656	0.0043	2.63708	0.00033	308	26.4	1.6	0.14	0.107	0.0100
8	1616.15	0.18	34.6110	0.0041	2.58937	0.00030	1595	52.2	8.3	0.27	0.277	0.0094
9	1657.81	0.11	35.5808	0.0025	2.52098	0.00017	3219	66.1	16.8	0.35	0.268	0.0056
10	1680.56	0.06	36.1104	0.0014	2.48521	0.00009	6665	87.9	34.8	0.46	0.233	0.0029
11	1884.43	0.05	40.8585	0.0012	2.20670	0.00006	2368	52.4	12.4	0.27	0.123	0.0025
12	1960.63	0.42	42.6304	0.0098	2.11899	0.00046	250	29.0	1.3	0.15	0.179	0.0223
13	2000.73	0.07	43.5603	0.0015	2.07589	0.00007	5604	81.4	29.3	0.43	0.238	0.0032
14	2071.34	0.12	45.1921	0.0028	2.00465	0.00012	2056	60.3	10.7	0.31	0.221	0.0065
15	2103.53	0.07	45.9329	0.0017	1.97403	0.00007	1782	53.6	9.3	0.28	0.126	0.0038
16	2154.38	0.08	47.0984	0.0019	1.92786	0.00007	4765	78.0	24.9	0.41	0.260	0.0039
17	2240.34	0.13	49.0536	0.0030	1.85549	0.00011	4750	92.6	24.8	0.48	0.290	0.0063
18	2256.62	0.44	49.4220	0.0100	1.84252	0.00035	1471	184.3	7.7	0.96	0.203	0.0246
19	2264.65	0.57	49.6034	0.0129	1.83621	0.00045	612	152.1	3.2	0.79	0.145	0.0183
20	2326.54	0.10	50.9979	0.0023	1.78922	0.00007	752	32.7	3.9	0.17	0.111	0.0048
21	2390.33	0.52	52.4285	0.0117	1.74372	0.00036	374	33.4	2.0	0.17	0.286	0.0275
22	2469.52	0.50	54.1974	0.0111	1.69091	0.00032	223	26.4	1.2	0.14	0.203	0.0254
23	2569.65	0.13	56.4274	0.0029	1.62926	0.00008	2323	58.1	12.1	0.30	0.264	0.0063
24	2598.30	0.42	57.0648	0.0094	1.61256	0.00024	378	34.3	2.0	0.18	0.232	0.0224
25	2647.64	0.20	58.1613	0.0045	1.58474	0.00011	1457	51.3	7.6	0.27	0.291	0.0105
26	2694.72	0.20	59.2059	0.0044	1.55925	0.00011	1646	58.1	8.6	0.30	0.297	0.0101
27	2746.32	0.11	60.3478	0.0025	1.53245	0.00006	609	31.5	3.2	0.16	0.107	0.0055
28	2809.80	0.23	61.7476	0.0051	1.50103	0.00011	1165	47.0	6.1	0.25	0.286	0.0116
29	2871.40	0.22	63.0988	0.0048	1.47210	0.00010	1783	54.0	9.3	0.28	0.355	0.0111
30	2930.50	0.31	64.3876	0.0068	1.44571	0.00014	1660	56.2	8.7	0.29	0.445	0.0149
31	2976.53	0.29	65.3854	0.0062	1.42604	0.00012	922	42.7	4.8	0.22	0.294	0.0139
32	3008.83	0.08	66.0820	0.0016	1.41268	0.00003	1091	37.2	5.7	0.19	0.106	0.0034
33	3234.05	0.30	70.8429	0.0062	1.32896	0.00010	1399	53.6	7.3	0.28	0.364	0.0147
34	3307.10	0.48	72.3515	0.0099	1.30493	0.00015	1824	113.1	9.5	0.59	0.330	0.0170
35	3315.62	0.21	72.5267	0.0043	1.30220	0.00007	428	79.9	2.2	0.42	0.095	0.0130
36	3385.50	0.09	73.9577	0.0019	1.28051	0.00003	1964	52.7	10.3	0.28	0.154	0.0041
37	3432.97	0.06	74.9262	0.0012	1.26634	0.00002	3626	65.6	18.9	0.34	0.146	0.0025
38	3518.36	0.31	76.6645	0.0062	1.24190	0.00009	1053	46.8	5.5	0.24	0.297	0.0139
39	3624.56	0.06	78.8289	0.0013	1.21313	0.00002	3754	65.2	19.6	0.34	0.167	0.0027
40	3751.38	0.50	81.4341	0.0104	1.18078	0.00012	2256	81.6	11.8	0.43	0.697	0.0249
41	3858.47	0.36	83.6673	0.0075	1.15485	0.00008	1111	47.3	5.8	0.25	0.388	0.0172
42	3902.27	0.16	84.5926	0.0034	1.14456	0.00004	2976	61.6	15.5	0.32	0.368	0.0078

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\SM61-661.DAT; Nom exact : smithsonite **Fiche 36**
Date and time of the measurement : 3/4/01 11:22:37
Acquisition time : 00548 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 030401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1212.93	0.05	25.1790	0.0012	3.53383	0.00017	4221	67.4	15.5	0.25	0.172	0.0023
2	1283.67	0.17	26.8427	0.0039	3.31847	0.00047	543	28.6	2.0	0.10	0.158	0.0084
3	1533.47	0.02	32.6851	0.0005	2.73740	0.00004	27288	166.8	100.0	0.61	0.175	0.0009
4	1797.03	0.10	38.8225	0.0023	2.31761	0.00013	2064	48.4	7.6	0.18	0.213	0.0044
5	1977.64	0.12	43.0251	0.0027	2.10046	0.00012	1701	44.6	6.2	0.16	0.228	0.0056
6	2141.42	0.11	46.8020	0.0024	1.93938	0.00009	2323	51.3	8.5	0.19	0.247	0.0049
8	2449.02	0.47	53.7401	0.0104	1.70421	0.00030	3256	351.6	11.9	1.29	0.233	0.0119
9	2459.50	0.39	53.9739	0.0088	1.69738	0.00025	5192	354.8	19.0	1.30	0.264	0.0107
10	2792.07	0.23	61.3573	0.0050	1.50964	0.00011	319	21.7	1.2	0.08	0.159	0.0110
11	2837.44	0.23	62.3548	0.0050	1.48786	0.00011	1259	40.7	4.6	0.15	0.344	0.0104
12	3023.32	0.13	66.3936	0.0027	1.40681	0.00005	3320	62.0	12.2	0.23	0.331	0.0054
13	3113.72	0.26	68.3216	0.0054	1.37173	0.00010	1141	39.5	4.2	0.14	0.346	0.0120
14	3160.46	0.39	69.3071	0.0081	1.35461	0.00014	710	33.9	2.6	0.12	0.369	0.0175
15	3198.69	0.17	70.1072	0.0035	1.34110	0.00006	1787	46.4	6.5	0.17	0.301	0.0073
16	3483.87	0.40	75.9626	0.0081	1.25162	0.00011	805	35.5	3.0	0.13	0.399	0.0173
17	3661.70	0.29	79.5886	0.0060	1.20345	0.00008	1020	38.0	3.7	0.14	0.352	0.0131
18	3754.50	0.24	81.4988	0.0049	1.18000	0.00006	1534	44.0	5.6	0.16	0.376	0.0106

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\AZURITE.DAT; Nom exact : azurite **Fiche 37**
Date and time of the measurement : 23/11/98 11:0:52
Acquisition time : 03642 seconds
Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 0000 kV, Current used : 000 mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 2311
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	707.22	0.02	17.2651	0.0008	5.13167	0.00022	12219	115.9	24.6	0.23	0.180	0.0016
2	900.11	0.06	23.0740	0.0018	3.85124	0.00030	1254	45.4	2.5	0.09	0.108	0.0039
3	913.01	0.09	23.4595	0.0027	3.78881	0.00043	1243	49.9	2.5	0.10	0.145	0.0059
4	932.09	0.18	24.0297	0.0053	3.70018	0.00081	1420	74.4	2.9	0.15	0.203	0.0116
5	940.71	0.05	24.2872	0.0016	3.66154	0.00023	3897	84.5	7.9	0.17	0.150	0.0034
6	971.21	0.02	25.1976	0.0006	3.53126	0.00008	20206	584.0	40.7	1.18	0.073	0.0011
7	974.61	0.03	25.2990	0.0010	3.51734	0.00013	49602	615.4	100.0	1.24	0.137	0.0014
8	1087.77	0.09	28.6716	0.0026	3.11080	0.00028	1758	53.0	3.5	0.11	0.184	0.0056
9	1152.26	0.08	30.5942	0.0022	2.91956	0.00021	1335	45.8	2.7	0.09	0.138	0.0047
10	1193.61	0.04	31.8284	0.0013	2.80911	0.00011	3007	61.5	6.1	0.12	0.134	0.0026
11	1284.73	0.06	34.5569	0.0017	2.59330	0.00012	2262	56.2	4.6	0.11	0.144	0.0035
12	1307.79	0.03	35.2496	0.0010	2.54390	0.00007	5839	84.3	11.8	0.17	0.148	0.0021
13	1317.73	0.12	35.5485	0.0035	2.52320	0.00024	4340	177.1	8.7	0.36	0.163	0.0067
14	1323.45	0.02	35.7207	0.0007	2.51143	0.00005	17305	203.3	34.9	0.41	0.119	0.0012
15	1416.03	0.04	38.5189	0.0013	2.33518	0.00008	3867	71.0	7.8	0.14	0.158	0.0028
16	1437.21	0.01	39.1628	0.0004	2.29825	0.00002	12660	117.9	25.5	0.24	0.104	0.0009
17	1444.76	0.03	39.3925	0.0008	2.28538	0.00005	7357	94.5	14.8	0.19	0.141	0.0019
18	1459.10	0.01	39.8289	0.0004	2.26134	0.00002	16311	133.6	32.9	0.27	0.114	0.0009
19	1467.11	0.08	40.0731	0.0023	2.24812	0.00012	2416	68.6	4.9	0.14	0.168	0.0054
20	1479.87	0.04	40.4624	0.0012	2.22738	0.00006	4942	81.5	10.0	0.16	0.160	0.0025
21	1518.98	0.03	41.6564	0.0008	2.16626	0.00004	5998	82.6	12.1	0.17	0.127	0.0016
22	1562.38	0.07	42.9828	0.0021	2.10243	0.00010	1645	49.5	3.3	0.10	0.150	0.0045
23	1682.60	0.02	46.6501	0.0007	1.94534	0.00003	8243	98.0	16.6	0.20	0.144	0.0016
24	1723.10	0.11	47.8788	0.0034	1.89824	0.00013	1019	46.4	2.1	0.09	0.167	0.0077
25	1743.00	0.08	48.4809	0.0025	1.87607	0.00009	1424	50.4	2.9	0.10	0.156	0.0055
26	1793.20	0.04	49.9957	0.0013	1.82271	0.00004	4831	78.1	9.7	0.16	0.174	0.0026
27	1827.07	0.08	51.0165	0.0023	1.78861	0.00008	2549	100.0	5.1	0.20	0.124	0.0044
28	1833.20	0.13	51.2010	0.0040	1.78260	0.00013	2343	102.6	4.7	0.21	0.172	0.0079
29	1857.91	0.04	51.9457	0.0012	1.75878	0.00004	2139	53.4	4.3	0.11	0.109	0.0026
30	1940.81	0.10	54.4483	0.0032	1.68371	0.00009	936	44.7	1.9	0.09	0.146	0.0068
31	2035.59	0.17	57.3328	0.0051	1.60566	0.00013	1299	57.4	2.6	0.12	0.262	0.0128
32	2050.04	0.03	57.7754	0.0008	1.59441	0.00002	11037	110.9	22.3	0.22	0.175	0.0016
33	2085.39	0.09	58.8607	0.0027	1.56757	0.00007	1873	56.3	3.8	0.11	0.192	0.0058
34	2103.46	0.14	59.4168	0.0044	1.55422	0.00010	819	44.1	1.7	0.09	0.174	0.0100
35	2142.96	0.08	60.6341	0.0025	1.52590	0.00006	2263	62.1	4.6	0.13	0.202	0.0056
36	2161.18	0.08	61.1966	0.0023	1.51321	0.00005	3343	74.0	6.7	0.15	0.239	0.0052
37	2242.58	0.06	63.7109	0.0018	1.45942	0.00004	2528	61.2	5.1	0.12	0.161	0.0038
38	2293.37	0.06	65.2781	0.0017	1.42812	0.00003	4855	80.2	9.8	0.16	0.225	0.0035
39	2315.04	0.14	65.9457	0.0042	1.41527	0.00008	731	41.6	1.5	0.08	0.155	0.0094
40	2365.02	0.35	67.4815	0.0107	1.38675	0.00019	2094	91.1	4.2	0.18	0.482	0.0245
41	2378.10	0.01	67.8824	0.0003	1.37953	0.00001	34682	194.0	69.9	0.39	0.143	0.0007
42	2424.93	0.09	69.3125	0.0026	1.35452	0.00005	4934	87.2	9.9	0.18	0.330	0.0058
43	2619.86	0.03	75.2133	0.0010	1.26221	0.00001	2269	54.0	4.6	0.11	0.093	0.0022
44	2940.52	0.07	85.0709	0.0023	1.13935	0.00002	2643	62.3	5.3	0.13	0.204	0.0048
45	3318.08	0.34	97.0425	0.0109	1.02809	0.00009	243	33.8	0.5	0.07	0.165	0.0258
46	3365.75	0.34	98.5789	0.0109	1.01614	0.00008	490	44.3	1.0	0.09	0.256	0.0255

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\MALACH2_.DAT; Nom exact : malachite **Fiche 38**
Date and time of the measurement : 26/11/98 14:34:7
Acquisition time : 06014 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 261198
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	633.27	0.09	14.7311	0.0028	6.00821	0.00114	3906	93.7	14.7	0.35	0.264	0.0065
2	725.49	0.04	17.5378	0.0012	5.05250	0.00034	10374	121.0	39.0	0.45	0.227	0.0026
3	769.07	0.18	18.8542	0.0055	4.70260	0.00136	1421	73.2	5.3	0.27	0.227	0.0127
4	834.99	0.08	20.8358	0.0023	4.25962	0.00046	1786	64.4	6.7	0.24	0.134	0.0051
5	941.79	0.03	24.0282	0.0009	3.70042	0.00013	23432	175.0	88.0	0.66	0.261	0.0019
6	1025.13	0.11	26.5115	0.0034	3.35916	0.00042	2853	92.0	10.7	0.35	0.235	0.0081
7	1069.62	0.05	27.8366	0.0016	3.20219	0.00018	2387	71.2	9.0	0.27	0.115	0.0035
8	1118.43	0.13	29.2915	0.0039	3.04637	0.00040	3245	114.6	12.2	0.43	0.242	0.0092
9	1132.77	0.13	29.7191	0.0039	3.00351	0.00039	4341	125.6	16.3	0.47	0.300	0.0098
10	1184.40	0.08	31.2604	0.0024	2.85884	0.00022	26622	223.2	100.0	0.84	0.654	0.0059
11	1214.25	0.10	32.1526	0.0030	2.78151	0.00025	7721	138.8	29.0	0.52	0.351	0.0068
12	1322.55	0.03	35.3983	0.0009	2.53356	0.00006	13178	193.1	49.5	0.73	0.179	0.0024
13	1339.99	0.63	35.9226	0.0191	2.49777	0.00128	11442	667.9	43.0	2.51	1.049	0.0484
14	1352.88	0.12	36.3100	0.0037	2.47201	0.00024	1522	116.7	5.7	0.44	0.135	0.0095
15	1369.49	0.15	36.8098	0.0045	2.43958	0.00029	1634	109.7	6.1	0.41	0.180	0.0116
16	1408.95	0.66	37.9992	0.0200	2.36591	0.00120	1913	287.4	7.2	1.08	0.303	0.0429
17	1415.47	0.17	38.1960	0.0052	2.35417	0.00031	960	214.9	3.6	0.81	0.119	0.0154
18	1430.29	0.16	38.6435	0.0049	2.32794	0.00028	3264	128.3	12.3	0.48	0.315	0.0121
19	1452.30	0.05	39.3086	0.0015	2.29006	0.00008	2340	75.9	8.8	0.29	0.101	0.0034
20	1511.51	0.12	41.1008	0.0036	2.19425	0.00018	3528	106.7	13.3	0.40	0.259	0.0082
21	1548.22	0.09	42.2135	0.0027	2.13895	0.00013	5218	113.8	19.6	0.43	0.268	0.0061
22	1595.27	0.23	43.6401	0.0070	2.07228	0.00032	4329	137.1	16.3	0.52	0.496	0.0166
23	1647.33	0.24	45.2179	0.0072	2.00356	0.00030	1369	86.7	5.1	0.33	0.238	0.0172
24	1663.99	0.23	45.7222	0.0070	1.98263	0.00029	2553	146.8	9.6	0.55	0.318	0.0175
25	1688.69	0.63	46.4697	0.0191	1.95247	0.00076	3772	261.4	14.2	0.98	0.724	0.0643
26	1721.67	0.42	47.4668	0.0127	1.91375	0.00048	5012	206.3	18.8	0.77	0.664	0.0286
27	1805.19	0.24	49.9850	0.0073	1.82308	0.00025	827	70.7	3.1	0.27	0.183	0.0173
28	1828.48	0.27	50.6867	0.0083	1.79947	0.00027	2333	112.1	8.8	0.42	0.385	0.0191
29	1947.94	0.18	54.2873	0.0054	1.68832	0.00015	4509	161.9	16.9	0.61	0.391	0.0139
30	1992.01	0.36	55.6199	0.0110	1.65098	0.00030	580	80.7	2.2	0.30	0.173	0.0263
31	2022.28	0.20	56.5372	0.0060	1.62635	0.00016	1419	97.5	5.3	0.37	0.205	0.0145
32	2065.04	0.63	57.8367	0.0192	1.59286	0.00048	7056	558.0	26.5	2.10	0.945	0.0660
33	2081.04	0.25	58.3235	0.0077	1.58072	0.00019	1127	226.4	4.2	0.85	0.212	0.0229
34	2126.94	0.26	59.7233	0.0081	1.54697	0.00019	1087	94.5	4.1	0.36	0.217	0.0195
35	2168.38	0.47	60.9891	0.0143	1.51787	0.00032	1438	160.8	5.4	0.60	0.339	0.0374
36	2185.48	0.50	61.5122	0.0153	1.50620	0.00034	1380	145.8	5.2	0.55	0.352	0.0389
37	2221.96	0.15	62.6285	0.0046	1.48201	0.00010	5344	148.1	20.1	0.56	0.393	0.0110
38	2307.29	0.23	65.2423	0.0070	1.42882	0.00014	2304	111.0	8.7	0.42	0.329	0.0167
39	2373.00	0.32	67.2547	0.0097	1.39087	0.00018	2268	117.2	8.5	0.44	0.415	0.0230
40	2428.93	0.52	68.9656	0.0160	1.36048	0.00028	2952	149.5	11.1	0.56	0.705	0.0382
41	2781.36	0.47	79.7129	0.0145	1.20189	0.00018	480	69.5	1.8	0.26	0.211	0.0343
42	2856.31	0.84	82.0086	0.0258	1.17395	0.00030	1433	125.2	5.4	0.47	0.646	0.0617

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\MALACHIT.DAT; Nom exact : malachite **Fiche 38**
Date and time of the measurement : 19/11/98 13:23:40
Acquisition time : 12011 seconds, Pattern resolution : 4096 channels,
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 191198
Peak Shape Function : Lorentzian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	633.00	0.00	14.7866	0.0000	5.98579	0.00000	8372	0.0	1.1	0.00	0.184	0.0000
2	724.89	0.04	17.5932	0.0012	5.03671	0.00033	17622	45.1	2.4	0.01	0.182	0.0000
3	769.00	0.00	18.9316	0.0000	4.68353	0.00000	749	0.0	0.1	0.00	0.212	0.0000
4	846.00	0.00	21.2567	0.0000	4.17620	0.00000	2318	0.0	0.3	0.00	0.241	0.0000
5	940.00	0.00	24.0806	0.0000	3.69247	0.00000	66924	0.0	9.0	0.00	0.120	0.0000
6	1023.50	0.28	26.5811	0.0085	3.35052	0.00105	1681	26.8	0.2	0.00	0.180	0.0000
7	1063.26	1.10	27.7704	0.0328	3.20968	0.00371	1030	19.0	0.1	0.00	0.329	0.0000
8	1120.81	0.05	29.4918	0.0014	3.02614	0.00014	5705	54.8	0.8	0.01	0.091	0.0000
9	1132.52	0.04	29.8422	0.0013	2.99139	0.00013	13608	50.7	1.8	0.01	0.150	0.0000
10	1179.94	0.00	31.2616	0.0001	2.85873	0.00001	745414	358.9	100.0	0.05	0.119	0.0000
11	1209.78	0.01	32.1555	0.0003	2.78127	0.00003	117696	124.5	15.8	0.02	0.149	0.0000
12	1244.99	0.24	33.2108	0.0071	2.69527	0.00056	2898	28.1	0.4	0.00	0.211	0.0000
13	1323.13	0.03	35.5570	0.0009	2.52262	0.00006	26915	55.9	3.6	0.01	0.180	0.0000
14	1353.30	0.04	36.4648	0.0011	2.46187	0.00007	17071	56.4	2.3	0.01	0.151	0.0000
15	1394.17	0.08	37.6963	0.0023	2.38422	0.00014	10717	37.0	1.4	0.00	0.211	0.0000
16	1414.93	0.11	38.3228	0.0032	2.34668	0.00019	8749	31.2	1.2	0.00	0.241	0.0000
17	1430.85	0.07	38.8037	0.0020	2.31869	0.00011	14181	41.0	1.9	0.01	0.211	0.0000
18	1468.75	0.09	39.9499	0.0028	2.25477	0.00015	10978	34.4	1.5	0.00	0.242	0.0000
19	1510.78	0.11	41.2231	0.0034	2.18802	0.00017	8717	32.3	1.2	0.00	0.242	0.0000
20	1547.66	0.06	42.3414	0.0018	2.13278	0.00009	16774	35.1	2.3	0.00	0.242	0.0000
21	1588.65	0.18	43.5852	0.0054	2.07476	0.00025	15044	28.2	2.0	0.00	0.394	0.0000
22	1601.34	0.21	43.9706	0.0064	2.05747	0.00028	2493	40.3	0.3	0.01	0.146	0.0000
23	1608.78	0.04	44.1964	0.0014	2.04748	0.00006	9384	55.7	1.3	0.01	0.118	0.0000
24	1649.91	0.17	45.4448	0.0053	1.99409	0.00022	5174	29.4	0.7	0.00	0.243	0.0000
25	1668.04	0.08	45.9949	0.0025	1.97151	0.00010	4442	42.6	0.6	0.01	0.123	0.0000
26	1686.86	0.10	46.5658	0.0031	1.94866	0.00012	8897	44.6	1.2	0.01	0.182	0.0000
27	1695.63	0.08	46.8320	0.0025	1.93820	0.00010	15071	44.8	2.0	0.01	0.212	0.0000
28	1716.16	0.13	47.4543	0.0040	1.91423	0.00015	8669	34.6	1.2	0.00	0.243	0.0000
29	1728.99	0.13	47.8435	0.0039	1.89956	0.00015	5645	37.6	0.8	0.01	0.182	0.0000
30	1740.70	0.19	48.1981	0.0057	1.88641	0.00021	5553	31.0	0.7	0.00	0.242	0.0000
31	1768.86	0.35	49.0512	0.0106	1.85558	0.00038	2395	26.5	0.3	0.00	0.242	0.0000
32	1789.22	0.16	49.6679	0.0049	1.83397	0.00017	1779	36.2	0.2	0.00	0.122	0.0001
33	1801.35	0.17	50.0351	0.0052	1.82137	0.00018	4439	31.5	0.6	0.00	0.212	0.0000
34	1831.10	0.23	50.9359	0.0069	1.79125	0.00023	3954	28.3	0.5	0.00	0.242	0.0000
35	1905.80	0.38	53.1987	0.0114	1.72027	0.00034	2676	25.4	0.4	0.00	0.273	0.0000
36	1938.82	0.04	54.1997	0.0011	1.69084	0.00003	16764	69.1	2.2	0.01	0.125	0.0000
37	1951.40	0.11	54.5814	0.0034	1.67991	0.00010	7017	42.3	0.9	0.01	0.183	0.0000
38	1964.67	0.09	54.9841	0.0028	1.66856	0.00008	12837	36.9	1.7	0.00	0.243	0.0000
39	1995.08	0.03	55.9076	0.0011	1.64317	0.00003	12815	59.9	1.7	0.01	0.122	0.0000
40	2025.60	0.39	56.8356	0.0118	1.61852	0.00031	2646	29.2	0.4	0.00	0.244	0.0000
41	2038.75	0.20	57.2358	0.0061	1.60815	0.00016	5487	32.2	0.7	0.00	0.244	0.0000
42	2061.17	0.09	57.9187	0.0028	1.59080	0.00007	17715	35.4	2.4	0.00	0.305	0.0000
43	2085.31	0.29	58.6542	0.0089	1.57260	0.00022	4763	27.5	0.6	0.00	0.305	0.0000
44	2108.67	0.15	59.3667	0.0045	1.55541	0.00011	3124	37.7	0.4	0.01	0.152	0.0000
45	2127.17	0.17	59.9313	0.0053	1.54210	0.00012	8130	29.4	1.1	0.00	0.305	0.0000
46	2153.95	0.27	60.7490	0.0083	1.52329	0.00019	2808	31.8	0.4	0.00	0.215	0.0000
47	2177.16	0.14	61.4578	0.0042	1.50741	0.00009	2778	42.3	0.4	0.01	0.129	0.0000
48	2222.25	0.14	62.8358	0.0043	1.47762	0.00009	14438	29.7	1.9	0.00	0.367	0.0000
49	2313.16	0.25	65.6154	0.0075	1.42160	0.00014	14892	22.2	2.0	0.00	0.550	0.0000
50	2337.43	0.14	66.3572	0.0043	1.40749	0.00008	8910	32.1	1.2	0.00	0.275	0.0000
51	2375.18	0.38	67.5110	0.0115	1.38622	0.00021	2970	27.3	0.4	0.00	0.275	0.0000

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\HC96-433.DAT; Nom exact : hydrocerrusite **Fiche 39**
Date and time of the measurement : 2/4/01 16:17:6
Acquisition time : 01800 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 020401
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	629.20	0.11	11.2587	0.0027	7.85224	0.00185	1249	52.9	23.7	1.00	0.153	0.0063
2	993.13	0.13	19.8750	0.0031	4.46330	0.00069	1052	40.9	20.0	0.78	0.171	0.0066
3	1036.73	0.16	20.9055	0.0038	4.24557	0.00076	1133	44.0	21.5	0.83	0.210	0.0083
4	1197.31	0.09	24.6927	0.0022	3.60232	0.00031	3300	64.5	62.6	1.23	0.243	0.0045
5	1303.98	0.07	27.1989	0.0017	3.27581	0.00020	4549	73.2	86.4	1.39	0.233	0.0035
6	1551.86	0.32	32.9869	0.0075	2.71305	0.00060	555	35.2	10.5	0.67	0.251	0.0166
7	1599.19	0.09	34.0882	0.0021	2.62787	0.00016	5268	78.6	100.0	1.49	0.313	0.0042
8	1682.88	0.49	36.0347	0.0115	2.49026	0.00077	359	34.4	6.8	0.65	0.288	0.0279
9	1870.18	0.20	40.3946	0.0046	2.23097	0.00024	846	34.7	16.1	0.66	0.242	0.0098
10	1986.95	0.05	43.1086	0.0011	2.09659	0.00005	1402	38.8	26.6	0.74	0.088	0.0023
11	2035.63	0.25	44.2354	0.0059	2.04576	0.00026	611	30.7	11.6	0.58	0.247	0.0125
12	2211.44	0.52	48.2631	0.0119	1.88402	0.00044	332	27.1	6.3	0.51	0.316	0.0263
13	2245.67	0.33	49.0379	0.0074	1.85605	0.00026	875	36.4	16.6	0.69	0.389	0.0161
14	2465.54	0.81	53.9634	0.0180	1.69769	0.00052	450	31.6	8.5	0.60	0.552	0.0400
15	2660.15	0.41	58.2925	0.0092	1.58149	0.00023	775	35.3	14.7	0.67	0.436	0.0202
16	3668.09	0.62	79.5423	0.0126	1.20404	0.00016	462	46.4	8.8	0.88	0.244	0.0247
17	3682.49	1.03	79.8360	0.0209	1.20035	0.00026	240	44.0	4.6	0.84	0.228	0.0389

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\AURI_REF.DAT; Nom exact : aurichalcite **Fiche 40**
Date and time of the measurement : 4/1/99 11:29:18
Acquisition time : 07187 seconds
Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 50 kV, Current used : 30 mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 040199 ; Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	576.43	0.01	13.0824	0.0003	6.76147	0.00016	95367	317.1	100.0	0.33	0.221	0.0006
2	795.55	0.03	19.6787	0.0008	4.50740	0.00019	11733	121.8	12.3	0.13	0.175	0.0018
3	924.01	0.14	23.5416	0.0042	3.77579	0.00067	2480	91.4	2.6	0.10	0.244	0.0101
4	941.87	0.04	24.0781	0.0012	3.69286	0.00018	27218	191.8	28.5	0.20	0.364	0.0025
5	1015.51	0.02	26.2891	0.0005	3.38708	0.00007	20297	161.7	21.3	0.17	0.151	0.0011
6	1066.26	0.06	27.8110	0.0017	3.20509	0.00019	3603	94.9	3.8	0.10	0.151	0.0040
7	1091.86	0.10	28.5780	0.0031	3.12078	0.00033	4939	152.0	5.2	0.16	0.240	0.0084
8	1098.77	0.08	28.7850	0.0025	3.09881	0.00026	1144	94.6	1.2	0.10	0.086	0.0059
9	1132.32	0.18	29.7899	0.0053	2.99653	0.00052	3378	124.6	3.5	0.13	0.369	0.0132
10	1167.51	0.11	30.8434	0.0033	2.89653	0.00030	5697	162.7	6.0	0.17	0.356	0.0091
11	1198.05	0.08	31.7575	0.0024	2.81522	0.00021	3567	120.4	3.7	0.13	0.201	0.0064
12	1223.48	0.31	32.5188	0.0094	2.75102	0.00077	949	103.3	1.0	0.11	0.209	0.0246
13	1233.05	0.23	32.8054	0.0068	2.72765	0.00055	1257	126.5	1.3	0.13	0.167	0.0192
14	1240.68	0.07	33.0339	0.0022	2.70929	0.00018	4340	131.3	4.6	0.14	0.163	0.0053
15	1267.10	0.23	33.8257	0.0069	2.64767	0.00053	2973	258.1	3.1	0.27	0.251	0.0190
16	1278.97	0.10	34.1812	0.0029	2.62094	0.00022	11952	372.0	12.5	0.39	0.257	0.0085
17	1289.20	0.33	34.4880	0.0100	2.59832	0.00073	3743	319.0	3.9	0.33	0.264	0.0176
18	1334.56	0.32	35.8492	0.0096	2.50272	0.00065	4550	465.9	4.8	0.49	0.323	0.0282
19	1342.62	0.32	36.0911	0.0096	2.48650	0.00064	10561	613.7	11.1	0.64	0.534	0.0133
20	1372.82	0.10	36.9989	0.0030	2.42755	0.00019	5828	129.1	6.1	0.14	0.333	0.0073
21	1435.08	0.11	38.8750	0.0032	2.31460	0.00019	1394	73.0	1.5	0.08	0.138	0.0077
22	1449.31	0.39	39.3048	0.0119	2.29027	0.00067	694	86.8	0.7	0.09	0.227	0.0290
23	1468.31	0.05	39.8792	0.0014	2.25860	0.00007	4584	93.9	4.8	0.10	0.142	0.0030
24	1482.07	0.23	40.2951	0.0069	2.23624	0.00037	2644	116.5	2.8	0.12	0.358	0.0173
25	1547.75	0.57	42.2844	0.0172	2.13553	0.00083	4067	233.6	4.3	0.24	0.649	0.0410
26	1562.64	0.29	42.7359	0.0089	2.11400	0.00042	900	158.4	0.9	0.17	0.204	0.0256
27	1576.84	0.29	43.1666	0.0088	2.09390	0.00041	911	78.1	1.0	0.08	0.233	0.0215
28	1703.59	0.25	47.0107	0.0075	1.93125	0.00029	3276	119.1	3.4	0.12	0.467	0.0175
29	1739.88	0.25	48.1097	0.0075	1.88967	0.00028	898	70.8	0.9	0.07	0.206	0.0176
30	1770.28	0.34	49.0300	0.0103	1.85633	0.00037	4021	276.5	4.2	0.29	0.301	0.0185
31	1779.76	0.29	49.3168	0.0089	1.84621	0.00031	2691	304.7	2.8	0.32	0.225	0.0177
32	1799.94	0.27	49.9271	0.0083	1.82506	0.00028	9135	257.6	9.6	0.27	0.750	0.0220
33	1868.82	0.76	52.0111	0.0231	1.75673	0.00072	2388	248.2	2.5	0.26	0.860	0.0742
34	1915.09	0.12	53.4120	0.0037	1.71390	0.00011	2485	98.6	2.6	0.10	0.221	0.0090
35	1938.04	0.02	54.1076	0.0006	1.69350	0.00002	17831	149.8	18.7	0.16	0.162	0.0013
36	1977.91	0.16	55.3172	0.0049	1.65930	0.00013	14230	275.5	14.9	0.29	0.549	0.0098
37	1981.43	0.19	55.4241	0.0058	1.65635	0.00016	735	124.5	0.8	0.13	0.103	0.0156
38	1996.59	0.28	55.8848	0.0087	1.64378	0.00023	2338	171.9	2.5	0.18	0.292	0.0191
39	2047.55	0.12	57.4360	0.0038	1.60302	0.00010	2613	94.9	2.7	0.10	0.235	0.0088
40	2105.10	0.28	59.1917	0.0086	1.55959	0.00021	2283	110.9	2.4	0.12	0.397	0.0205
41	2174.81	0.17	61.3234	0.0052	1.51039	0.00012	10547	173.7	11.1	0.18	0.727	0.0125
42	2297.97	0.11	65.0949	0.0033	1.43170	0.00006	3088	99.0	3.2	0.10	0.227	0.0079
43	2311.75	0.13	65.5172	0.0039	1.42349	0.00008	3457	107.8	3.6	0.11	0.278	0.0096
44	2324.98	0.19	65.9224	0.0060	1.41572	0.00011	532	57.9	0.6	0.06	0.121	0.0141
45	2384.21	0.18	67.7353	0.0054	1.38217	0.00010	4942	417.3	5.2	0.44	0.231	0.0095
46	2393.62	0.56	68.0233	0.0171	1.37702	0.00030	4988	434.5	5.2	0.46	0.388	0.0277
47	2434.80	0.32	69.2823	0.0099	1.35504	0.00017	716	75.1	0.8	0.08	0.203	0.0235

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\ROSA_RE.DAT; Nom exact : rosasite **Fiche 41**
Date and time of the measurement : 7/5/99 11:15:12
Acquisition time : 02818 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 070599
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	647.78	0.05	14.7113	0.0016	6.01625	0.00066	3007	68.0	5.7	0.13	0.155	0.0036
2	741.02	0.05	17.5271	0.0015	5.05556	0.00043	4060	81.0	7.6	0.15	0.170	0.0033
3	922.29	0.32	22.9947	0.0096	3.86433	0.00160	544	86.2	1.0	0.16	0.127	0.0187
4	927.63	0.19	23.1556	0.0058	3.83784	0.00095	1043	89.7	2.0	0.17	0.135	0.0117
5	958.82	0.04	24.0951	0.0011	3.69029	0.00017	6543	90.9	12.3	0.17	0.173	0.0023
6	1137.43	0.01	29.4605	0.0003	3.02928	0.00003	53216	235.1	100.0	0.44	0.164	0.0006
7	1162.61	0.21	30.2151	0.0064	2.95532	0.00061	1204	64.5	2.3	0.12	0.258	0.0149
8	1192.91	0.09	31.1227	0.0027	2.87117	0.00024	1397	53.4	2.6	0.10	0.148	0.0059
9	1205.89	0.28	31.5114	0.0084	2.83664	0.00074	232	35.7	0.4	0.07	0.115	0.0197
10	1233.58	0.15	32.3409	0.0044	2.76575	0.00036	791	47.4	1.5	0.09	0.159	0.0101
11	1309.10	0.11	34.6051	0.0033	2.58979	0.00024	4256	90.0	8.0	0.17	0.356	0.0077
12	1334.31	0.04	35.3622	0.0013	2.53606	0.00009	5033	81.6	9.5	0.15	0.177	0.0028
13	1356.57	0.03	36.0312	0.0008	2.49050	0.00005	5945	84.0	11.2	0.16	0.124	0.0017
14	1369.47	0.17	36.4192	0.0051	2.46485	0.00033	1100	57.6	2.1	0.11	0.217	0.0119
15	1436.96	0.07	38.4543	0.0022	2.33895	0.00013	2491	65.2	4.7	0.12	0.180	0.0047
16	1468.95	0.06	39.4223	0.0019	2.28372	0.00011	3682	74.8	6.9	0.14	0.206	0.0042
17	1556.63	0.07	42.0832	0.0023	2.14527	0.00011	2594	68.0	4.9	0.13	0.194	0.0051
18	1594.17	0.05	43.2245	0.0014	2.09123	0.00007	3017	68.1	5.7	0.13	0.142	0.0032
19	1650.98	0.19	44.9519	0.0057	2.01480	0.00024	2030	73.8	3.8	0.14	0.360	0.0132
20	1687.53	0.14	46.0629	0.0043	1.96876	0.00017	1495	58.2	2.8	0.11	0.238	0.0097
21	1727.14	0.46	47.2649	0.0140	1.92146	0.00054	1262	97.5	2.4	0.18	0.362	0.0321
22	1737.95	0.05	47.5927	0.0016	1.90898	0.00006	4402	100.1	8.3	0.19	0.167	0.0035
23	1770.67	0.03	48.5839	0.0010	1.87233	0.00004	6720	90.6	12.6	0.17	0.172	0.0021
24	1792.85	0.18	49.2552	0.0053	1.84837	0.00019	1048	56.5	2.0	0.11	0.222	0.0126
25	1854.01	0.18	51.1051	0.0054	1.78572	0.00017	1187	56.8	2.2	0.11	0.254	0.0126
26	1899.85	0.37	52.4919	0.0113	1.74176	0.00035	1701	81.6	3.2	0.15	0.550	0.0274
27	1950.76	0.16	54.0335	0.0049	1.69565	0.00014	1460	58.3	2.7	0.11	0.258	0.0109
28	1993.38	0.32	55.3270	0.0096	1.65903	0.00027	910	59.7	1.7	0.11	0.319	0.0225
29	2037.32	0.17	56.6641	0.0051	1.62301	0.00013	630	44.1	1.2	0.08	0.155	0.0114
30	2063.90	0.09	57.4748	0.0027	1.60203	0.00007	2121	63.3	4.0	0.12	0.202	0.0063
31	2086.55	0.04	58.1666	0.0013	1.58461	0.00003	1841	52.0	3.5	0.10	0.098	0.0027
32	2169.39	0.20	60.7031	0.0060	1.52433	0.00014	1341	68.2	2.5	0.13	0.266	0.0146
33	2184.63	0.02	61.1705	0.0005	1.51380	0.00001	6799	90.3	12.8	0.17	0.078	0.0009
34	2192.11	0.13	61.3997	0.0040	1.50869	0.00009	1713	68.0	3.2	0.13	0.210	0.0096
35	2238.62	0.19	62.8268	0.0058	1.47781	0.00012	766	51.5	1.4	0.10	0.194	0.0135
36	2285.00	0.36	64.2497	0.0112	1.44848	0.00023	669	62.1	1.3	0.12	0.301	0.0278
37	2303.64	0.13	64.8213	0.0041	1.43708	0.00008	1528	60.4	2.9	0.11	0.235	0.0095
38	2332.20	0.28	65.6967	0.0086	1.42003	0.00017	706	53.6	1.3	0.10	0.259	0.0204
39	2357.56	0.49	66.4734	0.0150	1.40531	0.00028	813	67.2	1.5	0.13	0.427	0.0366
40	2393.42	0.37	67.5705	0.0113	1.38514	0.00020	1588	78.1	3.0	0.15	0.538	0.0278
41	2446.23	0.72	69.1822	0.0221	1.35675	0.00038	404	53.5	0.8	0.10	0.403	0.0512
42	2485.39	0.11	70.3739	0.0033	1.33667	0.00005	792	40.9	1.5	0.08	0.133	0.0072
43	2503.00	0.69	70.9087	0.0208	1.32789	0.00034	512	63.5	1.0	0.12	0.403	0.0516
44	2570.53	0.12	72.9583	0.0035	1.29556	0.00005	1136	53.7	2.1	0.10	0.165	0.0080

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\HYDROZIN.DAT; Nom exact : hydrozincite **Fiche 42**
Date and time of the measurement : 23/11/98 14:49:34
Acquisition time : 02007 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	576.12	0.04	13.2522	0.0013	6.67522	0.00067	9317	35.6	3.5	0.01	0.155	0.0000
2	877.78	0.35	22.4054	0.0105	3.96463	0.00183	1414	9.0	0.5	0.00	0.329	0.0000
3	947.73	0.11	24.4968	0.0033	3.63068	0.00048	4123	16.9	1.5	0.01	0.239	0.0000
4	1082.41	0.11	28.5117	0.0032	3.12789	0.00035	5154	19.4	1.9	0.01	0.238	0.0000
5	1133.21	0.33	30.0259	0.0099	2.97351	0.00095	1066	11.4	0.4	0.00	0.239	0.0000
6	1158.06	0.20	30.7672	0.0060	2.90353	0.00055	2266	15.1	0.8	0.01	0.239	0.0000
7	1181.56	0.13	31.4688	0.0038	2.84038	0.00033	3714	16.9	1.4	0.01	0.239	0.0000
8	1223.16	0.00	32.7120	0.0001	2.73522	0.00001	269989	210.3	100.0	0.08	0.117	0.0000
9	1235.54	0.07	33.0823	0.0021	2.70544	0.00017	8113	31.8	3.0	0.01	0.180	0.0000
10	1249.93	0.18	33.5131	0.0055	2.67164	0.00043	2873	16.2	1.1	0.01	0.239	0.0000
11	1296.03	0.22	34.8961	0.0065	2.56886	0.00046	2250	12.8	0.8	0.00	0.270	0.0000
12	1345.21	0.06	36.3764	0.0018	2.46765	0.00012	10967	30.5	4.1	0.01	0.211	0.0000
13	1423.90	0.28	38.7579	0.0084	2.32132	0.00049	1337	11.8	0.5	0.00	0.243	0.0000
14	1440.62	0.17	39.2664	0.0053	2.29243	0.00030	2299	13.7	0.9	0.01	0.243	0.0000
15	1472.70	0.41	40.2436	0.0124	2.23899	0.00066	870	9.2	0.3	0.00	0.274	0.0000
16	1498.04	0.59	41.0168	0.0180	2.19855	0.00092	1152	8.2	0.4	0.00	0.397	0.0000
17	1518.05	0.47	41.6280	0.0145	2.16767	0.00072	677	9.7	0.3	0.00	0.245	0.0000
18	1563.56	0.62	43.0188	0.0190	2.10075	0.00089	413	8.3	0.2	0.00	0.244	0.0000
19	1580.84	0.55	43.5471	0.0168	2.07649	0.00076	792	9.9	0.3	0.00	0.275	0.0000
20	1594.90	0.37	43.9767	0.0114	2.05719	0.00051	1491	10.5	0.6	0.00	0.305	0.0000
21	1611.22	0.76	44.4751	0.0232	2.03529	0.00101	468	8.1	0.2	0.00	0.275	0.0000
22	1690.23	0.44	46.8820	0.0133	1.93625	0.00052	709	8.2	0.3	0.00	0.273	0.0000
23	1722.16	0.33	47.8504	0.0101	1.89930	0.00038	4167	7.6	1.5	0.00	0.606	0.0000
24	1783.93	0.51	49.7164	0.0153	1.83230	0.00053	895	7.9	0.3	0.00	0.332	0.0000
25	1812.22	0.62	50.5689	0.0187	1.80339	0.00062	1559	6.8	0.6	0.00	0.512	0.0000
26	1850.55	0.40	51.7240	0.0120	1.76580	0.00038	2373	8.1	0.9	0.00	0.482	0.0000
27	1943.57	0.21	54.5320	0.0064	1.68132	0.00018	6023	11.2	2.2	0.00	0.484	0.0000
28	1980.68	0.34	55.6578	0.0105	1.64995	0.00029	1683	12.7	0.6	0.00	0.274	0.0000
29	1993.04	0.52	56.0338	0.0157	1.63976	0.00042	850	11.9	0.3	0.00	0.244	0.0000
30	2082.82	0.17	58.7818	0.0053	1.56949	0.00013	3147	14.6	1.2	0.01	0.277	0.0000
31	2108.26	0.25	59.5647	0.0078	1.55072	0.00018	3043	14.6	1.1	0.01	0.308	0.0000
32	2122.98	0.31	60.0181	0.0097	1.54008	0.00023	1973	14.1	0.7	0.01	0.278	0.0000
33	2201.09	0.36	62.4291	0.0112	1.48627	0.00024	310	13.1	0.1	0.00	0.128	0.0001
34	2244.40	0.21	63.7669	0.0064	1.45827	0.00013	2541	13.9	0.9	0.01	0.278	0.0000
35	2324.53	0.54	66.2379	0.0165	1.40974	0.00031	421	7.6	0.2	0.00	0.246	0.0000
36	2350.19	0.35	67.0265	0.0107	1.39505	0.00020	306	11.6	0.1	0.00	0.130	0.0001
37	2411.32	0.68	68.8978	0.0208	1.36166	0.00036	1200	7.5	0.4	0.00	0.458	0.0000
38	2453.32	0.54	70.1758	0.0164	1.33996	0.00027	1786	7.0	0.7	0.00	0.516	0.0000
39	2917.35	0.92	84.3489	0.0287	1.14725	0.00032	602	5.9	0.2	0.00	0.436	0.0000
40	2950.29	0.54	85.3757	0.0170	1.13606	0.00018	185	10.8	0.1	0.00	0.134	0.0002
41	2994.22	0.52	86.7500	0.0164	1.12155	0.00017	158	10.1	0.1	0.00	0.130	0.0002

§File name : C:\WINEL\MICHEL~1\DIOPTASE.DAT; Nom exact : dioptase **Fiche 43**
Date and time of the measurement : 25/9/99 10:51:58
Acquisition time : 01402 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 230999
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	553.94	0.20	12.1359	0.0061	7.28688	0.00368	6164	212.1	19.6	0.67	0.418	0.0093
2	559.08	0.04	12.2916	0.0011	7.19494	0.00066	6782	178.0	21.6	0.57	0.139	0.0029
3	597.13	0.30	13.4451	0.0091	6.58015	0.00441	1049	74.1	3.3	0.24	0.334	0.0226
4	754.88	0.03	18.2263	0.0010	4.86334	0.00027	9078	103.0	28.9	0.33	0.198	0.0021
5	855.16	0.10	21.2640	0.0030	4.17495	0.00058	1174	47.1	3.7	0.15	0.158	0.0066
6	880.10	0.02	22.0192	0.0007	4.03345	0.00013	10889	109.2	34.6	0.35	0.161	0.0015
7	947.66	0.06	24.0630	0.0019	3.69528	0.00029	2051	55.1	6.5	0.18	0.154	0.0042
8	964.06	0.03	24.5588	0.0010	3.62180	0.00014	4428	72.8	14.1	0.23	0.132	0.0020
9	1045.27	0.04	27.0124	0.0012	3.29813	0.00014	4815	76.2	15.3	0.24	0.158	0.0023
10	1079.94	0.04	28.0587	0.0013	3.17747	0.00014	5110	78.6	16.3	0.25	0.183	0.0026
11	1136.39	0.07	29.7606	0.0020	2.99953	0.00020	1705	49.7	5.4	0.16	0.148	0.0043
12	1167.24	0.09	30.6901	0.0028	2.91076	0.00026	1194	45.2	3.8	0.14	0.159	0.0061
13	1231.91	0.04	32.6386	0.0011	2.74131	0.00009	3925	69.2	12.5	0.22	0.135	0.0023
14	1248.31	0.04	33.1328	0.0011	2.70154	0.00009	6332	87.0	20.1	0.28	0.172	0.0021
15	1297.53	0.04	34.6177	0.0011	2.58898	0.00008	31435	399.5	100.0	1.27	0.151	0.0017
16	1302.03	0.09	34.7536	0.0028	2.57917	0.00020	5236	364.5	16.7	1.16	0.105	0.0037
17	1372.83	0.02	36.8938	0.0005	2.43432	0.00003	11334	110.6	36.1	0.35	0.123	0.0010
18	1395.00	0.05	37.5654	0.0016	2.39232	0.00010	2485	60.4	7.9	0.19	0.144	0.0034
19	1439.18	0.20	38.9065	0.0060	2.31289	0.00034	416	34.4	1.3	0.11	0.156	0.0132
20	1462.65	0.05	39.6202	0.0015	2.27286	0.00008	3361	65.0	10.7	0.21	0.166	0.0029
21	1507.30	0.03	40.9803	0.0010	2.20051	0.00005	3459	63.6	11.0	0.20	0.120	0.0020
22	1528.79	0.24	41.6358	0.0073	2.16737	0.00036	364	33.9	1.2	0.11	0.170	0.0164
23	1568.68	0.04	42.8534	0.0012	2.10856	0.00006	5907	82.5	18.8	0.26	0.196	0.0024
24	1629.75	0.08	44.7187	0.0025	2.02485	0.00011	3135	71.8	10.0	0.23	0.217	0.0056
25	1638.67	0.02	44.9909	0.0007	2.01322	0.00003	8477	99.1	27.0	0.32	0.121	0.0013
26	1687.71	0.07	46.4880	0.0020	1.95182	0.00008	1745	49.2	5.6	0.16	0.157	0.0043
27	1748.78	0.08	48.3502	0.0025	1.88090	0.00009	1237	45.1	3.9	0.14	0.155	0.0054
28	1766.63	0.17	48.8937	0.0051	1.86126	0.00018	414	31.9	1.3	0.10	0.144	0.0121
29	1775.55	0.18	49.1652	0.0055	1.85161	0.00019	395	31.7	1.3	0.10	0.148	0.0127
30	1801.88	0.19	49.9670	0.0058	1.82377	0.00020	446	34.9	1.4	0.11	0.163	0.0139
31	1811.21	0.18	50.2509	0.0053	1.81412	0.00018	460	35.5	1.5	0.11	0.154	0.0126
32	1860.00	0.06	51.7358	0.0017	1.76549	0.00005	1562	45.8	5.0	0.15	0.129	0.0037
33	1875.85	0.08	52.2184	0.0025	1.75030	0.00008	1508	47.7	4.8	0.15	0.174	0.0054
34	1909.76	0.09	53.2513	0.0027	1.71876	0.00008	1613	50.9	5.1	0.16	0.185	0.0057
35	1929.07	0.06	53.8397	0.0018	1.70136	0.00005	2360	70.6	7.5	0.22	0.119	0.0039
36	1935.94	0.29	54.0493	0.0087	1.69526	0.00025	3791	526.4	12.1	1.67	0.138	0.0137
37	1939.32	0.12	54.1524	0.0036	1.69227	0.00010	3903	498.4	12.4	1.59	0.097	0.0043
38	1970.16	0.09	55.0933	0.0026	1.66558	0.00007	604	32.1	1.9	0.10	0.108	0.0060
39	2013.23	0.06	56.4097	0.0020	1.62979	0.00005	2502	56.8	8.0	0.18	0.189	0.0043
40	2039.19	0.12	57.2044	0.0037	1.60902	0.00009	1044	41.8	3.3	0.13	0.194	0.0077
41	2066.38	0.06	58.0378	0.0019	1.58789	0.00005	3879	69.2	12.3	0.22	0.240	0.0042
42	2184.44	0.05	61.6638	0.0015	1.50292	0.00003	5346	79.3	17.0	0.25	0.220	0.0030
43	2208.10	0.12	62.3911	0.0038	1.48714	0.00008	2244	97.1	7.1	0.31	0.159	0.0069
44	2213.46	0.13	62.5560	0.0039	1.48362	0.00008	1188	89.6	3.8	0.29	0.115	0.0069
45	2229.62	0.21	63.0528	0.0065	1.47312	0.00014	528	39.1	1.7	0.12	0.194	0.0145
46	2272.53	0.03	64.3714	0.0009	1.44609	0.00002	3351	64.2	10.7	0.20	0.109	0.0019
47	2301.77	0.23	65.2694	0.0070	1.42835	0.00014	273	31.1	0.9	0.10	0.135	0.0163
48	2322.39	0.04	65.9022	0.0012	1.41616	0.00002	3964	69.6	12.6	0.22	0.150	0.0025
49	2344.80	0.06	66.5896	0.0019	1.40320	0.00004	1147	52.1	3.6	0.17	0.086	0.0041
50	2350.08	0.03	66.7513	0.0008	1.40019	0.00002	6346	89.8	20.2	0.29	0.119	0.0018
51	2363.97	0.08	67.1771	0.0025	1.39234	0.00005	2724	66.2	8.7	0.21	0.237	0.0055
52	2400.42	0.07	68.2925	0.0022	1.37230	0.00004	1922	52.8	6.1	0.17	0.171	0.0044
53	2414.77	0.12	68.7312	0.0037	1.36460	0.00006	1053	45.3	3.3	0.14	0.192	0.0085
54	2439.07	0.04	69.4731	0.0011	1.35183	0.00002	6115	85.8	19.5	0.27	0.188	0.0025
55	2480.54	0.15	70.7372	0.0045	1.33074	0.00007	574	35.7	1.8	0.11	0.162	0.0105
56	2505.82	0.13	71.5066	0.0038	1.31830	0.00006	738	38.5	2.3	0.12	0.159	0.0089
57	2513.31	0.15	71.7347	0.0047	1.31467	0.00007	270	27.1	0.9	0.09	0.100	0.0106
58	2545.93	0.09	72.7268	0.0028	1.29916	0.00004	2397	72.1	7.6	0.23	0.202	0.0059
59	2557.74	0.52	73.0861	0.0159	1.29366	0.00024	737	69.9	2.3	0.22	0.350	0.0360
60	2590.11	0.16	74.0713	0.0050	1.27887	0.00007	588	39.1	1.9	0.12	0.159	0.0112
61	2598.97	0.10	74.3410	0.0031	1.27490	0.00005	279	44.8	0.9	0.14	0.062	0.0084
62	2603.12	0.33	74.4673	0.0101	1.27305	0.00015	1140	77.8	3.6	0.25	0.305	0.0178
63	2656.96	0.29	76.1090	0.0090	1.24962	0.00012	336	35.3	1.1	0.11	0.194	0.0214

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\CONNELIT.DAT; Nom exact : connélite **Fiche 44**
Date and time of the measurement : 25/9/99 11:55:52
Acquisition time : 03471 seconds, Pattern resolution : 8192 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 33 mA, Wavelength : 1.54056000 Å
Calibration name : 230999
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	525.74	0.09	11.2811	0.0026	7.83701	0.00180	29873	399.9	70.1	0.94	0.511	0.0044
2	530.24	0.04	11.4174	0.0013	7.74376	0.00088	12965	353.5	30.4	0.83	0.168	0.0034
3	573.07	0.32	12.7156	0.0096	6.95595	0.00522	1204	94.6	2.8	0.22	0.265	0.0240
4	587.83	0.21	13.1631	0.0064	6.72047	0.00327	1928	98.7	4.5	0.23	0.269	0.0159
5	695.15	0.07	16.4161	0.0023	5.39534	0.00074	9231	141.5	21.7	0.33	0.330	0.0052
6	726.50	0.04	17.3665	0.0012	5.10215	0.00034	22718	187.2	53.3	0.44	0.323	0.0026
7	803.61	0.05	19.7029	0.0016	4.50207	0.00037	11738	147.8	27.5	0.35	0.291	0.0037
8	839.47	0.08	20.7888	0.0025	4.26930	0.00050	6094	118.7	14.3	0.28	0.274	0.0056
9	904.88	0.13	22.7689	0.0041	3.90231	0.00069	2977	100.5	7.0	0.24	0.261	0.0095
10	936.00	0.06	23.7104	0.0018	3.74944	0.00028	9093	131.6	21.3	0.31	0.272	0.0040
11	1021.57	0.06	26.2969	0.0019	3.38623	0.00025	7913	128.0	18.6	0.30	0.264	0.0044
12	1078.42	0.05	28.0126	0.0014	3.18260	0.00016	23791	197.2	55.8	0.46	0.380	0.0030
13	1154.57	0.28	30.3082	0.0084	2.94657	0.00080	2187	125.6	5.1	0.29	0.363	0.0207
14	1174.83	0.26	30.9186	0.0078	2.88977	0.00071	816	77.5	1.9	0.18	0.180	0.0185
15	1204.22	0.23	31.8042	0.0068	2.81130	0.00059	965	81.6	2.3	0.19	0.177	0.0161
16	1244.11	0.03	33.0065	0.0008	2.71159	0.00007	32328	217.4	75.8	0.51	0.287	0.0019
17	1294.07	0.06	34.5132	0.0018	2.59658	0.00013	11399	163.2	26.7	0.38	0.275	0.0043
18	1309.42	0.08	34.9767	0.0024	2.56323	0.00017	10543	209.6	24.7	0.49	0.263	0.0066
19	1317.37	0.09	35.2167	0.0028	2.54630	0.00020	2098	146.3	4.9	0.34	0.113	0.0063
20	1351.21	0.04	36.2394	0.0011	2.47676	0.00007	20392	175.8	47.8	0.41	0.280	0.0024
21	1370.21	0.17	36.8144	0.0052	2.43938	0.00033	3311	120.8	7.8	0.28	0.314	0.0125
22	1416.24	0.09	38.2097	0.0027	2.35345	0.00016	5021	118.6	11.8	0.28	0.239	0.0064
23	1429.88	0.31	38.6240	0.0095	2.32916	0.00055	1418	107.4	3.3	0.25	0.270	0.0238
24	1469.16	0.03	39.8183	0.0008	2.26201	0.00004	42636	238.4	100.0	0.56	0.311	0.0018
25	1486.95	0.06	40.3602	0.0018	2.23287	0.00009	15661	176.7	36.7	0.41	0.330	0.0042
26	1526.39	0.09	41.5625	0.0028	2.17102	0.00014	7792	143.7	18.3	0.34	0.351	0.0066
27	1596.28	0.19	43.6963	0.0059	2.06982	0.00026	1977	97.3	4.6	0.23	0.279	0.0142
28	1633.66	0.17	44.8381	0.0051	2.01973	0.00022	3083	107.9	7.2	0.25	0.334	0.0122
29	1682.78	0.12	46.3377	0.0037	1.95780	0.00015	7121	152.2	16.7	0.36	0.353	0.0088
30	1697.18	0.27	46.7770	0.0082	1.94043	0.00032	1879	122.8	4.4	0.29	0.268	0.0184
31	1737.63	0.44	48.0104	0.0135	1.89342	0.00050	1909	118.8	4.5	0.28	0.495	0.0325
32	1783.33	0.34	49.4022	0.0103	1.84328	0.00036	992	84.5	2.3	0.20	0.266	0.0244
33	1826.93	0.15	50.7293	0.0045	1.79813	0.00015	4762	143.3	11.2	0.34	0.316	0.0106
34	1841.81	0.14	51.1822	0.0043	1.78328	0.00014	4772	149.0	11.2	0.35	0.308	0.0113
35	1861.54	0.34	51.7828	0.0104	1.76400	0.00033	2163	130.3	5.1	0.31	0.419	0.0273
36	1888.23	0.09	52.5954	0.0026	1.73864	0.00008	7825	138.5	18.4	0.32	0.347	0.0061
37	1921.29	0.39	53.6025	0.0118	1.70833	0.00035	2465	165.4	5.8	0.39	0.534	0.0328
38	1977.49	0.17	55.3171	0.0053	1.65937	0.00015	2112	104.2	5.0	0.24	0.258	0.0129
39	2012.63	0.38	56.3912	0.0116	1.63028	0.00031	2535	151.0	5.9	0.35	0.509	0.0298
40	2049.12	0.20	57.5086	0.0060	1.60123	0.00015	16089	591.5	37.7	1.39	0.386	0.0089
41	2063.00	0.58	57.9342	0.0178	1.59048	0.00045	7032	592.3	16.5	1.39	0.449	0.0275
42	2091.50	0.18	58.8087	0.0057	1.56890	0.00014	9353	279.1	21.9	0.65	0.381	0.0117
43	2104.73	0.28	59.2146	0.0087	1.55911	0.00021	4000	258.9	9.4	0.61	0.304	0.0159
44	2136.54	0.69	60.1918	0.0211	1.53611	0.00049	3852	404.0	9.0	0.95	0.407	0.0361
45	2146.94	0.46	60.5114	0.0143	1.52876	0.00033	2034	384.2	4.8	0.90	0.257	0.0243
46	2174.03	0.46	61.3440	0.0141	1.50999	0.00031	924	96.7	2.2	0.23	0.303	0.0339
47	2214.32	0.25	62.5826	0.0076	1.48305	0.00016	4392	222.5	10.3	0.52	0.314	0.0148
48	2227.82	0.14	62.9976	0.0042	1.47427	0.00009	10055	240.5	23.6	0.56	0.352	0.0087
49	2334.83	0.17	66.2839	0.0052	1.40892	0.00010	3178	110.5	7.5	0.26	0.330	0.0121
50	2382.79	0.21	67.7532	0.0065	1.38190	0.00012	5963	153.2	14.0	0.36	0.580	0.0152
51	2422.84	0.22	68.9777	0.0067	1.36033	0.00012	3240	119.8	7.6	0.28	0.407	0.0159
52	2452.00	0.21	69.8673	0.0064	1.34517	0.00011	3885	131.4	9.1	0.31	0.442	0.0155
53	2499.32	0.29	71.3087	0.0090	1.32148	0.00014	3287	146.7	7.7	0.34	0.509	0.0224
54	2535.63	0.15	72.4137	0.0044	1.30401	0.00007	9851	196.6	23.1	0.46	0.593	0.0112
55	2630.31	1.61	75.2959	0.0492	1.26108	0.00070	2441	343.8	5.7	0.81	1.399	0.1554
56	2679.46	0.43	76.7966	0.0130	1.24014	0.00018	2681	153.5	6.3	0.36	0.582	0.0314
57	2753.22	0.38	79.0580	0.0117	1.21024	0.00015	3887	168.0	9.1	0.39	0.695	0.0304
58	2787.74	0.44	80.1203	0.0136	1.19685	0.00017	2581	134.7	6.1	0.32	0.595	0.0342
59	2823.27	0.58	81.2162	0.0180	1.18344	0.00022	1565	119.6	3.7	0.28	0.550	0.0444
60	2861.66	0.80	82.4034	0.0249	1.16937	0.00029	751	98.5	1.8	0.23	0.430	0.0598
61	2934.68	0.79	84.6694	0.0245	1.14376	0.00027	736	98.2	1.7	0.23	0.415	0.0590
62	2963.39	0.33	85.5634	0.0102	1.13409	0.00011	2988	130.7	7.0	0.31	0.553	0.0254
63	3108.65	0.36	90.1119	0.0114	1.08828	0.00011	3539	140.6	8.3	0.33	0.666	0.0274
64	3389.20	0.60	99.0109	0.0193	1.01290	0.00015	4517	223.0	10.6	0.52	0.823	0.0436
65	3422.05	0.72	100.0578	0.0229	1.00510	0.00017	3439	218.9	8.1	0.51	0.775	0.0511
66	3524.21	0.47	103.3038	0.0149	0.98218	0.00010	2281	140.7	5.4	0.33	0.605	0.0376
67	3672.77	0.50	107.9659	0.0154	0.95232	0.00009	1580	108.6	3.7	0.25	0.493	0.0365

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PHOS.DAT; Nom exact : phosgènite **Fiche 46**
Date and time of the measurement : 30/11/98 16:24:29
Acquisition time : 05951 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 301198 ; Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	655.48	0.09	15.3965	0.0028	5.75002	0.00102	2616	72.3	10.5	0.29	0.215	0.0060
2	811.55	0.03	20.1186	0.0010	4.40980	0.00021	8113	102.2	32.5	0.41	0.171	0.0021
3	871.05	0.02	21.9016	0.0006	4.05467	0.00011	12065	119.7	48.4	0.48	0.138	0.0013
4	923.31	0.15	23.4627	0.0045	3.78831	0.00072	373	37.5	1.5	0.15	0.095	0.0104
5	957.39	0.02	24.4790	0.0005	3.63328	0.00007	22073	154.0	88.5	0.62	0.153	0.0010
6	988.32	0.22	25.4003	0.0065	3.50354	0.00088	351	38.8	1.4	0.16	0.120	0.0143
7	1036.16	0.08	26.8249	0.0024	3.32063	0.00030	1598	54.4	6.4	0.22	0.151	0.0053
8	1069.69	0.41	27.8231	0.0123	3.20371	0.00139	143	32.9	0.6	0.13	0.112	0.0282
9	1135.99	0.03	29.7992	0.0010	2.99562	0.00010	4513	76.5	18.1	0.31	0.134	0.0022
10	1178.69	0.03	31.0732	0.0008	2.87563	0.00007	4860	76.3	19.5	0.31	0.106	0.0016
11	1203.26	0.02	31.8073	0.0005	2.81092	0.00004	24937	163.1	100.0	0.65	0.180	0.0010
12	1304.30	0.02	34.8324	0.0005	2.57342	0.00004	17238	136.7	69.1	0.55	0.156	0.0011
13	1384.67	0.11	37.2483	0.0035	2.41186	0.00022	1151	48.4	4.6	0.19	0.175	0.0078
14	1452.05	0.10	39.2815	0.0030	2.29158	0.00017	1103	46.4	4.4	0.19	0.151	0.0068
15	1492.41	0.03	40.5022	0.0010	2.22529	0.00005	9460	118.6	37.9	0.48	0.152	0.0021
16	1500.02	0.04	40.7326	0.0013	2.21323	0.00007	6169	104.1	24.7	0.42	0.149	0.0027
17	1624.09	0.05	44.4929	0.0016	2.03452	0.00007	2524	62.9	10.1	0.25	0.143	0.0035
18	1671.88	0.03	45.9401	0.0009	1.97373	0.00004	7014	93.2	28.1	0.37	0.156	0.0019
19	1696.69	0.09	46.6909	0.0026	1.94373	0.00010	1617	56.7	6.5	0.23	0.160	0.0059
20	1718.79	0.02	47.3588	0.0007	1.91786	0.00003	11376	113.3	45.6	0.45	0.147	0.0013
21	1742.77	0.03	48.0829	0.0010	1.89066	0.00004	7516	96.1	30.1	0.39	0.175	0.0021
22	1809.58	0.07	50.0973	0.0021	1.81925	0.00007	1671	55.6	6.7	0.22	0.132	0.0045
23	1826.66	0.02	50.6120	0.0007	1.80195	0.00002	13130	123.7	52.7	0.50	0.178	0.0015
24	1869.84	0.03	51.9135	0.0010	1.75980	0.00003	7605	108.8	30.5	0.44	0.145	0.0023
25	1876.46	0.16	52.1130	0.0048	1.75353	0.00015	795	66.1	3.2	0.26	0.120	0.0107
26	1954.43	0.29	54.4677	0.0089	1.68315	0.00025	1861	421.3	7.5	1.69	0.161	0.0126
27	1960.17	0.38	54.6414	0.0114	1.67821	0.00032	4782	429.4	19.2	1.72	0.253	0.0150
28	2176.47	0.06	61.2393	0.0018	1.51226	0.00004	2943	64.6	11.8	0.26	0.180	0.0039
29	2234.05	0.09	63.0061	0.0027	1.47404	0.00006	4683	84.8	18.8	0.34	0.318	0.0056
30	2273.57	0.11	64.2185	0.0034	1.44910	0.00007	2318	66.0	9.3	0.26	0.257	0.0076
31	2292.68	0.01	64.8047	0.0004	1.43741	0.00001	15176	127.5	60.9	0.51	0.115	0.0008
32	2305.28	0.06	65.1912	0.0019	1.42981	0.00004	5662	89.5	22.7	0.36	0.255	0.0042
33	2364.08	0.10	66.9918	0.0031	1.39569	0.00006	1304	53.5	5.2	0.21	0.160	0.0069
34	2415.70	0.06	68.5683	0.0019	1.36740	0.00003	4676	84.9	18.7	0.34	0.239	0.0042
35	2435.69	0.07	69.1775	0.0023	1.35683	0.00004	2724	67.2	10.9	0.27	0.199	0.0050
36	2486.36	0.07	70.7173	0.0020	1.33102	0.00003	3015	69.3	12.1	0.28	0.192	0.0045
37	2557.50	0.10	72.8734	0.0029	1.29686	0.00004	3133	74.8	12.6	0.30	0.265	0.0065
38	2613.39	0.14	74.5660	0.0043	1.27156	0.00006	1229	54.0	4.9	0.22	0.205	0.0095
39	2666.11	0.10	76.1642	0.0032	1.24880	0.00004	2633	69.3	10.6	0.28	0.255	0.0069
40	2730.49	0.06	78.1217	0.0018	1.22234	0.00002	4081	77.7	16.4	0.31	0.208	0.0039
41	2835.68	0.09	81.3384	0.0027	1.18193	0.00003	3820	77.2	15.3	0.31	0.282	0.0058
42	2904.11	0.10	83.4453	0.0031	1.15736	0.00004	2558	69.2	10.3	0.28	0.254	0.0071
43	3018.50	0.24	86.9978	0.0074	1.11900	0.00008	1318	62.7	5.3	0.25	0.335	0.0173
44	3068.30	0.33	88.5576	0.0105	1.10327	0.00010	1397	69.4	5.6	0.28	0.457	0.0248
45	3128.33	0.16	90.4493	0.0050	1.08505	0.00005	1772	62.0	7.1	0.25	0.297	0.0111
46	3223.09	0.31	93.4542	0.0097	1.05789	0.00008	2149	79.4	8.6	0.32	0.558	0.0216
47	3457.97	0.19	100.9442	0.0062	0.99862	0.00004	1971	71.0	7.9	0.28	0.366	0.0140
48	3522.92	0.12	103.0078	0.0039	0.98416	0.00003	3440	82.4	13.8	0.33	0.359	0.0088
49	3623.14	0.22	106.1694	0.0070	0.96339	0.00004	2895	97.8	11.6	0.39	0.435	0.0174
50	3641.68	0.38	106.7503	0.0119	0.95974	0.00007	1096	80.1	4.4	0.32	0.340	0.0276
51	3870.70	0.56	113.8395	0.0174	0.91925	0.00009	3870	106.2	15.5	0.43	1.461	0.0432

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PYR61-72.DAT Nom exact : pyromorphite **Fiche 47**
Date and time of the measurement : 2/4/01 14:54:1, Acquisition time : 01802 seconds,
Pattern resolution : 4096 channels, Voltage used : 0 kV, Current used : 0 mA
Wavelength : 1.54050000 Å, Calibration name : 020401, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	1003.76	0.07	20.1263	0.0017	4.40814	0.00036	2201	57.4	18.3	0.48	0.139	0.0037
2	1046.58	0.13	21.1382	0.0030	4.19935	0.00060	1682	54.8	14.0	0.46	0.203	0.0069
3	1169.75	0.16	24.0439	0.0039	3.69803	0.00059	1130	48.3	9.4	0.40	0.196	0.0088
4	1207.99	0.33	24.9441	0.0077	3.56658	0.00109	367	36.0	3.0	0.30	0.165	0.0178
5	1256.16	0.11	26.0765	0.0025	3.41420	0.00033	2724	63.8	22.6	0.53	0.233	0.0055
6	1284.87	0.09	26.7506	0.0021	3.32968	0.00026	3338	68.4	27.7	0.57	0.223	0.0045
7	1396.70	0.05	29.3694	0.0011	3.03847	0.00012	12035	121.8	100.0	1.01	0.241	0.0024
8	1414.70	0.05	29.7898	0.0011	2.99653	0.00011	10536	114.3	87.5	0.95	0.226	0.0027
9	1438.63	0.10	30.3484	0.0024	2.94264	0.00022	5729	91.6	47.6	0.76	0.329	0.0052
10	1873.97	0.40	40.4827	0.0094	2.22632	0.00050	534	50.6	4.4	0.42	0.206	0.0202
11	1889.70	0.30	40.8489	0.0069	2.20719	0.00036	1514	64.7	12.6	0.54	0.315	0.0157
12	1987.19	0.09	43.1141	0.0021	2.09633	0.00010	3491	69.3	29.0	0.58	0.233	0.0046
13	2039.12	0.33	44.3160	0.0076	2.04223	0.00033	924	52.4	7.7	0.44	0.281	0.0171
14	2059.07	0.33	44.7766	0.0076	2.02228	0.00032	851	49.3	7.1	0.41	0.275	0.0178
15	2095.39	0.60	45.6128	0.0138	1.98713	0.00057	2530	299.0	21.0	2.48	0.234	0.0181
16	2103.21	0.45	45.7926	0.0102	1.97975	0.00042	1493	293.2	12.4	2.44	0.167	0.0137
17	2131.48	0.17	46.4408	0.0039	1.95361	0.00015	2706	64.8	22.5	0.54	0.355	0.0087
18	2162.52	0.18	47.1503	0.0042	1.92586	0.00016	1928	55.9	16.0	0.46	0.311	0.0094
19	2191.21	0.49	47.8038	0.0112	1.90105	0.00042	821	145.2	6.8	1.21	0.171	0.0168
20	2200.58	0.48	48.0165	0.0110	1.89312	0.00041	1769	150.8	14.7	1.25	0.244	0.0179
21	2248.83	0.26	49.1092	0.0060	1.85352	0.00021	993	44.4	8.3	0.37	0.294	0.0138
22	2446.45	0.44	53.5380	0.0099	1.71017	0.00029	481	35.9	4.0	0.30	0.287	0.0225
23	2523.43	0.76	55.2518	0.0168	1.66111	0.00047	1008	66.8	8.4	0.55	0.665	0.0411
24	2636.61	0.47	57.7694	0.0104	1.59456	0.00026	465	53.1	3.9	0.44	0.196	0.0249
25	2646.77	0.27	57.9952	0.0061	1.58889	0.00015	532	47.7	4.4	0.40	0.143	0.0128
26	2685.79	0.24	58.8621	0.0053	1.56754	0.00013	1909	60.5	15.9	0.50	0.376	0.0118
27	2724.07	0.33	59.7113	0.0073	1.54726	0.00017	2032	66.3	16.9	0.55	0.517	0.0168

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\ME98-853.DAT; Nom exact : ????????? **Fiche 26**
Date and time of the measurement : 3/4/01 9:57:59
Acquisition time : 01800 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 030401 ; Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	653.79	0.04	11.9463	0.0011	7.40179	0.00065	8306	102.3	100.0	1.23	0.196	0.0022
2	875.75	0.15	17.2086	0.0036	5.14841	0.00108	1097	46.9	13.2	0.56	0.182	0.0081
3	892.62	0.10	17.6084	0.0023	5.03240	0.00066	1932	54.5	23.3	0.66	0.177	0.0050
4	924.95	0.39	18.3743	0.0092	4.82432	0.00239	500	46.5	6.0	0.56	0.210	0.0230
5	936.39	0.28	18.6452	0.0066	4.75483	0.00168	424	40.5	5.1	0.49	0.144	0.0150
6	997.50	0.31	20.0921	0.0074	4.41556	0.00161	358	35.1	4.3	0.42	0.158	0.0168
7	1052.44	0.28	21.3918	0.0067	4.15014	0.00128	441	38.0	5.3	0.46	0.169	0.0154
8	1136.50	0.19	23.3774	0.0044	3.80194	0.00071	1059	48.1	12.7	0.58	0.213	0.0100
9	1179.65	0.23	24.3949	0.0055	3.64562	0.00081	445	34.8	5.4	0.42	0.148	0.0125
10	1198.34	0.12	24.8354	0.0027	3.58194	0.00039	2175	59.0	26.2	0.71	0.217	0.0061
11	1221.72	0.15	25.3859	0.0035	3.50550	0.00047	3448	77.1	41.5	0.93	0.348	0.0079
12	1322.40	0.09	27.7520	0.0021	3.21176	0.00024	2658	63.5	32.0	0.76	0.193	0.0044
13	1370.69	0.14	28.8837	0.0033	3.08845	0.00034	1717	60.1	20.7	0.72	0.208	0.0076
14	1383.46	0.15	29.1825	0.0035	3.05750	0.00036	1188	86.0	14.3	1.04	0.110	0.0071
15	1391.85	0.07	29.3789	0.0016	3.03751	0.00016	7186	121.3	86.5	1.46	0.183	0.0035
16	1452.62	0.15	30.7991	0.0035	2.90060	0.00033	1362	51.2	16.4	0.62	0.206	0.0079
17	1509.13	0.13	32.1178	0.0031	2.78445	0.00026	2919	68.2	35.1	0.82	0.290	0.0067
18	1550.51	0.14	33.0822	0.0032	2.70545	0.00025	2042	57.5	24.6	0.69	0.243	0.0070
19	1584.47	0.09	33.8732	0.0021	2.64406	0.00016	3461	67.7	41.7	0.81	0.228	0.0044
20	1660.78	0.33	35.6500	0.0078	2.51625	0.00053	1086	53.2	13.1	0.64	0.329	0.0176
21	1684.25	0.26	36.1963	0.0062	2.47951	0.00041	1193	51.8	14.4	0.62	0.292	0.0138
22	1919.13	0.09	41.6658	0.0020	2.16579	0.00010	2427	56.5	29.2	0.68	0.191	0.0044
23	1980.08	0.23	43.0816	0.0054	2.09784	0.00025	1580	57.4	19.0	0.69	0.333	0.0124
24	2098.71	0.28	45.8222	0.0065	1.97854	0.00027	684	42.1	8.2	0.51	0.232	0.0148
25	2149.64	0.43	46.9900	0.0098	1.93206	0.00038	584	43.6	7.0	0.52	0.289	0.0216
26	2214.97	0.10	48.4784	0.0024	1.87615	0.00009	1129	42.7	13.6	0.51	0.137	0.0053
27	2305.53	0.32	50.5254	0.0072	1.80484	0.00024	844	47.5	10.2	0.57	0.282	0.0163
28	2404.00	0.45	52.7345	0.0100	1.73432	0.00031	1262	80.9	15.2	0.97	0.444	0.0259
29	2545.02	0.23	55.8794	0.0052	1.64393	0.00014	2350	73.0	28.3	0.88	0.385	0.0124
30	2598.94	0.30	57.0790	0.0066	1.61220	0.00017	1390	58.7	16.7	0.71	0.343	0.0152
31	2731.57	0.13	60.0218	0.0029	1.53999	0.00007	2128	58.3	25.6	0.70	0.233	0.0066
32	3091.71	0.40	67.8548	0.0086	1.38003	0.00015	523	38.2	6.3	0.46	0.250	0.0199
33	3373.87	0.57	73.7200	0.0116	1.28405	0.00017	1118	63.7	13.5	0.77	0.474	0.0275
34	3430.16	0.42	74.8690	0.0087	1.26716	0.00013	780	47.9	9.4	0.58	0.304	0.0195

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PIGBLEU.DAT **Fiche Dbleu**
Date and time of the measurement : 27/4/99 7:41:42
Acquisition time : 48493 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 260499 ; Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	0.00	0.00	-4.6780	0.0000	-1.00000	0.00000	8	0.0	0.0	0.00	0.120	0.0000
2	1004.66	0.08	25.6558	0.0023	3.46923	0.00031	8471	315.7	14.7	0.55	0.135	0.0055
3	1192.00	0.00	31.2920	0.0000	2.85602	0.00000	53873	0.0	93.4	0.00	0.120	0.0000
4	1323.25	0.03	35.2351	0.0008	2.54492	0.00005	21928	303.5	38.0	0.53	0.120	0.0018
5	1376.68	0.02	36.8438	0.0007	2.43741	0.00004	57696	418.3	100.0	0.73	0.198	0.0015
6	1410.45	0.08	37.8625	0.0025	2.37414	0.00015	5394	269.5	9.3	0.47	0.112	0.0060
7	1594.49	0.03	43.4416	0.0008	2.08129	0.00004	21666	318.2	37.6	0.55	0.120	0.0019
8	1638.57	0.16	44.7812	0.0050	2.02208	0.00021	8247	390.0	14.3	0.68	0.231	0.0120
9	1779.60	0.32	49.0636	0.0098	1.85514	0.00035	5030	416.9	8.7	0.72	0.259	0.0238
10	1897.94	0.07	52.6535	0.0021	1.73679	0.00006	9967	319.6	17.3	0.55	0.141	0.0050
11	2060.78	0.03	57.6142	0.0009	1.59849	0.00002	25429	357.5	44.1	0.62	0.136	0.0022
12	2115.67	0.06	59.2950	0.0018	1.55712	0.00004	28796	444.4	49.9	0.77	0.258	0.0043
13	2309.17	0.04	65.2321	0.0013	1.42902	0.00003	39521	440.3	68.5	0.76	0.258	0.0031
14	2355.66	0.08	66.6564	0.0025	1.40190	0.00005	9447	311.6	16.4	0.54	0.157	0.0058
15	2410.78	0.06	68.3414	0.0020	1.37138	0.00003	12643	332.3	21.9	0.58	0.161	0.0046
16	2695.02	0.18	76.9844	0.0054	1.23753	0.00007	8028	631.0	13.9	1.09	0.185	0.0118
17	2705.10	0.26	77.2919	0.0081	1.23338	0.00011	14175	750.8	24.6	1.30	0.330	0.0195
18	2939.47	0.51	84.4959	0.0159	1.14562	0.00017	17345	887.2	30.1	1.54	0.836	0.0414

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\EEEEE.DAT; Nom exact : ????? **Fiche XXX**
Date and time of the measurement : 30/11/98 13:25:54
Acquisition time : 10133 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 0000000 kV, Current used : 0000000 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 301198
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	635.30	0.02	14.7796	0.0006	5.98860	0.00026	15259	139.0	15.1	0.14	0.158	0.0014
2	678.08	0.20	16.0854	0.0062	5.50527	0.00212	661	62.7	0.7	0.06	0.149	0.0149
3	689.79	0.11	16.4414	0.0035	5.38687	0.00114	1393	67.9	1.4	0.07	0.156	0.0081
4	746.94	0.04	18.1730	0.0013	4.87730	0.00035	14706	232.4	14.6	0.23	0.155	0.0026
5	752.87	0.01	18.3520	0.0002	4.83014	0.00005	100895	368.9	100.0	0.37	0.106	0.0004
6	796.64	0.24	19.6705	0.0071	4.50923	0.00162	797	73.2	0.8	0.07	0.185	0.0174
7	860.51	0.04	21.5862	0.0011	4.11319	0.00020	3805	77.4	3.8	0.08	0.112	0.0023
8	923.63	0.06	23.4723	0.0018	3.78679	0.00028	4954	93.3	4.9	0.09	0.199	0.0038
9	965.84	0.01	24.7307	0.0003	3.59687	0.00005	49219	228.4	48.8	0.23	0.159	0.0007
10	1014.59	0.01	26.1825	0.0004	3.40062	0.00005	24160	162.9	23.9	0.16	0.132	0.0008
11	1030.56	0.06	26.6582	0.0017	3.34101	0.00021	3051	76.0	3.0	0.08	0.149	0.0039
12	1097.69	0.08	28.6574	0.0024	3.11232	0.00026	1053	67.6	1.0	0.07	0.081	0.0053
13	1103.04	0.05	28.8168	0.0015	3.09546	0.00016	4108	94.4	4.1	0.09	0.135	0.0036
14	1133.92	0.01	29.7372	0.0002	3.00172	0.00002	74341	277.4	73.7	0.27	0.128	0.0004
15	1198.83	0.11	31.6750	0.0034	2.82236	0.00029	701	48.9	0.7	0.05	0.103	0.0077
16	1220.38	0.04	32.3190	0.0013	2.76757	0.00010	2904	69.0	2.9	0.07	0.112	0.0027
17	1249.44	0.21	33.1884	0.0063	2.69703	0.00049	5002	259.0	5.0	0.26	0.229	0.0107
18	1255.87	0.02	33.3808	0.0006	2.68193	0.00004	26051	284.4	25.8	0.28	0.128	0.0011
19	1305.42	0.01	34.8661	0.0004	2.57100	0.00003	30916	185.1	30.6	0.18	0.155	0.0008
20	1337.83	0.03	35.8390	0.0009	2.50341	0.00006	9220	110.3	9.1	0.11	0.166	0.0019
21	1375.55	0.03	36.9735	0.0009	2.42915	0.00005	7905	101.5	7.8	0.10	0.147	0.0018
22	1394.85	0.10	37.5548	0.0030	2.39288	0.00018	859	50.9	0.9	0.05	0.110	0.0069
23	1436.34	0.14	38.8067	0.0043	2.31852	0.00025	1886	106.6	1.9	0.11	0.151	0.0090
24	1442.79	0.04	39.0014	0.0012	2.30739	0.00007	7800	128.5	7.7	0.13	0.138	0.0024
25	1469.86	0.09	39.8198	0.0026	2.26183	0.00014	3195	81.1	3.2	0.08	0.226	0.0061
26	1486.37	0.17	40.3196	0.0051	2.23494	0.00027	549	48.2	0.5	0.05	0.127	0.0119
27	1538.94	0.08	41.9118	0.0025	2.15364	0.00012	1090	53.0	1.1	0.05	0.113	0.0059
28	1553.19	0.02	42.3436	0.0006	2.13268	0.00003	22598	162.3	22.4	0.16	0.176	0.0011
29	1586.65	0.04	43.3581	0.0012	2.08510	0.00005	2466	65.0	2.4	0.06	0.095	0.0025
30	1602.27	0.03	43.8314	0.0009	2.06368	0.00004	7734	102.3	7.7	0.10	0.143	0.0018
31	1624.44	0.02	44.5034	0.0007	2.03406	0.00003	9665	109.1	9.6	0.11	0.135	0.0015
32	1648.93	0.04	45.2455	0.0012	2.00241	0.00005	6141	93.6	6.1	0.09	0.164	0.0025
33	1695.32	0.02	46.6494	0.0007	1.94536	0.00003	13738	127.2	13.6	0.13	0.170	0.0015
34	1710.09	0.06	47.0960	0.0019	1.92795	0.00007	2564	68.6	2.5	0.07	0.153	0.0043
35	1738.86	0.18	47.9648	0.0054	1.89504	0.00020	1257	69.9	1.2	0.07	0.222	0.0127
36	1778.86	0.05	49.1714	0.0014	1.85132	0.00005	2220	64.6	2.2	0.06	0.112	0.0033
37	1794.73	0.04	49.6496	0.0011	1.83461	0.00004	5866	92.8	5.8	0.09	0.156	0.0024
38	1813.84	0.05	50.2255	0.0016	1.81491	0.00005	4272	86.5	4.2	0.09	0.172	0.0034
39	1828.84	0.01	50.6775	0.0003	1.79978	0.00001	14387	126.4	14.3	0.13	0.086	0.0007
40	1868.70	0.12	51.8791	0.0037	1.76088	0.00012	803	53.3	0.8	0.05	0.131	0.0087
41	1897.14	0.11	52.7367	0.0032	1.73425	0.00010	1000	55.7	1.0	0.06	0.132	0.0075
42	1921.33	0.05	53.4670	0.0016	1.71227	0.00005	1921	63.2	1.9	0.06	0.112	0.0037
43	1948.82	0.05	54.2981	0.0016	1.68801	0.00005	3046	76.1	3.0	0.08	0.145	0.0037
44	1958.79	0.03	54.5998	0.0010	1.67939	0.00003	2210	58.9	2.2	0.06	0.081	0.0022
45	1969.86	0.12	54.9348	0.0038	1.66994	0.00011	1208	62.4	1.2	0.06	0.162	0.0087
46	2008.81	0.04	56.1166	0.0012	1.63754	0.00003	11065	121.7	11.0	0.12	0.234	0.0025
47	2031.26	0.06	56.7993	0.0018	1.61947	0.00005	3066	74.1	3.0	0.07	0.160	0.0039
48	2065.60	0.12	57.8460	0.0036	1.59263	0.00009	905	55.7	0.9	0.06	0.133	0.0084
49	2095.45	0.04	58.7579	0.0011	1.57007	0.00003	5619	103.2	5.6	0.10	0.124	0.0026
50	2101.42	0.05	58.9404	0.0016	1.56564	0.00004	3067	86.8	3.0	0.09	0.113	0.0035
51	2116.80	0.02	59.4110	0.0007	1.55436	0.00002	11896	128.6	11.8	0.13	0.148	0.0016

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\HYDR_REF.DAT; Nom exact : ????? **Fiche XXX**
Date and time of the measurement : 4/1/99 13:36:36
Acquisition time : 06784 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 50 kV, Current used : 30 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 040199
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	579.38	0.05	13.1710	0.0014	6.71618	0.00071	11654	124.2	37.4	0.40	0.288	0.0030
2	879.80	0.16	22.2128	0.0049	3.99857	0.00088	3058	91.0	9.8	0.29	0.368	0.0114
3	913.45	0.57	23.2243	0.0171	3.82665	0.00278	744	76.4	2.4	0.25	0.364	0.0406
4	949.91	0.06	24.3198	0.0019	3.65670	0.00027	8711	114.0	27.9	0.37	0.306	0.0041
5	1019.73	0.31	26.4158	0.0093	3.37112	0.00116	266	43.8	0.9	0.14	0.117	0.0216
6	1084.36	0.05	28.3534	0.0016	3.14499	0.00017	14985	146.1	48.1	0.47	0.349	0.0034
7	1135.22	0.18	29.8766	0.0054	2.98803	0.00053	3148	103.5	10.1	0.33	0.359	0.0129
8	1159.82	0.10	30.6133	0.0030	2.91778	0.00028	8121	132.1	26.0	0.42	0.407	0.0073
9	1182.66	0.07	31.2970	0.0021	2.85558	0.00018	7802	120.8	25.0	0.39	0.292	0.0047
10	1236.56	0.05	32.9106	0.0016	2.71917	0.00013	27007	210.7	86.6	0.68	0.469	0.0041
11	1248.95	0.12	33.2818	0.0036	2.68968	0.00029	9230	204.6	29.6	0.66	0.355	0.0085
12	1297.05	0.10	34.7234	0.0031	2.58125	0.00022	5963	124.2	19.1	0.40	0.344	0.0073
13	1346.26	0.03	36.2006	0.0010	2.47923	0.00007	31180	203.2	100.0	0.65	0.344	0.0022
14	1425.14	0.14	38.5751	0.0043	2.33191	0.00025	4360	118.2	14.0	0.38	0.356	0.0108
15	1441.74	0.09	39.0762	0.0028	2.30315	0.00016	4810	106.7	15.4	0.34	0.269	0.0065
16	1473.13	0.19	40.0248	0.0059	2.25072	0.00032	1978	85.3	6.3	0.27	0.306	0.0140
17	1499.25	0.19	40.8151	0.0058	2.20895	0.00030	3710	113.9	11.9	0.37	0.407	0.0144
18	1518.51	0.23	41.3984	0.0069	2.17916	0.00035	2384	100.8	7.6	0.32	0.346	0.0164
19	1563.73	0.25	42.7690	0.0075	2.11245	0.00035	427	49.5	1.4	0.16	0.139	0.0176
20	1580.33	0.34	43.2726	0.0102	2.08902	0.00047	3104	172.2	10.0	0.55	0.386	0.0224
21	1595.64	0.23	43.7369	0.0069	2.06791	0.00031	3697	181.9	11.9	0.58	0.341	0.0181
22	1612.22	0.41	44.2398	0.0125	2.04556	0.00055	945	89.3	3.0	0.29	0.299	0.0307
23	1690.99	0.19	46.6289	0.0059	1.94617	0.00023	1389	69.7	4.5	0.22	0.264	0.0139
24	1703.40	0.07	47.0049	0.0021	1.93147	0.00008	1038	50.9	3.3	0.16	0.096	0.0049
25	1722.42	0.12	47.5812	0.0037	1.90942	0.00014	9673	140.9	31.0	0.45	0.573	0.0086
26	1783.72	0.18	49.4365	0.0054	1.84201	0.00019	1882	78.2	6.0	0.25	0.281	0.0125
27	1812.88	0.27	50.3188	0.0081	1.81177	0.00027	5337	132.4	17.1	0.42	0.732	0.0207
28	1850.67	0.14	51.4621	0.0042	1.77417	0.00014	5660	112.3	18.2	0.36	0.458	0.0098
29	1943.09	0.08	54.2608	0.0024	1.68908	0.00007	15232	158.6	48.9	0.51	0.518	0.0054
30	1981.10	0.49	55.4142	0.0148	1.65662	0.00041	8053	437.4	25.8	1.40	0.536	0.0250
31	1994.51	0.48	55.8216	0.0146	1.64549	0.00040	2438	412.7	7.8	1.32	0.318	0.0258
32	2036.54	0.00	57.1005	0.0000	1.61164	0.00000	0	0.0	0.0	0.00	0.000	0.0000
33	2082.67	0.08	58.5069	0.0025	1.57621	0.00006	10641	144.0	34.1	0.46	0.421	0.0060
34	2108.12	0.12	59.2842	0.0038	1.55738	0.00009	11725	216.6	37.6	0.69	0.420	0.0091
35	2123.08	0.12	59.7411	0.0037	1.54656	0.00009	6756	271.0	21.7	0.87	0.275	0.0100
36	2136.99	0.38	60.1665	0.0117	1.53663	0.00027	2885	291.6	9.3	0.94	0.388	0.0376
37	2157.20	0.45	60.7844	0.0139	1.52249	0.00031	4577	228.0	14.7	0.73	0.612	0.0330
38	2204.22	0.40	62.2237	0.0121	1.49068	0.00026	6600	196.7	21.2	0.63	1.043	0.0354
39	2243.72	0.12	63.4332	0.0038	1.46514	0.00008	11666	186.2	37.4	0.60	0.538	0.0100
40	2267.37	0.38	64.1577	0.0116	1.45033	0.00023	2494	141.2	8.0	0.45	0.469	0.0269
41	2354.20	0.41	66.8169	0.0127	1.39892	0.00023	3681	329.1	11.8	1.06	0.824	0.0525
42	2393.46	0.10	68.0183	0.0031	1.37710	0.00006	4848	160.3	15.5	0.51	0.244	0.0065
43	2409.06	0.40	68.4956	0.0122	1.36867	0.00021	4505	374.7	14.4	1.20	0.469	0.0422
44	2425.58	0.46	69.0006	0.0139	1.35988	0.00024	3395	305.2	10.9	0.98	0.391	0.0271
45	2452.67	0.21	69.8281	0.0065	1.34578	0.00011	6551	171.2	21.0	0.55	0.657	0.0171
46	2560.04	0.67	73.1042	0.0204	1.29334	0.00031	887	93.9	2.8	0.30	0.441	0.0474
47	2586.53	0.59	73.9123	0.0180	1.28118	0.00027	1865	130.1	6.0	0.42	0.679	0.0499
48	2701.47	0.28	77.4220	0.0085	1.23163	0.00011	3106	105.6	10.0	0.34	0.561	0.0199
49	2916.48	0.32	84.0357	0.0100	1.15072	0.00011	1842	86.8	5.9	0.28	0.457	0.0237
50	2948.04	0.39	85.0150	0.0122	1.13995	0.00013	2326	100.6	7.5	0.32	0.609	0.0292
51	2994.77	0.82	86.4705	0.0257	1.12446	0.00027	1019	93.5	3.3	0.30	0.606	0.0605
52	3055.21	0.57	88.3635	0.0178	1.10519	0.00018	885	79.5	2.8	0.25	0.425	0.0419
53	3289.89	0.02	95.8131	0.0005	1.03800	0.00000	28641	177.6	91.9	0.57	0.190	0.0010
54	3359.36	0.45	98.0357	0.0145	1.02031	0.00011	4273	142.2	13.7	0.46	0.998	0.0342
55	3932.64	0.10	115.9818	0.0032	0.90835	0.00002	6590	109.8	21.1	0.35	0.413	0.0072

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PIGMARR.DAT **Fiche Dmar**
Date and time of the measurement : 29/4/99 18:0:53
Acquisition time : 20018 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 260499, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	959.96	0.24	24.3072	0.0072	3.65857	0.00107	1650	186.8	4.3	0.48	0.133	0.0170
2	1150.31	0.08	30.0399	0.0024	2.97216	0.00024	12160	294.4	31.5	0.76	0.218	0.0058
3	1258.96	0.07	33.3030	0.0022	2.68802	0.00017	8127	234.1	21.1	0.61	0.159	0.0051
4	1327.12	0.03	35.3517	0.0008	2.53679	0.00006	38592	316.4	100.0	0.82	0.215	0.0020
5	1339.78	0.09	35.7324	0.0027	2.51063	0.00018	7635	241.3	19.8	0.63	0.179	0.0064
6	1513.16	0.26	40.9716	0.0079	2.20087	0.00040	1568	196.0	4.1	0.51	0.134	0.0187
7	1577.69	0.13	42.9310	0.0039	2.10485	0.00018	6805	264.4	17.6	0.69	0.218	0.0093
8	1796.78	0.20	49.5847	0.0061	1.83685	0.00021	4061	264.2	10.5	0.68	0.206	0.0147
9	1916.97	0.25	53.2315	0.0076	1.71929	0.00023	5163	314.9	13.4	0.82	0.277	0.0183
10	1949.54	0.17	54.2214	0.0050	1.69021	0.00014	4526	266.0	11.7	0.69	0.190	0.0120
11	2031.69	0.08	56.7248	0.0024	1.62142	0.00006	14150	315.5	36.7	0.82	0.236	0.0057
12	2213.09	0.08	62.2838	0.0023	1.48939	0.00005	20563	393.0	53.3	1.02	0.256	0.0058
13	2222.74	0.21	62.5800	0.0063	1.48305	0.00013	3757	318.5	9.7	0.83	0.167	0.0146
14	2273.90	0.30	64.1504	0.0092	1.45048	0.00019	1607	209.6	4.2	0.54	0.146	0.0215
15	2585.53	0.32	73.6550	0.0098	1.28502	0.00015	1897	229.4	4.9	0.59	0.169	0.0231
16	3089.82	0.29	89.1824	0.0092	1.09715	0.00009	5508	340.4	14.3	0.88	0.325	0.0220
17	3578.94	0.47	104.6748	0.0148	0.97300	0.00010	9351	474.8	24.2	1.23	0.680	0.0362

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PIGROUGE.DAT **Fiche Drge**
Date and time of the measurement : 27/4/99 11:26:30
Acquisition time : 12222 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 260499, Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	957.66	0.14	24.2377	0.0041	3.66890	0.00061	4298	201.7	22.4	1.05	0.185	0.0097
2	1257.86	0.03	33.2698	0.0010	2.69062	0.00008	19165	238.1	100.0	1.24	0.174	0.0023
3	1339.74	0.04	35.7313	0.0013	2.51071	0.00009	14295	225.1	74.6	1.17	0.173	0.0030
4	1512.93	0.12	40.9647	0.0036	2.20123	0.00018	4566	202.8	23.8	1.06	0.173	0.0085
5	1797.36	0.08	49.6022	0.0023	1.83625	0.00008	8681	230.5	45.3	1.20	0.189	0.0055
6	1949.49	0.07	54.2198	0.0020	1.69026	0.00006	10666	235.0	55.7	1.23	0.191	0.0046
7	2063.44	0.32	57.6954	0.0098	1.59643	0.00025	3711	262.5	19.4	1.37	0.285	0.0232
8	2223.08	0.11	62.5907	0.0032	1.48282	0.00007	7307	232.5	38.1	1.21	0.213	0.0076
9	2274.92	0.11	64.1816	0.0034	1.44985	0.00007	6887	233.5	35.9	1.22	0.211	0.0079
10	2535.06	0.48	72.1229	0.0145	1.30850	0.00023	6540	373.1	34.1	1.95	0.592	0.0354
11	2648.59	0.80	75.5705	0.0243	1.25713	0.00034	2990	328.5	15.6	1.71	0.477	0.0582
12	2939.65	1.40	84.5016	0.0435	1.14556	0.00048	1230	315.2	6.4	1.64	0.365	0.1096
13	2957.23	0.57	85.0467	0.0176	1.13961	0.00019	2710	308.3	14.1	1.61	0.329	0.0438
14	3237.04	0.71	93.8228	0.0225	1.05471	0.00019	2496	429.8	13.0	2.24	0.385	0.0606

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PIGVERT.DAT **Fiche DVert**
Date and time of the measurement : 29/4/99 9:46:8
Acquisition time : 58370 seconds, Pattern resolution : 4096 channels
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 260499 ; Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	754.99	0.32	18.1083	0.0097	4.89457	0.00261	1486	216.3	3.7	0.54	0.141	0.0230
2	772.34	0.25	18.6339	0.0076	4.75770	0.00193	2407	238.0	6.0	0.59	0.164	0.0182
3	834.52	0.34	20.5158	0.0104	4.32533	0.00216	6350	418.3	15.8	1.04	0.371	0.0257
4	974.40	0.21	24.7429	0.0064	3.59512	0.00091	2891	283.5	7.2	0.71	0.140	0.0152
5	1009.69	0.13	25.8077	0.0039	3.44916	0.00051	9970	420.5	24.8	1.05	0.220	0.0096
6	1063.11	0.09	27.4175	0.0029	3.25019	0.00033	16665	653.6	41.5	1.63	0.238	0.0077
7	1139.29	0.23	29.7087	0.0068	3.00453	0.00067	8188	1501.7	20.4	3.74	0.174	0.0142
8	1147.08	0.79	29.9427	0.0237	2.98158	0.00231	7125	1887.3	17.7	4.70	0.342	0.0475
9	1168.31	0.08	30.5805	0.0025	2.92084	0.00024	12497	515.1	31.1	1.28	0.189	0.0066
10	1278.57	0.14	33.8921	0.0041	2.64263	0.00031	5590	325.9	13.9	0.81	0.164	0.0101
11	1348.40	0.03	35.9919	0.0009	2.49312	0.00006	40150	381.8	100.0	0.95	0.202	0.0021
12	1364.95	0.14	36.4904	0.0043	2.46020	0.00028	4573	278.3	11.4	0.69	0.152	0.0101
13	1491.08	0.34	40.3019	0.0105	2.23588	0.00056	20131	749.3	50.1	1.87	0.761	0.0286
14	1546.82	0.54	41.9931	0.0163	2.14966	0.00080	34112	1293.3	85.0	3.22	1.471	0.0516
15	1602.49	0.13	43.6846	0.0040	2.07027	0.00018	14310	431.1	35.6	1.07	0.305	0.0097
16	1796.86	0.46	49.5870	0.0140	1.83678	0.00048	9173	576.5	22.8	1.44	0.533	0.0347
17	1829.69	0.25	50.5828	0.0076	1.80293	0.00025	4661	358.4	11.6	0.89	0.222	0.0184
18	1951.04	0.23	54.2670	0.0071	1.68890	0.00020	6543	380.8	16.3	0.95	0.268	0.0170
19	1977.80	0.23	55.0813	0.0069	1.66585	0.00019	2686	408.7	6.7	1.02	0.107	0.0148
20	1983.19	0.15	55.2456	0.0047	1.66128	0.00013	7188	460.4	17.9	1.15	0.155	0.0112
21	2066.71	0.08	57.7955	0.0025	1.59390	0.00006	19875	412.6	49.5	1.03	0.273	0.0061
22	2089.15	0.27	58.4825	0.0081	1.57680	0.00020	1152	210.9	2.9	0.53	0.093	0.0193
23	2252.76	0.07	63.5016	0.0021	1.46372	0.00004	23217	386.4	57.8	0.96	0.272	0.0050
24	2321.00	0.22	65.5947	0.0068	1.42199	0.00013	4733	315.9	11.8	0.79	0.219	0.0163
25	2632.82	0.31	75.0913	0.0096	1.26396	0.00014	3536	318.1	8.8	0.79	0.230	0.0228

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PIGJAUN.TXT,Peak Shape Function : Gaussian **Fche Djau**

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	647.08	0.21	33.5002	0.0062	2.67264	0.00048	1464	100.8	4.2	0.29	0.192	0.0146
2	1102.44	0.09	46.7057	0.0027	1.94315	0.00011	3101	155.7	8.9	0.45	0.138	0.0068
3	1130.81	0.07	47.5286	0.0021	1.91141	0.00008	5595	203.6	16.1	0.59	0.160	0.0055
4	1145.33	0.02	47.9496	0.0005	1.89560	0.00002	34714	243.1	100.0	0.70	0.158	0.0011
5	1286.60	0.13	52.0465	0.0038	1.75561	0.00012	3675	160.4	10.6	0.46	0.219	0.0097
6	1303.77	0.03	52.5445	0.0008	1.74014	0.00002	14739	161.9	42.5	0.47	0.156	0.0017
7	1409.81	0.06	55.6195	0.0018	1.65099	0.00005	4145	126.6	11.9	0.36	0.144	0.0044
8	1461.89	0.43	57.1297	0.0125	1.61088	0.00032	713	106.6	2.1	0.31	0.192	0.0304
9	1660.59	0.11	62.8921	0.0033	1.47644	0.00007	2246	107.9	6.5	0.31	0.153	0.0078
10	1776.80	0.11	66.2623	0.0033	1.40927	0.00006	3550	121.4	10.2	0.35	0.206	0.0078
11	1802.17	0.02	66.9980	0.0007	1.39558	0.00001	18441	165.6	53.1	0.48	0.173	0.0016
12	1882.03	0.18	69.3138	0.0052	1.35450	0.00009	2425	119.4	7.0	0.34	0.225	0.0121
13	2077.35	0.10	74.9782	0.0030	1.26559	0.00004	4370	127.4	12.6	0.37	0.225	0.0072
14	2107.79	0.02	75.8609	0.0007	1.25304	0.00001	20483	170.8	59.0	0.49	0.179	0.0015
15	2169.62	0.26	77.6540	0.0074	1.22853	0.00010	652	77.4	1.9	0.22	0.129	0.0173
16	2202.83	0.06	78.6171	0.0018	1.21587	0.00002	4869	107.5	14.0	0.31	0.167	0.0040
17	2273.26	0.29	80.6595	0.0085	1.19015	0.00010	455	68.7	1.3	0.20	0.117	0.0195
18	2451.72	0.37	85.8349	0.0107	1.13115	0.00011	639	81.3	1.8	0.23	0.178	0.0251
19	2561.60	0.11	89.0215	0.0032	1.09872	0.00003	2608	93.9	7.5	0.27	0.185	0.0072
20	2768.28	0.21	95.0150	0.0062	1.04460	0.00005	1226	87.0	3.5	0.25	0.187	0.0147
21	2814.74	0.06	96.3623	0.0017	1.03354	0.00001	7313	120.8	21.1	0.35	0.222	0.0039
22	2848.44	0.37	97.3397	0.0108	1.02575	0.00008	1067	95.5	3.1	0.27	0.254	0.0252
23	2898.44	0.06	98.7899	0.0019	1.01454	0.00001	6511	115.7	18.8	0.33	0.219	0.0041
24	2958.37	0.38	100.5276	0.0111	1.00163	0.00008	635	80.3	1.8	0.23	0.187	0.0263
25	3160.99	0.52	106.4038	0.0152	0.96191	0.00010	1634	123.3	4.7	0.36	0.433	0.0363

File name : C:\WINEL\MICHEL~1\PIGNOIR.DAT **Fiche Dnoir**
Date and time of the measurement : 28/4/99 9:0:14
Acquisition time : 00000 seconds, Pattern resolution : 4096 channel
Voltage used : 40 kV, Current used : 20 mA, Wavelength : 1.54050000 Å
Calibration name : 260499
Peak Shape Function : Gaussian

N°	Channel	esd	2Theta	esd	dspacing	esd	Intens.	esd	I(%)	esd	Fwhm	esd
1	962.00	0.09	24.3687	0.0026	3.64947	0.00039	18221	482.5	22.8	0.60	0.215	0.0062
2	1043.27	0.19	26.8197	0.0058	3.32125	0.00070	7803	504.5	9.7	0.63	0.199	0.0140
3	1145.76	0.20	29.9031	0.0060	2.98544	0.00058	11254	629.8	14.1	0.79	0.258	0.0149
4	1262.77	0.03	33.4174	0.0008	2.67908	0.00006	80059	596.6	100.0	0.75	0.231	0.0018
5	1322.38	0.06	35.2090	0.0018	2.54675	0.00012	42478	590.9	53.1	0.74	0.274	0.0042
6	1344.26	0.03	35.8675	0.0010	2.50149	0.00007	57690	557.5	72.1	0.70	0.225	0.0023
7	1518.14	0.09	41.1228	0.0028	2.19313	0.00014	17290	498.0	21.6	0.62	0.207	0.0065
8	1571.48	0.34	42.7422	0.0102	2.11371	0.00048	10336	648.1	12.9	0.81	0.356	0.0247
9	1802.84	0.06	49.7686	0.0019	1.83050	0.00006	37042	591.9	46.3	0.74	0.251	0.0044
10	1956.09	0.05	54.4205	0.0015	1.68450	0.00004	44793	590.9	55.9	0.74	0.238	0.0034
11	2023.11	0.19	56.4629	0.0057	1.62832	0.00015	16555	641.1	20.7	0.80	0.320	0.0137
12	2070.67	0.39	57.9167	0.0120	1.59085	0.00030	15104	835.5	18.9	1.04	0.501	0.0293
13	2203.13	0.17	61.9782	0.0052	1.49599	0.00011	26475	915.3	33.1	1.14	0.417	0.0138
14	2229.42	0.07	62.7853	0.0023	1.47869	0.00005	34501	656.8	43.1	0.82	0.278	0.0055
15	2280.84	0.08	64.3632	0.0026	1.44619	0.00005	22742	553.6	28.4	0.69	0.232	0.0062
16	2544.62	0.19	72.4129	0.0057	1.30397	0.00009	13717	581.3	17.1	0.73	0.280	0.0134
17	2656.12	0.34	75.7996	0.0104	1.25390	0.00015	11841	712.2	14.8	0.89	0.389	0.0255
18	2724.98	0.60	77.8986	0.0184	1.22528	0.00024	30579	1470.8	38.2	1.84	1.117	0.0503

Titre : Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et Physico-chimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments.

Par Michel BOUCHARD-ABOUCHACRA
Sous la direction du Pr. David C. SMITH
Décembre 2001

Disciplines : Spectroscopie/ Archéometrie/ Minéralogie
Nombre de Références : 310 Ref.

Mots clés : Microscopie Raman, spectroscopie, minéraux, préhistoire, peinture, pigment, métaux, corrosion, vitraux, verre, *in situ*, chlorure, oxyde, hydroxyde, sulfate, phosphate, silicate, manganèse, carbone

Muséum National d'Histoire Naturelle
Laboratoire de Minéralogie
61 rue Buffon,
75005 Paris, France

Résumé : L'évaluation des capacités non-destructives de la Microscopie Raman en Archéologie est la ligne directrice de ce travail de recherche. Trois domaines ont été choisis afin d'estimer les avantages et les limites d'une telle technique d'analyse ; il s'agit de l'étude 1) des pigments issus des peintures préhistoriques, 2) des produits de corrosion de métaux d'origine archéologique et 3) des vitraux (le verre, la coloration et l'altération). Les résultats plus ou moins « positifs » selon les domaines, mettent en évidence, par exemple, les capacités de la MR à distinguer les *oxydes de Mn* du *carbone* dans les peintures noires préhistoriques ou encore, la facile identification de l'hématite ; ils permettent également de distinguer assez facilement les différentes phases d'altérations existantes sur les métaux corrodés (sulfates, oxydes, chlorures…). Enfin, si l'étude du verre et des colorations en surface offrent des résultats assez positifs (complexes de type : $PbCrO_4.PbO$), l'identification de la coloration dans la masse des vitraux par des colloï des métalliques reste plus complexe. La fluorescence constitue également un des désavantages certain de cette méthode. Toutefois, la réussite de cette technique, dans le domaine de *l'archéometrie*, où elle est encore peu appliquée, permet d'entrevoir un avenir prospère et une utilité incontestable pour les archéologues, restaurateurs et conservateurs.

Title : *Evaluation of the capacity of Raman Microscopy in the mineralogical and physico-chemical characterization of archaeological material : corroded metals, stained-glass and pigments* :

Abstract : This study is based on the evaluation of the capacity of non-destructive physico-chemical analysis by Raman Microscopy in three artistic and archaeological domains : metal corrosion, stained-glass and Prehistoric pigments. The study presents different levels of results depending on the field of application. In relation to Prehistoric pigments the results show clearly the capacity of distinguishing in black pigments, manganese oxide from amorphous carbon, or, the facility of identification of hematite in

red pigments. Concerning the study of the corrosion products of metals, RM is indubitably an ideal technique for the identification and differentiation of the diverse alteration products observed on archæological metallic material (sulphates, chlorides, oxides…). Finally, in the case of stained-glass, the positive results obtained in the study of the glass itself or in the study of the superficial coloration is counterbalanced by the complexity of identification of glass coloration due to metallic colloid particles, or by the fluorescent problem particularly important in this last application. However, the global result is clearly optimistic and demonstrate the utility of such a non-destructive technique for archæologists, restorers or conservators.