



## **La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance ?**

Annabelle Milleville, Ludovic Bellot-Gurlet, Bernard Champagnon, Danielle  
Santallier

### **► To cite this version:**

Annabelle Milleville, Ludovic Bellot-Gurlet, Bernard Champagnon, Danielle Santallier. La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance ?. Archeosciences, revue d'Archéométrie, 2003, 27, pp.123-130. <10.3406/arsci.2003.1048>. <hal-01851284>

**HAL Id: hal-01851284**

**<https://hal.science/hal-01851284v1>**

Submitted on 29 Jul 2018

**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.



HAL Authorization

# La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance ?

Annabelle Milleville, Ludovic Bellot-Gurlet, Bernard Champagnon, Danielle Santallier

## Abstract

*Obsidians are natural glasses widely used in prehistoric lithic industry. We studied the structure by Raman spectroscopy of four obsidians representing calc-alkaline and peralkaline compositions. Silicate networks appear particularly well defined, remarkably polymerised even if various amounts of alkali allow one to establish various degrees of Structural signatures obtained are especially sensitive to compositional variations whereas heat treatments performed show a great stability of the vitreous structure. Micro-Raman spectroscopy also allowed us the mineralogical determination of many micro-inclusions, present however in a very vitreous obsidian. The parameters provided by Raman spectroscopy makes it possible to consider structural signatures applied to provenance studies.*

## Résumé

*Obsidians are natural glasses widely used in prehistoric lithic industry. We studied the structure by Raman spectroscopy of four obsidians representing calc-alkaline and peralkaline compositions. Silicate networks appear particularly well defined, remarkably polymerised even if various amounts of alkali allow one to establish various degrees of Structural signatures obtained are especially sensitive to compositional variations whereas heat treatments performed show a great stability of the vitreous structure. Micro-Raman spectroscopy also allowed us the mineralogical determination of many micro-inclusions, present however in a very vitreous obsidian. The parameters provided by Raman spectroscopy makes it possible to consider structural signatures applied to provenance studies.*

## Citer ce document / Cite this document :

Milleville Annabelle, Bellot-Gurlet Ludovic, Champagnon Bernard, Santallier Danielle. La micro-spectroscopie Raman pour l'étude des obsidiennes : structure, micro-inclusions et études de provenance ?. In: Revue d'Archéométrie, n°27, 2003. pp. 123-130.

doi : 10.3406/arsci.2003.1048

[http://www.persee.fr/doc/arsci\\_0399-1237\\_2003\\_num\\_27\\_1\\_1048](http://www.persee.fr/doc/arsci_0399-1237_2003_num_27_1_1048)

Document généré le 15/10/2015

# LA MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN POUR L'ÉTUDE DES OBSIDIENNES : STRUCTURE, MICRO-INCLUSIONS, ET ÉTUDES DE PROVENANCE ?

Annabelle MILLEVILLE\* et \*\*, Ludovic BELLOT-GURLET\* et \*\*\*, Bernard CHAMPAGNON\* et Danielle SANTALLIER\*\*\*\*

**Résumé :** Les obsidiennes sont des verres naturels largement utilisés dans l'industrie lithique préhistorique. Nous avons étudié par spectroscopie Raman la structure de quatre obsidiennes représentant des compositions calco-alcalines et peralcalines. Les réseaux silicatés apparaissent particulièrement bien définis, remarquablement polymérisés et ce même si les proportions d'alcalins présentes permettent d'établir différents degrés de polymérisation. Les signatures structurales obtenues se sont avérées très sensibles aux variations de composition alors que la réalisation de traitements thermiques a permis de constater une grande stabilité de la structure vitreuse. La micro-spectroscopie Raman a aussi permis la détermination des nombreuses micro-inclusions cristallines présentes dans une obsidienne pourtant fortement vitreuse. Les différents paramètres fournis par la spectroscopie Raman permettent d'envisager des signatures structurales applicables aux études de provenance.

**Abstract:** Obsidians are natural glasses widely used in prehistoric lithic industry. We studied the structure by Raman spectroscopy of four obsidians representing calc-alkaline and peralkaline compositions. Silicate networks appear particularly well defined, remarkably polymerised even if various amounts of alkali allow one to establish various degrees of polymerisation. Structural signatures obtained are especially sensitive to compositional variations whereas heat treatments performed show a great stability of the vitreous structure. Micro-Raman spectroscopy also allowed us the mineralogical determination of many micro-inclusions, present however in a very vitreous obsidian. The parameters provided by Raman spectroscopy makes it possible to consider structural signatures applied to provenance studies.

**Mots-clefs :** Obsidienne, spectroscopie Raman, caractérisation structurale, micro-inclusions, durabilité.

**Key-words:** Obsidian, Raman spectroscopy, structural characterisation, micro-inclusions, durability.

## INTRODUCTION

L'obsidienne est un verre naturel recherché et échangé très tôt dans l'histoire de l'Homme, dans de multiples régions du globe, en particulier dans le Bassin méditerranéen. Elle constitue l'une des "meilleures" roches dures aptes à la taille. En effet, elle possède des propriétés mécaniques qui facilitent sa fracturation puisque les ondes de chocs se propagent librement dans ce milieu isotrope. De plus, l'aspect esthétique des artefacts en obsidienne constitue sans aucun doute un critère de choix de cette matière première.

Depuis les années soixante, les études sur sa circulation et sa provenance se développent, classiquement basées

sur les analyses élémentaires (Cann et Renfrew, 1964). En effet, la signature chimique des obsidiennes est stable, normalement unique pour chaque source, ce qui permet d'étudier les provenances par l'analyse de leur composition, de retrouver les sources géologiques et de reconstruire les réseaux de diffusion (Cauvin *et al.*, 1998 ; Shackley, 1998).

Néanmoins, dans certains cas particuliers, il s'avère très difficile de différencier des sources (Bellot-Gurlet *et al.*, 1999a), de même qu'il est rarement possible de faire des distinctions au sein d'une même coulée répartie sur un massif volcanique. Ces restrictions prennent toute leur importance si l'on considère qu'il y coexiste des ateliers de taille présentant des caractéristiques techniques voire culturelles différentes (Balkan-Atli *et al.*, 1999).

\* Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UMR 5620/CNRS - Université Claude Bernard Lyon 1, bât. Lippmann, 12 rue Ampère, 69622 VILLEURBANNE. champ@pcml.univ-lyon1.fr

\*\* Adresse actuelle : Laboratoire de Chrono-Écologie, UMR 6565 du CNRS, et "Archéométrie et Archéologie", UMR 5138 du CNRS. Université Claude Bernard Lyon 1, bât. Géode, 2 rue R. Dubois, 69622 VILLEURBANNE. Annabelle.Milleville@univ-lyon1.fr

\*\*\* Adresse actuelle : Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075/CNRS - Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2 rue H. Dunant, 94320 THIAIS. Bellot-Gurlet@glvt-cnrs.fr

\*\*\*\* "Archéométrie et Archéologie", UMR 5138 du CNRS, UFR des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard Lyon 1, bât. Géode, 2 rue R. Dubois, 69622 VILLEURBANNE.

L'étude d'autres caractéristiques de ce matériau, telles que sa structure, pourrait-elle conduire à des discriminations plus fines des sources de matière première ? L'étude structurale de l'obsidienne, qui est un verre naturel, s'apparente à celle des verres industriels. Or les progrès analytiques portant sur ce matériau permettent d'y déceler un certain ordre à moyenne distance. La compréhension de la structure des "verres silicatés" est actuellement en plein essor, notamment grâce à la micro-spectroscopie Raman (Champagnon *et al.*, 2000) mais l'application aux verres naturels est encore rare (White et Minser, 1984). Cette étude propose d'évaluer l'apport de la spectroscopie Raman à la caractérisation des obsidiennes et de voir en quoi ce type d'analyse pourrait apporter des réponses pertinentes aux problématiques archéologiques actuelles.

Une autre partie de l'étude concerne la stabilité des obsidiennes qui comme tous les verres sont métastables. Les plus anciennes connues ont 80 Ma (Bonetti *et al.*, 1998) et rares sont celles qui ont plus de 20 Ma. Afin d'évaluer l'instabilité thermodynamique du verre par rapport aux altérations chimiques, nous avons procédé à des recuits à haute température afin d'étudier la stabilité de la structure vitreuse vis-à-vis de ces traitements.

### ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

L'obsidienne est un verre issu d'un volcanisme acide. Elle provient des liquides magmatiques les plus différenciés, c'est-à-dire de teneurs en silice supérieures à 70 % (massique), dont les caractéristiques chimiques, mécaniques et thermiques permettent la formation de verres massifs dans les conditions normales de surface (Gourgau, 1998). Leur composition est complexe, puisque comme toute roche elle comporte, outre les éléments dits majeurs (teneurs > 1 %), un grand nombre d'éléments traces.

Les mesures présentées concernent des obsidiennes provenant de différentes sources géologiques. Un des échantillons a servi de base à l'étude, sa structure vitreuse et ses micro-inclusions ont été étudiées en détail, et il a été utilisé pour l'étude de l'influence des traitements thermiques. Cet échantillon (photo 1) provient des affleurements de Kömürçü sur le massif volcanique du Göllü Dağ (Cappadoce, Turquie) qui est une source de matière première intensivement exploitée par les préhistoriques. Le gîte de Kömürçü présente un intérêt particulier car il a fourni la matière première de l'imposant atelier de taille de Kale Tepe, en cours de fouille depuis 1997 et qui

a révélé des traces d'exploitation allant du Paléolithique moyen au Chalcolithique (Balkan-Atli et Binder, 1999).

L'origine des autres échantillons étudiés est indiquée dans le tableau 1, où sont détaillées leurs compositions en éléments majeurs. Ces échantillons sont des représentants de deux grandes familles de composition chimiques (définies en fonction de leurs teneurs relatives en alcalins et aluminium) avec les obsidiennes calco-alcalines de Kömürçü et de Lipari, et les peralcalines de Bingöl-peralcalin et de Sierra de Pachuca.

Source	Kömürçü	Lipari	Bingöl-peralcalin	Sierra de Pachuca
Pays	Turquie	Italie	Turquie	Mexique
Affleurement	Kale Tepe		Cavuslar	
Échantillon	KomKT (moy.)	LIP	Cavuslar	PCC
Référence	(1)	(2)	(3)	(4)
%				
SiO <sub>2</sub>	77,7 *	74,88	75,8 *	77,7 *
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,45	13,26	10,52	10,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	1,65	3,76	2,33
MnO	0,06	0,06	0,06	0,16
MgO	0,12		0,002	0,05
CaO	0,41	0,68	0,17	0,11
Na <sub>2</sub> O	3,79	4,15	5,26	5,29
K <sub>2</sub> O	4,57	4,65	4,23	3,75
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,07	0,16	0,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01		0,01	0,01

Tab. 1 : Liste des échantillons d'obsidienne étudiés, avec pour chacune des sources, définies par leur groupe compositionnel, les teneurs en éléments majeurs.

(1) Valeurs moyenne sur deux échantillons de l'affleurement de Kale Tepe. Analyses ICP-AES (Bellot-Gurlet, 1998).

(2) Analyse PIXE (Poupeau *et al.*, 2000).

(3) Analyses ICP-AES (Bellot-Gurlet, 1998).

(4) Analyses ICP-AES (Bellot-Gurlet *et al.*, 1999b).

\* En ICP-AES, le protocole expérimental utilisé ne permet pas le dosage de la silice. La valeur donnée (italique) est obtenue par différence avec les autres éléments.

### ÉTUDE STRUCTURALE

Notre principale méthode d'analyse est la micro-spectroscopie Raman. La technique Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'essentiel des mesures ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (Lyon) sur un spectromètre Raman Dilor XY couplé à un microscope Olympus BH-2 en mode confocal et associé à un laser Argon, dont nous avons utilisé l'émission à 514,5 nm (dans le vert) et à 457,9 nm (dans le bleu). Ce spectromètre est de type "soustractif", un enchaînement de trois réseaux ne sélectionne qu'une partie du spectre afin de rejeter la raie Laser d'excitation diffusée par l'échantillon. La résolution spectrale obtenue est d'environ 1 cm<sup>-1</sup>. Ce montage optique entraîne la perte d'une partie de l'intensité du signal à mesurer, mais il permet d'observer des fréquences proches de la raie Laser. D'autres mesures ont été réalisées au Laboratoire de Dynamique Interaction et Réactivité (Thiais) sur un spectromètre Jobin Yvon LabRam Infinity équipé d'un laser Nd:YAG doublé émettant dans le vert à 532 nm. Le microscope associé utilise

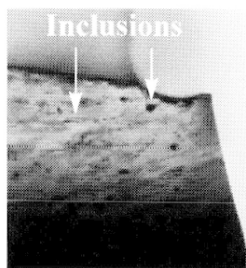


Photo 1 : Biseau de l'obsidienne de Kömürçü (KomKT) en lumière transmise sous microscope (x50). Verticalement, l'augmentation d'épaisseur accroît l'opacité.

aussi un montage confocal. La résolution spectrale de ce système est de l'ordre de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Cet appareil est basé sur l'utilisation d'un filtre "Notch" qui soustrait l'émission Laser du signal mesuré. Ce type de dispositif, disponible depuis le milieu des années 1990, ne permet pas l'observation des basses fréquences, mais l'utilisation d'un seul réseau permet de recueillir un maximum de signal et d'obtenir des rapports signal sur bruit beaucoup plus favorables.

La spectroscopie Raman permet d'accéder à la "structure" des verres, définie comme amorphe. En effet, le verre est un solide non cristallin, obtenu par figeage d'un liquide surfondu (baisse rapide de la température qui empêche la cristallisation). Sa structure ne présente pas d'ordre à grande distance. Le motif structural de base des verres silicatés est un groupement tétraédrique  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dont le nombre d'oxygènes pontants traduit l'état de polymérisation. Les tétraèdres s'organisent en de longues chaînes ramifiées et emmêlées (fig. 1). Le verre est donc métastable, hors de l'équilibre

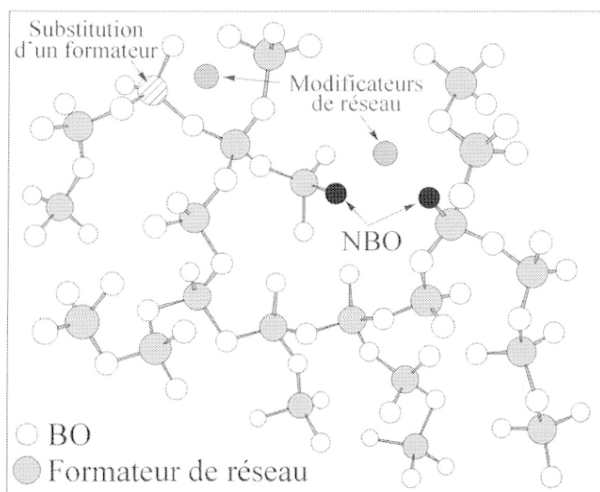


Fig. 1 : Schématisation de la structure d'un verre. Les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  reliés par des oxygènes pontants (*Bridging Oxygen* : BO) forment des chaînes parfois rompues (dépolymérisation) par des oxygènes non-pontants (*Non-Bridging Oxygen* : NBO). Les compensations de charge nécessaires suite à la présence des NBO ou à la substitution de Si par d'autres formateurs de réseaux (Al ou Fe) sont réalisées par des ions modificateurs de réseau (Na, K, Ca, Mn...).

énergétique, la structure vitreuse pouvant disparaître au fil du temps pour laisser place à des minéraux.

### Verre de silice

Le spectre Raman de la silice (fig. 2) présente plusieurs bandes à différentes énergies. Dans les basses fréquences, le pic de boson (autour de  $50\text{ cm}^{-1}$ ) est relatif à l'ordre à moyenne distance. Concernant les moyennes fréquences, la bande principale entre  $430$  et  $460\text{ cm}^{-1}$  souligne l'ordre à courte distance et correspond aux vibrations d'élongation symétrique au sein de la chaîne Si-O-Si (McMillan, 1984) et est donc reliée à l'angle inter-tétraédrique. Deux raies fines présentes à  $495$  et  $606\text{ cm}^{-1}$  sont appelées raies de défauts  $D_1$  et  $D_2$ . Leur interprétation, longtemps supposée liée à l'existence de cycles à respectivement quatre et trois tétraèdres (Galeener, 1982 ; Barrio *et al.*, 1993), a été récemment confirmée (Pasquarello et Car, 1998). Enfin, le domaine des hautes fréquences, présente une bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  due aux mouvements des atomes de silicium dans les tétraèdres (McMillan et Piriou, 1983) et une bande faible à  $1060\text{ cm}^{-1}$  liée aux étirements d'un réseau complètement polymérisé (McMillan, 1984), c'est-à-dire des tétraèdres avec 4 oxygènes pontants, nommé aussi  $Q^4$  (ces vibrations donnent aussi une autre bande encore plus faible vers  $1200\text{ cm}^{-1}$ ).

Le cas échéant cette région montre aussi entre  $950$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$  d'autres raies liées à la déramification du réseau silicaté, c'est-à-dire à la présence d'oxygènes non-pontants très fréquents pour des verres de composition plus complexe, tels que les obsidiennes, comportant des ions modificateurs de réseaux.

### Obsidienne de K m rc 

La figure 3 présente le spectre Raman réalisé avec une raie excitatrice à  $514,5\text{ nm}$  de l'échantillon KomKt, depuis les basses fréquences ( $< 150\text{ cm}^{-1}$ , possible grâce au spectromètre Dilor XY) jusqu'à  $1280\text{ cm}^{-1}$ . Pour les hautes fréquences, comme cela est visible dès  $800\text{ cm}^{-1}$ , appar it un signal croissant de luminescence. Ce signal "parasite" de forte intensité ne permet pas de visualiser les bandes Raman que l'on pourrait attendre à ces énergies.

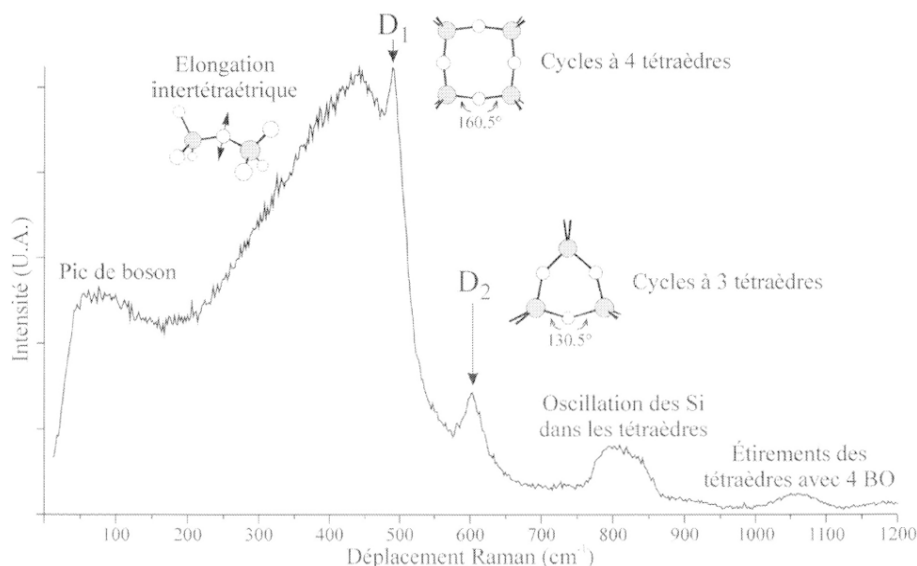


Fig. 2 : Spectre Raman d'une silice pure montrant les différentes vibrations d'un réseau vitreux de  $\text{SiO}_4$  (modifié d'après Champagnon *et al.*, 2000).

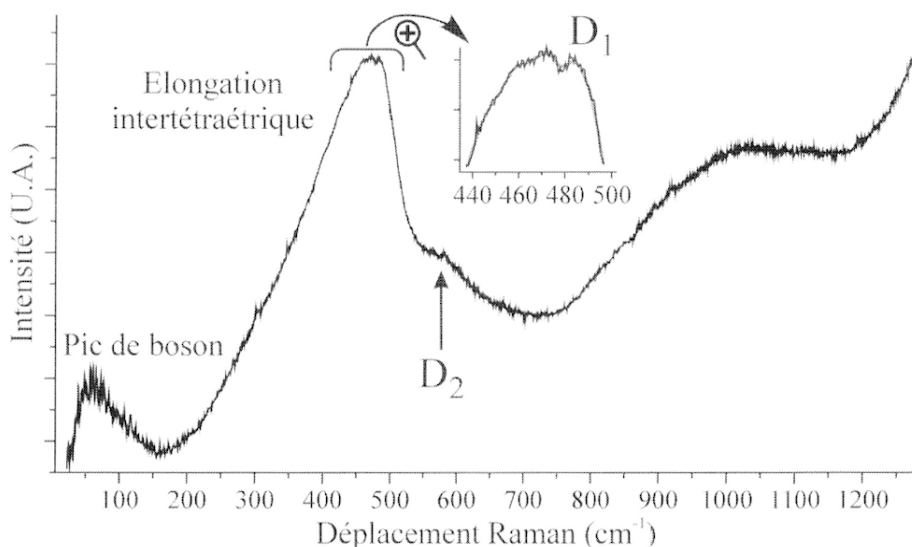


Fig. 3 : Spectre Raman de l'échantillon KomKT pour les basses, moyennes et hautes fréquences. Spectromètre Dilor XY. Conditions expérimentales : laser : 514,5 nm, objectif : x50, temps d'acquisition : 60 min.

Les basses fréquences montrent un pic de boson semblable à celui d'un verre de silice pure. Les moyennes fréquences soulignent aussi la similarité avec la silice, avec la large bande autour de  $465\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de toutes les structures amorphes de silice, mais aussi les raies  $D_1$  (à  $485\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  (moins marquée vers  $580\text{ cm}^{-1}$ ) qui témoignent de l'existence d'arrangements particuliers.

Pour s'affranchir de l'émission de luminescence dans la partie haute fréquence, il est possible de rechercher une longueur d'onde qui l'excite plus faiblement, de façon à permettre une observation satisfaisante des signaux Raman. La figure 4a montre le spectre obtenu avec une excitation à  $457,9\text{ nm}$  dans le bleu pour lequel les bandes Raman à haute fréquence sont alors parfaitement observables. Ce spectre est suffisamment défini pour être cor-

rigé avec une ligne de base afin d'obtenir un spectre ne contenant que les émissions Raman (fig. 4b) utilisable pour un traitement plus détaillé. Alors qu'une excitation dans le rouge (à  $633$  ou  $785\text{ nm}$ ) n'améliore pas significativement le spectre, l'utilisation du spectromètre LabRam Infinity avec une meilleure sensibilité permet d'obtenir après soustraction d'une ligne de base un spectre comparable à celui obtenu à  $457,9\text{ nm}$  (fig. 4c).

La partie haute fréquence montre alors (fig. 4), comme pour la silice, une bande à  $850\text{ cm}^{-1}$  et un massif s'étendant de  $950$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des verres contenant des modificateurs de réseaux (McMillan, 1984). En première approximation, on peut considérer que trois bandes principales composent ce massif comme l'illustre la figure 5. Ces bandes sont classiquement interprétées (Mysen *et al.*, 1980 ; Sharma et Simons, 1981 ; Zotov *et al.*, 1999) comme les vibrations des tétraèdres sans oxygène non-pontant pour la bande à  $1129\text{ cm}^{-1}$ , de tétraèdres avec un oxygène non-pontant à  $1015\text{ cm}^{-1}$ , de tétraèdres avec deux oxygènes non-pontants à  $944\text{ cm}^{-1}$ . Ces différentes espèces sont aussi nommées selon leur nombre d'oxygènes pontants, respectivement  $Q^4$ ,  $Q^3$  et  $Q^2$ .

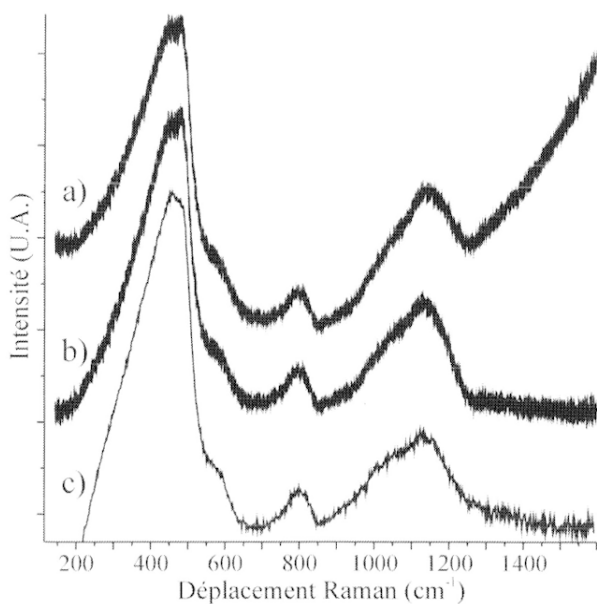


Fig. 4 : Spectre Raman de l'échantillon KomKT pour les moyennes et hautes fréquences.

a) et b) Spectromètre Dilor XY. Conditions expérimentales : laser :  $457,9\text{ nm}$ , objectif : x50, temps d'acquisition : 60 min.  
a) Spectre brut ; b) Spectre corrigé d'une ligne de base.  
c) Spectromètre LabRam Infinity. Conditions expérimentales : laser :  $532\text{ nm}$ , objectif : x50, temps d'acquisition : 40 min. Spectre corrigé d'une ligne de base.

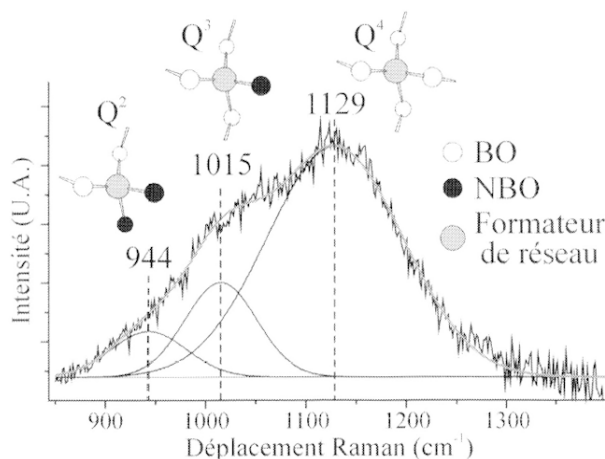


Fig. 5 : Extrait de la partie haute fréquence du spectre Raman de l'échantillon KomKT (voir fig. 4c). Ajustement du spectre expérimental avec trois bandes gaussiennes réalisé à l'aide du logiciel Origin (Microcal). Ces trois bandes sont attribuées aux vibrations de tétraèdres ayant de 4 à 2 oxygènes pontants.

Un plus grand nombre de gaussiennes pourraient être proposées pour reproduire cette partie du spectre Raman (Seifert *et al.*, 1982). Cependant la qualité de l'ajustement obtenu ne sera pas toujours améliorée et même si certaines bandes sont liées à la présence de structures particulières, suite par exemple à des substitutions de Si par Al (McMillan *et al.*, 1982), ces modifications (Mysen *et al.*, 1982 ; Mysen, 1995) sont mineures et leurs contributions relatives ne sont pas suffisamment contraintes pour être utilisées comme caractéristiques discriminantes reproductibles entre différents échantillons d'obsidiennes.

A partir de ces spectres nous pouvons conclure que la matrice vitreuse des obsidiennes de K  m  rc   possède des caractéristiques structurales proches de celles d'un verre de silice pure. La composition élémentaire de cette obsidienne calco-alcaline (tab. 1), avec la présence importante d'aluminium et significative d'alcalins (K et Na), ne modifie pas de manière fondamentale la structure silicatée. Elle est particulièrement bien polymérisée car la partie haute fréquence du spectre Raman (fig. 5) ne montre qu'une présence limitée de tétraèdres avec un oxygène non-pontant ( $Q^3$ ) et une présence encore inférieure des espèces  $Q^2$  par rapport à la contribution des tétraèdres complètement liés ( $Q^4$ ).

#### Autres obsidiennes

Les spectres présentés sur les autres échantillons d'obsidienne vont se limiter aux moyennes et hautes fréquences, où les signaux les plus caractéristiques sont présents.

La figure 6 présente les spectres Raman obtenus pour les obsidiennes de Lipari, Sierra de Pachuca et Cavuslar. Ces spectres bruts obtenus avec une raie excitatrice à 532 nm (spectromètre LabRam Infinity) montrent des signaux de luminescence plus ou moins intenses pour la partie haute fréquence, mais les caractéristiques principales des émissions Raman sont déjà observables. La soustraction d'une ligne de base permet d'obtenir des spectres Raman caractéristiques du verre (fig. 7) et qui vont pouvoir être comparés d'un échantillon à l'autre pour une interprétation détaillée.

Pour ces trois échantillons l'ensemble des bandes caractéristiques d'un verre silicaté sont présentes. Cependant, d'un échantillon à l'autre, des variations nettes sont visibles sur les intensités relatives des bandes mais aussi

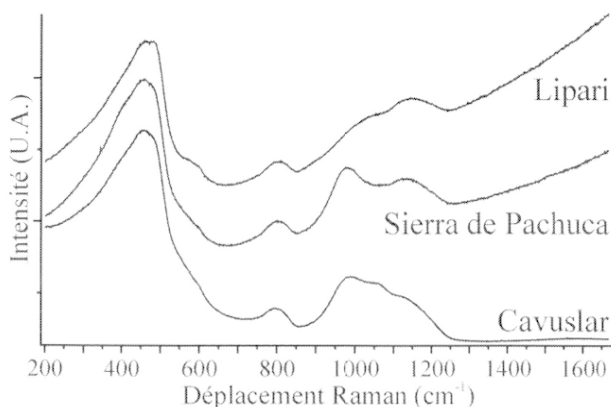


Fig. 6 : Spectres Raman des échantillons Cavuslar, Sierra de Pachuca et Lipari pour les moyennes et hautes fréquences. Spectromètre Infinity. Conditions expérimentales : laser : 532 nm, objectif : x50, temps d'acquisition : 40 min.

significatives sur leurs positions (fig. 7). Les plus grandes variations des spectres Raman sont constatées sur la partie haute fréquence pour les bandes constituant le massif entre 850 et 1300  $cm^{-1}$ . En considérant toujours ce massif comme composé de trois contributions principales et en utilisant la même systématique, une déconvolution est réalisée (fig. 8). Par rapport aux obsidiennes calco-alcalines (K  m  rc   et Lipari) les obsidiennes peralcalines (Cavuslar et Sierra de Pachuca) montrent un réseau nettement plus dépolymérisé avec la présence beaucoup plus importante de tétraèdres à deux oxygènes non-pontants

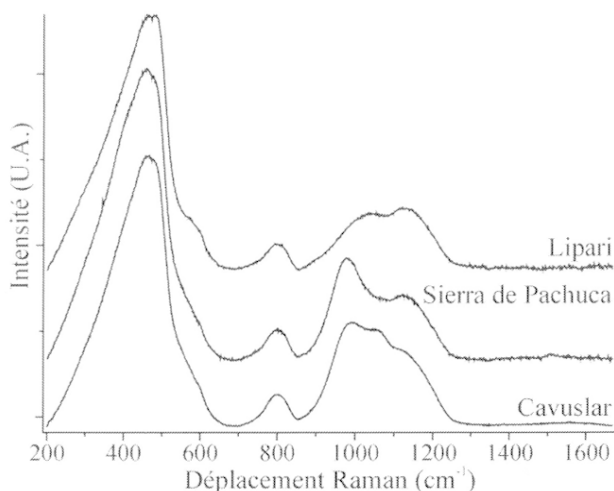


Fig. 7 : Spectres Raman des échantillons Cavuslar, Sierra de Pachuca et Lipari de la figure 6 après le retrait des lignes de bases destinées à s'affranchir des fonds continus.

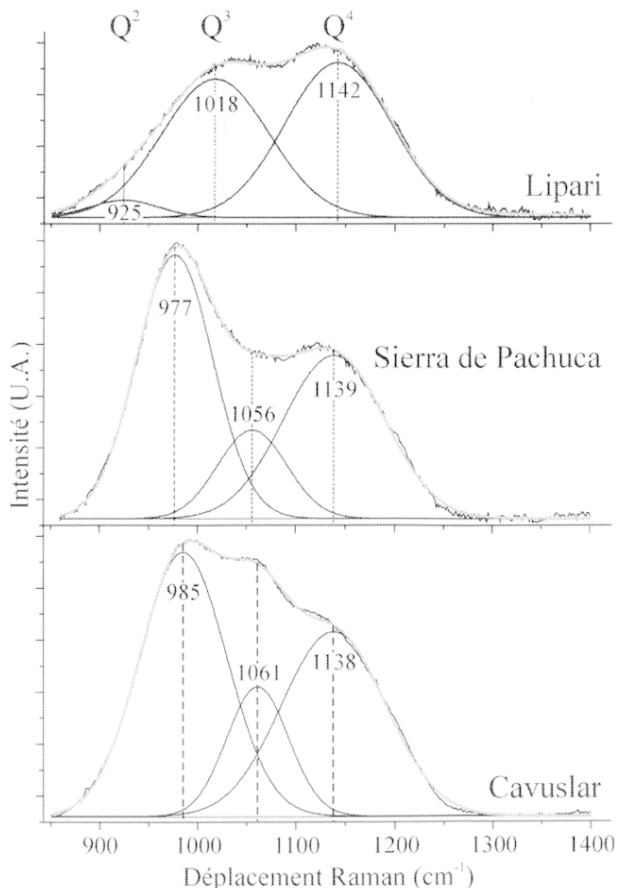


Fig. 8 : Décomposition en trois bandes des parties hautes fréquences des spectres Raman des échantillons Cavuslar, Sierra de Pachuca et Lipari (fig. 7) avec le même protocole que celui utilisé pour l'échantillon KomKt (fig. 5).



(espèces  $Q^2$ ), ceci étant à mettre en relation avec la présence plus importante d'alcalins modificateurs de réseau (tab. 1). La bande à  $850\text{ cm}^{-1}$  est, quant à elle, plutôt stable en position et en intensité, ce qui permet d'avoir un repère pour le comportement des bandes à plus hautes fréquences.

Ces variations de position des bandes  $Q^n$  et leurs contributions respectives sont significatives des différentes compositions, des conditions de formation et donc des différentes organisations du réseau silicaté qui en découlent (comme cela a été montré dans de nombreux travaux réalisés sur des verres modèles synthétiques). Notre intérêt est de repérer les caractéristiques de sources différentes qui pourraient être utilisées pour les distinguer dans des études de provenance.

### ÉTUDE DE MICRO-MINÉRALOGIE

Nous avons poussé l'étude de notre principal échantillon, celui de Kömürçü, au-delà de l'approche structurale du verre. Il s'avère, par observation microscopique sur lame polie, que différentes inclusions minérales sont présentes au sein de la matrice vitreuse. Néanmoins, le spectre obtenu par diffraction des rayons X est celui d'une phase amorphe, signe que les cristaux occupent moins de 3 % du volume. Indéterminables par les méthodes pétrographiques traditionnelles, nous avons caractérisé ces inclusions grâce à la micro-spectroscopie Raman. En utilisant le mode confocal, le volume analysé est de l'ordre de quelques dizaines de microns cubes. La matrice vitreuse étant assez transparente (photo 1), il est alors possible d'établir le spectre, donc identifier, non seulement des inclusions affleurantes (rares), mais aussi toutes celles visibles dans le volume.

On note donc la présence (fig. 9) de quartz xénomorphes (a), de feldspaths (b), de quelques rares zircons (c), de cristobalite (d) et de magnétite (e). Les filaments noirs orientés (soulignant le sens d'écoulement de la lave ?) déjà bien visibles à l'œil nu (photo 1) sont identifiés comme des inclusions de magnétite dont le spectre se superpose à celui du verre aussi présent dans le volume analysé en raison du faible diamètre des filaments.

L'obsidienne est un matériau complexe où coexiste du verre et diverses phases minérales qui peuvent être caractérisées par microspectroscopie Raman. Il faut noter que la présence de ces inclusions n'implique pas d'effet "pépites", puisque les analyses élémentaires ont montré une excellente homogénéité compositionnelle des obsidiennes du Göllü Dağ-Est que ce soit pour les éléments majeurs ou traces (Poidevin, 1998 ; Bellot-Gurlet, 1998) et pour des volumes analysés supérieurs à 100 mg. La présence de minéraux pourrait constituer un élément non négligeable dans la distinction des obsidiennes entre elles. En effet des études ont été réalisées par microscope électronique à balayage sur la base d'images en électrons rétrodiffusés (Kayani et McDonnell, 1996). Elles ont montré que ces images, qui reflètent le contenu minéralogique, permettait l'identification des sources d'obsidiennes de Méditerranée occidentale. Cet axe de recherche serait à approfondir en utilisant la microspectroscopie Raman pour la caractérisation systé-

matique des phases minérales et la comparaison des proportions présentes d'un échantillon à l'autre. Ceci pourrait alors dans certains cas constituer une alternative pour des déterminations de provenance.

### TRAITEMENTS THERMIQUES / ÉVOLUTION STRUCTURALE

Nous avons également essayé d'évaluer l'évolution possible de nos verres dans le temps en fonction de la température. Nous avons fait subir à des aliquotes de l'échantillon KomKt des recuits à haute température (jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ ) afin de déterminer si des modifications de structure (jusqu'à une cristallisation ?) se développent suite à ces traitements. Les recuits sont réalisés sous atmosphère

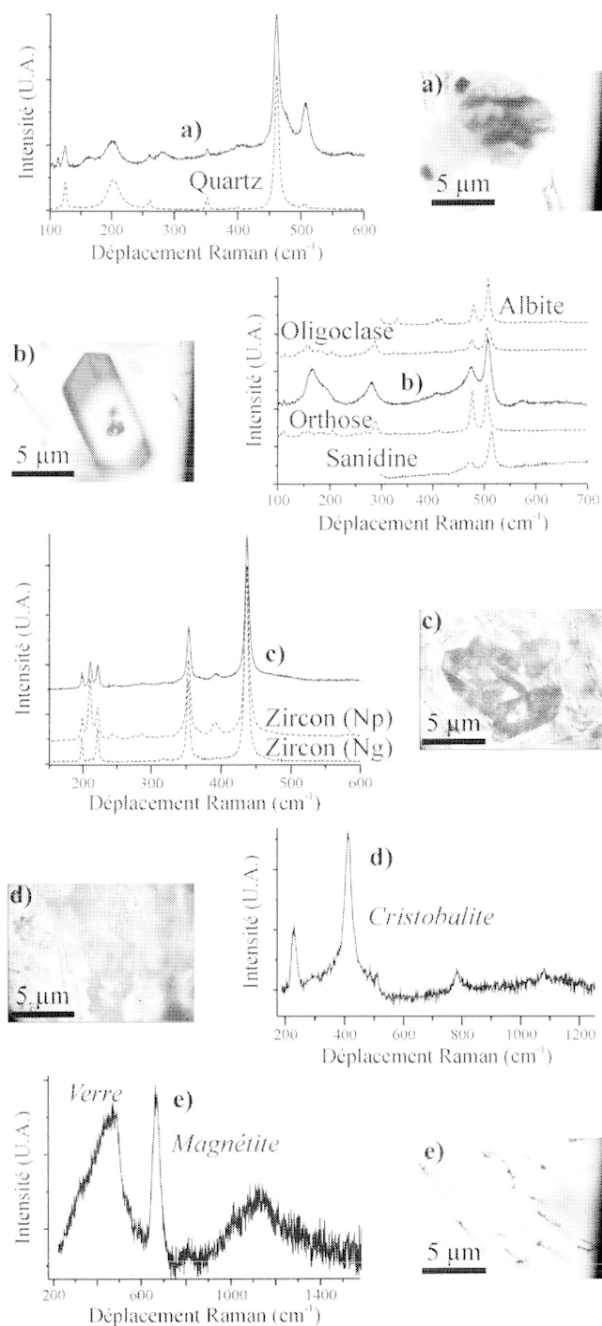


Fig. 9 : Spectres Raman et photo des inclusions minérales de l'obsidienne KomKt. Nous avons obtenu les spectres en pointillés sur des minéraux référence. a) quartz ; b) feldspath ; c) zircon ; d) cristobalite ; e) magnétite.



naturelle dans l'enceinte d'un four Thermolyne 30400. La température du palier est atteinte en deux étapes : jusqu'à 100°C sous la température de consigne, par un chauffage rapide à 20°C/min, ensuite plus lentement à 1°C/min, pour permettre une bonne homogénéisation. Le refroidissement à température ambiante est simplement conditionné par l'inertie thermique du four, qui peut atteindre 24 h. Nous caractérisons chaque traitement par la température du palier et la durée programmée de celui-ci.

Vingt-deux traitements allant de 650°C pendant 1 h à 1000°C pendant 16 h ont été réalisés. Dans aucun échantillon, aussi bien par observation à l'œil nu qu'au microscope polarisant, ne sont apparus de cristallisations ou de modifications d'aspect au sein de la matrice vitreuse. La figure 10 présente une sélection de cinq spectres Raman d'échantillons représentatifs des traitements réalisés. Il apparaît que la structure vitreuse en elle-même ne change pas significativement. La bande principale entre 430 et 460 cm<sup>-1</sup> est semblable à celle de l'échantillon non recuit, dans la limite de la reproductibilité du fond continu du spectre. Cela implique qu'il n'y a pas eu de changement dans l'ordre à courte distance, même avec un traitement à 1000°C. Les variations de structure possibles se situent donc à une échelle différente. C'est ce que souligne le développement du pic D<sub>1</sub>, dont l'intensité croît dès 670°C. Il y a donc une augmentation du nombre de cycles à 4 tétraèdres. Une variation de structure est intervenue dès les basses températures, les longues chaînes ramifiées ayant tendance à former des cycles.

Le réarrangement des tétraèdres atteint son maximum aux environs de 800°C. A des températures supérieures, l'aire de D<sub>1</sub> n'évolue plus. Le phénomène traduit soit un effet de saturation des réarrangements possibles, soit

qu'aucun changement irréversible n'apparaît à une température supérieure à 800°C. En effet, à cette température, on atteindrait un seuil de viscosité au-delà duquel les variations de structure par réarrangement des atomes sont réversibles dans nos conditions expérimentales. C'est-à-dire que, lors de la descente en température de l'échantillon (selon l'inertie du four) les atomes ont le temps de revenir à leur position initiale, qu'ils ne se figeraient pas dans la position prise au maximum de température.

Malgré ces variations structurales, nous n'avons pas observé dans le cadre de nos expériences l'ultime étape qu'est la nucléation dans la phase vitreuse. Notre obsidienne présente donc des caractéristiques de stabilité remarquables, proches de celles de la silice pure, malgré ses multiples composants chimiques et la présence des diverses phases cristallines mises en évidence.

## CONCLUSION

La micro-spectroscopie Raman permet d'élargir notre connaissance du matériau "obsidienne" avec l'approche de ses caractéristiques structurales. Nous avons mis en évidence une grande stabilité du verre vis-à-vis des traitements thermiques à haute température. Les seules modifications de structure constatées concernent des réarrangements minimes du réseau silicaté. D'une part, cette stabilité constatée face aux agressions thermiques suggère un rôle prépondérant des conditions d'environnement naturelles (altérations chimiques) dans le phénomène de dévitrification de l'obsidienne. D'autre part, elle nous permet de penser que les caractéristiques structurales déterminées par spectroscopie Raman ne sont liées qu'aux phénomènes majeurs de l'histoire thermique de l'obsidienne. Elles seraient donc au moins relatives à un secteur significatif d'une source.

Sur un plan structural les obsidiennes présentent des caractéristiques proches de celles d'un verre silicaté de composition simple et elles sont particulièrement bien polymérisées. Nous avons constaté que des variations limitées de compositions de la matrice suffisent à modifier clairement les "caractéristiques Raman" du verre. Cette sonde structurale apparaît donc particulièrement sensible pour caractériser les obsidiennes.

La micro-spectroscopie Raman a enfin permis d'étudier les nombreuses micro-inclusions repérées au sein de la matrice vitreuse. Mis à part les quelques zircons rencontrés, elles sont probablement contemporaines du refroidissement de la lave. La complexité constatée du matériau avec inclusions et phases vitreuses n'interfère pas avec une bonne homogénéité de la structure du verre, ni avec l'homogénéité compositionnelle d'une source sur laquelle est basée l'essentiel des études de provenance. Cette micro-minéralogie pourrait cependant elle aussi offrir des critères de discrimination entre sources.

Actuellement les études structurales des obsidiennes connaissent de nouveaux développements pour s'appliquer aux études de provenance (Scorzelli *et al.*, 2001) et pour répondre aux limites des caractérisations géochimiques. Dans ce cadre, la spectroscopie Raman est capable de fournir des discriminations fiables. De plus c'est actuellement une technique simple à mettre en œuvre et

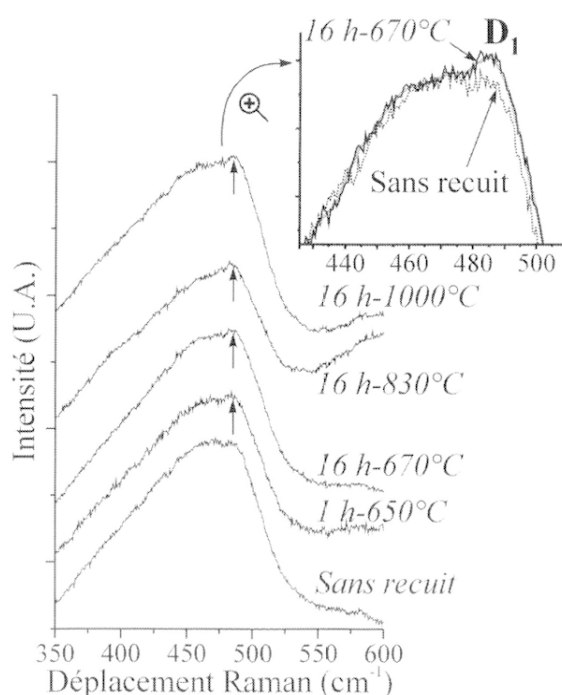


Fig. 10 : Évolution du spectre Raman de l'échantillon KomKT en fonction des traitements thermiques. Spectromètre Dilor XY. Conditions expérimentales : laser : 514,5 nm, objectif : x50, temps d'acquisition : 60 min.

elle est capable de traiter les objets de façon totalement non-destructive. Comme cela est déjà le cas pour d'autres verres d'intérêt archéologique (Colomban, 2003 ; Liem *et al.*, 2002), la spectroscopie Raman apparaît donc comme une approche prometteuse pour la caractérisation des obsidiennes.

## RÉFÉRENCES

- BALKAN-ATLI, N., BINDER, D. & CAUVIN, M.-C., 1999 - Obsidian : sources, workshops and trade in Central Anatolia, dans "Neolithic in Turkey", Ed. M. Özdoğan, *Arkeoloji ve Sanat Yay.*, Istanbul, 133-145.
- BALKAN-ATLI, N. et BINDER, D., 1999 - L'atelier néolithique de Kömürçü-Kaletepe : fouilles de 1999, *Anatolia Antiqua*, 8, 199-214.
- BARRIO, R. A., GALEENER, F. L., MARTÍNEZ, E. & ELLIOTT, R. J., 1993 - Regular ring dynamics in AX<sub>2</sub> tetrahedral glasses, *Physical Review B*, 48, 15672-15689.
- BELLOT-GURLET, L., 1998 - Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/AES) d'un verre naturel : l'obsidienne. Applications à l'étude de provenance d'objets archéologiques, thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 290 p.
- BELLOT-GURLET, L., POUPEAU, G., DORIGHEL, O., CALLIGARO, TH., DRAN, J.-C. & SALOMON, J., 1999a - A PIXE/Fission-Track Dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, *Journal of Archaeological Science*, 26, 855-860.
- BELLOT-GURLET, L., KELLER, F. & POUPEAU, G., 1999b - Description of the procedures for ICP-AES and ICP-MS analysis at Grenoble, in "An Inter-Laboratory Comparison of Element Compositions for Two Obsidian Sources" par M. D. Glascock, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, 23, 13-25.
- BONETTI, R., GUGLIELMETTI, A., MALERBA, F., MIGLIORINI, E., ODDONE, M. & BIRD, R., 1998 - Age determination of obsidian source samples from North Queensland and New South Wales, Australia, in "Advances in Fission-Track Geochronology", Eds. P. Van den Haute et F. De Corte, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 305-312.
- CANN, J. R. & RENFREW, C., 1964 - The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean region, *The Prehistoric Society*, 30, 111-133.
- CAUVIN, M.-C., GOURGAUD, A., GRATUZE, B., ARNAUD, N., POUPEAU, G., POIDEVIN, J.-L. et CHATAIGNER, C., Eds., 1998 - *L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil*, BAR International Series, 738, Hadrian Books Ltd, Oxford, 388 p.
- CHAMPAGNON, B., CHEMARIN, C., DUVAL, E. & LE PARC, R., 2000 - Glass structure and light scattering, *Journal of Non-Crystalline-Solids*, 274, 81-86.
- COLOMBAN, PH., 2003 - Polymerisation degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamel and mosaics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, 180-187.
- GALEENER, F. L., 1982 - Planar ring in vitreous silica, *Journal of Non-Crystalline-Solids*, 49, 53-62.
- GOURGAUD, A., 1998 - Géologie de l'obsidienne, in "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, BAR International Series, 738, Hadrian Books Ltd, Oxford, 15-29.
- KAYANI, P. I. & MCDONNELL, G., 1996 - An assessment of back-scattered electron petrography as a method for distinguishing Mediterranean obsidians, *Archaeometry*, 38, 43-58.
- LIEM, N. Q., THANH, N. T. & COLOMBAN, PH., 2002 - Reliability of Raman micro-spectroscopy in analysing ancient ceramics : the case of ancient Vietnamese porcelain and celadon glazes, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33, 287-294.
- MC MILLAN, P. & PIRIOU, B., 1983 - Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure - a review, *Bulletin de Minéralogie*, 106, 57-75.
- MC MILLAN, P., PIRIOU, B. & NAVROTSKY, A., 1982 - A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2021-2037.
- MC MILLAN, P., 1984 - Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, 69, 622-644.
- MYSEN, B. O., 1995 - Structural behavior of Al<sup>3+</sup> in silicate melts : in situ, high-temperature measurements as a function of bulk chemical composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 455-474.
- MYSEN, B. O., VIRGO, D. & SCARFE, C. M., 1980 - Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - a Raman spectroscopic study, *American Mineralogist*, 65, 690-710.
- MYSEN, B. O., FINGER, L. W., VIRGO, D. & SEIFERT, F., 1982 - Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses, *American Mineralogist*, 67, 686-695.
- PASQUARELLO, A. & CAR, R., 1998 - Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica, *Physical Review Letters*, 80, 5145-5147.
- POIDEVIN, J.-L., 1998 - Les gisements d'obsidienne de Turquie et Transcaucasie : géologie, géochimie et chronométrie, in "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, BAR International Series, 738, Hadrian Books Ltd, Oxford, 105-203.
- POUPEAU, G., BELLOT-GURLET, L., BRISOTTO, V. et DORIGHEL, O., 2000 - Nouvelles données sur la provenance de l'obsidienne des sites néolithiques du sud-est de la France, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, série IIa*, 330, 297-303.
- SCORZELLI, R. B., PETRICK, S., ROSSI, A. M., POUPEAU, G. & BIGAZZI, G., 2001 - Obsidian archaeological artefacts provenance studies in the western Mediterranean basin : an approach by Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Earth and Planetary Sciences*, 332, 769-776.
- SEIFERT, F., MYSEN, B. O. & VIRGO, D., 1982 - Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO<sub>2</sub>-NaAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *American Mineralogist*, 67, 696-717.
- SHACKLEY, M. S., ED., 1998 - *Archaeological obsidian studies. Method and theory*, Advances in Archaeological and Museum Science, 3, Plenum Press, New York and London, 243 p.
- SHARMA, S. K. & SIMONS, B., 1981 - Raman study of crystalline polymorph and glasses of spodumene composition quenched from various pressures, *American Mineralogist*, 66, 118-126.
- WHITE, W. B. & MINSER, D. G., 1984 - Raman spectra and structure of natural glasses, *Journal of Non-Crystalline-Solids*, 67, 45-59.
- ZOTOV, N., EBBSJÖ, I., TIMPEL, D. & KEPPLER, H., 1999 - Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses : Comparison between Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and SiO<sub>2</sub> glasses, *Physical Review B*, 60, 6383-6397.