



ArcheoSciences
Revue d'archéométrie

29 | 2005
Varia

Caractérisation physico-chimique de laques de Mongolie du I^{er} siècle ap. J.-C.

Laure Raffaëly, Emmanuelle Pons, Noël Lacoudre, Jean Bleton, Sung Vo Duy et Alain Tchapla



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/518>
DOI : 10.4000/archeosciences.518
ISBN : 978-2-7535-1594-9
ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 31 décembre 2005
Pagination : 69-81
ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Laure Raffaëly, Emmanuelle Pons, Noël Lacoudre, Jean Bleton, Sung Vo Duy et Alain Tchapla, « Caractérisation physico-chimique de laques de Mongolie du I^{er} siècle ap. J.-C. », *ArcheoSciences* [En ligne], 29 | 2005, mis en ligne le 31 décembre 2007, consulté le 07 mai 2019. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/518> ; DOI : 10.4000/archeosciences.518

Caractérisation physico-chimique de laques de Mongolie du Ier siècle ap. J.-C.

Laure RAFFAËLLY*, Emmanuelle PONS**, Noël LACOUUDRE**, Jean BLETON***, Sung VO DUY*** et Alain TCHAPLA***

Résumé : Cette étude a porté sur des écailles de laque trouvées lors de la fouille d'une nécropole du début de notre ère en Mongolie. L'objectif était de vérifier qu'il s'agissait de laque végétale (obtenue par polymérisation de la résine de l'arbre *Rhus vernicifera*), de caractériser et de comparer les différents fragments. L'examen au microscope électronique à balayage a révélé qu'ils comportaient pour la plupart au moins 2 couches et que l'on pouvait différencier les deux faces : celle contre le support, d'aspect granuleux et celle visible, d'aspect lisse. La fluorescence X et la diffraction X ont permis de montrer que le pigment rouge utilisé pour colorer certains échantillons était du cinabre, HgS. Des spectres infrarouges des échantillons anciens et de laque végétale moderne, issus de *Rhus vernicifera* ont été réalisés. Ils présentent la même allure générale et sont en accord avec des spectres de la littérature. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été utilisée après deux méthodes de préparation de l'échantillon. La méthanolyse acide suivie d'une silylation permet de caractériser la partie polysaccharidique dans tous les échantillons et la partie catéchols dans les laques modernes non polymérisées. La pyrolyse permet d'observer des marqueurs spécifiques des polymères obtenus à partir des catéchols, aussi bien dans les échantillons modernes que dans les échantillons archéologiques. Tous les résultats issus de ces premières analyses tendent à montrer qu'il s'agit bien de laque végétale, fabriquée à partir de résine de *Rhus vernicifera*, dont certains échantillons sont teints en rouge avec du cinabre.

Abstract: The paper deals with the study of flakes of lacquer found during the excavation of a necropolis from the beginning of our era in Mongolia. Our purpose was to check if these flakes were actually made of lacquer (obtained by polymerisation of a vegetal resin extracted from the tree *Rhus vernicifera*) to characterize them and to compare the different fragments. The observation with a scanning electron microscope revealed that most of them were made of at least two coats and that both sides could be distinguished : the side against the support being grainy and the visible one smooth. Fluorescence X and diffraction X made it possible to know the nature of the red pigment used to colour certain lacquers, namely cinnabar, HgS. Infrared spectra of the ancient samples and of modern vegetal lacquer, made from the resin of *Rhus vernicifera* were run. They look the same and agree with those presented in the literature. Gas chromatography-mass spectrometry was used after two different methods of sample preparation. Acid methanolysis and silylation made it possible to characterize the polysaccharide part in all the samples and the catechol part in modern, non-polymerised, lacquers. Pyrolysis allowed us to observe specific markers of polymers obtained from catechols, as well in the modern samples as in the archaeological ones. All these results seem to prove that archaeological samples are really vegetal lacquers, made from resin of *Rhus vernicifera*, some of them being tinted in red with cinnabar.

Mots-clés : CPG-SM, FT-IR, laque, MEB, urushiol.

Key-words: FT-IR, GC-MS, lacquer, SEM, urushiol.

Introduction

Le site de Gol Mod est fouillé par la mission archéologique française en Mongolie. Il s'agit d'une nécropole Xiongnu, peuple nomade de l'actuelle Mongolie, datée du I^{er} siècle après J.-C. Cette fouille a permis de mettre au jour plusieurs tombes de guerriers (Tombes 44, 79, 42 et 43) et surtout une tombe de grandes dimensions (Tombe 1), probablement celle de l'un des derniers

empereurs Xiangnu. Au cours des fouilles, des écailles de laque présumée de deux types ont été repérées : de rares échantillons colorés en rouge et/ou noir, assez épais, attestés comme de la laque, et surtout de très nombreux échantillons brun sombre, plus minces, dont l'identification comme de la laque non pigmentée était à confirmer. Certaines écailles ont pu être individualisées et prélevées directement sur le site, tandis que la plupart des écailles brun sombre sont issues de la micro fouille en laboratoire

* Ecole Normale Supérieure de Cachan, Département de chimie, 61, avenue du président Wilson, 94230 CACHAN. laure.raffaely@wanadoo.fr

** Laboratoire Valectra, EDF Recherche et Développement, Site des Renardières, Département Mécanique et Matériaux des Composants, Avenue des Renardières Ecuelles, 77818 MORET SUR LOING Cedex. emmanuelle.pons@edf.fr - noel.lacoudre@edf.fr

*** Groupe de Chimie Analytique de Paris Sud EA 3343, LETIAM (Laboratoire des Techniques et Instruments d'Analyse Moléculaire), Institut Universitaire de Technologie d'Orsay, Plateau de Moulon, 91400 ORSAY. Jean.Bleton@iut-orsay.fr - Sung.VoDuy@iut-orsay.fr - Alain.Tchapla@iut-orsay.fr

sur des prélèvements en motte effectués dans les tombes. Les échantillons colorés semblent provenir d'objets, tels que des bols, des boîtes ou des vases, probables cadeaux d'empereurs chinois ; ceux de couleur brun sombre pourraient faire partie du décor de la chambre funéraire ou du cercueil.

Plusieurs questions se sont alors posées : les écailles brun sombre (matériau probablement réalisé sur place en Mongolie) sont-elles réellement de la laque ? Peut-on établir des similitudes ou des différences entre les prélèvements, selon qu'ils soient ou non colorés, selon les tombes dont ils sont issus ? Cette laque est-elle produite à partir de la même résine que celle utilisée en Chine ? Quels sont les pigments utilisés ? Peut-on établir une comparaison avec de la laque attestée ?

Pour parvenir à une meilleure connaissance du ou des matériaux prélevés en Mongolie, différentes méthodes d'analyse ont été employées : de l'imagerie avec la microscopie électronique à balayage (MEB), des méthodes spectroscopiques : fluorescence X et diffraction des rayons X (Laboratoires d'EDF à Saint-Denis), spectroscopie infrarouge (FT-IR) (ENS Cachan), résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) (ENS Cachan), chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM), après traitement chimique ou pyrolyse (LETIAM IUT Orsay).

Nous avons choisi d'étudier dans la mesure du possible pour chaque méthode d'analyse, des échantillons de couleurs différentes (laque rouge et noire, laque rouge, laque brun sombre), et provenant de tombes différentes. Leur liste est donnée dans le tableau n°1.

1. Présentation de la laque

La laque véritable est produite à partir de sèves d'arbres qui poussent sous des climats tempérés et sont de la famille de l'arbre à cachou (*Anacardiaceae*) : *Rhus vernicifera* (Chine, Corée, Japon), *Rhus succedanea* (Nord-Vietnam et Taiwan), *Melanorrhoea usitata* (Thaïlande et Birmanie). Voici une description simplifiée des étapes de fabrication de la laque : la sève est collectée, filtrée puis agitée dans un récipient ouvert. L'émulsion obtenue (contenant environ 30 % d'eau) est alors appliquée sur un support et on la laisse sécher. La surface obtenue est ensuite poncée, polie, puis une nouvelle couche de laque

Echantillon	Tombe	Couleur
VAL-058-MN	1	Rouge
VAL-059-MN	1	Brune
VAL-089-MN	44	Brune
VAL-090-MN	44	Brune
VAL-095A-MN	79	Rouge et noire
VAL-095B-MN	79	Brune
Nama Urushi	Laque végétale moderne	Brune

Tableau 1 : Echantillons étudiés.
Table 1: Studied samples.

est posée et mise à sécher. Ces opérations se répètent jusqu'à obtention d'un nombre de couches compris entre 10 et 20. La qualité de la laque dépend du nombre de couches déposées [Vogl, 2000 ; Kumanotani, 1995 et 1998 ; Carriveau, 1984].

La sève recueillie est une émulsion type eau/huile. La fraction organique (65 %) contient majoritairement de l'**urushiol** (fig. 1) pour l'espèce *Rhus vernicifera* ou du **laccol** pour l'espèce *Rhus succedanea*, des **glycoprotéines** y sont également dissoutes. La fraction aqueuse (35 %) contient des **enzymes** et des **polysaccharides**. La composition de la sève varie selon l'espèce de l'arbre, sa localisation, ses conditions de pousse et la saison de la récolte. L'urushiol et le laccol sont des mélanges de **catéchols substitués en position 3 par des chaînes alkyles à différents degrés d'insaturation**, de longueur de chaîne carbonée différente : 15 carbones pour l'urushiol, 17 pour le laccol.

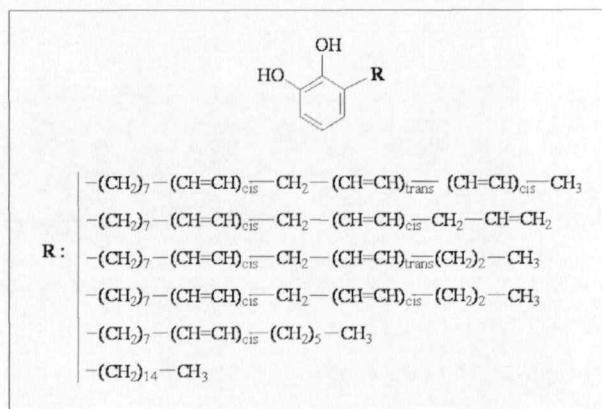


Figure 1 : Les composants de l'urushiol : différentes chaînes carbonées possibles.

Figure 1: Components of urushiol : different possible chains.

L'urushiol et le laccol sont des monomères qui, par polymérisation, donnent la laque.

De nombreuses études ont été faites sur la sève pour en déterminer la composition : CPG-SM [Vogl, 2000 ; Kumanotani, 1995 ; Kamiya *et al.*, 2002], FT-IR [Kumanotani, 1995 et 1998 ; Kato & Kumanotani, 1969], RMN ^1H et ^{13}C [Vogl, 2000 ; Kumanotani, 1995].

L'étude de la laque elle-même est moins bien documentée, même si des recherches ont été menées pour trouver le mécanisme de polymérisation de l'urushiol et pour donner les différents produits de polymérisation. Pour étudier l'urushiol polymérisé, différentes techniques sont utilisées : CPG-SM [Kumanotani, 1995], pyrolyse couplée à la CPG [Niimura *et al.*, 1996], RMN ^{13}C solide [Oshima *et al.*, 1985 ; Lambert *et al.*, 1991], spectroscopie d'absorption ultraviolet (UV) et infrarouge (IR) [Kumanotani, 1995 et 1998 ; Carriveau, 1984, Kato & Kumanotani, 1969], spectroscopie des rayons X [Carriveau, 1984], microscopie électronique à balayage [Kumanotani, 1995 et 1998]. Ces différentes méthodes permettent en particulier de différencier l'urushiol du laccol et ainsi de déterminer la provenance des sèves ayant conduit aux laques, mais aussi de déterminer la proportion des différents composants.

Nous présenterons dans un premier temps les résultats de l'imagerie au microscope électronique à balayage, puis ceux des différentes études spectroscopiques et enfin les résultats des études chromatographiques.

2. Imagerie au Microscope électronique à balayage

Sur les écailles de laque brun sombre il y a visuellement une grande différence d'aspect entre les 2 faces : l'une brillante et l'autre mate, constatations étayées par l'observation au MEB. La surface brillante (fig. 2), qui devait être la face visible, est très lisse, souvent parcourue de fines rayures qui font penser à des craquelures rectilignes, des traces de polissage ou à un écaillage lié au dessèchement. On sait en effet pour conforter l'hypothèse «traces de polissage» que chaque couche de laque était polie, poncée après application et séchage [Kumanotani, 1995]. Sur 2 échantillons, on note l'apparition de spots noirs entourés de blancs, décrits par T. Kenjo comme des traces de dépolymérisation due à l'exposition aux UV et à la lumière visible [Kenjo, 1985]. La surface mate (fig. 3), qui était sûrement en contact avec le support paraît beaucoup plus « tourmentée » : elle présente de nombreuses boursouflures et aspérités. En observant les flancs, pour 3 échantillons sur 4, on observe assez nettement une séparation (fig. 4) qui pourrait traduire une distinction entre les couches d'apprêt (mélange laque – argile) et les couches de laque pure. Les écailles brunes seraient donc composées de 2 couches dont la supérieure, visible, a été polie pour lui donner son aspect brillant.

Un prélèvement (VAL-095A-MN) était pour nous particulièrement intéressant. Il est le seul à être bicolore (rouge et noir), beaucoup plus rigide et épais que les autres écailles, ce qui nous a amenés à penser qu'il pourrait provenir d'un objet laqué (boîte, petit vase, récipient...) plutôt que d'un décor de la paroi de la chambre funéraire ou du cercueil. Une fois nettoyées, les deux faces de ce fragment apparaissaient différemment : l'une

noire, assez rugueuse, l'autre rouge avec une bande noire longitudinale plus lisse, qui correspondrait au côté visible. On a observé que la partie rouge semble assez fine et fragile, friable et que la partie noire semble très lisse, plus compacte et homogène. La couche rouge est posée sur la couche noire. On peut donc penser que le laqueur a déposé une couche noire, puis une rouge. Il a ensuite entaillé localement la couche rouge à l'aide d'une pointe ou d'un stylet, mettant à nu la couche noire du dessous et créant ainsi un décor géométrique. La couche noire est par endroits apparente. Sa surface est assez lisse, avec de nombreux trous qui font penser à une dépolymérisation due à l'exposition aux UV. La densité de ces spots est bien plus importante que sur les autres échantillons brun noir. Cette observation renforce l'hypothèse que cet échantillon provient plutôt d'un objet que d'un décor de la



Figure 3 : Vue au MEB de la face mate de l'échantillon VAL-090-MN.
Figure 3: SEM photograph of the mat face of the sample VAL-090-MN.

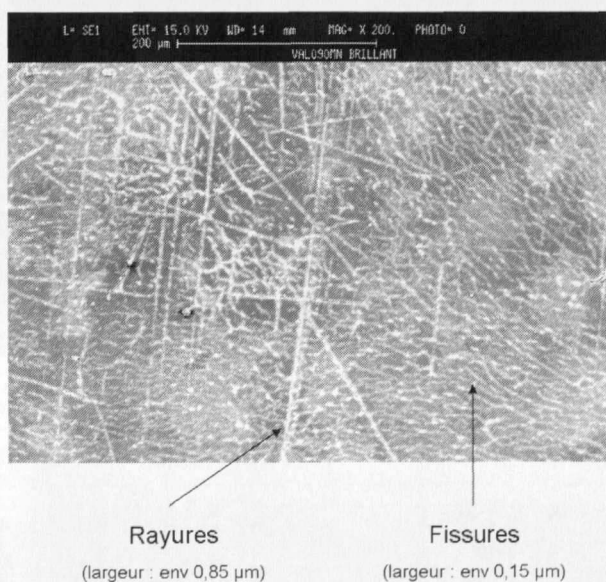


Figure 2 : Vue au MEB de la face brillante de l'échantillon VAL-090-MN.
Figure 2: SEM photograph of the glossy face of the sample VAL-090-MN.

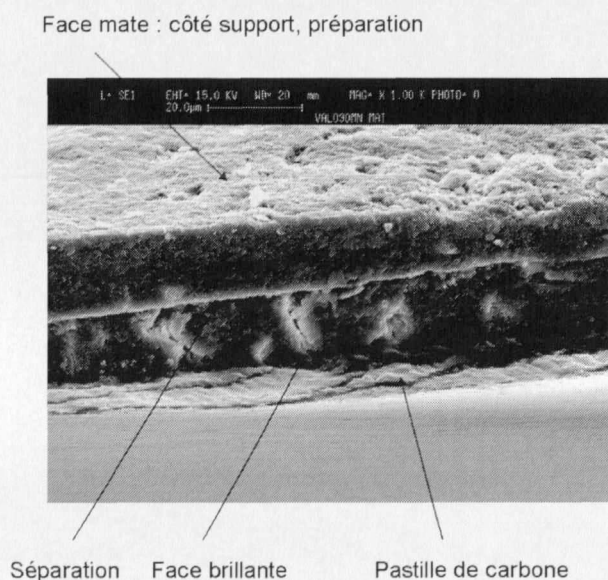


Figure 4 : Vue au MEB des flancs de l'échantillon VAL-090-MN.
Figure 4: SEM photograph of the side of the sample VAL-090-MN.

chambre funéraire ou du cercueil. En effet, la laque fabriquée pour décorer la tombe a été exposée à la lumière peu de temps avant d'être enfouie (elle sera alors peu dépolymérisée), alors qu'un objet peut avoir été utilisé avant le contexte funéraire et donc avoir été exposé beaucoup plus longtemps à la lumière ce qui aurait provoqué cette dépolymérisation. T. Kenjo a ainsi montré qu'en deçà d'une certaine dose de lumière la dépolymérisation était pas ou peu importante [Kenjo, 1985]. Sur les flancs on a distingué 3 couches : la couche supérieure (correspondant au rouge) très fine, une couche intermédiaire compacte (correspondant à la couche noire) et une couche inférieure d'aspect plus grossier, avec de nombreuses porosités (contre le support correspondant probablement à la couche d'apprêt).

3. Etudes spectroscopiques

3.1. Fluorescence et diffraction des rayons X

Les analyses en fluorescence X ont permis d'identifier du soufre et du mercure dans la composition de certains échantillons. Sur l'échantillon rouge de la tombe 1 (VAL-058-MN) la diffraction X a permis de détecter la présence de cinabre (sulfure de mercure à l'état cristallin).

Les fragments de laque rouge de la tombe 79 (VAL-095A-MN) ont eux aussi révélé la présence de cinabre, sur chacune de ses faces (fig. 5). Ce minéral de mercure est un pigment bien connu et très utilisé. On le trouve ici sous forme hexagonale (d'où la couleur rouge). Il est intéressant de noter qu'il existe des gisements de cinabre en Chine. Le sulfure de mercure existe également sous une autre variété allotropique, sous forme cubique, il est alors coloré en noir.

3.2. Spectroscopie d'absorption IR

Dans plusieurs articles [Kumanotani, 1995 et 1998 ; Kato & Kumanotani, 1969], sont rapportés des résultats de spectroscopie IR, réalisés par réflexion (FTIR-ATR). Dans le tableau n°2 sont donnés les nombres d'onde des bandes citées et les attributions proposées [Kumanotani, 1995 et 1998 ; Kato & Kumanotani, 1969].

Quelle que soit la tombe (Tombe 1, 44 ou 79) et quelle que soit la couleur de la laque (rouge ou brune), on observe un spectre de même allure. Les figures 6a, b et c présentent les spectres IR des échantillons de laques, respectivement pour de la laque végétale moderne, pour l'échantillon archéologique brun sombre VAL-095A-MN provenant de la tombe 79 et pour l'échantillon archéologique brun sombre VAL-059-MN provenant de la tombe 1.

Attribution des bandes d'absorption observées

Les attributions s'appuient en particulier sur l'ouvrage de R.M. Silverstein *et al.*, (1998) et sur les articles de Kumanotani (1995 et 1998) et Kato & Kumanotani (1969).

a) Doublet 2920 et 2850 cm^{-1} , intense pour la laque fraîche, plus faible pour les échantillons archéologiques (avec sur certains spectres un épaulement vers 2960 cm^{-1} : vibrations d'élongation $\nu\text{C-H}$ des groupements $-\text{CH}_2-$ (les tables indiquent 2-3 bandes à 2960-2850 cm^{-1}).

b) 1635 cm^{-1} : bande assez large d'intensité moyenne : vibrations d'élongation des doubles liaisons $\nu\text{C}=\text{C}$ (qui correspond au pic signalé à la deuxième ligne du tableau n°2).

c) 1420 cm^{-1} : bande assez large peu intense : vibration de déformation dans le plan $\delta\text{O-H}$.

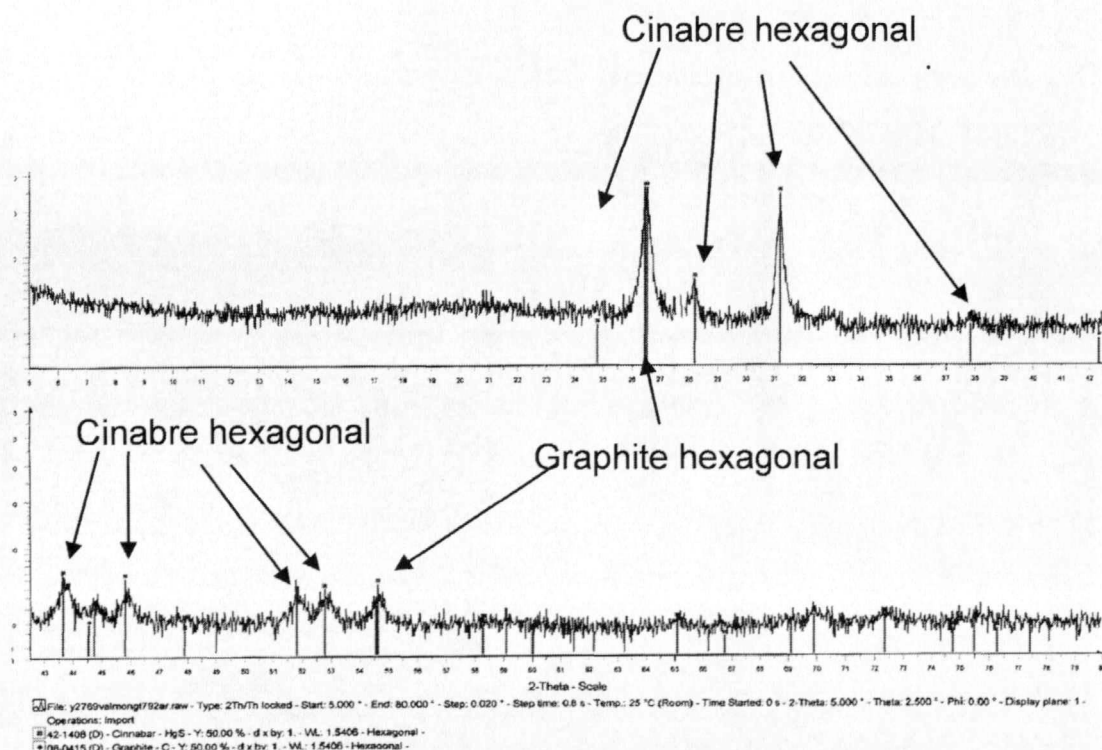


Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X, laque rouge VAL-095A-MN.

Figure 5: X-ray diffraction spectra, red lacquer VAL-095A-MN.

Nombre d'onde (en cm^{-1})	Attribution
1710	$\nu(\text{C}=\text{O})$: provient de produits d'oxydation de la laque
1620	$\nu\text{C}-\text{C}$ dans le cycle phényle
1580	$\nu\text{C}-\text{O}$, amide des glycoprotéines
1270	$\nu\text{C}-\text{O}$ du phénol
1000-1210	$\nu\text{C}-\text{O}$ dans C-O-C ou C-OH
990 (ou 993 ou 997)	$\gamma\text{C}-\text{H}$ du triène conjugué
860 (ou 850)	$\gamma\text{C}-\text{H}$ de benzène (1,2,3,4) ou (1,2,3,5) substitués : biphényles ou dibenzofuranes

Tableau 2 : Attribution des nombres d'onde des bandes observées sur des spectres IR de laques végétales.

Table 2: Attribution of the wave numbers of the observed bands in IR spectra of vegetal lacquers.

d) Bande d'intensité moyenne à forte, entre 1100 et 1025 cm^{-1} vibrations d'élongation $\nu\text{C}-\text{O}$ dans $-\text{C}-\text{OH}$ ou dans C-O-C (éthers) (pic signalé à la 5^{ème} ligne du tableau n°2).

e) Plusieurs pics entre 680 et 880 cm^{-1} : oscillations de déformation hors du plan $\nu\text{C}-\text{H}$ correspondant aux différentes substitutions des cycles aromatiques (pic signalé à la dernière ligne du tableau n°2).

Sur le spectre de laque végétale polymérisée, on note la présence d'un pic à 996 cm^{-1} qui correspond aux oscillations de déformation hors du plan $\gamma\text{C}-\text{H}$ des structures triènes conjuguées (pic signalé à la 6^{ème} ligne du tableau n°2).

Comparaison des spectres de laques archéologiques (fig. 6b et c) et de laque végétale moderne (fig. 6a)

On remarque une très grande analogie entre les spectres : les laques archéologiques et la laque végétale moderne présentent le même profil. La différence majeure réside dans la disparition du pic à 996 cm^{-1} pour les laques archéologiques. L'absence de cette bande est également relevée dans la littérature [Kumanotani, 1995]. Elle est attribuée à une détérioration de la structure triène par oxydation et peut s'accompagner de l'apparition d'une bande vers 1710 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). D'après ces auteurs, les spectres IR sont de toute façon relativement difficiles à interpréter car les laques sont des mélanges complexes qui évoluent différemment en fonction des conditions de polymérisation et de ce fait présentent des différences de composition entre les couches. La grande ressemblance entre nos spectres expérimentaux et leur accord avec les spectres proposés dans la littérature [Derrick *et al.*, 1988] nous incitent à penser que les échantillons archéologiques sont certainement de la laque provenant de *Rhus Vernicifera*. Pour être affirmatif, il serait nécessaire de vérifier que les empreintes IR correspondant à des laques issues d'autres sèves sont différentes, ce qui n'a pu être fait dans cette étude (manque de produits de référence notamment).

Nous avons voulu confirmer cette hypothèse à l'aide d'une autre technique analytique : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

4. Méthodes chromatographiques : CPG-SM

4.1. Méthode analytique

Les laques orientales sont principalement constituées de catéchols à longues chaînes aliphatiques et de polysaccharides de type gomme. Ces derniers sont des macromolécules qui ne peuvent pas être analysées directement par chromatographie en phase gazeuse. Il est donc nécessaire de passer par une étape préliminaire de traitement de l'échantillon. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthanolyse acide suivie d'une réaction de silylation, méthode bien adaptée à la caractérisation des gommages végétales et des tannins hydrolysables [Bleton *et al.*, 1996 ; Mejanelle *et al.*, 1997]. Les composés glucidiques sont transformés en méthylglycosides silylés. Chaque monosaccharide conduit à plusieurs composés, deux à quatre, provenant des phénomènes connus d'isomérisation de cycle et d'anomérisation. Le profil obtenu est reproductible et constitue un facteur supplémentaire de reconnaissance, ce qui compense la complexité accrue du chromatogramme. *A priori*, les catéchols ne subissent pas de transformation pendant la méthanolyse acide et leur caractérisation par CPG/SM, après silylation, a déjà été décrite [Draper *et al.*, 2002].

Après polymérisation, une grande partie de la laque devient insoluble dans de nombreux solvants et résiste également bien aux traitements chimiques doux. Pour caractériser cette partie, nous avons donc utilisé une étape préliminaire de pyrolyse, méthode fréquemment employée dans l'étude des polymères synthétiques et déjà utilisée dans l'étude d'une laque moderne polymérisée [Niimura *et al.*, 1996] et de couches décoratives d'objets archéologiques chinois [Chiavari & Mazzeo, 1999].

4.2. Résultats

La méthanolyse acide suivie d'une réaction de silylation a été utilisée pour étudier les trois laques modernes, Aka Roïro et Nippon Isebaya avant polymérisation, Nama urushi avant et après polymérisation ainsi que les six échantillons archéologiques.

Pour les trois laques modernes non polymérisées nous avons pu observer, sur le même chromatogramme, les monosaccharides élués entre vingt et quarante minutes et les catéchols élués entre soixante cinq et quatre vingt minutes. Les trois chromatogrammes présentés dans la figure 7 sont très voisins sur le plan qualitatif mais les proportions des deux familles de composés sont assez variables. Cela peut correspondre à la variabilité naturelle mentionnée plus haut ou au fait que la sève de l'arbre n'est pas utilisée directement mais subit en général un traitement de pré-polymérisation plus ou moins poussé selon les recettes [Kumanotani, 1995]. Pour la laque Aka Roïro (fig. 7B), on observe également des esters méthyliques d'acides gras parmi lesquels l'ester de l'acide linoléique (**E18:3**) est très majoritaire. Cela peut correspondre à l'addition d'huile végétale pratiquée dans certaines régions [Carriveau, 1984]. Lors de la méthanolyse acide, les acides gras constitutifs des triglycérides

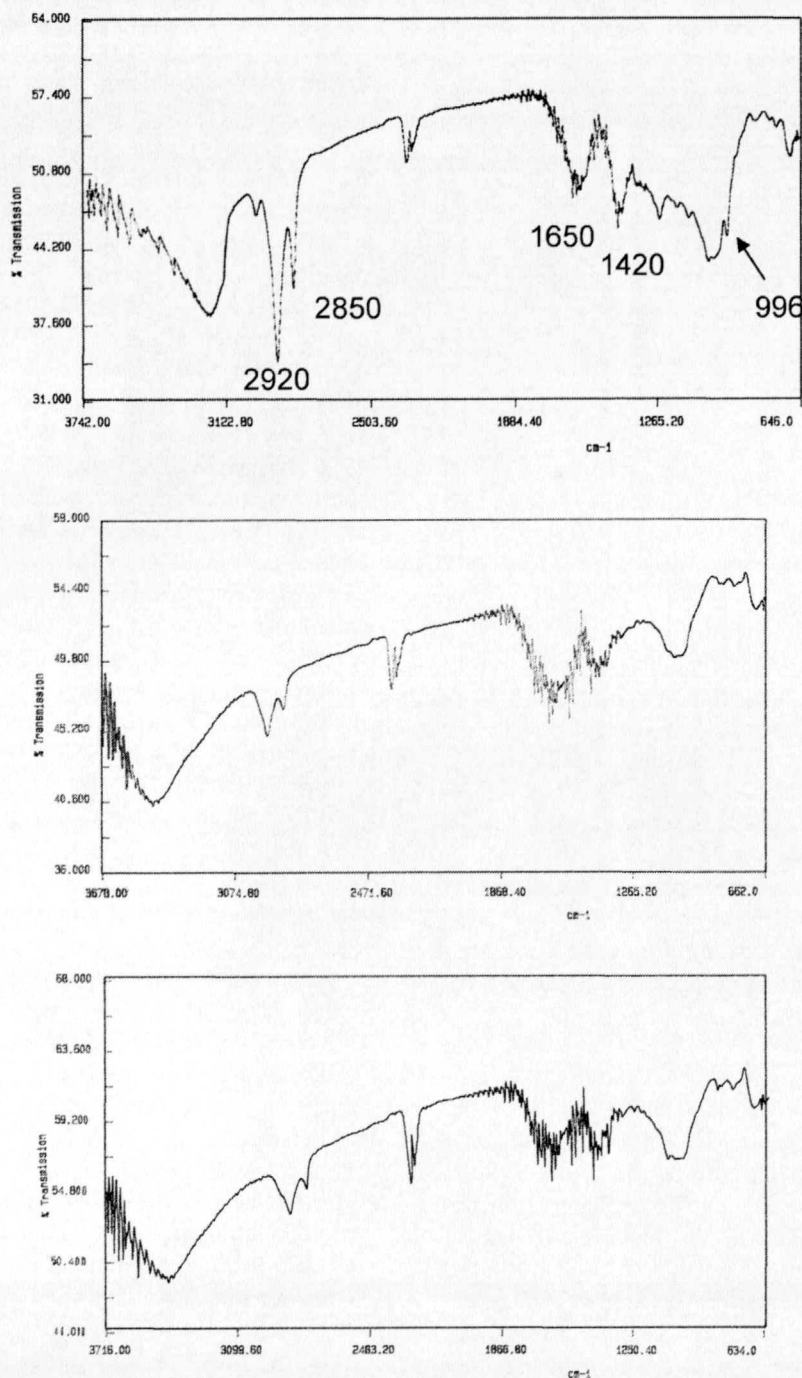


Figure 6 : Spectre d'absorption infrarouge de laque végétale moderne (6a), laques archéologiques : rouge (VAL-095A-MN, 6b), brun sombre (VAL-059-MN, 6c).

Figure 6: IR spectra of vegetal modern lacquer (6a), archaeological lacquers: red (VAL-095A-MN, 6b), dark brown (VAL-059-MN, 6c).

sont transformés en esters méthyliques. Dans la partie catéchols, la prépondérance très nette des composés à chaîne aliphatique en C15 par rapport aux composés à chaîne aliphatique en C17 permet de conclure que les trois laques proviennent de *Rhus vernicifera* et non pas de *Rhus succedanea*.

Sur le chromatogramme correspondant à Nama Urushi polymérisé (fig. 8A), on ne distingue plus la partie catéchols mais la partie monosaccharides reste inchangée. Pour les échantillons archéologiques, on observe uniquement des monosaccharides dont la composition est très voisine, à la fois sur le plan qualitatif et quantitatif, de celle

observée pour les monosaccharides des laques modernes. Le chromatogramme obtenu pour l'échantillon archéologique brut VAL-090-MN est présenté, à titre d'exemple, figure 8B. Le chromatogramme obtenu à partir du sédiment qui l'entoure est présenté figure 8C. Les monosaccharides y sont présents en quantités très faibles si l'on compare l'intensité du signal (0,23 unité arbitraire) obtenue pour le pic principal (9) avec celle obtenue pour le pic principal (5) dans le chromatogramme 8B (environ 85 unités arbitraires). Nous pouvons donc conclure que les monosaccharides observés pour l'échantillon VAL-090-MN sont caractéristiques de l'échantillon et ne

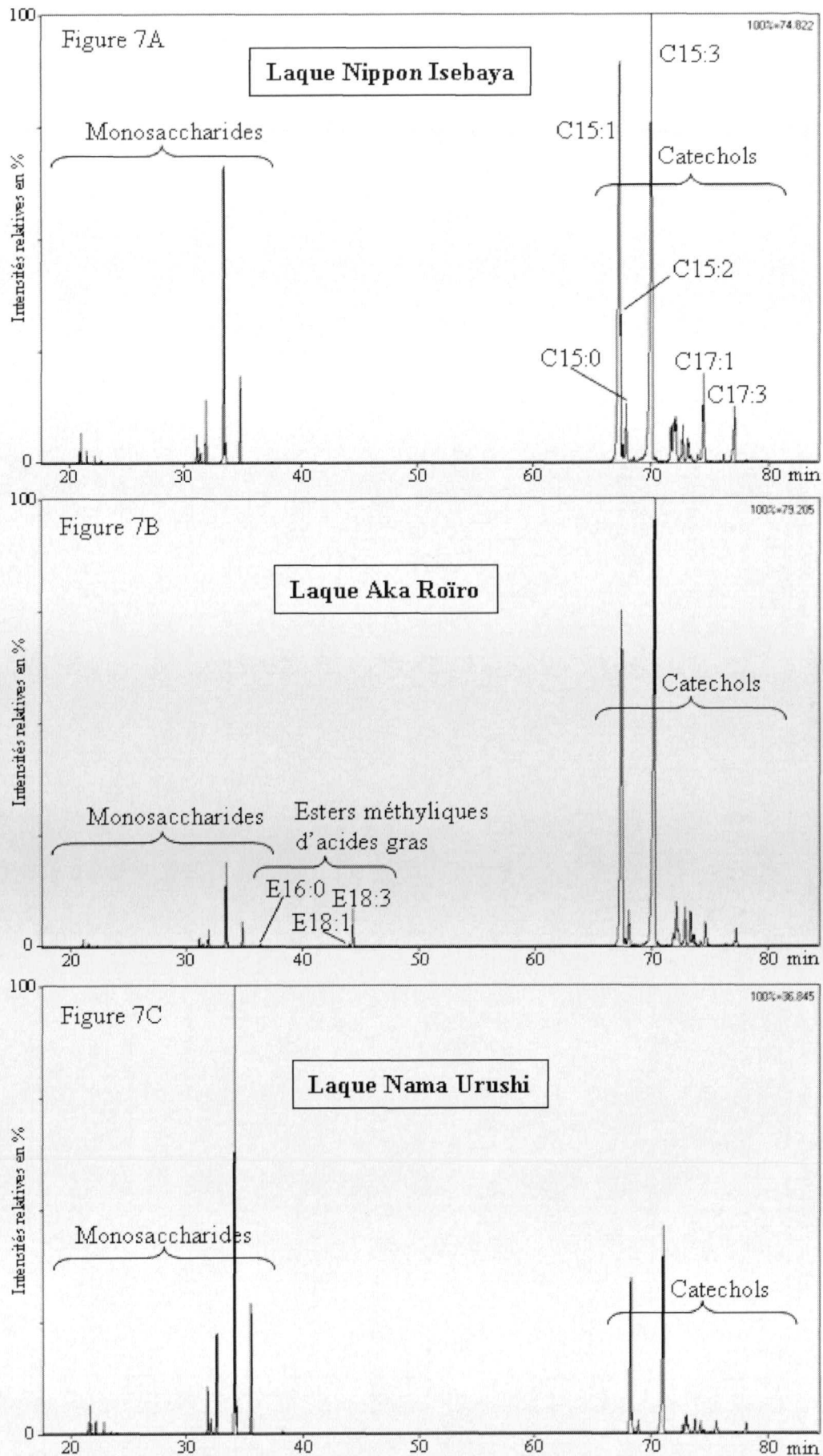


Figure 7 : Chromatogrammes obtenus à partir de trois laques modernes après méthanolyse et silylation.

Cx:y désigne un catéchol substitué par une chaîne alkyle à x atomes de carbone, comportant y insaturations. Ex:y désigne un ester méthylique d'acide gras à x atomes de carbone, comportant y insaturations.

Figure 7: Chromatograms of three modern lacquers after methanolysis and silylation.

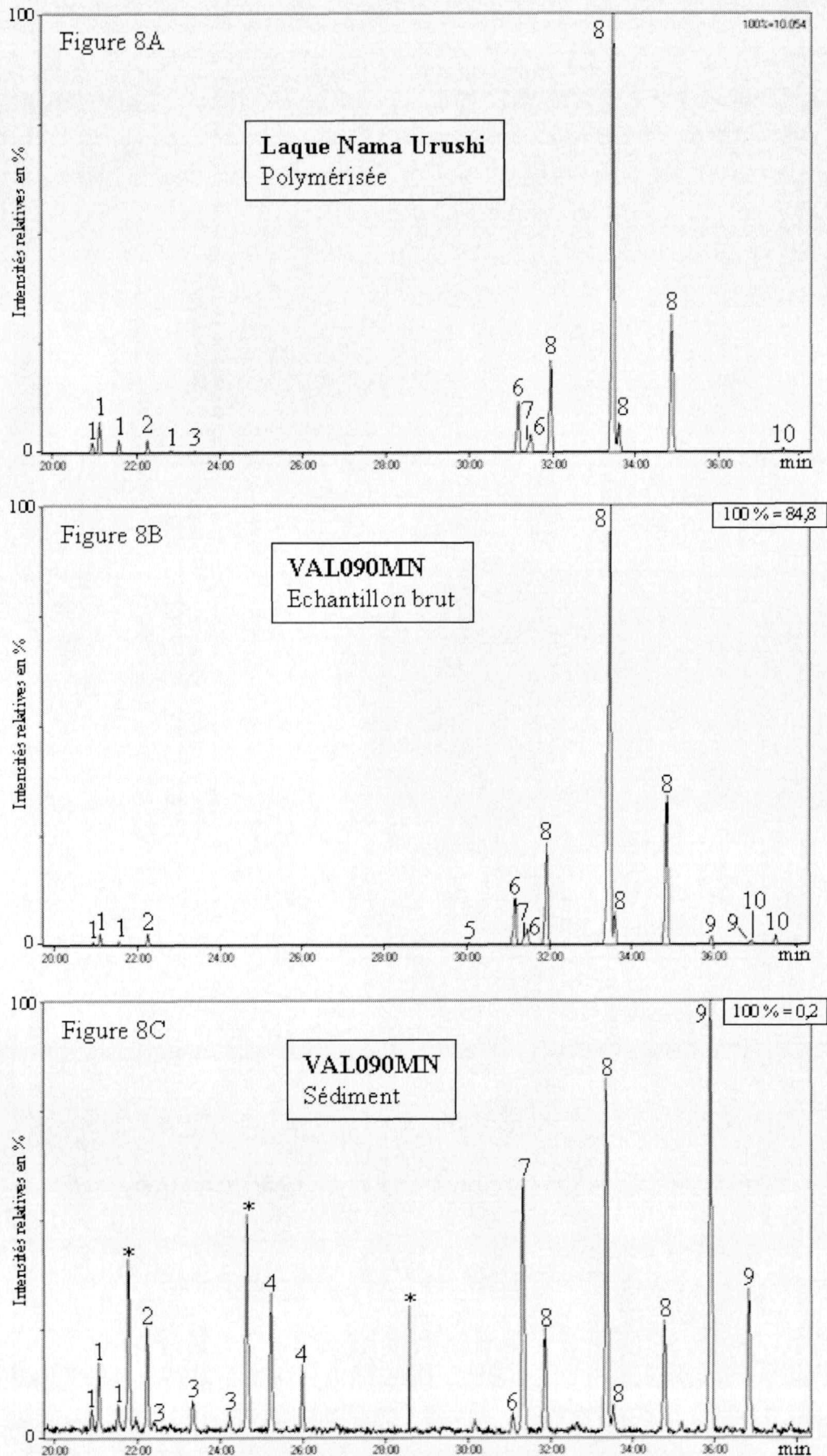


Figure 8 : Chromatogrammes obtenus à partir d'une laque moderne polymérisée et de deux échantillons archéologiques, après méthanolyse et silylation.

(1) arabinose ; (2) rhamnose ; (3) fucose ; (4) xylose ; (5) lactone de l'acide glucuronique ; (6) acide 4-O-méthyl glucuronique ; (7) mannose ; (8) galactose ; (9) glucose ; (10) acide glucuronique ; * artefact.

Figure 8: Chromatograms of a modern polymerized lacquer and of two archaeological samples after methanolysis and silylation.

proviennent pas de son environnement comme c'est le cas pour certains objets archéologiques enfouis pendant des périodes très longues [Haslam, 2004]. Les résultats obtenus pour l'analyse des monosaccharides présents dans les différents échantillons sont rassemblés dans le tableau n°3. L'aire relative obtenue pour chaque monosaccharide est calculée en faisant la somme des aires de pic mesurées pour chacun de ses isomères et en divisant par la somme de toutes les aires prises en considération. Dans les deux cas de coélution rencontrés (6+7 et 9+10), les aires des pics n'interviennent pas dans le calcul.

Le mannose (7) représenté par un seul pic de faible hauteur, coélué avec un pic du composé 6, n'est donc pas quantifié et n'apparaît pas dans le tableau. Les variations observées sont faibles. Le galactose (8) est très largement majoritaire et l'acide 4-O-méthyl-glucuronique (6) arrive presque toujours en deuxième position, ce qui correspond aux données de la littérature [Lu & Yoshida, 2003]. Le glucose (9) est pratiquement absent dans les laques modernes. Il est un peu plus abondant dans les échantillons archéologiques. Dans le cas de VAL-090-MN brut, on peut en partie expliquer sa présence par la composition du sédiment qui l'entoure. Dans les autres cas on pourrait envisager la contribution d'un fragment de support en bois. Nous avons pu vérifier avec l'échantillon VAL-090-MN que le lavage à température ambiante, dans de l'eau déminéralisée, avec des ultra-sons, modifiait très peu la composition en monosaccharides, aussi bien sur le plan quantitatif que qualitatif. Cela implique que les polysaccharides présents dans les échantillons archéologiques sont peu solubles dans l'eau ou qu'ils sont rendus peu accessibles par la présence des polymères issus des catéchols, ce qui explique leur conservation malgré une période d'enfouissement très longue.

Nous avons étudié par pyrolyse/CPG/SM un échantillon de laque moderne Nama Urushi polymérisée sur lame de verre et trois des échantillons archéologiques dont

les fragments étaient suffisamment grands pour rester en place dans notre porte échantillon. Les résultats obtenus avec la laque moderne sont présentés dans la figure 9. Ils sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs, dans des conditions analogues, à partir d'une laque japonaise polymérisée suivant une méthode traditionnelle [Niimura *et al.*, 1996]. La figure comporte trois niveaux. Le niveau inférieur représente le courant ionique total. Le chromatogramme est complexe mais on distingue assez facilement une série d'hydrocarbures (Hx), les longueurs de chaîne (x) variant pour les plus abondants entre 11 et 17. On distingue nettement les chaînes saturées et les chaînes à une et deux insaturations, plus difficilement les chaînes à trois insaturations. Le chromatogramme intermédiaire correspond au courant mesuré pour l'ion à m/z 123. Cet ion est l'ion principal observé dans les spectres des alkyl-catéchols (Cx) et il est suffisamment spécifique pour permettre de les détecter dans un mélange complexe. On distingue bien les éléments à longueur de chaîne comprise entre 1 et 9 puis les éléments à longueur de chaîne 15 et 17. Les composés principaux ont des chaînes saturées mais pour les composés à longueur de chaîne 15, on observe nettement, à l'aide des ions moléculaires, l'élément dont la chaîne comporte une insaturation. Le chromatogramme du niveau supérieur correspond au courant mesuré pour l'ion à m/z 108. Cet ion est l'ion principal observé dans les spectres des alkyl-phénols (Px) et il est suffisamment spécifique pour permettre de les détecter dans un mélange complexe. Les composés les plus abondants (P1) sont les deux phénols substitués par un groupe méthyle, respectivement en ortho et en méta [Niimura *et al.*, 1996]. On distingue également bien les éléments à longueur de chaîne comprise entre 5 et 9 puis les éléments à longueur de chaîne 15 et 17. Les composés principaux ont des chaînes saturées mais sont accompagnés de leurs homologues à une insaturation.

	Nama Urushi (a)	Nama Urushi (b)	Aka Roïro	Nippon Isebaya	VAL058MN	VAL059MN	VAL089MN	VAL090MN (c)	VAL090MN (d)	VAL095MNA	VAL095MNB
Arabinose (1)	5,3	6,0	8,3	8,1	6,6	5,6	4,6	1,9	3,0	6,2	6,3
Rhamnose (2)	1,2	1,4	1,5	1,1	1,3	1,4	2,0	1,3	1,4	1,5	1,3
Fucose (3)	0,3	0,3	0,8	0,7	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
Xylose (4)	0,0	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,5
Lactone acide glucuronique (5)	0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2	0,4	0,2	0,0	0,0
Acide 4-O-méthyl glucuronique (6)	5,6	8,9	9,3	7,4	10,6	6,4	8,5	7,8	6,3	6,3	7,3
Galactose (8)	87,1	82,6	78,8	81,6	80,2	80,5	83,8	85,5	88,0	84,5	84,0
Glucose (9)	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	5,7	0,4	1,8	0,2	1,0	0,4
Acide glucuronique (10)	0,4	0,6	0,8	0,6	0,6	0,4	0,6	1,1	0,9	0,4	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

(a) Laque non polymérisée; (b) Laque polymérisée sur lame de verre; (c) Echantillon brut; (d) Echantillon lavé

Tableau 3 : Composition en monosaccharides des laques modernes et des échantillons archéologiques.

Les résultats sont donnés en aires relatives exprimées en %.

Table 3: Composition in monosaccharides of modern lacquers and archaeological samples.

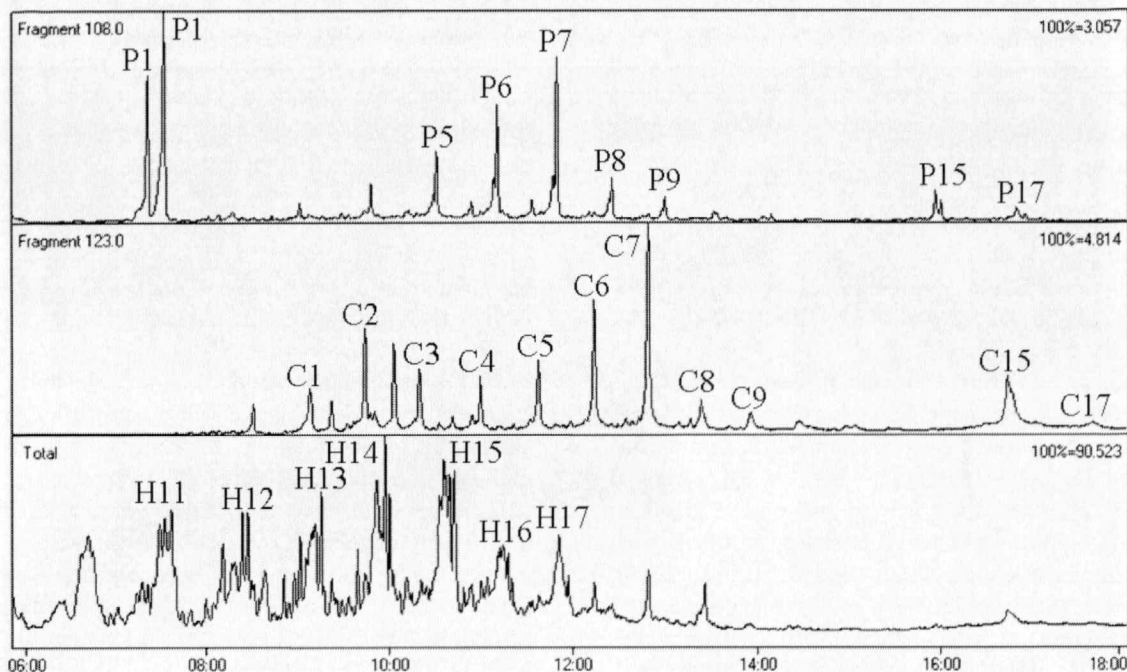


Figure 9 : Chromatogramme obtenu après pyrolyse d'un échantillon de laque moderne Nama Urushi polymérisé sur lame de verre. L'axe des ordonnées correspond à des intensités relatives exprimées en %.

Hx : groupe d'hydrocarbures à x atomes de carbone, saturés et insaturés.

Cx : catéchol substitué par une chaîne alkyle à x atomes de carbone saturée ou insaturée.

Px : phénol substitué par une chaîne alkyle à x atomes de carbone saturée ou insaturée.

Figure 9: Chromatograms obtained after pyrolysis of a sample of modern lacquer Nama Urushi polymerized on a glass layer.

Nous avons analysé, dans les mêmes conditions, les échantillons archéologiques VAL-089-MN, VAL-090-MN et VAL-095B-MN et obtenu des résultats analogues pour les trois. La figure 10 présente, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour l'échantillon VAL-095B-MN. Au niveau inférieur (courant ionique total), on observe toujours les hydrocarbures (**Hx**) à longueur de chaîne comprise entre 11 et 15 à côté des deux acides libres

palmitique et stéarique (**A16:0** et **A18:0**) qui pourraient correspondre à l'addition d'une huile végétale. Les alkyl-catéchols ne sont plus visibles (image de l'ion fragment à m/z 123 non présentée) mais les alkyl-phénols sont encore détectés correctement. Ces résultats permettent de confirmer que ces trois échantillons sont bien des fragments de laque polymérisée.

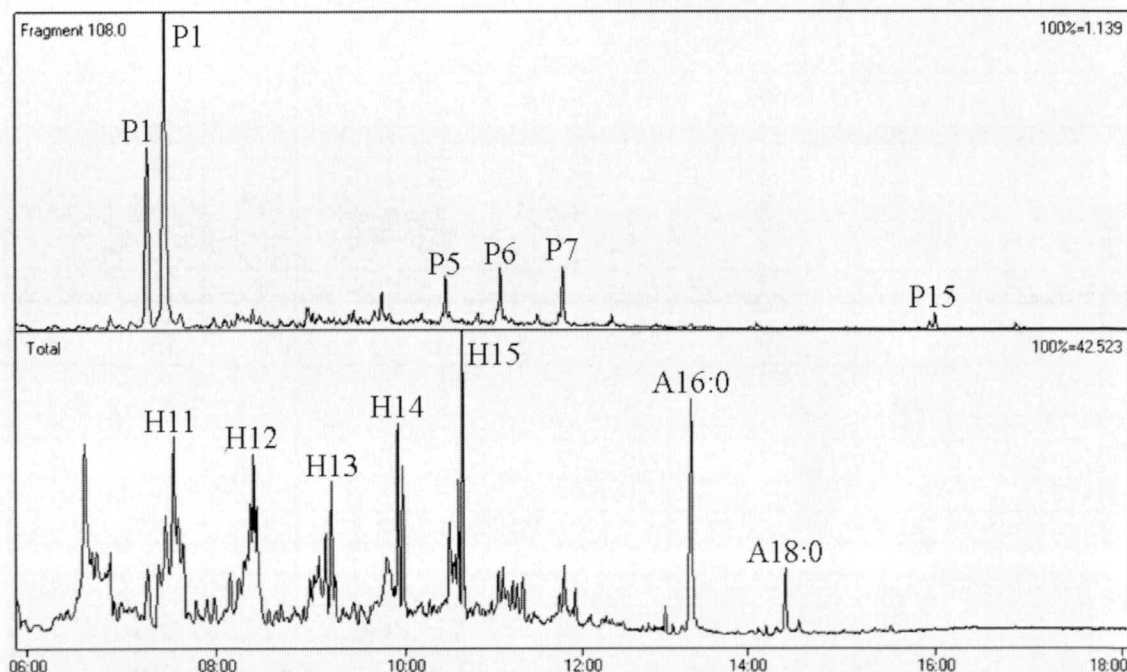


Figure 10 : Chromatogramme obtenu après pyrolyse de l'échantillon archéologique VAL-095B-MN.

L'axe des ordonnées correspond à des intensités relatives exprimées en %.

A16:0 acide palmitique ; **A18:0** acide stéarique.

Figure 10: Chromatograms obtained after pyrolysis of the archaeological sample VAL-095B-MN.

Conclusion

Cette étude nous a permis de comparer les échantillons de laque de différentes tombes et couleurs entre eux et de les comparer à de la laque végétale moderne, fabriquée à partir de sève de *Rhus vernicifera*.

Nous pouvons avancer quelques conclusions :

- Les études MEB ont permis de distinguer des différences entre les faces : l'une appliquée contre le support, l'autre plus lisse et brillante, visible et de repérer plusieurs couches de laque.

- On connaît également le pigment utilisé pour la couleur rouge : il s'agit du cinabre, HgS.

- Tous les fragments étudiés, qu'ils soient ou non colorés, qu'ils proviennent de la tombe principale (Tombe 1) ou des tombes annexes (Tombes 44 et 79), présentent des profils identiques que ce soit en spectroscopie IR ou en CPG/SM. Il s'agit donc vraisemblablement du même matériau.

- Ils présentent le même profil de sucres en CPG/SM, le même profil en pyrolyse suivie de CPG-SM et le même type de spectre en IR que de la laque fabriquée à partir de la sève de *Rhus vernicifera*. On peut donc en déduire que ces échantillons sont de la laque, produite à partir de la sève de cet arbre.

Au point de vue archéologique, cette étude sur les laques, permettra peut-être d'apporter des éléments sur les liens entre les peuples Xiongnu et Chinois.

Si, comme tous les résultats dans cette première étude semblent l'indiquer, ces laques proviennent bien de la sève de *Rhus vernicifera*, comment sont-elles arrivées jusqu'en Mongolie ? En effet, les arbres à laques poussent au Sud-Est de la Chine dans un climat assez chaud, à des milliers de kilomètres de la Mongolie où le climat, en particulier en hiver, est beaucoup plus froid (jusqu'à -20, -30°C).

La sève aurait-elle pu être transportée, après récolte (donc en automne/hiver), jusqu'en Mongolie, sans polymériser et se durcir irrémédiablement ? Si cela était possible, cela supposerait que les artisans et artistes chinois capables de travailler ce matériau se déplacent aussi.

Une autre hypothèse, à la vue des longues distances à parcourir, serait que ce soit les objets finis, laqués, (boîtes, bols, cercueils...) qui aient été transportés de Chine jusqu'en Mongolie. Les objets laqués, fruit d'un long et minutieux travail, étaient des objets de choix, qui auraient pu être offerts ou vendus par l'Empire Chinois aux dignitaires Xiongnu.

Dans tous les cas, cela témoigne de relations entre les peuples Xiongnu et Chinois.

Remerciements

Nous tenons à remercier le musée Guimet et la mission d'archéologie française en Mongolie dirigée par Jean-Paul Desroches d'avoir mis à notre disposition le matériel archéologique, base de toute cette étude et de nous avoir permis d'y effectuer des prélèvements. Nous tenons également à citer Olga Aloy, artiste laqueur qui nous a apporté des explications sur l'art de la laque et

nous a permis d'utiliser de la laque végétale actuelle pour des analyses comparatives. Merci également à Marie-Josèphe Arrestays, restauratrice de laques qui est venue nous apporter ses connaissances sur la laque et ses modes de conservation et de restauration. Merci au personnel du groupe des laboratoires d'EDF à Saint-Denis, à Keitaro Nakatani et Elena Ishow de l'ENS Cachan pour leur aide et pour l'utilisation de leur matériel.

Bibliographie

- BLETON, J., MEJANELLE, P., SANSOULET, J., GOURSAUD, S., TCHAPLA, A., 1996 - Characterization of neutral sugars and uronic acids after methanolysis and trimethylsilylation for recognition of plant gums, *Journal of Chromatography A*, 720, 27-49.
- CARRIVEAU, G.W., 1984 - Technical examination of oriental lacquer, *Advances in Chemistry Series*, 205 (Archaeological Chemistry), 395-402.
- CHIAVARI, G., MAZZEO, R., 1999 - Characterisation of paint layers in Chinese archaeological relics by pyrolysis-GC-MS, *Chromatographia*, n° 516, 49, 268-272.
- DERRICK, M., DRUZIK, C., PREUSSER, F., 1988 - FTIR analysis of authentic and simulated black lacquer finishes on eighteenth century furniture, *Proceeding of the urushi group*, June 10-27 1985, Tokyo, The Getty Conservation Institute, Marina del Rey, California, 227-234.
- DRAPER, W.M., WIJEKON, D., MCKINNEY, M., BEHNIWAL, P., PERERA, S.K. and FLESSEL, P., 2002 - Atmospheric pressure ionisation LC-MS-MS determination of urushiols congeners, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1852-1858.
- HASLAM, M., 2004 - The decomposition of starch grains in soil: implications for archaeological residue analyses, *Journal of Archaeological Science*, 31, 1715-1734.
- KAMIYA, Y., SAITO, W., MIYAKOSHI, T., 2002 - Synthesis and identification of laccol components from *Rhus succedanea* lacquer sap, *Journal of Oleo Science*, n° 7, 51 473-483.
- KATO, T. and KUMANOTANI, J., 1969 - Studies of Japanese lacquer : Urushiol dimerization by the coupling reaction between urushiol quinone and a triolefinic component of urushiol, *Journal of Polymer science PartA Polymer Chemistry*, 7, 1455-1465.
- KENJO, T., 1985 - Scientific approach to traditional lacquer art, *Proceedings of the Urushi Study Group*, The Getty Conservation Institute.
- KUMANOTANI, J., 1995 - *Urushi (oriental lacquer)- a natural aesthetic durable and future-promising coating*, *Progress in Organic Coatings*, 26, 163-195.
- KUMANOTANI, J., 1998 - *Enzyme catalysed durable and authentic oriental lacquer: a natural microgel/printable coating by polysaccharide-glycoprotein-phenolic lipid complexes*, *Progress in Organic Coatings*, 34, 135-146.
- LAMBERT, J.B., FRYE, J.S. and CARRIVEAU, G.W., 1991 - The structure of oriental lacquer by solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Archaeometry*, n° 1, 33, 87-93.
- LU, R. and YOSHIDA, T., 2003 - Structure and molecular weight of Asian lacquer polysaccharides, *Carbohydrate Polymers*, 54, 419-424.
- MEJANELLE, P., BLETON, J., GOURSAUD, S., TCHAPLA, A., 1997 - Identification of phenolic acids and inositols in balms and tissues from an Egyptian mummy, *Journal of Chromatography A*, 767, 177-186.
- MILLS, J.S. and WHITE, R., 1994 - *Natural resins and lacquers* dans *The organic Chemistry of Museum Objects*, 2^e édition, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 95-128.
- NIIMURA, N., MIYAKOSHI, T., ONODERA, J., HIGUSHI, T., 1996 - Characterization of *Rhus vernicifera* and *Rhus succedanea*

lacquer films and their pyrolysis mechanisms studied using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 37, 199-209.

OSHIMA, R., YAMAUCHI, Y., WANATABE, C., KUMANOTANI, J., 1985 - Enzymatic oxidative coupling of urushiol in sap of the lac tree, *Rhus vernicifera*, *Journal of Organic Chemistry*, 50, 2613-2621.

SILVERSTEIN, R.M., BASLER, G.C., MORILL, T.C., 1998 - *Identification spectrométrique de composés organiques*, Dc Boëck Université.

VOGL, O., 2000 - Oriental lacquer, poison ivy and Drying oils, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 38, 4327-4335.

Conditions expérimentales

1. Préparation pour l'étude MEB et pour les études spectroscopiques

Au sein des laboratoires d'expertise d'EDF ont été mis en oeuvre un microscope électronique à balayage de marque LEO 360FE, un appareillage de fluorescence X : PHILIPS PW 1404 X-Ray Spectrometer, un appareillage de diffraction des rayons X : Diffractomètre BRUKER D8. Pour l'absorption IR, le spectromètre utilisé à l'ENS Cachan est un appareil de marque Bruker IFS 25.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont tout d'abord été rincés à l'eau distillée suivi d'un léger nettoyage mécanique avec un pinceau et un bâtonnet de bois, sous loupe binoculaire, pour retirer le sable (sédiment d'enfouissement) et pour finir un passage dans un bain à ultra-sons (sauf pour les échantillons destinés au MEB à cause de risques de microfissures provoquées par les ultra-sons).

Pour l'imagerie MEB, chaque échantillon est découpé en 2. Ces deux fragments sont déposés sur une pastille de carbone, de façon à pouvoir observer les 2 faces de la laque (généralement un côté mat et un côté brillant). Les échantillons ont été métallisés par dépôt d'une couche d'or. Il n'y a pas de préparation spécifique des écailles pour la fluorescence X et la diffraction des rayons X. Pour la spectroscopie IR les échantillons ont été préparés sous forme de pastille avec du bromure de potassium.

Un échantillon de laque végétale actuelle polymérisée a également été préparé. La sève de *Rhus vernicifera* utilisée est conditionnée dans un tube. Un peu de sève a été étalée (texture assez fluide, couleur brun clair) au pinceau sur une plaque de verre et laissée polymériser pendant quelques jours, avant d'en prélever un fragment pour les analyses IR.

2. Préparation pour les études chromatographiques

a. Méthanolyse acide/silylation

Préparation des échantillons

Préparation du réactif de méthanolyse MeOH/HCl 0,4 M.

Dans une fiole jaugée de 25 ml refroidie par de la glace, 675 µl de chlorure d'acétyle (CH₃COCl) sont ajoutés pro-

gressivement à 15 ml de méthanol (MeOH). Après retour à température ambiante, le niveau est amené jusqu'au trait de jauge par du méthanol.

Traitement par méthanolyse acide

2 mg de substance sont placés dans un flacon bouché de 2 ml en présence de 0,5 ml de réactif de méthanolyse et chauffés pendant 24 h à 80°C à l'aide d'un bain d'huile. Après refroidissement et addition de 0,5 µl de pyridine (neutralisation de l'acide), l'excès de réactif est évaporé à sec sous courant d'azote.

Silylation

Le résidu sec est repris par 0,5 ml d'HYDROX-SIL (HMDS/TMCS/Pyridine, 2/1/10, v/v/v), et chauffé à 80°C pendant 2 heures. L'excès de réactif est évaporé au rotavapor et le résidu est repris par 0,5 ml d'hexane. 1 µl de cette solution est injecté dans le chromatographe en mode *splitless*.

Conditions analytiques

Appareillage

Chromatographe en phase gazeuse HP5890 couplé à un spectromètre de masse de type quadripolaire INCOS 50 Finnigan.

Conditions chromatographiques

Colonne DB5 (J. & W.) (5 % phényl, 95 % méthylpolysiloxane ; 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) ; gaz vecteur hélium (85kPa). Injection en mode *splitless* (temps de fermeture : 0,5 min). Température de l'injecteur : 300°C. Température de la ligne de transfert : 250°C.

Programmation du four :

palier de 1 min à 40°C, de 40°C à 130°C à 9°C/min, de 130°C à 190°C à 2°C/min puis de 190°C à 290°C à 30°C/min, palier de 10 min à 290°C.

Spectrométrie de masse

Ionisation par impact électronique à 70 eV ; température de source : 150°C.

Acquisition entre les rapports *m/z* 35 et 650 avec une périodicité de 1 s.

b. Pyrolyse

Appareillage

Pyrolyseur à point de Curie modèle 0316M Fischer.

Mise en oeuvre.

Le réacteur est monté directement sur l'injecteur *split/splitless* du chromatographe et maintenu à 250°C. Le porte échantillon de type ferro-magnétique sélectionné permet d'atteindre instantanément la température de 590°C. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 9 secondes. Le gaz vecteur entraîne les produits formés vers la colonne analytique.

Conditions analytiques

Appareillage

Chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 couplé à un spectromètre de masse de type quadripolaire INCOS 50 Finnigan.

Conditions chromatographiques

Colonne DB5 (J. & W.) (5 % phényl, 95 % méthylpolysiloxane ; 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) ; gaz vecteur hélium (70 kPa). Injection en mode *splitless* (temps de

fermeture : 2 min). Température de l'injecteur : 300°C.
Température de la ligne de transfert : 300°C.
Programmation du four :
palier de 2 min à 40°C, de 40°C à 330°C à 20°C/min,
palier de 6,5 min à 330°C.

Spectrométrie de masse

Ionisation par impact électronique à 70 eV ; température de source : 180°C.
Acquisition entre les rapports m/z 40 et 500 avec une périodicité de 0,5 s.