Chapitre 1

Des problématiques à l'interface de la chimie et des sciences humaines

Introduction

Les éléments matériels liés à l'histoire des sociétés font partie des vestiges à notre disposition pour appréhender les modes de fonctionnement des populations du passé. Pour les périodes historiques, les différentes étapes de la pensée humaine nous sont partiellement transmises à travers les sources textuelles. Plus récemment, la conservation sur différents supports (magnétiques, chimiques ou mécaniques) de témoins de la culture immatérielle (chants, danses, modes d'expression divers) rend compte de toute la diversité des comportements humains.

Il n'en reste pas moins que seules les actions imprimées dans un matériau nous parviennent, qu'il s'agisse d'une encre sur un support, de sels d'argent sur une plaque photographique [21] ou d'une gravure sur un CD et « nos antiques ne sont autre chose que des livres, dont les pages de pierre et de marbre ont été décrites avec le fer et le ciseau » [2]. Ainsi, pour le dire comme Marguerite Yourcenar [22], « les matériaux anciens racontent une histoire, témoignent des métaux qui les ont formés, des feux ou des eaux qui ont jadis précipité leur matière ou coagulé leur forme ». Autrement dit, ils peuvent être considérés comme des *enregistreurs des différentes étapes de leur histoire*. Ils ont conservé, sur leur surface, dans leur structure cristalline*, au sein de leur composition élémentaire, isotopique ou moléculaire (encart 1.1), la mémoire des événements qui les ont amenés jusqu'à nous. Lorsque leur histoire a rencontré celle des êtres humains, ces derniers les ont acquis soit directement sur les gisements naturels, soit indirectement par échange, les ont transformés, utilisés puis, éventuellement abandonnés, transmettant indéfiniment la trace de certaines de leurs actions à la matière. Si les œuvres [1] de l'humanité peuvent être considérées comme les pages d'un livre sur lesquelles se sont imprimées un ensemble d'informations relatives aux populations du passé, encore faut-il disposer des outils pour extraire, décrypter, com-

1. Le terme œuvre est ici utilisé dans son acception la plus globale, c'est-à-dire comme le « résultat sensible d'une action ou d'une série d'actions [anthropiques] orientées vers une fin ; ce qui existe du fait d'une création, d'une production » (Petit Robert).

prendre et interpréter ces données. Une partie non négligeable de ces données ne peut être révélée qu'à l'aide d'outils d'analyse et d'observation relevant de concepts, de méthodes et de techniques développés dans le champ de la physico-chimie. Voilà pourquoi il est nécessaire d'observer à différentes échelles, avec différents modes d'éclairage et de rayonnement*, mais aussi de dater et d'analyser les matériaux issus de fouilles archéologiques, conservés dans les musées ou constituant les monuments historiques.

1 Les matériaux du patrimoine : des enregistreurs des comportements humains

Tous les matériaux, en fonction de leur nature et de leur origine, ne sont pas porteurs du même type d'informations. Suivant leur origine, qu'elle soit biologique ou géologique, on distingue deux grandes classes de matériaux, respectivement les bio- et les géomatériaux. Parmi les biomatériaux, les restes humains ont un statut particulier car il s'agit de témoins directs de l'évolution biologique des hominidés, et donc de l'espèce à laquelle nous appartenons. Les matières fossiles, quant à elles, peuvent être considérées comme des bio-géomatériaux puisqu'elles combinent origine biologique et histoire géologique.

Enfin, citons les polymères de synthèse utilisés à partir du XIX^{e} siècle par différents artistes (peintres, sculpteurs), artisans et restaurateurs du patrimoine.

Même si l'ensemble de ces matériaux ont gardé la mémoire de certains processus qui les ont affectés depuis leur formation jusqu'à leur exploitation par l'Homme, « un objet matériel n'est qu'un reflet limité de la culture vivante totale » [23, p. 127]. Tout d'abord, il est des actions anthropiques qui ne laissent aucune trace dans les matériaux. Inutile donc d'essayer de rechercher des informations qui n'ont pas été enregistrées. Ensuite, lorsqu'un événement laisse son empreinte, cette dernière n'est pas systématiquement conservée. Enfin, la conservation des vestiges est toujours partielle et parmi ce qui est retrouvé, seul un échantillonnage est pris en considération et étudié (*cf.* les populations P0 à P4 définies par A. Gallay en 1986, pp. 126-157). Ces limitations étant posées, voyons maintenant quelle est la nature des informations qui ont pu s'imprimer et se conserver dans la matière.

En ce qui concerne les géoressources minérales, leur genèse, souvent suivie de leur séjour en contexte géologique, témoigne de leur nature (composition cristalline, pétrographique, éléments-traces) et de leur origine géo-chronologique (propriétés magnétiques et composition en isotopes* de certains éléments radioactifs* et / ou radiogéniques*).

Les biomatériaux, qui comprennent notamment les ossements, les écofacts d'origine végétale (graines, phytolithes*, grains de pollen, charbons, etc.) et les matériaux organiques amorphes (résidus de résine, de cire d'abeille, d'huiles végétales, et produits laitiers, etc.), sont marqués par un ensemble de processus qui se produisent du temps de la vie des espèces et qui permettent par exemple, pour les espèces animales, d'appréhender les comportements alimentaires, les voies de migration ou encore les paléopathologies [20]. À leur mort, les organismes cessent les échanges avec le milieu environnant. Il en résulte une modification d'un certain nombre de paramètres qui

peuvent être utilisés pour dater la mort d'un individu (carbone 14, racémisation* des acides aminés, etc.).

Enfin, les matières fossiles combinent des informations relatives à la vie des individus et à leur diagenèse* ou fossilisation* en contexte géologique. À titre d'exemple [24], les matières bitumineuses*[2], en fonction de leur lieu et de leur époque de formation présentent des caractéristiques géochimiques bien spécifiques qui ont été étudiées afin de remonter aux routes commerciales de ces substances au Moyen-Orient dans l'Antiquité [25, 26] ; de même, l'ambre*, résine fossile dont il ne subsiste que des gisements secondaires, présente des caractéristiques spectrales en infrarouge qui peuvent être corrélées à une origine géographique, en particulier pour l'ambre de la Baltique [27, 28].

2 Quels outils pour « lire » les vestiges du passé ?

Nos cinq sens sont les premiers outils sollicités pour l'examen initial des objets archéologiques ou de musée. Ils peuvent être considérés comme des capteurs, des détecteurs du réel.

L'œil est probablement le sens le plus sollicité pour déceler, percevoir et analyser une iconographie, la forme d'une sculpture, les couleurs d'un tableau, la morphologie des objets afin d'élaborer des typologies, des classifications, mais aussi pour étudier les techniques de taille du silex, observer des traces de fabrication ou d'utilisation à la surface des outils ou encore identifier des espèces animales ou végétales à partir de morphologies naturelles. Le toucher a son importance dans la détermination de certains matériaux. L'ouïe elle-même, à partir du son rendu par un objet sorti de fouille encore en partie enrobé de sa matrice sédimentaire, peut aider à distinguer un objet métallique d'une céramique. Odorat et goût sont moins souvent mis à contribution, encore que certains matériaux sortant de fouille émettent des composés organiques volatils dont l'odeur peut être caractéristique d'une substance naturelle spécifique (résine, encens par exemple).

Si nous sommes ainsi « équipés » d'un ensemble de capteurs performants qui nous mettent en relation avec le monde extérieur, il n'en reste pas moins que nos sens ne permettent de percevoir qu'une image fragmentaire de la complexité d'un objet, tant en ce qui concerne les matériaux qui le constituent que les informations scientifiques et historiques qu'il a pu enregistrer au cours du temps. Si l'on prend l'exemple de l'œil, son pouvoir est limité par deux paramètres : les longueurs d'onde* auxquelles il est sensible, et la résolution spatiale*. Ainsi, l'œil ne perçoit que les radiations électromagnétiques* ayant des longueurs d'onde comprises entre 380 (violet) et 780 nm (rouge) et il distingue au mieux des détails de 1 mm à 3 m de distance en raison de son pouvoir séparateur angulaire qui est d'environ 1 minute d'angle soit 1/60° ou 0,017°. L'organe de la vision ne permet pas d'accéder à l'infiniment grand ni à l'infiniment petit ; il n'ouvre pas non plus accès à la perception de longueurs d'onde dans l'ultraviolet ou l'infrarouge.

2. Pour « bitumineuses », voir la définition de « bitume » dans le glossaire.

3. J. Desse, N. Desse-Berset, Ancient exploitation of Marine Resources on the Makran Coast (Balochistan, Pakistan). *Proceedings of the Sixteenth International Conference of the European Association of*

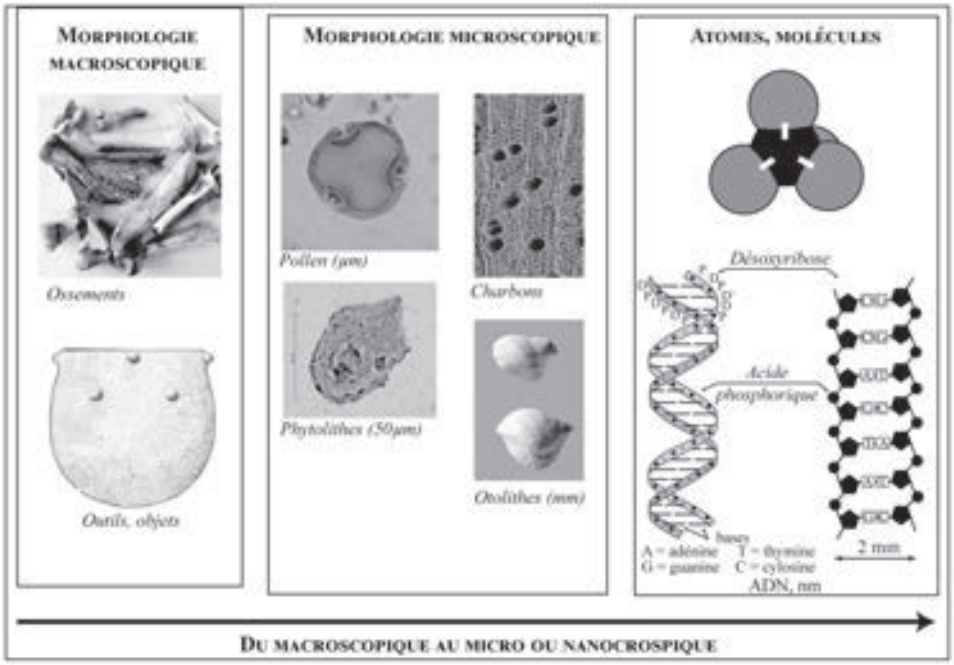


Figure 1.1 – Les différentes échelles d'étude des archéomatériaux. Ossements © L. Gourichon, CEPAM, CNRS, UNS. Céramique © C. Lepère, CEPAM, CNRS, UNS. Pollen © E. Messager, CEPAM, CNRS, UNS. Charbon © I. Théry-Parisot, CEPAM, CNRS, UNS. Otolithes © N. Desse, CEPAM, CNRS, UNS (d'après Desse et Desse-Berset, 2005 [3]).

Or, certains événements imprimés dans les matériaux ne sont pas directement perceptibles par nos sens. De même que l'outil est considéré comme le prolongement de la main de l'Homme, les instruments scientifiques, qu'il s'agisse des premiers microscopes mis au point dans le courant du XVII^{e} siècle, ou des techniques analytiques développées plus tard, ont pour but de dépasser nos pouvoirs de perception et de repousser les seuils de détection* naturellement accessibles.

C'est parce que les matériaux du patrimoine portent en eux des informations enregistrées à différentes échelles qu'il est nécessaire de mettre en œuvre une panoplie de « détecteurs » diversifiés. Le plus simple d'utilisation, à savoir notre œil, permet de percevoir directement certaines caractéristiques des archéomatériaux* mais son pouvoir peut être dépassé à l'aide d'un médiateur de type microscope. Les observations visuelles peuvent être complétées par d'autres moyens d'investigation qui ne permettent plus de « voir » le matériau mais d'obtenir des informations sur la matière à travers ses propriétés, grâce aux phénomènes d'interaction rayonnement / matière (radiographie, fluorescence de rayons X, diffraction des rayons X) ou matière / matière (microscope électronique à balayage, spectrométrie d'émission des rayons X), qu'il

South Asian Archaeologists. (Paris, Juillet 2001). Paris, Editions Recherche sur les Civilisations, 99-107, 2005.

s'agisse de diffraction* (diffraction des rayons X ou des électrons), de transmission, ou de diffusion* (encart 1.2).

Ainsi, force est de constater qu'il nous est impossible d'embrasser le continuum spatial de l'infiniment grand (qui nous concerne peu ici) à l'infiniment petit en une seule opération en raison des limites de détection des outils qui sont à notre disposition. Seule une « discrétisation [4] » artificielle du réel, c'est-à-dire un découpage en plages spatiales de dimensions bien déterminées, qui se recoupent partiellement, permet de pallier cette limitation. Il en résulte une spécialisation des professionnels en fonction des échelles d'appréhension des objets étudiés (figure 1.1), probablement en partie à l'origine des incompréhensions parfois constatées entre spécialistes, mais également responsable de l'incroyable fécondité des approches multi-échelles.

Quelle que soit la méthodologie employée, il faut malheureusement accepter que nous ne disposons à chaque fois que d'un faisceau d'indices plus ou moins riche et précis, mais toujours à l'intérieur de certaines limites et conditions spécifiques, qui ne révèle qu'une infime parcelle de l'information contenue dans l'objet. Aussi, c'est dans la complémentarité entre les différents outils et échelles de perception et d'analyse que réside la solution pour approcher au mieux les informations contenues dans un matériau, et non dans la prééminence de l'un par rapport à l'autre. Le croisement des regards sur un même objet de recherche devient alors un formidable outil de connaissance puisque « chacun des deux regarde ce que regarde l'autre mais aucun des deux ne voit ce que voit l'autre » (Chateaubriand cité par [29]).

En outre, puisqu'il est impossible d'avoir accès à la réalité dans sa totalité, il faut choisir les informations recherchées et les outils qui y sont adaptés en fonction de problématiques préalablement définies. Autrement dit, aussi puissants et spécialisés que puissent être les outils analytiques utilisés, ils ne fourniront jamais des informations dignes d'intérêt si les questions « que l'on pose au matériau » n'ont pas été clairement identifiées, définies et énoncées.

Dans le domaine de la science des matériaux du patrimoine, les recherches relèvent de trois grands champs d'investigation : (i) archéosciences ; (ii) étude des altérations et des procédés de conservation et de restauration ; et (iii) élaboration de nouvelles stratégies analytiques adaptées aux spécificités des archéomatériaux.

3 Les grandes problématiques en Science des matériaux du patrimoine

« Pour un esprit scientifique, toute connaissance est une réponse à une question. S'il n'y a pas eu de question, il ne peut y avoir de connaissance scientifique » [30]. Cette assertion qui date de l'entre-deux guerres est peut-être une évidence pour bon nombre de lecteurs. Cependant, notre expérience interdisciplinaire tend à montrer qu'il n'est pas rare que les questions posées soient parfois simplement liées au fait que l'on pense que l'analyse physico-chimique est à même de résoudre toutes les interrogations, même celles qui ne sont pas formulées. Or, une problématique est une construction

4. Nous utilisons ce terme au sens physique du qualificatif discret* qui signifie discontinu, composé d'éléments séparés.

de l'esprit qui vise, dans le domaine du patrimoine, au-delà de la caractérisation du matériau, à déterminer son âge ou encore son état et son degré d'altération ainsi que les mécanismes biologiques et physico-chimiques qui ont présidé à sa dégradation. Il s'agit également de chercher à comprendre les pratiques anthropiques à travers les stigmates que les acteurs ont laissés au sein des objets, sur les substances naturelles et les matières premières qu'ils ont exploitées et transformées et sur les outils qu'ils ont utilisés.

Une problématique scientifique, donc, se construit, s'élabore, se discute, d'autant plus si elle se situe au croisement de plusieurs champs disciplinaires. En outre, le but de l'étude en laboratoire n'est pas, comme on le lit parfois, « de dresser pour l'archéologue la *fiche signalétique* de l'objet étudié » [2, p. 279]. Il s'agit plutôt de participer à l'élaboration et la résolution de problématiques sur la genèse des œuvres, les techniques picturales, l'organisation socio-économique des productions artisanales ou artistiques, les sources de matière première exploitées au cours du temps et donc les réseaux d'échange, les réseaux de mobilité, la chaîne opératoire (encart 1.3) des objets étudiés et les systèmes techniques dans lesquels ils s'insèrent, les processus d'altération ou les interactions entre les procédés et les matériaux de restauration et l'objet original.

Toute problématique comprend bien entendu la *définition d'objectifs de recherche* mais également la mise au point, l'élaboration ou la *mise en place d'une méthodologie* adaptée aux objectifs, ainsi que les *processus interprétatifs* permettant de passer des données obtenues à la réalisation des objectifs fixés. Ce dernier aspect est particulièrement important dans le cadre de travaux interdisciplinaires car il est fréquent que les objectifs soient définis dans un champ disciplinaire tandis que les moyens développés relèvent d'un autre domaine, fournissant ainsi des données qui ne sont pas directement interprétables dans le champ dans lequel les objectifs ont été fixés. Il importe donc bien souvent d'établir des *modalités de transfert de données* physico-chimiques vers le champ des sciences humaines et réciproquement. Il est en outre indispensable d'élaborer un réel dialogue, dans le respect de la diversité des compétences de chacun tant il est fréquent que, en fonction de la formation et du domaine d'intérêt de chacun, un même mot puisse recouvrir différentes acceptions. Plutôt que de voir les problématiques, les préoccupations, les points de vue à partir desquels on interroge le monde, comme des antagonismes, mieux vaut refuser la prééminence d'un questionnement sur un autre, accepter les questions de chacun, les reformuler en commun si nécessaire et tendre vers le « premier objectif de toutes les approches multidisciplinaires [qui] est de convenir de questions à formuler, de manière à ce que les réponses soient admissibles dans des milieux culturels et disciplinaires différents » [31]. Cela nécessite bien sûr que chacun soit à même de faire un « bout de chemin » dans la discipline de l'autre, tâche à laquelle cet ouvrage espère contribuer.

Ces considérations générales liées au caractère interdisciplinaire des domaines abordés dans cet ouvrage étant acquises, il importe maintenant de se pencher sur les grandes problématiques qui sont actuellement développées dans le champ de la physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel. Les recherches s'articulent à l'heure actuelle autour de trois grands aspects.

Une des grandes tendances relevant de l'archéométrie et des archéosciences a pour objectif de remonter *aux modes de vie des populations du passé, en relation avec leur environnement* [9, 10, 32]. En fonction du contexte chrono-géographique considéré, il s'agit de comprendre le fonctionnement social et économique, d'appréhender les systèmes techniques et l'ensemble des représentations symboliques liés à un groupe humain ou à une civilisation donnée, et d'aborder les questions relatives aux relations Hommes – milieux, tout en replaçant ces différents aspects au sein d'une chronologie fiable [33-35].

La seconde tendance a trait aux phénomènes de dégradation des matériaux issus aussi bien d'un contexte archéologique que muséal. Dans ce cadre, l'analyse des matériaux anciens permet de comprendre certains *processus d'altération*, de fournir des données nécessaires à la *restauration* des œuvres et d'ouvrir la voie à une meilleure *conservation* de notre patrimoine [8, 36, 37].

Enfin, les matériaux du patrimoine présentant des spécificités bien particulières, une partie des recherches relève plus directement du domaine de la physico-chimie et consiste à *développer de nouvelles méthodologies analytiques* adaptées aux objets culturels et archéologiques [14, 38].

3.1 Archéosciences

Les recherches concernant directement les matériaux constitutifs des objets archéologiques et culturels ont pour objectif d'établir leur chronologie et d'appréhender leur histoire depuis l'acquisition des matières premières par l'Homme, jusqu'à leur utilisation, voire leur ré-utilisation, et leur abandon. Il s'agit ainsi, en se fondant aussi bien sur des observations macro- et microscopiques que sur des analyses physico-chimiques, de dater les matériaux, d'en identifier la nature, de remonter aux gisements naturels des matières premières exploitées, de déterminer l'ensemble des étapes de transformation des matériaux et de fabrication des objets, ainsi que leur fonction et leurs modes d'utilisation et d'abandon (tableau 1.1).

Pour ce qui concerne les matériaux biologiques, il s'agira d'étudier l'alimentation des populations, les pathologies qu'elles ont développées, les climats au sein desquels elles se sont développées ou encore les migrations de groupes humains, à partir d'approches combinant l'étude morphologique d'ossements humains et la détermination des rapports isotopiques et de la signature en éléments-traces. Vestiges fauniques et végétaux peuvent aussi être étudiés en vue de rechercher leur statut sauvage ou domestique afin de mieux comprendre les processus qui ont conduit au développement de l'élevage et de l'agriculture et à leur diffusion pendant la période néolithique* (recherche de marqueurs isotopiques et d'éléments-traces). Les ossements sont également d'excellents supports pour la datation.

Au-delà de l'identification des matériaux étudiés et de la détermination de leur état de transformation par l'Homme, il est en général possible de construire des chronologies fiables, de remonter aux modes de production et d'utilisation des matériaux, aux réseaux commerciaux, à la genèse d'une œuvre d'art et, dans certains cas, à l'organisation des ateliers d'artistes ou encore aux différents modes d'organisation socio-économique des sociétés. L'ensemble de ces informations peut également être

	Phases de la vie du matériau	Informations enregistrées	Propriétés ou composition diagnostiques	Champ disciplinaire
Phases naturelles d'évolution des matériaux	Formation	Nature du matériau	Morphologie (graines, os)	Archéobotanique, archéozoologie
			Couleur (matières minérales)	Géologie, physique,chimie
			Éléments chimiques	Physico-chimie analytique, géochimie
			Molécules	
			Cristaux, minéraux	
			Isotopes radioactifs	Datation
		Date de formation	Résonnance paramagnétique électronique	
	Vie	Alimentation et migration des populations	Éléments-traces Isotopes stables C, N et Sr	Géochimie
		Maladies	Morphologie des ossements	Paléopathologie
			ADN (baciles de Koch, tuberculose et Hansen, lèpre)	Biologie moléculaire, paléogénétique
		Climats	Associations fauniques	Archéozoologie
			Associations végétales	Archéobotanique
			Isotopes stables	Géochimie
		Statut des plantes et des animaux (domestiques ou non)	Morphologie graines	Archéobotanique
			Morphologie ossements	Archéozoologie
			ADN	Biologie moléculaire, paléogénétique
	Mort	Date de mort	Radioactivité du ^{14}C	Datation
			Racémisation des acides aminés	
			Épaisseur des cernes des arbres	Dendrochronologie
	Diagenèse/taphonomie	Processus d'altération	Composition chimique	Géochimie
Phases d'interaction avec l'homme	Acquisition par l'homme	Provenance des matériaux / modalités d'acquisition	Éléments-traces Isotopes	Géochimie
	Transformation	Par actions mécaniques (débitage, broyage, raclage, martelage…)	Morphologie macroscopique	Technologie, lithique ou osseuse, par exemple
			Morphologie microscopique	Imagerie
		Mélanges	Associations éléments chimiques, minéraux ou molécules	Physico-chimie analytique
		Traitement thermique	Phases cristallines, compositions élémentaire et moléculaire, microstructure	Physico-chimie analytique
		Date de la dernière chauffe	Thermoluminescence	Datation
	Utilisation	Modes d'utilisation/matière travaillée	État de surface modifié	Tracéologie
	Diagenèse/ taphonomie	Mécanismes d'altération en context sédimentaire archéologique (phénomènes post-dépositionnels)	Composition chimique État de surface modifié par processus post-dépositionnels	Géochimie

Tableau 1.1 – Tableau synthétique illustrant l'ensemble des problématiques qui peuvent être abordées (*cf.* informations dans la colonne « informations enregistrées ») à partir de l'étude naturaliste ou physico-chimique des matériaux du patrimoine. D'après [11].

mise à profit pour distinguer les parties rajoutées des parties originelles d'un objet, voire de mettre en évidence des faux notamment dans des collections muséales.

3.2 Processus d'altération, conservation et restauration des œuvres et des matériaux

Dans le but de mieux conserver les œuvres, il est nécessaire de bien connaître et comprendre leurs processus physico-chimiques d'altération. Les objets archéologiques naturellement altérés en contexte sédimentaire d'enfouissement pendant plusieurs millénaires peuvent être considérés comme des analogues ou des matériaux modèles pour prévoir le comportement à long terme de matériaux ayant un intérêt industriel, comme les métaux, les biomatériaux et les verres potentiellement utilisés pour le stockage des déchets nucléaires par exemple.

Les processus d'altération étant fortement dépendants du contexte de conservation, il est indispensable d'étudier les relations entre un type d'environnement, qu'il s'agisse d'un sol, d'une atmosphère extérieure ou intérieure, et les biens culturels, dans le but de mieux les conserver [39]. Ces recherches relèvent de la *conservation préventive*.

En outre, les collections muséales ont souvent été soumises à de multiples restaurations, dont certaines, quasiment contemporaines de l'œuvre, peuvent être fort anciennes. Ces restaurations ont été réalisées au gré des connaissances de l'époque et ne correspondent pas toujours à la déontologie actuelle. Parfois très invasives, elles peuvent nuire à la lisibilité de l'œuvre ou en modifier l'aspect et l'esthétique. Les matériaux de restauration peuvent par ailleurs interagir chimiquement ou mécaniquement avec ceux qui constituent les œuvres, provoquant des altérations plus ou moins réversibles.

L'étude et l'analyse des restaurations anciennes ont pour but de localiser leur répartition sur les œuvres, d'identifier les matériaux utilisés et de comprendre les processus d'interaction entre les différents matériaux afin d'aboutir à des stratégies de restauration et de conservation adaptées à chaque collection.

En ce qui concerne les restaurations actuelles, les investigations portent sur la recherche de nouveaux matériaux présentant une bonne stabilité dans le temps, permettant des restaurations réversibles et interagissant le moins possible avec des œuvres.

3.3 Développements dans le domaine de la chimie analytique

Si l'ensemble des techniques analytiques mises en œuvre pour la caractérisation de matériaux actuels est théoriquement applicable à des objets anciens, la spécificité des matériaux du patrimoine nécessite bien souvent des adaptations particulières et surtout la mise en place de stratégies multi-analytiques combinant aussi bien des méthodes d'observation et d'imagerie que des méthodes de datation et de caractérisation physico-chimique. Les recherches dans le domaine de la chimie analytique consacrées aux matériaux du patrimoine culturel s'orientent principalement vers le développement de techniques d'analyse faiblement ou non destructives ou encore vers la mise en place d'appareils portables pouvant être utilisés sur site (dans les musées, sur les

sites archéologiques), afin d'accéder à des seuils de détection toujours plus bas et de caractériser des matériaux complexes, altérés, composites et hétérogènes.

Bien souvent ces trois types d'investigation (en archéosciences, en sciences de la conservation et dans le domaine analytique) sont développés par des acteurs distincts et n'interviennent pas au même moment dans la chaîne de découverte – traitement – conservation des vestiges. En particulier, les recherches en archéométrie sont bien intégrées dès la fouille, ou assez rapidement après, tandis que tout ce qui concerne les questions de conservation et de restauration sont plutôt l'apanage des musées (même si des opérations de consolidation peuvent intervenir dès la fouille). Bien qu'une certaine porosité commence à se faire sentir entre ces deux grands domaines, la prise en considération des objets archéologiques de façon continue depuis la fouille jusqu'aux musées reste à améliorer, tout au moins à l'échelle nationale. Les pratiques de restauration qui interviennent dès le moment de la découverte des objets ou encore l'intervention de spécialistes de l'archéométrie qui étudient des collections de musées seront ainsi probablement amenées à se multiplier dans les années qui viennent.

C'est vers une vision intégrée qu'il faut maintenant s'acheminer en combinant les savoir-faire des équipes en archéologie, en physico-chimie, et dans les domaines de la conservation et de la restauration, si l'on souhaite appréhender les objets de notre patrimoine culturel dans toute leur richesse, leur diversité et leur complexité.

Encart 1.1 - Quelques notions de base sur la structure de la matière

Toute la matière est composée d'*éléments chimiques**. Les pages de ce livre, l'encre qui y a imprimé une pensée, les objets sortant de fouille ou encore les œuvres d'art exposées dans les musées sont tous constitués d'éléments chimiques, sortes de briques de base de la matière. Ces éléments (une centaine connue à l'heure actuelle) sont répertoriés dans la *classification périodique des éléments* élaborée dans le courant du XIX^{e} siècle par le chimiste russe Dmitri Mendeleïev (figure 1.2).

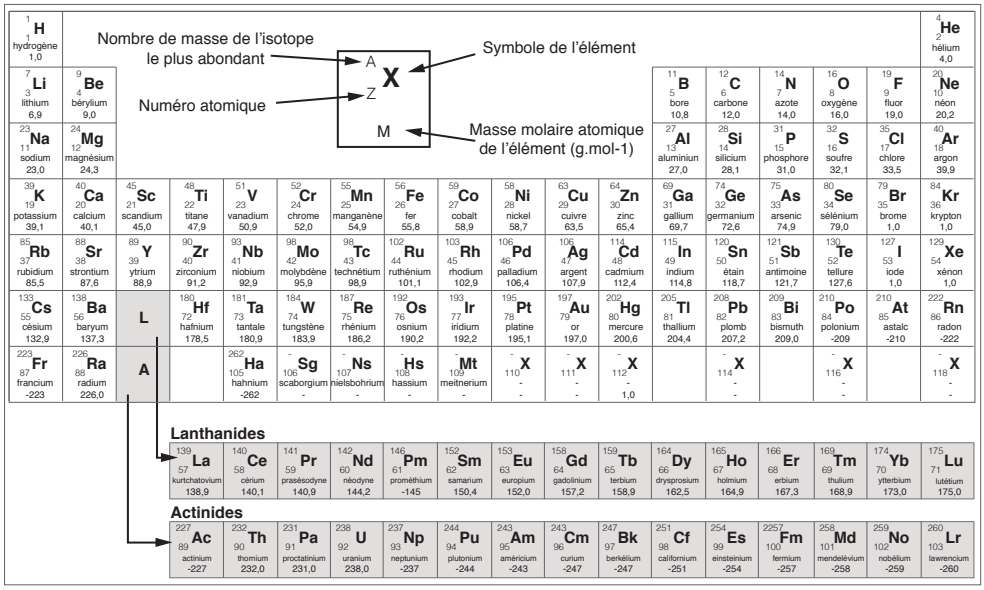


Figure 1.2 – Classification périodique des éléments ou tableau de Mendeleïev. Ce tableau répertorie tous les éléments chimiques connus en fonction de leur numéro atomique et de leur configuration électronique. C'est cette dernière qui détermine les propriétés des éléments. La classification comprend 7 lignes appelées périodes, qui se définissent par le remplissage progressif des couches électroniques des atomes, et 18 colonnes dénommées groupes au sein desquels sont rassemblés des éléments qui présentent la même configuration électronique pour leur couche externe.

Par définition, un élément chimique est une catégorie d'espèces monoatomiques caractérisées par le même nombre de protons dans leur noyau. Un élément chimique peut être un *atome** ou un *ion monoatomique* et peut présenter plusieurs *isotopes*.

Parmi ces différentes catégories d'espèces chimiques, commençons par définir la plus célèbre, l'atome, dont le concept a commencé à être élaboré dans l'Antiquité grecque et dont le modèle, qui continue à évoluer, a été construit progressivement de la fin du XVIII^{e} siècle à nos jours : l'atome est un édifice électriquement neutre, ayant une structure lacunaire, c'est-à-dire qu'il est essentiellement composé de vide. Il se

compose d'un noyau chargé positivement, lui-même contenant des protons (de charge positive, découverte en 1919 par Rutherford) et des neutrons (sans charge électrique, donc neutres, découverte en 1932 par Chadwick), autour duquel gravitent les électrons (découverts en 1897 par Thomson) qui sont regroupés dans des orbitales associées à des niveaux d'énergie bien définis (figure 1.3). Retenons cette notion de niveau d'énergie qui est à la base d'un grand nombre d'analyses des matériaux (*cf.* encart 1.2 sur les interactions rayonnement-matière). Lorsqu'un atome perd un ou plusieurs électrons ou lorsqu'il en gagne, on parle d'ion, espèce chargée positive dans le premier cas (cation) et négative dans le second (anion).

Un élément chimique est caractérisé par un nombre appelé « numéro atomique », noté Z, qui correspond au nombre de protons dans le noyau. Pour un même numéro atomique Z, certains atomes présentent différentes configurations dans leur noyau : ils ont le même nombre de protons mais diffèrent par leur nombre de neutrons ; on parle alors d'isotopes. Pour le domaine qui nous concerne, l'élément le plus connu pour ses isotopes est à n'en point douter le carbone qui possède trois isotopes, deux stables $^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$, le troisième, instable (radioactif), utilisé pour la datation des matériaux carbonés, $^{14}_{6}C$ (*cf.* encart 4.1 sur la radioactivité).

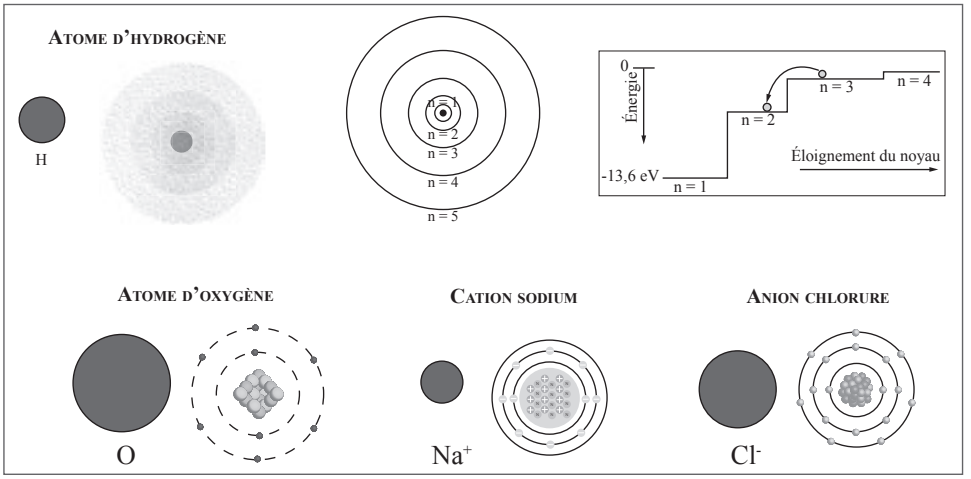


Figure 1.3 – Différents formalismes de représentation des atomes. En haut, de gauche à droite : symbole (H) et schématisation simplifiée de l'atome d'hydrogène ; nuage électronique de l'atome d'hydrogène ; représentation de l'atome d'hydrogène suivant le modèle de Bohr avec l'indication des niveaux discrets d'énergie. En bas, pour chaque atome ou ion (oxygène, ion sodium et ion chlorure) : schématisation simplifiée à gauche et modèle de Bohr à droite.

Notons au passage le formalisme de notation des éléments chimiques : ils sont symbolisés soit par une lettre majuscule (cas du carbone C, de l'azote N, du fluor F, etc.), soit par une majuscule suivie d'une minuscule (Ca pour le calcium, Fe pour le fer, Mn pour le manganèse, etc.), précédée de deux nombres : en bas à gauche le numéro atomique Z et en haut à gauche le nombre de masses correspondant au nombre de particules dans le noyau (*i.e.* le nombre de protons additionné au nombre de neutrons). En haut à droite est indiquée la masse molaire de l'élément chimique.

Les éléments chimiques existent rarement isolés et s'associent par le biais d'une liaison chimique, phénomène qui relie deux éléments entre eux, par un jeu de mise en commun (liaison covalente), d'échange (liaison ionique) ou de mobilité d'électrons (liaison métallique), permettant de minimiser l'énergie du système. L'assemblage ainsi formé va constituer, selon les cas, une molécule*, un solide cristallin ou amorphe.

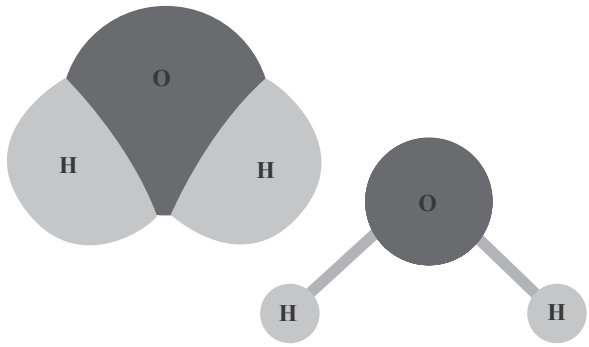


Figure 1.4 – Schéma d'une molécule suivant deux formalismes, le modèle compact à gauche et le modèle éclaté à droite à partir de l'exemple de la molécule d'eau.

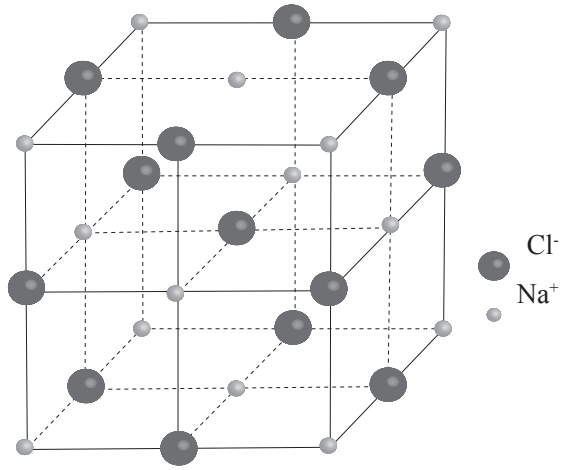


Figure 1.5 – Exemple de solide cristallin, le chlorure de sodium, qui cristallise dans le système cubique face centrée.

Une molécule est une association électriquement neutre d'atomes reliés entre eux par une liaison chimique de type covalent, *i.e.* qui se forme par mise en commun des électrons de deux atomes, qu'ils soient identiques ou non (figure 1.4). Certaines liaisons chimiques sont dites polarisées dans la mesure où elles relient deux éléments chimiques qui n'ont pas la même électronégativité. Dans ce type de liaison, les charges ne sont pas réparties de façon homogène dans la molécule et certains éléments concentrent les charges négatives tandis que d'autres concentrent les charges positives ; une liaison chimique peut donc être non symétrique du point de vue de la répartition des charges

(figure 1.4). Ces liaisons ne sont pas statiques (hormis à la température du zéro absolu) et sont perpétuellement animées de mouvements de vibration, rotation et translation qui ont leur propre fréquence, et donc énergie, de mouvement. Une molécule est donc un système dynamique qui vibre sans cesse. C'est cette propriété qui est exploitée par la spectrométrie infrarouge par exemple.

Les solides cristallins, aussi appelés cristaux, sont formés d'un agencement périodique et régulier dans l'espace d'atomes ou d'ions, constituant des plans cristallins. Ils diffractent les rayons X, propriété importante exploitée dans la caractérisation des matériaux. Suivant que les solides cristallins résultent de l'agencement régulier d'ions ou d'atomes métalliques, on parle de solides ioniques ou métalliques (figure 1.5). Les roches sont constituées d'assemblages naturels de minéraux eux-mêmes formés de cristaux. Les matériaux ne présentant aucune organisation régulière de la matière sont qualifiés d'amorphes. La figure 1.6 montre comment les différents composants de la matière, éléments-chimiques, molécules, solides cristallins ou amorphes sont organisés au sein d'un biomatériau complexe, l'os.

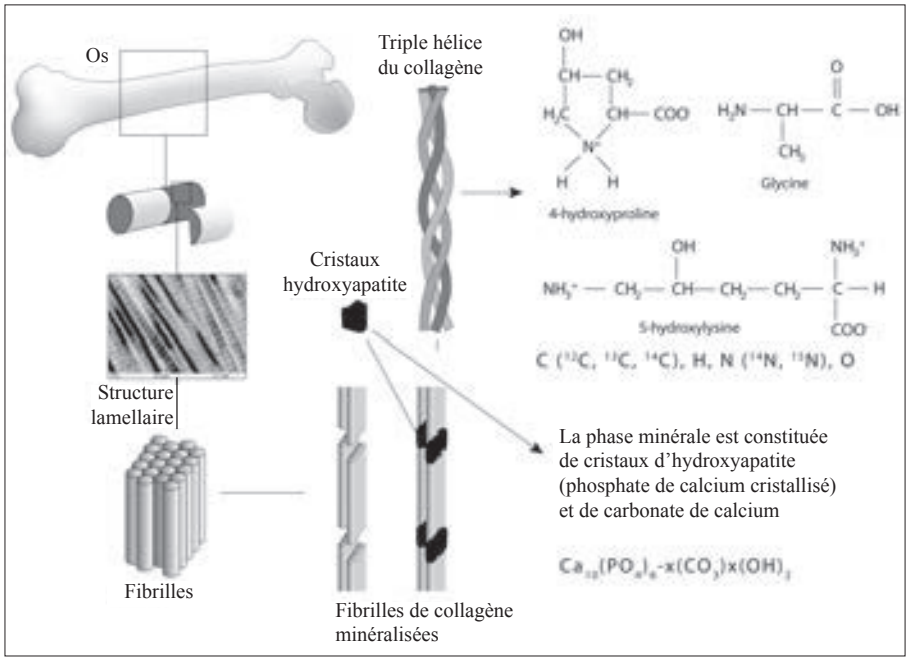


Figure 1.6 – Organisation des différents composants de la matière (éléments-chimiques, molécules, cristaux) au sein des biomatériaux osseux. D'après Dorozhkin 2012 [5].

5. S. V. Dorozhkin, Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates. American Journal of Biomedical Engineering 2 (3), 48-97, 2012.

Encart 1.2 - Quelques notions préliminaires sur les interactions rayonnement / matière

Atomes et molécules sont des entités trop petites (de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-9} m) pour être observées, que ce soit directement ou à l'aide d'un microscope. On ne peut donc les appréhender que de manière indirecte, notamment en étudiant comment ils perturbent un rayonnement* incident. Dans cet encart, nous commencerons par définir le concept de rayonnement puis nous aborderons les questions d'interaction rayonnement-matière avant de conclure sur les méthodes d'investigation permettant de sonder la matière en fonction des interactions mises en jeu.

Un rayonnement est un phénomène de transport d'énergie dont le vecteur peut être à la fois ondulatoire et corpusculaire (dualité* onde-corpuscule). C'est le cas de la lumière qui est à la fois onde et ensemble de photons (grains d'énergie de masse nulle, figure 1.7) ; de même, des électrons peuvent avoir un comportement ondulatoire et corpusculaire. En fonction des informations recherchées sur la matière, on utilisera soit des méthodes spectrométriques basées sur la mesure de données liées au comportement corpusculaire, soit des méthodes diffractives liées au comportement ondulatoire du rayonnement.

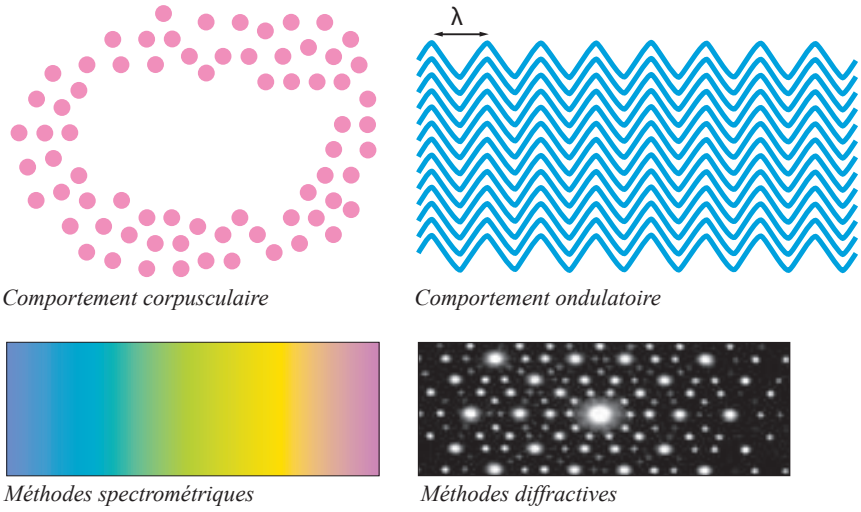


FIGURE 1.7 – Schéma illustrant la différence entre comportement corpusculaire et ondulatoire et précisant la notion de longueur d'onde (λ).

Le comportement ondulatoire d'un rayonnement est celui d'une onde, c'est-à-dire d'une vibration qui se propage dans l'espace et se reproduit, identique à elle-même, régulièrement. Elle se caractérise par son énergie (E), inversement proportionnelle à sa longueur d'onde* λ [6], grandeur physique exprimée dans une unité homogène à une

6. $E = h\,c/\lambda$, h étant la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

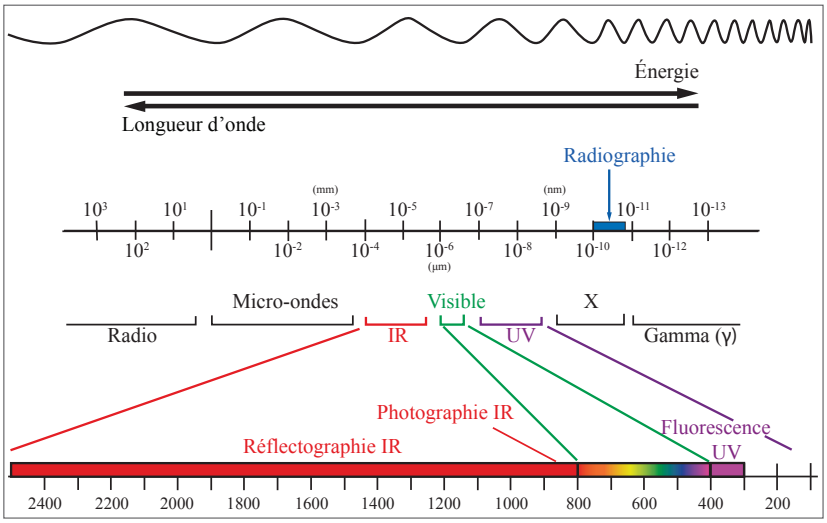


Figure 1.8 – Les différents domaines d'énergie des ondes électromagnétiques.

longueur, qui est la plus courte distance qui sépare deux points strictement identiques d'une onde à un instant donné (figure 1.7). D'autres grandeurs, telle la fréquence* ou le nombre d'onde* sont aussi utilisées pour caractériser une onde. Lorsque le rayonnement a comme vecteur le photon, on parle de rayonnement électromagnétique qui se manifeste par une perturbation des champs électrique et magnétique. Plusieurs types de rayonnements électromagnétiques ont été définis en fonction de leur longueur d'onde, dont la lumière visible, les rayonnements ultra-violets, les rayons X, les rayons γ, etc. (figure 1.8).

Le comportement corpusculaire, quant à lui, est similaire à celui d'une particule, qui peut être définie comme un constituant élémentaire de la matière caractérisé par sa masse, cette dernière pouvant être nulle (photon) ou non (proton, neutron, électron, etc.).

Deux grands types de phénomènes, la diffusion* et l'absorption*, régissent les interactions rayonnement – matière. Dans le premier cas, l'onde incidente subit, par interaction avec le matériau, un changement de sa direction de propagation. Cette déviation peut se produire sans modification d'énergie (diffusion élastique*, de type Rayleigh par exemple) ou avec modification de l'énergie initiale (diffusion inélastique* exploitée en spectrométrie Raman). Dans le cas de l'absorption, l'énergie du photon* ou de tout autre rayonnement incident est transférée à un composant de la matière, qui passera à un état énergétique excité et libérera le trop plein d'énergie sous une forme différente de celle du rayonnement incident (par exemple un photon mais d'énergie différente). Ainsi l'interaction rayonnement – matière est quantifiée, les systèmes atomiques ou moléculaires, étant caractérisés par des états d'énergie discrets, *i.e.* discontinus (figure 1.3).

La détection des rayonnements issus de ces interactions par des détecteurs adaptés fournit un ensemble d'informations visualisables sous forme d'images (méthodes d'examen ou d'imageries) ou de spectres* à partir desquels on obtient des précisions sur les matériaux considérés : les caractéristiques élémentaires, isotopiques, moléculaires ou structurales d'un échantillon permettent d'identifier le ou les matériaux dont il est constitué mais aussi de le dater, de déterminer les sources de matière première exploitées, d'appréhender son degré d'altération ou de transformation par l'homme ; les images à différentes échelles permettent de pénétrer dans le cœur d'une œuvre d'art ou d'un objet et d'en révéler sa structure mais aussi d'en étudier sa surface à l'échelle microscopique.

En fonction du type de radiation excitatrice, du comportement pris en considération lors de l'analyse (ondulatoire ou corpusculaire), de l'interaction mise en jeu (diffusion ou absorption) et de la nature et des caractéristiques de la radiation détectée, différentes méthodes d'analyse peuvent être mises en œuvre (figure 1.9). Elles permettent de sonder la matière avec différents seuils de détection et résolutions* spectrales et spatiales et apportent des informations variées sur la nature des éléments composant la matière (analyses élémentaires), les isotopes d'un même élément (analyses isotopiques, datation si isotopes radioactifs), le degré d'oxydation ou l'environnement chimique d'un élément (méthodes de type XAFS), ses caractéristiques cristallines ou encore sa composition moléculaire (analyses structurales ou séparatives).

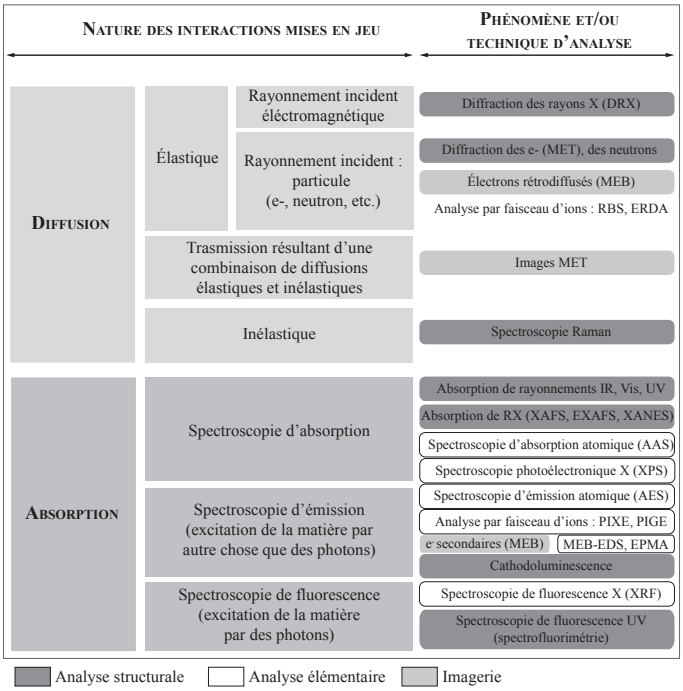


Figure 1.9 – Les différentes méthodes d'analyse en fonction de la nature des interactions rayonnement – matière mises en jeu.

Encart 1.3 - Chaînes opératoires et systèmes techniques

Les vestiges issus de la culture matérielle qui se sont conservés au cours du temps sont une des clés d'entrée de la reconstitution et de la compréhension des modes de fonctionnement des sociétés du passé et de leurs mécanismes évolutifs. Résultant d'interactions diversifiées entre les populations humaines et leur environnement naturel, ils sont porteurs d'informations techniques mais aussi socio-économiques et, plus largement, culturelles.

Ce sont néanmoins les techniques qui sont les plus directement accessibles à l'analyse en archéologie, en l'absence de la conservation directe du contexte socio-économique et culturel qui les a vues se développer. Pouvant être définies « comme des actes traditionnels groupés en vue d'un effet mécanique, physique ou chimique » [40] sur la matière, les actions techniques, qu'elles soient liées à l'acquisition des matières premières, à leur transformation ou aux phases d'utilisation, vont en effet marquer le matériau, à différentes échelles, sur de longues durées. Elles mettent en jeu (i) des objets, moyens d'action sur la matière ; (ii) des processus, eux-mêmes décomposables en chaînes opératoires ; et (iii) des connaissances [41]. Or, selon M. Mauss, la technique se place « du côté de la linguistique, de la morphologie sociale et de l'esthétique, c'est-à-dire comme un phénomène capable de mettre en évidence l'organisation sociale dans sa totalité – c'est-à-dire les relations des hommes entre eux, mais aussi les relations que l'homme développe avec son environnement » [42]. Ainsi, « sous les techniques, que l'on croit exclusivement composées de pratiques traditionnelles ou d'actes, il existe des notions *rationnelles, spéculatives, imaginatives* qu'il s'agit bien de découvrir, d'ordonner et au final d'analyser » [41]. Pour le dire comme P. Lemonnier, « les techniques sont des productions sociales, toute technique [pouvant] avoir simultanément pour fonction d'agir sur la matière et de signifier quelque chose » [43].

Étudier les faits techniques à travers la culture matérielle accessible sur les sites archéologiques, voire en contexte muséal, c'est donc avoir la possibilité d'appréhender les systèmes sociaux et économiques, ou tout au moins une partie de ces systèmes, tant la documentation qui nous parvient sur les populations du passé est tronquée.

C'est afin de reconstituer la suite logique des actions techniques relatives à la réalisation d'objectifs spécifiques d'un groupe donné que le concept de chaîne opératoire s'est lentement forgé, tout d'abord chez M. Mauss et A. Leroi-Gourhan dans le deuxième quart du XX^{e} siècle, puis avec les travaux de A.-G. Haudricourt, et plus tardivement grâce à ceux de R. Cresswell, F. Sigaut et P. Lemonnier, qui tous œuvraient dans le champ de l'ethnologie à travers la technologie culturelle. Les préhistoriens se sont ensuite emparés de ce concept à la fin des années 1980 [44-46].

La *chaîne opératoire* peut être définie comme un outil conceptuel permettant d'observer, de décrire, d'ordonner et d'analyser des processus techniques, sans perdre de vue que les actes techniques ainsi étudiés sont nécessairement ancrés dans un espace spatio-temporel bien déterminé, dans une structure socio-économique spécifique et ont été mis en œuvre dans un contexte environnemental précis. Autrement dit, l'acte

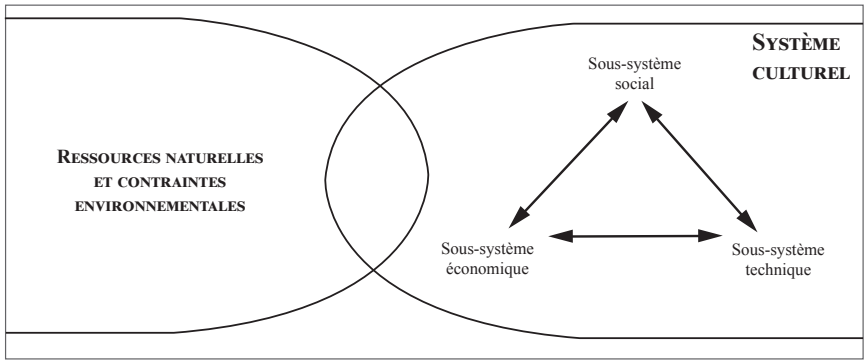


Figure 1.10 – Schématisation des interrelations entre les différents sous-systèmes permettant d'appréhender une société au sein du système culturel. D'après [47-49].

technique est vecteur de sens et de représentations et en cela permet d'accéder à la nature, l'organisation et la finalité des productions et de comprendre les sociétés actuelles et passées dans toute leur complexité. Il représente également un trait d'union entre les sociétés et l'environnement naturel au sein duquel elles ont évolué, ce dernier étant pourvoyeur en matières premières indispensables à la subsistance des groupes humains (figure 1.10).

La mise en œuvre de la notion de chaîne opératoire a conduit à un découpage en séquences et en opérations fondé sur plusieurs critères parmi lesquels les lieux, les acteurs, l'outillage et le temps sont les plus importants [48]. En règle générale, une chaîne opératoire est séquencée en trois grandes phases : (i) l'*acquisition* des matières premières ; (ii) leur *transformation* permettant la production d'énergie, de nouveaux matériaux, d'objets et d'ustensiles et (iii) la *consommation* qui comprend les étapes d'utilisation, de réparation, de recyclage et d'abandon. Les opérations mises en œuvre au sein de ces trois phases peuvent avoir des durées variables et se dérouler au même endroit, ou, au contraire, en différents lieux. La segmentation spatio-temporelle de certaines chaînes opératoires ou de parties d'entre elles seront ainsi sources d'information sur la finalité et la structuration d'une production et, au-delà, sur l'organisation socio-économique d'un groupe donné, ses déplacements, les contacts qu'il a pu avoir avec d'autres groupes et donc les territoires au sein desquels il a évolué [49].

Cela étant, le fait de s'intéresser à la chaîne opératoire d'une production donnée résulte nécessairement de l'isolement artificiel d'une technique répondant à la problématique d'une recherche particulière. Par exemple, se concentrer sur les phases de production et d'utilisation des adhésifs préhistoriques convient à prendre comme chaîne opératoire centrale les processus d'acquisition, de transformation et d'utilisation des exsudats et des goudrons végétaux, eux-mêmes interfacés avec les systèmes de production des céramiques servant à la fabrication de ces matériaux ou encore avec les systèmes de chasse dans lesquels des adhésifs d'emmanchement sont impliqués (figure 1.11). Toute chaîne opératoire fait donc partie d'un tout plus complexe, le *système technique*, qui peut être défini comme l'ensemble des interactions entre les diverses techniques

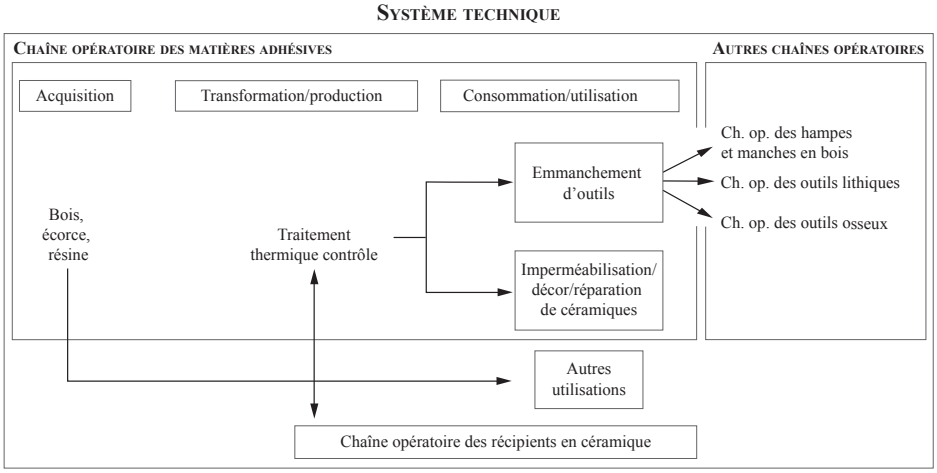


Figure 1.11 – Schéma illustrant la notion de système technique en prenant comme chaîne opératoire centrale d'étude la production de matières adhésives à partir de ressources végétales (ch. op. = chaîne opératoire).

développées par une société donnée, ce système opérant en relation avec le système social et le système économique, ainsi qu'avec l'environnement naturel. Une fois les chaînes opératoires reconstituées, et le système technique, ou tout au moins une partie de ce système, étudié, il est alors possible de reconstituer des pans plus ou moins complets des modes de fonctionnement des sociétés qui nous ont précédées, de leur emprise sur le milieu et de leurs mécanismes évolutifs.

En résumé, s'il est possible d'appréhender les sociétés du passé dans leur dimension technique, sociale, économique, symbolique et environnementale, et ce, malgré le fait que nous travaillions systématiquement sur des signaux fragmentaires, c'est parce que :

- les actes techniques « s'impriment » dans la matière à différentes échelles suivant divers processus (mécaniques, thermiques, biochimiques, etc.) ;
- ces actes techniques peuvent être retrouvés par lecture de leur enregistrement dans le matériau grâce à l'observation visuelle directe, ou indirecte à travers un microscope, ou encore en exploitant diverses propriétés de la matière, dont les interactions rayonnement-matière permettant l'analyse des objets / œuvres et matériaux ;
- il est ensuite possible d'organiser logiquement ces actes techniques au sein d'un contexte spatio-temporel spécifique grâce à l'outil conceptuel qu'est la chaîne opératoire ;
- les chaînes opératoires reconstituées sont inscrites dans un système technique global qui peut être au moins en partie reconstitué et qui est lui-même enchâssé dans un système culturel plus vaste comprenant notamment les sphères sociale et économique, au sein d'un environnement naturel.