Chapitre 5

Stratégies analytiques

Introduction

L'élaboration d'une stratégie analytique adaptée aux objets, artéfacts et écofacts du patrimoine culturel doit non seulement prendre en considération la rareté et le caractère parfois unique de ces vestiges, mais également le type de question posée, les spécificités propres aux matériaux qui les constituent, la quantité de matière disponible et l'état de conservation. Plusieurs questions préludent donc à la phase d'analyse à proprement parler, notamment la possibilité ou non de procéder à un prélèvement ou encore la pertinence et la représentativité de ce prélèvement dans le cas de matériaux complexes et hétérogènes ou présentant de fortes altérations de surface.

Il va de soi que les problématiques envisagées doivent être bien définies car le type de méthode à mettre en œuvre n'est pas le même selon que l'on s'interroge sur les techniques de fabrication, la datation des matériaux, la provenance des matières premières ou les mécanismes de corrosion. Par ailleurs, il faut avoir à l'esprit que pour un type de méthode choisie, plusieurs techniques sont bien souvent disponibles et il importe de bien préciser la technique à mettre en œuvre en fonction de ses caractéristiques propres (limites de détection, résolutions spatiale et spectrale, destructivité, épaisseur analysée, etc.). Les choix méthodologiques et techniques reposent également sur le type d'objet à étudier selon qu'il a été réalisé à partir d'un seul matériau (naturel comme la cire d'abeille ou élaboré comme le verre par exemple) ou de différents matériaux (appliqués sur un même plan ou par multicouches plus ou moins fines ou encore assemblés de différentes manières). En ce qui concerne les méthodes de datation, leur choix repose sur la période chronologique et la gamme de matériaux considérés (*cf.* chapitre 4).

La connaissance des méthodes de caractérisation et des matériaux est un préalable indispensable à la mise en place d'une stratégie analytique. Les recherches à l'interface des sciences humaines et des sciences analytiques nécessitent également une connaissance approfondie des différentes étapes des chaînes opératoires (*cf.* encart 1.3) et des matériaux exploités en fonction des contextes chrono-culturels considérés. L'ensemble de ces connaissances est indispensable pour interpréter correctement les données ana-

lytiques, en particulier pour distinguer les matériaux et les états de surface originels de ceux qui ont subi des interventions postérieures à la fabrication de l'objet lui-même.

Avant de présenter les techniques analytiques les plus utilisées dans le domaine du patrimoine culturel, tant pour les matériaux inorganiques que pour les substances organiques, nous commençons par des considérations générales en replaçant les phases d'analyse *stricto sensu*, *i.e.* les mesures à proprement parler, au sein des stratégies analytiques.

1 Du prélèvement à l'analyse

1.1 Les grandes lignes des stratégies analytiques

Les stratégies analytiques mises en œuvre dans le domaine du patrimoine culturel obéissent à une démarche en plusieurs étapes, qui, en première approximation, peut être résumée comme suit, l'ordre des opérations pouvant varier en fonction des situations :

- définition des problématiques à l'interface de domaines disciplinaires complémentaires, ce qui passe bien souvent par la « traduction » d'une question définie dans le champ de l'archéologie, de la conservation-restauration ou de l'archéologie environnementale, en termes physico-chimiques ;
- choix des corpus d'étude : sites archéologiques, collections muséales, objets et matériaux ;
- observations macroscopiques permettant notamment divers classements des objets et matériaux en fonction des questions considérées ;
- choix des objets, artéfacts et écofacts nécessitant des investigations spécifiques ;
- observations et examens scientifiques à différentes échelles à l'œil nu, sous loupe binoculaire et sous microscope optique grâce à différents types d'éclairage avec rayonnement visible, ultra-violet, infrarouge ou à l'aide de rayons X (*cf.* chapitre 3) ;
- prélèvement et préparation des échantillons si nécessaire ;
- datation [1] (*cf.* chapitre 4) ;
- série d'analyses physico-chimiques qualitatives et / ou quantitatives au niveau élémentaire, isotopique et / ou structural ;
- traitement et représentation des données dans le champ de la physico-chimie (traitement du signal, analyse statistique des données, chimiométrie) ;
- interprétation des données à l'aide de processus interprétatifs permettant de transférer les données physico-chimiques dans le champ initial de définition des problématiques.

1. À noter cependant que les datations peuvent être mises en œuvre plus tôt dans ce processus. Rappelons par exemple que lorsqu'une datation TL doit avoir lieu, l'objet ne doit pas avoir été radiographié avant (*cf.* chapitre 4).

En parallèle de ces étapes, la connaissance ou la création de référentiels (*cf. infra*) est sollicitée en permanence, qu'ils reposent sur des matériaux disponibles commercialement (molécules standards par exemple), qu'ils soient issus d'expérimentations ou qu'ils proviennent de contextes ethnologiques, voire archéologiques.

Il est rare qu'un seul niveau d'exploration de la matière permette d'appréhender les régimes alimentaires des populations du passé ou leurs migrations, les techniques qu'elles ont mises en œuvre, les réseaux d'acquisition et d'échange dans lesquels elles étaient impliquées, les chronologies des cultures étudiées, ou encore les processus de transformation et d'altération auxquels les archéomatériaux ont été soumis au cours du temps. Ainsi, bien souvent, c'est par la combinaison de plusieurs approches complémentaires multi-disciplinaires, multi-échelles et multi-analytiques, que ces questions peuvent être sérieusement investies (figure 5.1).

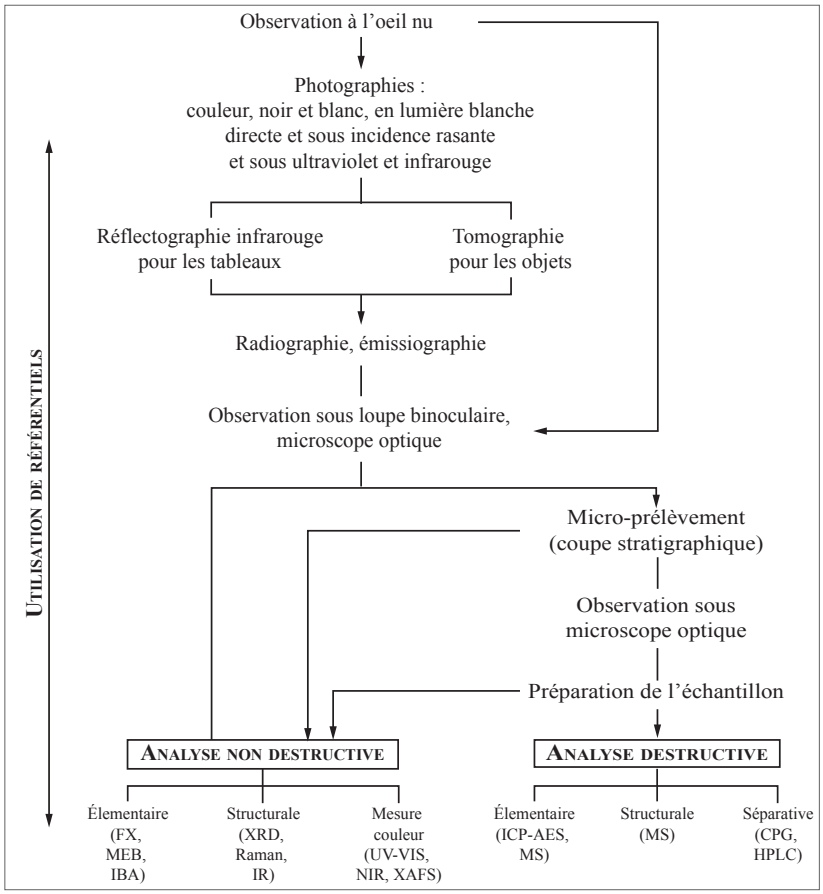


Figure 5.1 – Démarche généralement mise en œuvre pour l'étude et l'analyse des biens du patrimoine culturel. D'après [11].

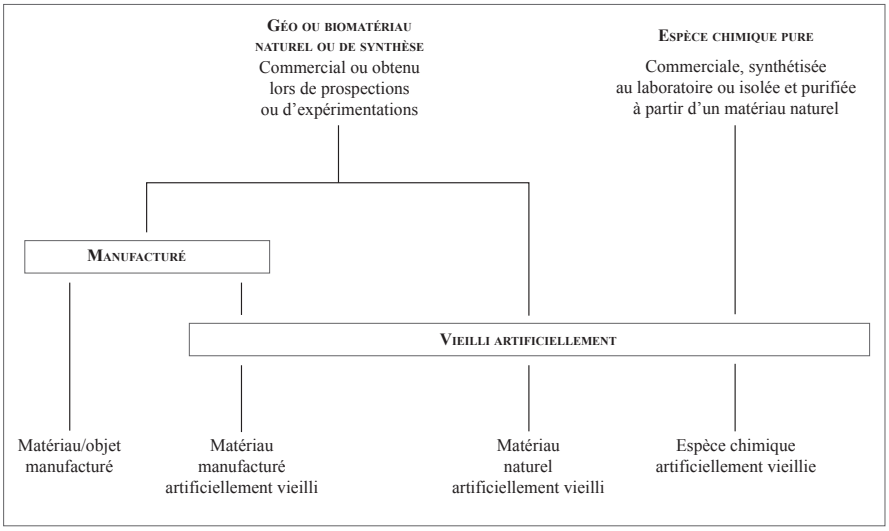


Figure 5.2 – Illustration de la réalisation d'un référentiel pour l'étude des archéomatériaux.

1.2 La question des référentiels

Les interprétations des données analytiques s'appuient sur la comparaison avec un corpus de données obtenues sur des matériaux de référence ou d'archéomatériaux déjà étudiés. Ces référentiels sont constitués d'une grande diversité d'espèces chimiques et de matériaux, bruts, manufacturés et / ou vieillis artificiellement mais aussi, dans certains cas, de matériaux anciens. Ils reposent sur des « matériauthèques » de produits certifiés dont la composition et l'état de transformation et d'altération sont connus et dont les caractéristiques physico-chimiques sont enregistrées dans des bases de données, en particulier des banques de spectres et d'images réalisées dans les laboratoires (figure 5.2). Les matériauthèques sont réalisées à partir de produits, de géomatériaux et de biomatériaux disponibles commercialement, de matériaux récoltés dans la nature lors de prospections organisées (pour les géomatériaux et certains biomatériaux) ou d'expérimentations contrôlées (pour obtenir des biomatériaux dont l'histoire est connue) [2], de matériaux qui ont été synthétisés au laboratoire, ou de prélèvements d'objets anciens ou ethnologiques. Des campagnes d'archéologie expérimentale permettent par ailleurs de réaliser des matériaux manufacturés dans le but de reconstituer certaines chaînes opératoires et de disposer de matériaux de référence permettant de relier des caractéristiques élémentaires, isotopiques ou structurales à un procédé spécifique de fabrication. Ces approches permettent également de comprendre l'influence des chaînes opératoires sur la conservation, la distorsion ou la disparition des signatures géochimiques tout au long de la transformation d'un matériau en objet fini. Enfin, afin de simuler les processus naturels d'altération, les matériaux sont

2. Si l'on veut établir la relation entre composition en isotopes stables de certains éléments dans les ossements et l'alimentation des espèces, il est par exemple nécessaire de connaître l'alimentation des animaux dont proviennent les ossements étudiés. Dans ce cas, des programmes expérimentaux de nourrissage des animaux avec des diètes contrôlées sont mis en place.

soumis à des vieillissements artificiels en laboratoire ou dans des stations dédiées sous l'influence de paramètres mesurés et / ou contrôlés (température, pH, hygrométrie, etc.). Les matériaux ainsi obtenus sont alors analysés et caractérisés. Ils servent aussi parfois à étalonner les méthodes d'étude et à mettre au point les stratégies d'analyse afin de les adapter à certaines spécificités (faible quantité de matière disponible, faible concentration, matériaux composites et hétérogènes, etc.).

En règle générale, caractérisation et datation des archéomatériaux, d'une part, et réalisation de référentiels, d'autre part, sont des activités menées de front qui s'alimentent mutuellement.

1.3 Du non invasif au destructif : prélèvement et préparation des échantillons

Une analyse physico-chimique n'est possible que si la zone ou l'échantillon à étudier est dans un état physique adapté au phénomène étudié par une technique déterminée. Certaines techniques permettent d'analyser des surfaces, ces dernières devant présenter des caractéristiques bien particulières (degré de planéité, état de surface suite à une étape de polissage, pouvoir réfléchissant, pouvoir conducteur, etc.) ; d'autres sont adaptées à l'analyse de poudres ou de solutions liquides. Autrement dit, il est nécessaire de préparer les matériaux avant de les analyser ; lorsque cela n'est pas possible pour des raisons déontologiques, il faut choisir des techniques non invasives, bien souvent les adapter à l'étude, et parfois accepter une résolution moindre dans les réponses aux questions que l'on se pose. Il faut aussi mentionner que parfois l'objet d'étude ne peut pas être déplacé (grottes, grandes statues, etc.) et il faut donc utiliser des techniques portables ou transportables sur le lieu de conservation des œuvres.

Il existe des modes directs d'analyse ou d'examen d'un objet, qui ne nécessitent ni prélèvement, ni traitement de la surface à analyser. Ces investigations sont généralement considérées comme totalement non destructives, ou encore non invasives pour l'œuvre, même si certaines modifications des matériaux, non décelables à l'œil nu, peuvent empêcher la réalisation d'autres analyses par la suite. Par exemple, il n'est pas possible de procéder à la datation par thermoluminescence d'un matériau préalablement soumis à un examen radiographique ou encore d'étudier les mécanismes de corrosion d'un objet/prélèvement dont la surface a été polie. En outre, les interactions rayonnement-matière sur lesquelles reposent une partie de ces analyses peuvent localement provoquer une élévation de la température pouvant se traduire par des altérations de surface plus ou moins visibles et durables. Le plus grand danger reste cependant la manutention des œuvres. Dans le cas où l'analyse ne peut se passer d'une étape de prélèvement, trois situations existent :

- pas de préparation de l'échantillon qui n'est pas consommé par l'analyse ;
- nécessité d'une ou plusieurs étapes de préparation de l'échantillon qui n'est pas détruit lors de l'analyse ;
- traitement(s) de l'échantillon qui est consommé pendant l'analyse.

La figure 5.3 résume les différentes situations vis-à-vis de la consommation du matériau étudié.

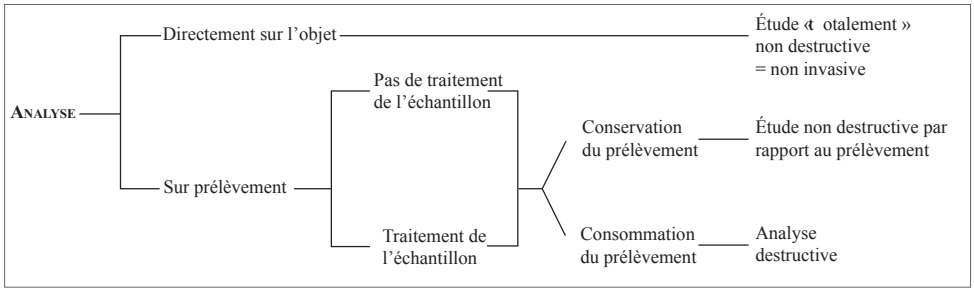


Figure 5.3 – Les différents cas d'analyse vis-à-vis de la consommation de matière.

1.4 Les différentes méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse des archéomatériaux peuvent être classées en trois catégories principales en fonction des phénomènes mis en jeu (figure 5.4).

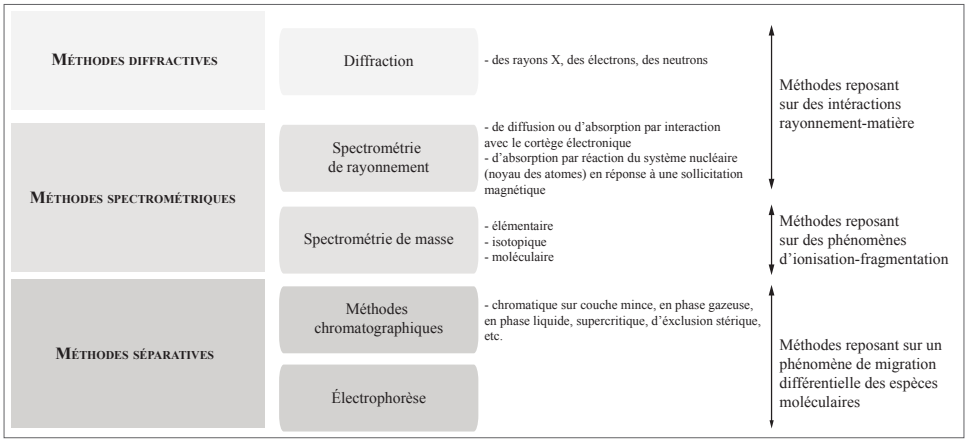


Figure 5.4 – Les trois classes de méthodes d'analyse physico-chimiques qui peuvent être mises en œuvre dans le domaine du patrimoine culturel.

Les méthodes diffractives reposent sur un phénomène de diffusion élastique qui se produit lorsqu'une onde interagit avec une matière cristallisée. En fonction de l'onde incidente, on parle de diffraction des rayons X, des électrons ou des neutrons. Il s'agit d'approches structurales.

Les méthodes spectrométriques sont de deux natures : elles peuvent impliquer (i) une interaction rayonnement - matière de type absorption ou diffusion (spectrométrie de rayonnement) ou (ii) un phénomène d'ionisation / fragmentation des composants de la matière (spectrométrie de masse). Au sein des spectrométries de rayonnement, on distingue celles qui résultent d'interactions avec les cortèges électroniques des atomes ou des molécules et celles qui mettent en jeu le noyau des atomes suite à une sollicitation magnétique (RMN, Résonance Magnétique Nucléaire).

Enfin, les méthodes séparatives permettent de séparer différentes entités dans un mélange, qu'il s'agisse de composés moléculaires ou d'espèces chargées.

En règle générale, une méthode permet d'accéder à l'analyse élémentaire, structurale (moléculaire ou cristalline) ou isotopique. Dans certains cas cependant, pour une même méthode, on obtiendra des informations de nature différente selon les caractéristiques des appareils utilisés. C'est le cas de la spectrométrie de masse. Cette technique permet de déterminer le rapport masse/charge d'entités chargées ; selon les appareils employés, on peut procéder à des analyses élémentaires, isotopiques ou moléculaires.

Même si certaines méthodes permettent d'obtenir des informations à la fois sur les composés minéraux et sur les substances organiques (spectroscopies vibrationnelles), la plupart d'entre elles sont spécifiques à chacune de ces deux classes d'archéomatériaux. En outre, géomatériaux et biomatériaux possèdent des compositions, des propriétés et des caractéristiques tellement différentes qu'ils sont généralement étudiés par des groupes de recherche distincts. C'est cette structuration de la recherche qui nous a amenés à distinguer les techniques d'analyse des matériaux inorganiques de celles dédiées aux substances organiques.

2 Analyses physico-chimiques des matériaux inorganiques

Une panoplie de méthodes permet d'obtenir des informations sur les géomatériaux selon le type de question posée et la possibilité ou non de prélever. Certaines d'entre elles sont associées à des microscopes permettant de réaliser des études morphologiques des matériaux. En fonction de la nature chimique de l'information obtenue, ces analyses peuvent être classées en trois groupes [11, 12] :

- analyses élémentaires : elles permettent de déterminer la composition en éléments majeurs, mineurs et traces (encart 1.1) présents dans les matériaux ; selon les cas, les analyses sont réalisées sur un prélèvement ou directement sur l'objet, avec ou sans traitement de surface ;
- analyses isotopiques : elles donnent accès à la composition en certains isotopes d'éléments chimiques présents dans les matériaux et nécessitent toujours un prélèvement, plus ou moins important selon la méthode ou la finalité de la mesure ;
- analyses structurales : elles fournissent des informations sur la composition moléculaire ou cristalline des matériaux considérés ; les analyses peuvent être réalisées soit sur un prélèvement soit parfois directement sur l'objet mais impliquent souvent des opérations de traitement de la surface à analyser.

Les approches élémentaires, qui permettent d'identifier un large éventail d'éléments chimiques, peuvent être utilisées de façon qualitative, dans les premières phases de la caractérisation des constituants d'un objet, sans obligatoirement chercher à déterminer une composition exacte. Mais il est aussi possible, à condition d'avoir préalablement étalonné le système avec des références de composition connue, de développer des approches quantitatives et de préciser les teneurs de chaque élément présent dans un alliage (zinc et cuivre dans un laiton par exemple).

Nous présentons ci-dessous les méthodes les plus utilisées pour l'étude des matériaux inorganiques du patrimoine. Ces méthodes sont considérées en fonction de leur finalité, des phénomènes physico-chimiques mis en jeu ou des équipements particuliers nécessaires à leur mise en œuvre [167, 168]. Les méthodes sont nombreuses et les équipements peuvent être portables pour réaliser des analyses *in-situ*, ou fixes (analyses en laboratoire). Dans ce dernier cas, les dimensions des appareils, leurs coûts d'achat et de fonctionnement sont très variables, pouvant aller jusqu'aux très gros équipements de type synchrotron (encart 5.1).

2.1 Les analyses élémentaires et structurales

Selon les méthodes choisies pour effectuer des analyses élémentaires et structurales – choix du type de radiation incidente, du phénomène d'interaction et de la radiation détectée – il est possible d'avoir accès à des informations sur la surface ou sur le substrat d'un objet ou d'un échantillon. Ces méthodes peuvent être développées autour d'équipements lourds ou, au contraire, être de grande portabilité. Il est également possible d'associer plusieurs techniques autour d'un même équipement, qu'il soit fixe ou portable [50, 169, 170].

Les analyses élémentaires et structurales considérées dans ce paragraphe reposent sur des phénomènes d'interaction rayonnement - matière (encart 1.2) qui mettent essentiellement en jeu des ondes électromagnétiques (surtout des rayons X, parfois des rayons γ). Selon qu'il s'agisse de radiations incidentes ou émises, les techniques d'analyse diffèrent : spectrométrie par fluorescence à rayons X, diffraction des rayons X, spectroscopie de photoélectrons XPS, spectroscopies EXAFS et XANES dans le premier cas ; MEB-EDS et MET-EDS, ainsi que les neutrons et les particules chargées (protons, particules alpha, etc.) pour le second cas. Le détail de ces techniques est décrit dans l'encart 5.2.

Nous présentons ci-dessous les méthodes principales d'analyse élémentaire et structurale, selon les radiations mises en jeu.

2.1.1 Les méthodes utilisant des rayons X

Les rayons X, à l'excitation ou à la détection, ont occupé dès les années 1950 une place privilégiée pour l'étude du patrimoine culturel. Un grand nombre de méthodes développées depuis permettent de réaliser des analyses élémentaires et structurales directement sur l'objet, sans prise d'échantillon et sans préparation de la surface, pour une large gamme de matériaux. Selon les équipements utilisés et les phénomènes mis en jeu, il est possible d'atteindre de très bonnes résolutions spatiales et sensibilités de mesure pour un grand nombre d'éléments. La pénétration des rayons X dans la matière, très variable, est également exploitée (tant à l'excitation qu'à la détection) pour étudier soit le substrat soit la surface de l'objet ou de l'échantillon, soit les deux [171].

Les méthodes les plus utilisées sont la spectrométrie de Fluorescence X (FX) et la Diffraction des Rayons X (DRX), parfois associées dans un même équipement, même portable. De tels appareils permettent de combiner analyse élémentaire et caractérisation structurale et texturale de la surface. Néanmoins, l'ensemble des méthodes

exploitant la détection des rayons X, notamment la FX et la DRX, peuvent également être développées autour d'équipements lourds – dont les méthodes fondées sur la radiation synchrotron (encart 5.1), le SR-XRF et le SR-XRD où SR indique la source excitatrice – avec l'avantage de permettre un large choix d'énergies incidentes et de phénomènes d'interaction rayonnement-matière. Se trouvent dans le même cas les méthodes basées sur des faisceaux d'ions (dont le PIXE). Notons que selon les caractéristiques requises, notamment les limites de détection nécessaires à la mesure de certains éléments, la FX peut utiliser deux stratégies de détection : la dispersion en énergie (ED-FX) ou en longueur d'onde avec un goniomètre à cristal (WD-FX). La fluorescence à rayons X dispersive en longueurs d'ondes atteint en général des limites de détection inférieures à celle dispersive en énergie et est donc plus sensible, mais le temps d'acquisition est plus long car la détection est réalisée élément à élément ou par groupe d'éléments.

Le MEB-EDS, dont le principe repose sur un faisceau incident d'électrons, associé à un système d'analyse de rayons X à la détection, est également extrêmement utilisé [172]. Il peut fonctionner avec une chambre d'analyse sous haut vide, sous pression contrôlée ou en mode environnemental. Les images sont réalisées à partir de la détection des électrons diffusés par l'échantillon et selon le détecteur utilisé : en électrons secondaires (SE), pour un contraste topographique, ou en électrons rétrodiffusés (BSE), pour un contraste chimique [3] (figure 5.5). La détection des rayons X émis par les atomes excités de l'échantillon permet de faire une analyse élémentaire.

Le microscope électronique à transmission (MET) peut aussi être associé à un système EDS, mais l'utilisation d'un canon à effet de champ (FEG) sur un MEB donne accès à l'imagerie à haute résolution (de l'ordre de 1 nm), ce qui permet parfois d'éviter un recours au MET qui nécessite une préparation longue de l'échantillon. Les équipements FEG possèdent des chambres d'analyse de grande taille où l'on place tous types de matériaux sans métallisation de la surface et des systèmes d'analyse chimique en EDS et en WDS (gain en limites de détection d'un facteur 10).

D'autres méthodes fondées sur les rayons X et les faisceaux d'électrons sont aussi utilisées dans le domaine du patrimoine, car elles ont de nombreux avantages, dont l'analyse de la très proche surface, la production de profils en surface et en profondeur et la possibilité d'effectuer de l'imagerie. La caractérisation chimique d'une surface est effectuée essentiellement par spectrométrie d'électrons et bombardement ionique. Dans le premiers cas, il est possible de récolter les électrons émis après bombardement de la surface (par spectrométrie Auger, AES, plus localisée) ainsi que les rayons X émis par XPS. Dans le deuxième cas, les techniques basées sur des faisceaux d'ions (par exemple le RBS et le SIMS) sont envisageables ainsi que l'EXAFS qui utilise des rayons X (*cf.* encart 5.2 qui synthétise les techniques les plus répandues basées sur l'exploitation des rayons X, qu'ils soient incidents ou émis).

3. Il est aussi possible d'utiliser d'autres techniques comme l'imagerie et la cartographie en contraste de potentiel (EBIC), cathodoluminescence (CLSM), électrons Auger (SAM), en diffraction d'électrons (EBSD), etc.



Figure 5.5 – Utilisation d'un microscope électronique à balayage couplé à un système de microanalyse (MEB-EDS) pour l'étude de la morphologie des perles en or d'un collier égyptien et pour l'analyse élémentaire de chacun des éléments du collier. Images prises à l'Institut d'Archéologie de l'University College de Londres par © M. F. Guerra, CNRS et © M. Martinon-Torres, UCL.

2.1.2 Les méthodes nucléaires et par faisceaux d'ions

Elles nécessitent des équipements de type accélérateur de particules et réacteur nucléaire. Les faisceaux de particules chargées sont produits par ionisation d'un gaz, puis accélérés dans un accélérateur linéaire de particules (accélérateur van de Graaf) ou circulaire (cyclotron). Lorsque les particules issues des accélérateurs ont assez d'énergie pour vaincre la barrière coulombienne des atomes constitutifs de l'échantillon et ainsi pénétrer dans le noyau, ce sont des réactions nucléaires, induisant l'émission de particules chargées et de radiation gamma, qui sont mises en jeu ; dans le cas contraire, seules les interactions à l'échelle du cortège électronique des atomes, se traduisant notamment par l'émission de rayons X, sont concernées.

Les analyses, de type élémentaire, développées autour de ces équipements lourds, reposent sur l'interaction entre un faisceau incident et le noyau ou le cortège électronique des atomes cibles constitutifs de l'échantillon. Dans le cas des matériaux

du patrimoine, les particules utilisées sont essentiellement les neutrons, les protons, les deutons et les particules alphas (noyaux d'hélium). D'autres noyaux, plus lourds, peuvent parfois être utilisés pour des cas spécifiques.

Les méthodes qui reposent sur les réactions nucléaires possèdent des limites de détection qui se situent en dessous de la ppm. Elles peuvent être non-destructives, mais nécessitent une mise au point complexe des conditions expérimentales, qui doivent être choisies en fonction des éléments à mesurer et de la matrice à analyser car les sections efficaces sont très variables pour chaque élément chimique et chaque particule incidente. Ainsi, pour obtenir tous les éléments recherchés, plusieurs mesures doivent parfois être effectuées. Très utilisées jusque dans les années 1980-90, ces méthodes ont peu à peu été remplacées par celles reposant sur les sources synchrotron et les plasmas inductifs (voir ci-dessous). Seule l'Analyse par Activation Neutronique (AAN) continue à trouver des applications dans le domaine du patrimoine, notamment sur la provenance des céramiques [173] ; l'analyse de prélèvements de tessons permet de déterminer environ 30 éléments avec des limites de détection de l'ordre de la ppm, en échelonnant les mesures après irradiation – en général par spectrométrie gamma – en fonction des périodes des radio-isotopes produits.

Les neutrons conservent un rôle dans le domaine du patrimoine [174] grâce à la diffraction neutronique. Fondée sur les propriétés ondulatoires de ces particules, cette technique est utilisée pour déterminer les structures cristallines des matériaux et étudier leurs textures internes. Appliquée à l'étude d'objets métalliques, elle fournit des informations sur les procédés de fabrication, notamment sur les techniques de mise en forme d'objets en bronze (fonte et martelage).

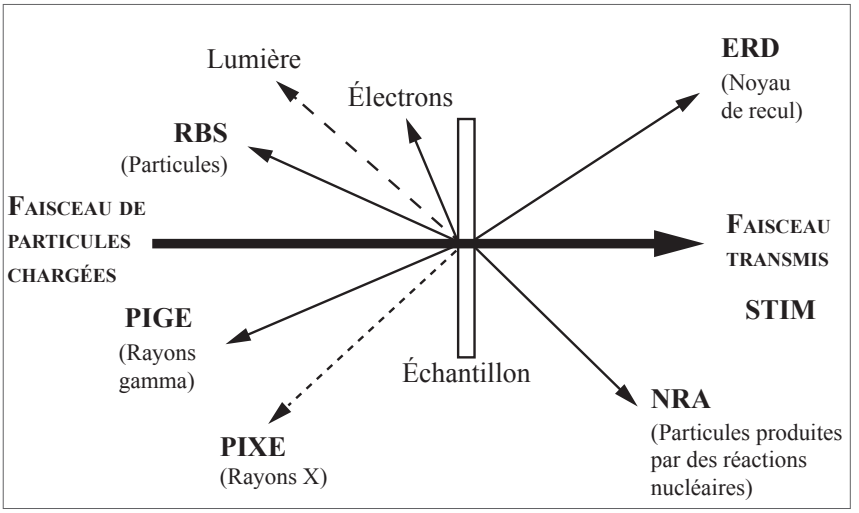


Figure 5.6 – Techniques basées sur des faisceaux d'ions appliquées à l'étude du patrimoine culturel : RBS = spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ; ERD = détection par recul élastique ; PIXE = émission X induite par particules chargées ; PIGE = émission gamma induite par particules chargées ; NRA = analyse par réaction nucléaire ; STIM = microscopie ionique à transmission et à balayage.

L'analyse par faisceaux d'ions, qui est toujours assez utilisée dans le domaine du patrimoine culturel, repose sur la diffusion élastique ou inélastique de particules chargées incidentes et la mesure des particules diffusées ou du rayonnement émis par l'échantillon. Selon le type d'interaction et de radiation mesurée, différentes techniques sont mises en œuvre [175-177]. L'ensemble des interactions se produit plus ou moins en surface de l'objet, selon différents paramètres expérimentaux : type d'interaction (élastique, inélastique, etc.), énergie et masse de la particule incidente (proton plus léger et donc plus pénétrant, alpha plus lourd donc moins pénétrant), numéro atomique de la cible, etc. Les principales techniques de faisceaux d'ions sont les suivantes (figure 5.6 et tableau 5.1) :

- méthode PIXE (*Particule Induced X-ray Emission*) : les particules incidentes, très souvent des protons, excitent et ionisent les couches profondes des atomes cibles ; les lacunes créées sont remplies par des électrons provenant de couches externes et l'excédent d'énergie est émis sous forme de rayons X caractéristiques de la nature des atomes cibles ;

- spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) : les particules incidentes, très souvent des particules alpha, parfois des protons, pénètrent dans le champ coulombien des noyaux cibles et sont rétrodiffusées (diffusion élastique) ; pour une énergie incidente, la perte d'énergie des particules dépend du pouvoir d'arrêt du matériau pénétré et de la masse de l'atome cible, ce qui permet de séparer les éléments constitutifs de la cible en fonction de leur masse atomique ;

- méthodes NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) : les particules incidentes, souvent des protons et des deutons, parfois des particules alpha, pénètrent les noyaux cibles produisant des réactions nucléaires, à des énergies plus basses que dans d'autres types d'accélérateurs cités plus haut ; des particules dont l'énergie est caractéristique de l'élément cible sont émises ainsi que du rayonnement gamma. Pour ce dernier cas, la méthode se nomme PIGE (*Particule Induced Gamma-ray Emission*) ;

- méthode ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) : la pénétration des particules incidentes (souvent des particules alpha) dans la matière produit l'éjection de noyaux de recul dont la détection est utilisée pour le dosage d'éléments légers, dont l'hydrogène.

Au-delà de ces techniques, plusieurs développements spécifiques peuvent être réalisés pour aborder des questions particulières. Le PIXE-XRF permet d'obtenir des faisceaux de rayons X de forte intensité et ainsi d'optimiser les limites de détection de certains éléments dans des matrices particulières (ébauche de la techniques XRF avec radiation synchrotron). Cette technique utilise le bombardement par des faisceaux de particules chargées des cibles primaires de nature choisie. La radiation X émise par la cible est utilisée comme radiation excitatrice de l'échantillon. Les techniques de faisceaux d'ions peuvent également être utilisées en association comme le PIXE-PIGE ou le PIXE-RBS [178]. Dans le premier cas, il est possible, pour des matrices siliceuses, d'élargir le nombre d'éléments mesurés (légers et lourds) ; dans le second cas, c'est la

Méthode	éléments concernés	Profondeur analysée	Résolution en profondeur (nm)	Sensibilité (µg/g)	Sélectivité	Domaine d'application
Émission X induite par particules chargées (PIXE)	Z ⩾11	0,1 à qq. µm	500 à 1000	5 à 100 (sur cibles épaisses)	Excellente	Analyse multiélémentaire très sensible pour Z > 11 Étalonnage relatif
Rétrodiffusion élastique de la particule incidente (RBS)	Z ⩾ 5	0,001 à 10 µm	10 à 50	100 à 1000	Bonne pour Z < 30, isotopique	Élément lourd dans matrice légère Profil de concentration Calibration des autres méthodes Étalonnage absolu
Diffusion élastique de l'atome cible (ERDA)	Atome cible plus léger que la particule	0,1 à 0,5 µm en réflexion, 1 à 10 µm en transmission	20 à 50	10 à 100	Excellente, isotopique	Dosage d'hydrogène avec ^{4}He Profil de concentration Étalonnage absolu
Observation directe de réactions nucléaires (NRA)	Z<15	qq. µm	5 à 100	1 à 1000	Très bonne, isotopique	Dosage des éléments légers Profil de concentration Étalonnage absolu ou relatif
Émission γ induite par particules chargées (PIGE)	3<Z<30	10 à 50 µm	500 à 1000	100 à 1000	Très bonne, isotopique	Analyse multiélémentaire souvent associée au PIXE pour éléments complémentaires

Tableau 5.1 – Domaines d'application des méthodes par faisceaux d'ions appliquées à l'étude du patrimoine culturel. D'après [175].

très proche surface qui devient accessible à l'analyse, ainsi que le substrat dans le cas de systèmes multicouches.

D'autres techniques moins répandues dans le domaine du patrimoine culturel sont également accessibles autour de ce type d'accélérateurs de particules. Citons par exemple l'imagerie d'échantillons minces par transmission STIM (*Scanning Transmission Ion Microscopy*). Cette technique peut être combinée à celles décrites précédemment et apporte des informations complémentaires sur un échantillon.

2.2 Les analyses isotopiques et élémentaires : spectrométrie de masse et plasma inductif

Les mesures isotopiques sont effectuées dans le cas des matériaux inorganiques par spectrométrie de masse (SM ou MS) associée à un plasma inductif (ICP-MS, spectromètre à source plasma) ou à l'ionisation thermique (TIMS). La spectrométrie de masse à ionisation thermique utilise un prélèvement qui nécessite une longue préparation en salle blanche : l'élément à mesurer est séparé et placé, sous forme de filament, dans la source de la machine. Un courant est appliqué au filament provoquant son ionisation. Les ions émis sont ensuite détectés par spectrométrie de masse.

Les sources de plasma inductif, qui atteignent des températures situées entre 6 000 et 15 000 °C sont actuellement très utilisées. Les techniques qui se basent sur ces sources d'ionisation déterminent une large gamme d'éléments avec très peu d'interférences chimiques ; des limites de détection peuvent atteindre la ppt (partie par trillion), selon la méthode de détection associée à l'ICP. Ces méthodes fonctionnent en mode liquide à partir d'un échantillon prélevé, dissous et consommé lors de l'analyse, ou en mode solide par ablation laser (LA).

Le développement de multicollecteurs (MC) associés à la technique d'analyse élémentaire ICP-MS (MC-ICP-MS) a permis d'améliorer la résolution en masse et d'optimiser les instabilités dans le temps, en mesurant simultanément les isotopes, ce qui

permet d'effectuer des mesures isotopiques avec une précision qui peut atteindre celle du TIMS [179]. La technique MC-ICP-MS a encore l'avantage de pouvoir être associée à une ablation laser (LA), ce qui évite la préparation longue et complexe de l'échantillon.

Si la méthode de détection en MS est la plus sensible, d'autres méthodes de détection peuvent être associées à un plasma inductif. Les plus utilisées pour l'étude des matériaux inorganiques du patrimoine culturel sont la spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES : *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy* ; [180]) et la spectroscopie d'émission optique (ICP-OES : *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*). Les techniques qui reposent sur un ICP remplacent peu à peu la spectroscopie d'absorption atomique (AAS). Malgré des limites de détection identiques, cette dernière est plus complexe à mettre en œuvre et nécessite un prélèvement plus important. Les principales caractéristiques des méthodes utilisant une source de plasma inductif sont rassemblées dans l'encart 5.3 et leurs caractéristiques sont comparées à celles de la spectroscopie d'absorption atomique.

2.3 Les autres méthodes

Un grand nombre d'autres méthodes permettent l'analyse élémentaire, isotopique et / ou structurale de matériaux inorganiques. Il s'agit de méthodes d'analyse de surface (spectroscopie d'élections Auger ; spectrométrie de masse d'ions secondaires), par absorption de lumière (UV-visible), de spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman, *cf. infra*) et de méthodes d'interaction hyperfine (spectroscopie Mössbauer), sans oublier les méthodes électrochimiques basées sur des réactions d'oxydoréductions [181].

Dans le cas de la spectroscopie d'élections Auger (AES), une surface de quelques dizaines de μm^2 est bombardée par des électrons ; les électrons émis sont récoltés pour identifier et localiser les éléments présents en surface d'un objet. Cette analyse élémentaire et de surface avec une résolution spatiale d'environ 10 nm est très utilisée pour l'étude d'altérations car elle permet de déterminer les ségrégations superficielles en complément de la méthode XPS [182].

En ce qui concerne la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) une surface est bombardée par un faisceau d'ions et émet des ions secondaires qui sont analysés par spectrométrie de masse. Cette technique, très sensible avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nm, peut, au-delà des cartographies chimiques en surface, fournir des profils en profondeur par abrasion (destructif). Il s'agit d'une méthode moléculaire et élémentaire (avec des limites de détection de l'ordre de la ppb) pour l'analyse de la très proche surface. Elle possède plusieurs modes de fonctionnement à l'échelle du nm, dont l'analyse chimique, les cartographies de répartition en 2D et la reconstitution en 3D [183].

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman), quant à elles, sont appliquées à la caractérisation de structures soit cristallines soit moléculaires de matériaux (*cf. infra* et [184]).

Enfin, la spectroscopie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire qui repose sur l'émission et l'absorption de radiation gamma avec absence de recul du noyau. L'échantillon, placé sur un vibreur de façon à enregistrer les transitions hyperfines par effet Doppler, est bombardé par une source d'excitation (source radioactive) de radiation gamma choisie en fonction de l'isotope à étudier. La spectrométrie Mössbauer peut être réalisée par transmission ou par électrons de conversion (électrons rétrodiffusés).

2.4 Résumé des méthodes pouvant être mises en œuvre pour la caractérisation de matériaux inorganiques selon leur « famille »

S'il est des cas où les méthodes d'examen apportent des informations fondamentales qui à elles seules répondent aux questions posées, elles ne constituent parfois que la première étape d'investigations qui doivent se poursuivre par la mise en œuvre d'analyses physico-chimiques complémentaires.

D'un point de vue général, les stratégies analytiques développées permettent de répondre à des problématiques que l'on peut schématiquement rassembler en trois catégories : appréhender les chaînes opératoires de fabrication, identifier la provenance des matières premières et déterminer les mécanismes d'altération des matériaux. Certaines méthodes peuvent fournir des informations sur l'ensemble de ces questions, mais d'autres vont apporter des renseignements surtout sur un groupe de problématiques, comme par exemple les méthodes isotopiques en général appliquées aux questions de provenance et de circulation ou encore de datation dans le cas d'isotopes radioactifs.

État de conservation et possibilité de réaliser un prélèvement sont les deux critères principaux qui conditionnent bien souvent le choix du protocole analytique à mettre en œuvre. Pour les matériaux inorganiques, des méthodes totalement non-destructives peuvent en général facilement être mises en œuvre. Les géomatériaux peuvent aussi dans certains cas être analysés au moyen de méthodes portables. Dans cette configuration, les analyses sont effectuées *in-situ* sans que l'objet soit déplacé.

Dans le cas de l'analyse des métaux, le choix des techniques analytiques a un rapport direct avec la taille de l'objet. Par exemple, la grande statuaire en bronze est souvent analysée à partir d'un prélèvement par des méthodes de type ICP (élémentaires et isotopiques). Son étude non-destructive requiert l'utilisation de méthodes portables pour l'analyse élémentaire ou son déplacement pour l'analyse avec des méthodes non-destructives basées sur de gros équipements (de type accélérateur de particule ou synchrotron) ou encore avec des faisceaux de neutrons pour des études tomographiques.

En revanche, les objets en métal précieux, normalement de très petite taille, sont de plus en plus analysés *in-situ* avec des techniques portables non-invasives basées sur des rayons X. Leur déplacement est en général nécessaire pour éviter la prise de prélèvement et concerne fondamentalement les études de provenance qui requièrent l'utilisation de méthodes avec une grande sensibilité et résolution spatiale basées sur de gros équipements (de type accélérateur de particule ou synchrotron) ou nécessitant de l'imagerie à haute résolution [185]. L'étude de certains détails (traces d'outils, soudures, inclusions, etc.) peut nécessiter des investigations par MEB-EDS quand

la taille de l'objet est compatible avec celle de la chambre d'analyse ou d'autres techniques avec une bonne résolution spatiale [186].

En ce qui concerne les études de corrosion des métaux ou des patines décoratives, c'est généralement l'association du MEB-EDS et de la DRX (classique ou avec radiation de synchrotron) avec des méthodes de faisceaux d'ions (surtout le RBS) et des analyses de surface de type SIMS et XPS qui est mise en œuvre.

Dans le cas des verres et émaux, les méthodes couramment utilisées sont quasiment les mêmes que dans le cas des métaux. La principale différence réside dans la très grande variété d'éléments légers et lourds, qui nécessite la mise en œuvre d'une combinaison de méthodes pour couvrir ce vaste éventail de numéros atomiques avec une bonne sensibilité et, dans le cas les objets composites ou polychromes, une bonne résolution spatiale.

Pour les céramiques, le choix des techniques d'analyse a un rapport direct avec la possibilité de faire un prélèvement et la présence d'une couche de surface (par exemple une glaçure). Outre la pétrographie, les terres cuites sont généralement analysées à l'aide de méthodes nucléaires (activation neutronique), de méthodes basées sur des faisceaux de rayons X (FX-WDS, SR-XRF, etc.) et de méthodes de type ICP (élémentaires et isotopiques). Par ailleurs les céramiques peuvent être datées par thermoluminescence. Dans le cas des céramiques glaçurées, la méthode MEB-EDS reste la plus utilisée car elle donne accès avec une bonne résolution spatiale et à l'image à l'interface entre la terre cuite et la glaçure. Cette dernière étant un verre, les stratégies analytiques restent globalement les mêmes que pour ce matériau.

Les pierres, quant à elles, surtout analysées pour des études de provenance, font l'objet d'un prélèvement pour des analyses par des méthodes élémentaires et isotopiques de type ICP ; les analyses par faisceaux d'ions permettent quant à elles de travailler directement sur l'objet de façon totalement non destructive sans prélèvement ni préparation de la surface. Dans le cas de matériaux chauffés, les méthodes de luminescence pour la datation sont aussi utilisées de concert.

L'analyse des gemmes, qui se doit d'être non-destructive et présenter une bonne résolution spatiale est en général effectuée à partir de méthodes de faisceaux d'ions, de spectrométrie Raman et fluorescence X.

Enfin les études de pigments reposent généralement sur l'observation et l'analyse au MEB-EDS de prélèvements de tableaux, peintures murales, etc. Cette analyse est combinée avec une étude par d'autres techniques qui permettent de déterminer les autres matériaux présents (les liants par exemple) telles la spectrométrie Raman et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) décrites ci-dessous.

3 Analyses des matériaux organiques

Sont considérées ici les méthodes concernant à la fois la fraction organique de certains biomatériaux comme les ossements et les substances organiques naturelles qui contiennent des composés appartenant à différentes familles chimiques (lipides, protéines, polysaccharides, polyphénols, polymères synthétiques, etc.).

Par définition, les matériaux considérés ici ne contiennent que quelques éléments majoritaires, à savoir du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et de l'azote dans le cas des protéines. De ce fait, les analyses élémentaires ne sont généralement pas pertinentes, sauf pour la recherche d'éléments-traces, dans les ossements notamment.

L'étude des matériaux organiques repose sur trois approches principales complémentaires : les analyses structurales, qu'il s'agisse des spectroscopies vibrationnelles ou de la spectrométrie de masse, les analyses séparatives (chromatographies) et la mesure des rapports isotopiques pour certains éléments stables par spectrométrie de masse. Des tests préliminaires micro-chimiques peuvent également être mis en œuvre dans certains cas.

Très récemment, les méthodes d'analyse résolues spatialement, que ce soit la spectrométrie infrarouge ou la spectrométrie de masse, ont également trouvé des applications intéressantes [187-189]. Elles permettent d'accéder à la distribution spatiale de certains composés ou groupements chimiques dans un échantillon.

Les vestiges étudiés par l'ensemble de ces techniques sont très diversifiés et comprennent les ossements, les résidus organiques conservés sur différents supports (résidus alimentaires dans les céramiques, adhésifs de réparation et d'emmanchement, résines et goudrons végétaux, etc.), les liants et les vernis des peintures, les colorants organiques, les matériaux de restauration et les matières adhésives, sans que cette liste soit exhaustive. C'est bien souvent une combinaison de techniques analytiques qui est mise en œuvre, en commençant par des analyses structurales globales, en passant par les méthodes séparatives et en terminant par des méthodes généralement pointues spécifiques aux familles chimiques considérées et à certaines questions (isotopes de certains éléments stables pour déterminer les régimes alimentaires et les systèmes de mobilité des espèces animales et humaines par exemple).

3.1 Les analyses structurales globales

Il en existe une large gamme mais nous avons choisi ici de focaliser notre propos sur celles qui sont les plus exploitées dans le domaine du patrimoine culturel, à savoir les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman et la spectrométrie de masse. D'autres techniques d'analyse structurale, telles que la spectrométrie RMN par exemple, trouvent aussi des applications dans le domaine qui nous intéresse, mais plus ponctuellement [190] et plus particulièrement sur certains matériaux comme l'ambre par exemple [191].

3.1.1 Les spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman)

La spectrométrie infrarouge fournit des informations structurales moléculaires. C'est une spectrométrie de rayonnement fondée sur un phénomène d'interaction rayonnement-matière. Plus précisément, il s'agit d'une interaction de la composante électrique de l'onde électromagnétique incidente avec les dipôles électriques* des liaisons chimiques non symétriques. Ce type d'interaction peut avoir lieu car les molécules sont des systèmes dynamiques pourvus d'un mouvement interne permanent pour toute température supérieure au zéro absolu. Ainsi, quand on envoie un rayonnement infrarouge sur un matériau, lorsque la fréquence du rayonnement incident est de l'ordre

de celle du mouvement d'une liaison moléculaire, les deux systèmes entrent en résonance*, l'énergie du rayonnement incident est absorbée et conduit à l'augmentation de l'amplitude du mouvement de la liaison concernée. En envoyant un rayonnement infrarouge avec un balayage en longueur d'onde sur une gamme spectrale déterminée, on obtient un spectre infrarouge sur lequel l'abscisse correspond à l'énergie, ou plutôt au nombre d'onde (*cf. infra*) du rayonnement incident et l'ordonnée correspond à l'absorbance ou la transmittance, grandeurs liées au taux de rayonnement infrarouge absorbé ou transmis par le matériau (figure 5.7).

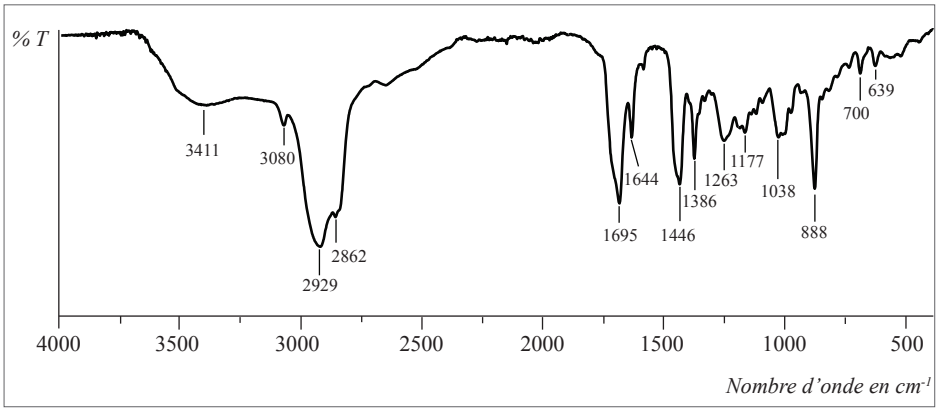


Figure 5.7 – Exemple de spectre infrarouge de copal de Madagascar. Chaque bande d'absorption (*cf.* bandes indexées avec leur nombre d'onde) correspond à une absorption de la radiation infrarouge incidente, qui se traduit par une diminution de l'intensité de l'énergie transmise par l'échantillon.

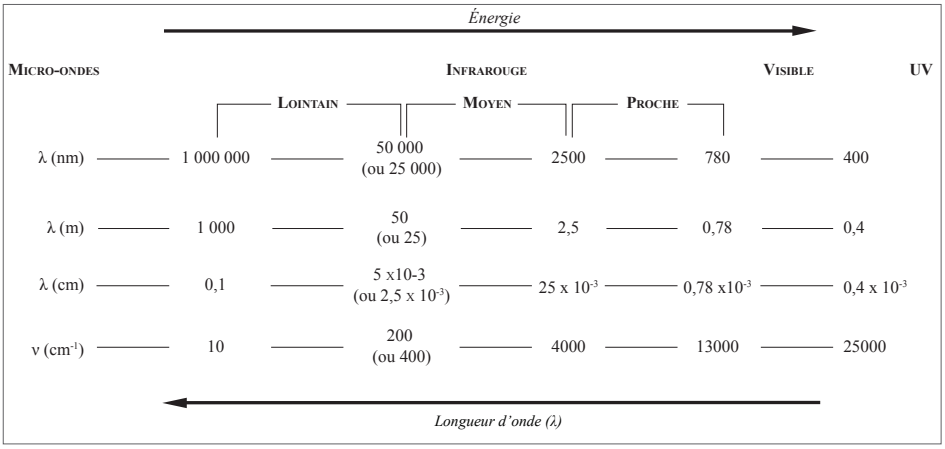


Figure 5.8 – Les différents domaines d'énergie du rayonnement infrarouge.

En spectrométrie infrarouge, le rayonnement incident, comme son nom l'indique, appartient au domaine infrarouge du spectre électromagnétique ; il est compris entre le rayonnement visible du côté des faibles longueurs d'onde et des fortes énergies et les

micro-ondes du côté des grandes longueurs d'onde et des faibles énergies (figure 1.8). Ce rayonnement infrarouge est arbitrairement divisé en trois domaines énergétiques du proche infrarouge du côté du visible au lointain infrarouge du côté des micro-ondes (figure 5.8). Par convention, on utilise en spectrométrie infrarouge une grandeur, le nombre d'onde, noté $\overline{\nu}$ qui est l'inverse de la longueur d'onde et s'exprime en cm^{-1}.

Dans le domaine du patrimoine culturel, c'est essentiellement le moyen infrarouge qui est employé même si quelques développements récents commencent à voir le jour dans le proche infrarouge [192].

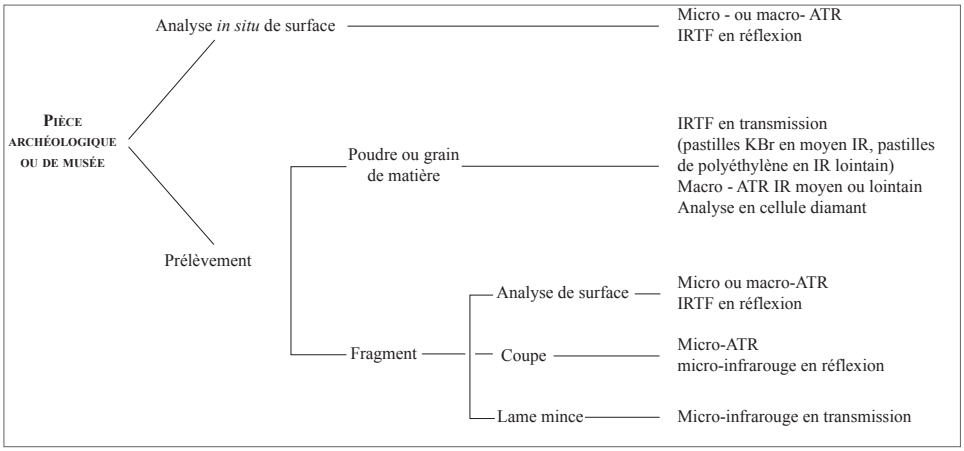


Figure 5.9 – Synthèse des différentes possibilités d'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. D'après [193].

D'un point de vue pratique, plusieurs modes opératoires, protocoles et appareils existent pour obtenir des spectres infrarouges (figure 5.9) : on peut travailler en transmission ou en réflexion, en microscopie ou encore réaliser des cartographies [193]. Il existe de nombreux appareils de laboratoire avec des sources infrarouges classiques mais certaines applications nécessitent l'utilisation d'un rayonnement synchrotron. Ce type d'analyse peut être mis en œuvre directement sur les objets à condition de prendre quelques précautions. La plupart du temps cependant, l'analyse est réalisée sur un micro-échantillon, dont la dimension peut être de l'ordre de celle d'une tête d'épingle. Il s'agit d'une analyse au cours de laquelle le prélèvement n'est pas détruit.

C'est une technique très intéressante car elle est en théorie applicable à tout type de matériau, de façon micro-destructive, voire non invasive. Elle permet en particulier d'obtenir des informations aussi bien sur les substances organiques que sur les matériaux inorganiques. Elle fournit des informations globales sur les liaisons chimiques et les groupements moléculaires. Pour des matériaux complexes (composites, hétérogènes, naturels, dégradés), l'interprétation des spectres est bien souvent délicate et les empreintes spectrales obtenues ne sont généralement qu'une première étape dans la caractérisation et la compréhension des matériaux étudiés. Rarement utilisée seule, la spectrométrie infrarouge fait partie de stratégies multi-analytiques qui impliquent microscopies optique et électronique, spectrométrie Raman, spectrométrie de masse

et méthodes séparatives pour les matériaux organiques. Pour ces derniers, les principaux domaines d'application sont les liants et les vernis des peintures, les colorants organiques, les cires, les exsudats et les goudrons végétaux et les polymères synthétiques. Certains matériaux, tels que l'ambre ou l'os ont été particulièrement étudiés par cette méthode car ils présentent des bandes caractéristiques permettant d'en déterminer l'origine géographique (ambre de la Baltique, [27, 194, 195]) ou d'en mieux comprendre la diagenèse (ossements, [196]).

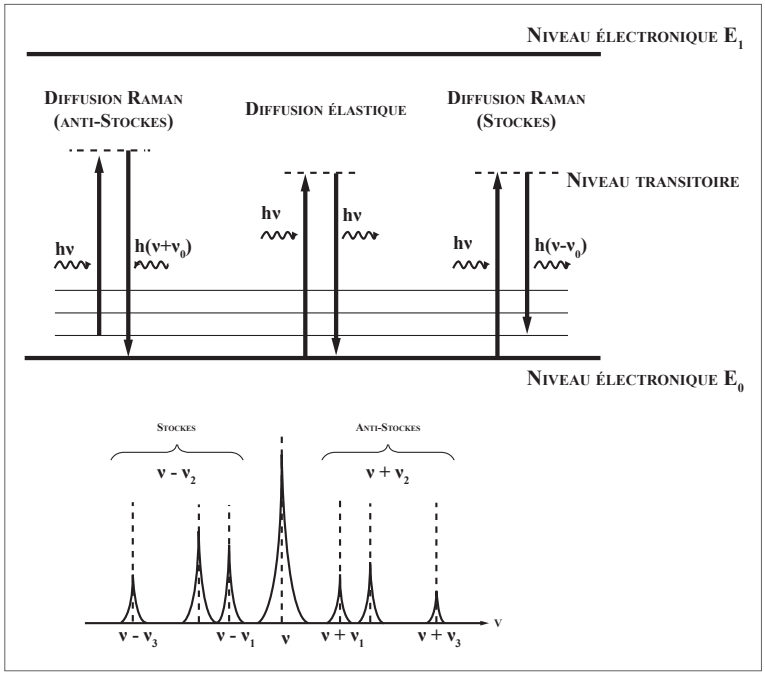


Figure 5.10 – Principes de la spectrométrie Raman avec les raies Stokes et anti-Stokes.

La spectrométrie Raman est une spectrométrie de rayonnement basée sur un phénomène de diffusion inélastique d'un rayonnement électromagnétique incident. Elle fournit des informations sur la structure moléculaire des matériaux étudiés. Lorsqu'une radiation électromagnétique interagit avec un matériau, une faible proportion du rayonnement est diffusée dans toutes les directions. La majeure partie du rayonnement diffusé a la même longueur d'onde que le rayonnement incident (diffusion élastique). Une faible proportion de la diffusion se fait néanmoins à une longueur d'onde différente de celle de la radiation incidente : il s'agit d'une diffusion inélastique et c'est ce phénomène qui est utilisé en spectrométrie Raman. La diffusion inélastique produit des rayonnements de longueur d'onde inférieure (raies Stokes) et supérieure (raies anti-Stokes) à celle de la radiation initiale (figure 5.10). C'est la différence d'énergie entre la radiation incidente et le rayonnement diffusé de façon inélastique qui est caractéristique du matériau étudié et plus particulièrement des modes de vibration des molécules constituant le matériau.

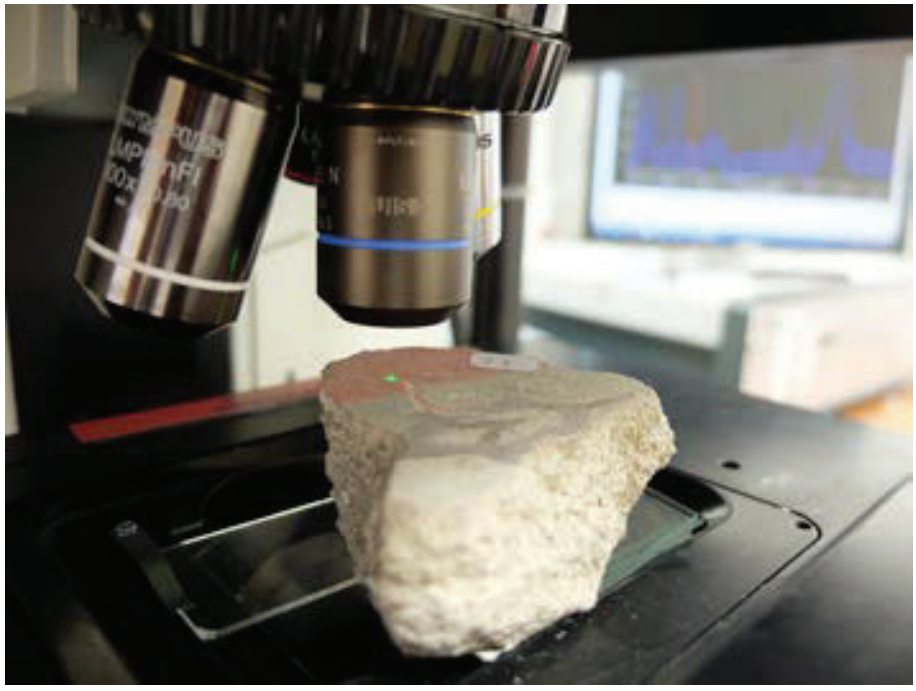


Figure 5.11 – Photographie d'une analyse *in situ* sur une œuvre d'art en spectrométrie Raman. © Ludovic Bellot-Gurlet, MONARIS, UPMC.

La spectrométrie Raman est complémentaire de la spectrométrie infrarouge car certaines vibrations inactives en infrarouge produisent un effet Raman. De même qu'en spectrométrie infrarouge, de multiples appareils de laboratoire permettent de travailler en spectrométrie Raman, l'un des paramètres essentiels étant la valeur de la longueur d'onde du rayonnement incident fourni par un laser (dans le vert, le bleu, le rouge, l'infrarouge, etc.). L'un des grands avantages de ce type de spectrométrie, qui ne consomme pas la matière analysée, est de permettre de travailler directement sur les objets de façon totalement non invasive ([184], figure 5.11). Les champs d'application concernent essentiellement les matériaux inorganiques mais l'utilisation de lasers avec des longueurs d'onde appropriées trouvent également des applications intéressantes pour les biomatériaux et les matériaux organiques (colorants et résines végétales par exemple ; [197-199]).

3.1.2 La spectrométrie de masse comme technique d'analyse moléculaire globale

L'analyse moléculaire par spectrométrie de masse permet de déterminer la masse des molécules analysées et d'appréhender leur structure. Un spectromètre de masse pour analyse moléculaire est composé de trois parties :

- la source qui a pour but de vaporiser, d'ioniser les molécules et, dans certains cas, de les fragmenter ;

- l'analyseur qui sépare les ions formés dans la source en fonction de leur rapport masse/charge ;
- le détecteur qui transforme les ions formés en signal électrique et permet d'en déterminer l'abondance.

Il existe un grand nombre de spectromètres de masse en fonction des modalités d'ionisation des molécules (ionisation électronique, chimique, *electrospray*, MALDI ou *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*, etc.) et de séparation des ions formés (secteur magnétique, quadripôles, pièges ou trappes à ions, TOF, etc.). Le lecteur désireux d'en savoir plus pourra se reporter à la littérature spécialisée [200]), le but ici n'étant pas de décrire en détail les aspects techniques mais de préciser les informations que l'on peut obtenir avec ce type de méthode.

Selon les appareillages, différentes modalités d'introduction des échantillons dans le spectromètre de masse se présentent. Le plus souvent, le spectromètre est couplé à un système de séparation chromatographique (*cf. infra*). Mais dans un certain nombre de cas, il peut être intéressant de procéder à une introduction directe d'un microéchantillon (typiquement de la dimension d'une tête d'épingle) sans aucune préparation préalable (ou avec une préparation minimale) afin d'en obtenir l'empreinte spectrale [201, 202]. Le spectre obtenu correspond à la superposition des spectres de tous les constituants moléculaires qui ont été désorbés, vaporisés et ionisés dans la source mais l'empreinte obtenue, comparée à des bases de données de spectres de matériaux de référence, est souvent une étape préliminaire fort utile pour avoir une idée des molécules constituant le matériau et pour orienter les étapes ultérieures des analyses avec des systèmes séparatifs. Il est à noter que toutes les analyses par spectrométrie de masse, aussi bien moléculaires qu'isotopiques, sont destructives : elles nécessitent la réalisation d'un prélèvement et l'échantillon est consommé pendant le processus analytique.

Dans le domaine du patrimoine culturel, les principales applications de l'introduction directe en spectrométrie de masse concernent des analyses réalisées en impact électronique sur différentes catégories de substances, principalement des cires ou d'autres matériaux lipidiques, des résines et des goudrons végétaux. Bien souvent, ce type d'analyse intervient après une première caractérisation non invasive par spectrométrie infrarouge et / ou Raman. D'autres modes d'ionisation, tels que l'*electrospray* ou le MALDI ont également été plus récemment exploités pour la caractérisation de lipides de produits laitiers dans des céramiques archéologiques ou pour l'étude de vernis et de liants dans des peintures, qu'ils soient de nature lipidique ou protéique [203]. Cependant, ces modes d'ionisation impliquent généralement une préparation minimale de l'échantillon. Quatre chapitres de l'ouvrage cité en bibliographie, *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, publié par M.-P. Colombini et F. Modugno permettront au lecteur intéressé d'entrer dans le détail de ces applications [204].

3.2 Analyses séparatives et couplage avec la spectrométrie de masse moléculaire

Les substances organiques naturelles étant constituées de mélanges moléculaires complexes (*cf.* chapitre 2), les méthodes de choix pour les caractériser demeurent les

systèmes chromatographiques qui permettent de séparer et quantifier les différents constituants moléculaires d'un mélange complexe. Une fois les molécules séparées, il est possible de les identifier par spectrométrie de masse grâce au couplage des deux systèmes. Le nom de la technique vient du grec *Khrôma* qui signifie couleur et du verbe *Graphein* qui veut dire écrire. Bien que les systèmes chromatographiques actuels n'aient plus rien à voir avec la couleur, les premières applications ayant permis de séparer « les pigments de la chlorophylle sous la forme d'anneaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium » ont donné le nom aux techniques séparatives (1903, travaux du botaniste russe M. S. Tswett, [205]).

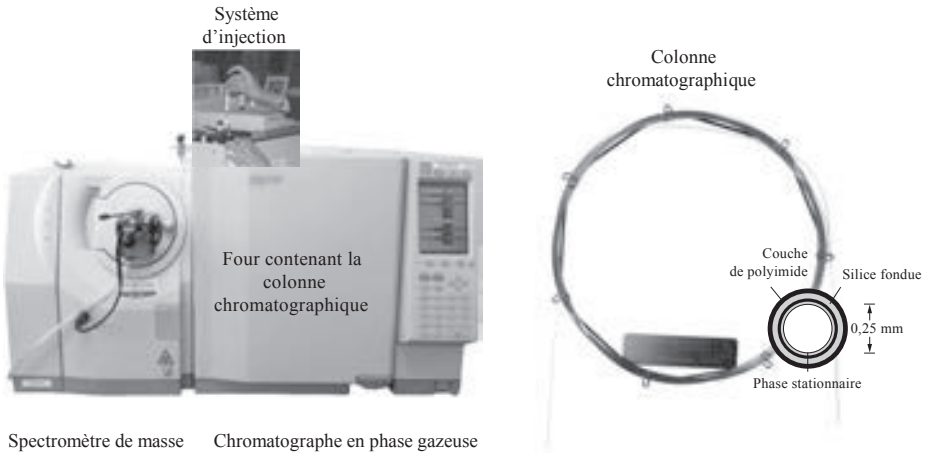


FIGURE 5.12 – Photographie d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse avec détail de l'intérieur du four et de la colonne chromatographique.

De même que la spectrométrie de masse, les analyses chromatographiques sont totalement destructives (nécessité de réaliser un prélèvement et consommation de l'échantillon pendant l'analyse). En outre, elles ne peuvent généralement être mises en œuvre qu'après des traitements chimiques complexes des échantillons impliquant ou non une modification chimique des constituants présents dans le mélange à analyser (broyage, extraction, fractionnement, dérivation, dépolymérisation, etc.). Ces traitements dépendent de la nature des composés recherchés. Aussi, en l'absence de connaissance sur la composition de certains échantillons archéologiques, les analyses chromatographiques sont généralement précédées de toute une batterie d'observations et d'analyses préliminaires (*cf. supra*).

La chromatographie analytique[4] met en jeu la séparation d'espèces chimiques en fonction de leur répartition entre deux phases non-miscibles, l'une étant stationnaire, l'autre mobile. En fonction de leurs propriétés physico-chimiques et donc des interactions en jeu avec les deux phases du système chromatographique, les espèces chimiques se déplacent à des vitesses différentes, ce qui permet leur séparation au bout d'un certain temps. Un appareil chromatographique comprend trois parties (figure 5.12) :

4. Il existe aussi une chromatographie préparative qui permet d'isoler un constituant moléculaire en quantité suffisante afin de le récupérer et de l'analyser par d'autres techniques (RMN notamment) ou de le dater mais ce sujet dépasse le cadre de cet ouvrage et ne sera pas traité ici.

- un système d'introduction ;
- une colonne chromatographique, généralement située dans un four, qui est le cœur du système où a lieu le phénomène de séparation ;
- un détecteur.

Un grand nombre de chromatographies existent en fonction de la nature de la phase mobile entraînant les molécules à séparer et de la nature des interactions dans le système séparatif. Dans le champ qui nous intéresse, ce sont essentiellement la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide qui sont utilisées. Dans le premier cas, la phase mobile est un gaz nommé gaz vecteur, dans le second cas, la phase mobile est liquide. Dans tous les cas, le résultat de l'analyse chromatographique est un chromatogramme sur lequel l'axe des abscisses correspond au temps d'analyse (temps de rétention) et l'axe des ordonnées correspond à un paramètre relié à la concentration de soluté* dans la solution analysée (figure 5.13).

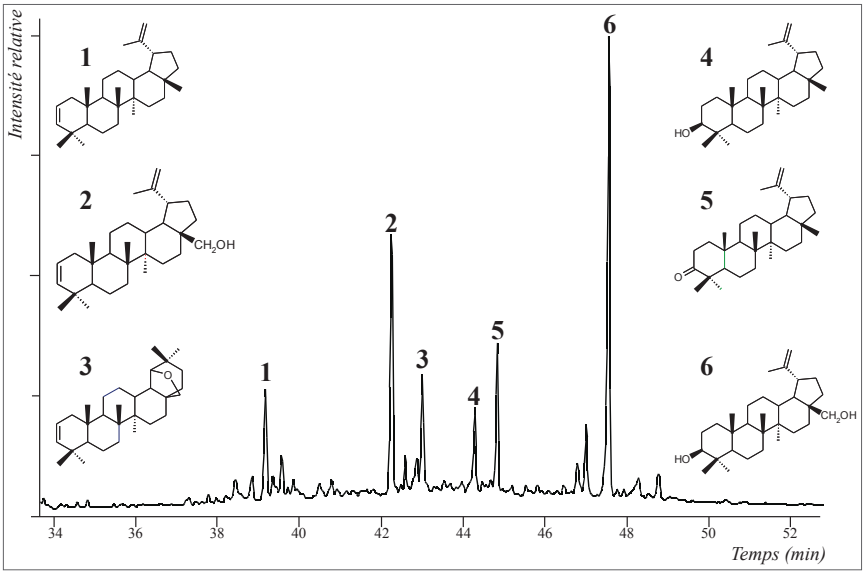


Figure 5.13 – Exemple de chromatogramme obtenu en chromatographie en phase gazeuse sur un échantillon de brai de bouleau avec le détail des molécules identifiées grâce au couplage avec la spectrométrie de masse.

Le choix du type de chromatographie à mettre en œuvre, des conditions analytiques et du traitement des échantillons dépendent des propriétés physico-chimiques des familles chimiques recherchées. De façon simplifiée, seuls les composés suffisamment volatils pour être vaporisés dans la chambre d'injection peuvent être étudiés en chromatographie en phase gazeuse, les composés les moins volatils étant plutôt analysés en chromatographie en phase liquide.

L'injection des échantillons dans le système chromatographique, que ce soit en phase gazeuse ou liquide, se fait généralement à partir d'une solution dans laquelle les constituants à analyser sont solubles, à l'aide d'une seringue. Dans le cas de polymères non

volatils cependant, une étape de pyrolyse peut être utilisée. La pyrolyse permet de dégrader un constituant sous l'effet de la température et d'obtenir des fragments moléculaires de moindre masse moléculaire qu'il est possible de vaporiser. Le pyrolyseur est directement couplé au chromatographe en phase gazeuse. En ce qui concerne les composés organiques volatils, ils peuvent être introduits dans le système en phase gazeuse à l'aide d'un système d'espace de tête par exemple.

Si l'on prend l'exemple de la chromatographie en phase gazeuse, une fois l'échantillon injecté, il est vaporisé avant de pénétrer dans la colonne capillaire. Le gaz vecteur est neutre vis-à-vis des solutés, c'est-à-dire qu'il n'interagit pas avec eux mais permet de les entraîner dans la colonne. Cette dernière est un tube creux en silice fondue enroulé sur lui-même qui fait généralement 15 à 60 m de longueur et dont le diamètre est de l'ordre du demi jusqu'au quart de millimètre. L'intérieur de la colonne est recouvert d'une phase stationnaire qui va plus ou moins retenir les solutés permettant leur migration différentielle en fonction de leurs propriétés physico-chimiques à l'intérieur de la colonne. Les conditions analytiques sont fonction de la nature des composés à séparer. Ainsi, plusieurs paramètres doivent être judicieusement choisis afin d'aboutir à une séparation optimale : caractéristiques de la colonne (longueur, diamètre interne, type et épaisseur de la phase stationnaire, etc.) ; type d'injection (*split/splitless*, PTV, *on-column*, à travers un pyrolyseur, avec un espace de tête, etc.) ; températures de l'injecteur et du four, etc.

Dans des cas de mélanges très complexes, le potentiel de la chromatographie 2D qui combine les propriétés séparatrices de deux colonnes montées en série peut être exploité.

L'interprétation des chromatogrammes repose sur la comparaison des temps de rétention (*i.e.* le temps que met un composé à migrer du système d'injection au détecteur) avec ceux de composés de référence qui ont pu être obtenus de différentes façons (*cf. supra*). Cependant, dans le cas de mélanges moléculaires complexes, ce qui est général pour les archéomatériaux, il est souvent nécessaire de travailler en couplage d'une méthode séparative avec une méthode d'analyse structurale, à savoir la spectrométrie de masse. Dans ce cas, à chaque composé élué en chromatographie, autrement dit à chaque pic chromatographique, correspond un spectre de masse qui permet généralement de déterminer la masse et la structure du composé considéré.

Tous les constituants moléculaires ne présentent pas le même potentiel informatif [59, 206] :

- certains constituants nous parviennent sans avoir subi de modification, il s'agit de *biomarqueurs* dont l'assemblage permettra de remonter à la nature des substances naturelles exploitées (type de résine, de colorant, de cire, etc.) ;

- d'autres constituants ont été modifiés par l'effet d'actions anthropiques, et notamment de phénomènes de traitements thermiques ; il s'agit de *marqueurs de transformation anthropique* qui fournissent des informations sur les modalités de fabrication des matériaux ;

- une fois abandonnés par l'homme, les matériaux sont soumis à un ensemble de processus d'altération conduisant à la formation de *marqueurs d'altération naturelle* ;
- enfin, des constituants peuvent migrer depuis la matrice sédimentaire et venir contaminer les résidus d'intérêt archéologique ; il s'agit de *marqueurs de contamination*.

Ainsi, les processus interprétatifs conduisant des données chromatographiques et spectrales aux interprétations archéologiques sont complexes et comprennent plusieurs étapes (figure 5.14).

Dans certains cas, par exemple lorsque les résidus culinaires conservés dans des céramiques archéologiques ne contiennent plus que des composés ubiquistes tels que les acides gras résultant de la transformation et de l'altération de matières grasses, les données moléculaires sont insuffisantes pour déterminer la nature des substances préparées et leur combinaison avec des données isotopiques devient nécessaire (*cf. infra*).

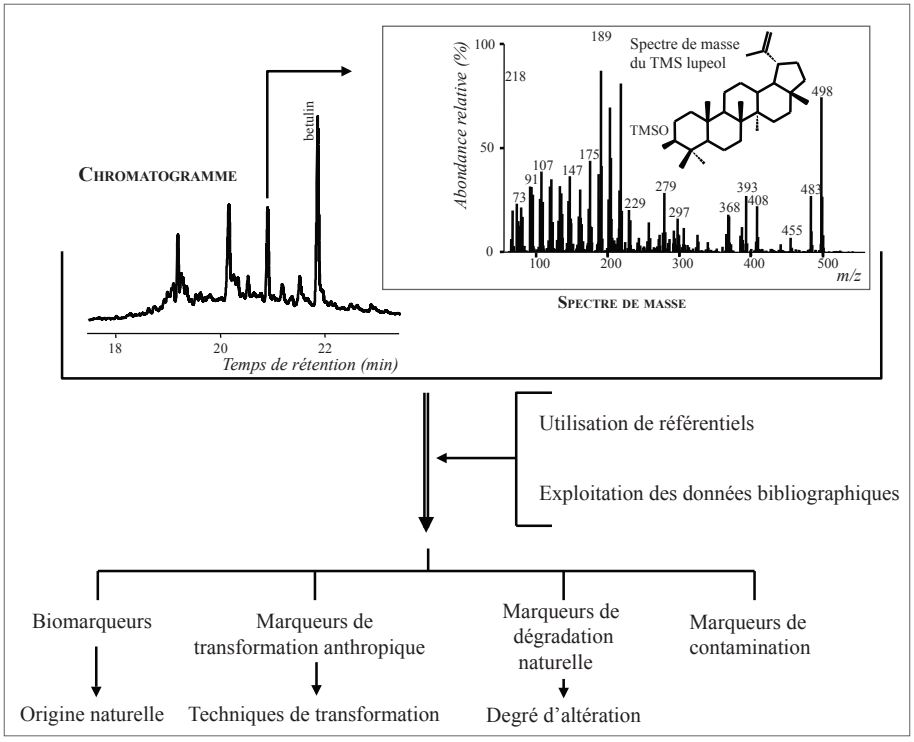


Figure 5.14 – Schéma des processus interprétatifs permettant de passer des données séparatives et spectrales à des informations archéologiques.

Ces techniques séparatives, le plus souvent couplées avec des systèmes de spectrométrie de masse, ont trouvé de nombreuses applications en archéologie, pour l'étude des

liants et des vernis des peintures de chevalet et pour la caractérisation des polymères synthétiques utilisés dans des œuvres d'art modernes ou encore en restauration. Résidus culinaires dans des céramiques archéologiques, colorants organiques, exsudats et goudrons végétaux, bitume, cires animales ou végétales, matériaux protéiques ou saccharidiques peuvent être étudiés par ces méthodes (*cf.* chapitre 6).

3.3 Les analyses isotopiques

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment (*cf.* encart 1.2), certains éléments chimiques se présentent sous la forme de plusieurs isotopes.

La géochimie isotopique qui consiste à étudier les teneurs en isotopes de certains éléments chimiques dans différentes matrices est très utilisée dans le domaine des géosciences, de la climatologie et de l'environnement. Elle a notamment permis de proposer des courbes d'évolution du rapport isotopique pour l'oxygène ($^{18}O/^{16}O$) qui ont pu être directement corrélées aux évolutions climatiques (détermination des stades isotopiques). L'ensemble de ces applications dépasse les objectifs de ce chapitre qui sera focalisé sur l'apport de la mesure des isotopes stables de certains éléments chimiques dans des archéomatériaux d'origine biologique, et en particulier dans les ossements et les résidus organiques conservés au sein des poteries archéologiques [207].

L'incorporation de ces éléments par un organisme vivant se fait par le biais de l'alimentation. Leur abondance dans les tissus biologiques est liée au substrat géologique, aux ressources en eau, aux aliments consommés, aux cycles biosynthétiques mis en jeu dans l'incorporation des aliments dans les tissus biologiques qui se produisent avec un fractionnement isotopique plus ou moins important, ainsi qu'à la position d'un individu dans sa chaîne trophique [208]. Leur mesure permet d'appréhender les environnements dans lesquels un individu a évolué, son régime alimentaire et les migrations qu'il a pu effectuer au cours de sa vie [209, 210]. Plusieurs éléments chimiques peuvent être exploités à ces fins mais nous ne citerons ici que les plus fréquemment mesurés dans les archéomatériaux organiques ou d'origine biologique, à savoir le carbone [207], l'azote [211], plus rarement et plus récemment le soufre [212], l'hydrogène [213], l'oxygène et le strontium [210]. La figure 5.15 résume de façon très synthétique et simplifiée les cycles biogéochimiques de ces différents éléments chimiques et précise les informations que l'on peut en tirer d'un point de vue archéologique. Les valeurs fournies dans cette figure utilisent la notation classique ainsi définie : $\delta^{E}X = (R_{échantillon}/R_{référence}\text{-}1) \times 1000$, exprimée en pour mille où X correspond à l'élément chimique considéré, E au nombre de masse de plus grande valeur des deux isotopes pris en considération, $R_{échantillon}$ au rapport isotopique $^{E}X/^{F}X$ pour l'élément X mesuré dans l'échantillon et $R_{référence}$ à ce même rapport dans un matériau utilisé comme référence.

L'abondance de ces éléments est mesurée en spectrométrie de masse isotopique. Dans tous les cas, un prélèvement doit être réalisé et les analyses nécessitent une préparation complexe des échantillons, ces derniers étant consommés au moment de l'analyse. En fonction des éléments considérés, différents spectromètres de masse sont utilisés.

La plupart des applications concernent les ossements qui sont les tissus biologiques les mieux conservés en contexte archéologique, qu'ils soient d'origine animale ou qu'il

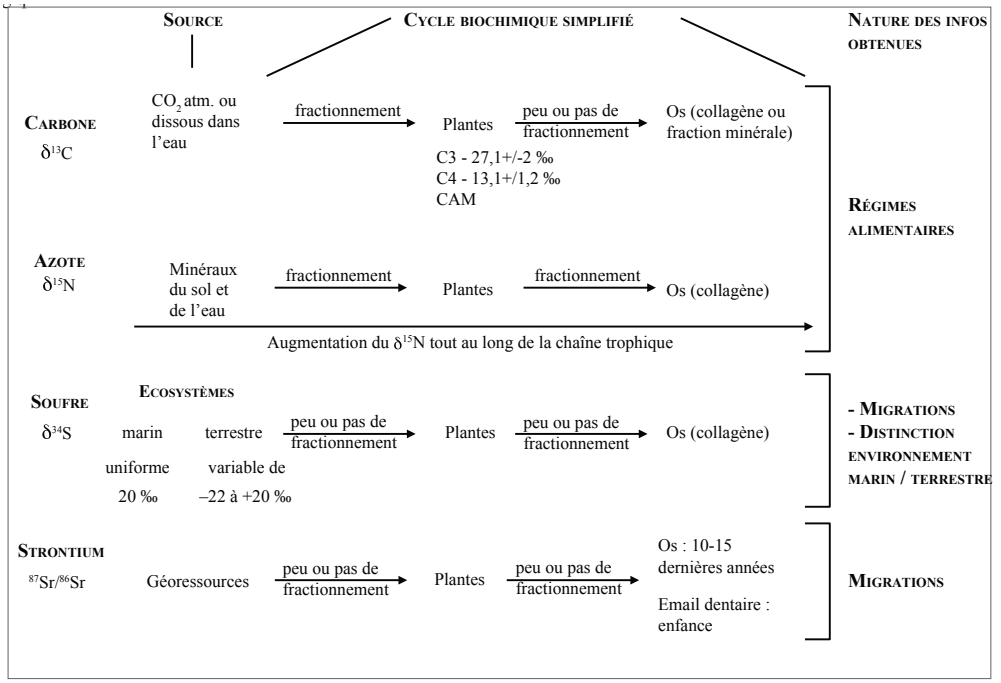


Figure 5.15 – Schéma simplifié des cycles biogéochimiques de certains éléments chimiques et informations obtenues à partir de la mesure des rapports entre certains isotopes stables.

s'agisse d'ossements humains ; en fonction des problématiques, on travaille sur la phase organique (collagène) ou la fraction minérale. D'autres tissus peuvent aussi faire l'objet d'analyses isotopiques tels que le cuir ou les cheveux par exemple lorsqu'ils sont conservés.

Enfin, depuis une quinzaine d'années, des applications se sont développées pour déterminer le rapport isotopique d'un élément donné dans chacun des composés moléculaires présents dans un matériau. Cette méthode a permis d'aborder la caractérisation du contenu lipidique de céramiques archéologiques [207, 214] mais aussi l'étude d'acides aminés issus de diverses matrices et en particulier de tissu osseux [132, 211]. Pour le cas particulier des résidus organiques conservés dans les céramiques archéologiques, il ne s'agit pas de mesurer des rapports isotopiques pour déterminer le régime alimentaire ou appréhender les migrations d'un individu mais d'utiliser ces données en tant que traceur d'une origine naturelle, à partir d'un référentiel rigoureux préalablement mis en place. La technique utilisée, la GC-C-IRMS (*gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry*, soit chromatographie en phase gazeuse-combustion-spectrométrie de masse isotopique), comporte trois étapes en ligne : la séparation chromatographique, la combustion des composés isolés et la mesure des rapports isotopiques dans un spectromètre de masse. Ainsi, pour chaque constituant isolé, il est possible d'obtenir l'abondance isotopique pour un élément donné. Préa-

lablement à l'analyse, une préparation de l'échantillon est nécessaire, du même type que celle réalisée pour l'analyse classique en chromatographie en phase gazeuse, avec des adaptations spécifiques. Les recherches menées depuis une vingtaine d'années ont notamment permis de montrer que la combinaison de la mesure du rapport isotopique du carbone (δ^{13}C) sur les deux principaux acides gras conservés dans les résidus lipidiques des céramiques et de l'étude de la structure et de la distribution des composés moléculaires conservés permettait de distinguer, au sein des matières grasses animales, celles issues de ruminants et de non ruminants et de mettre en évidence la présence de produits laitiers, ce qui a des implications importantes, notamment pour la compréhension des processus de néolithisation [214-217] (figure 5.16).

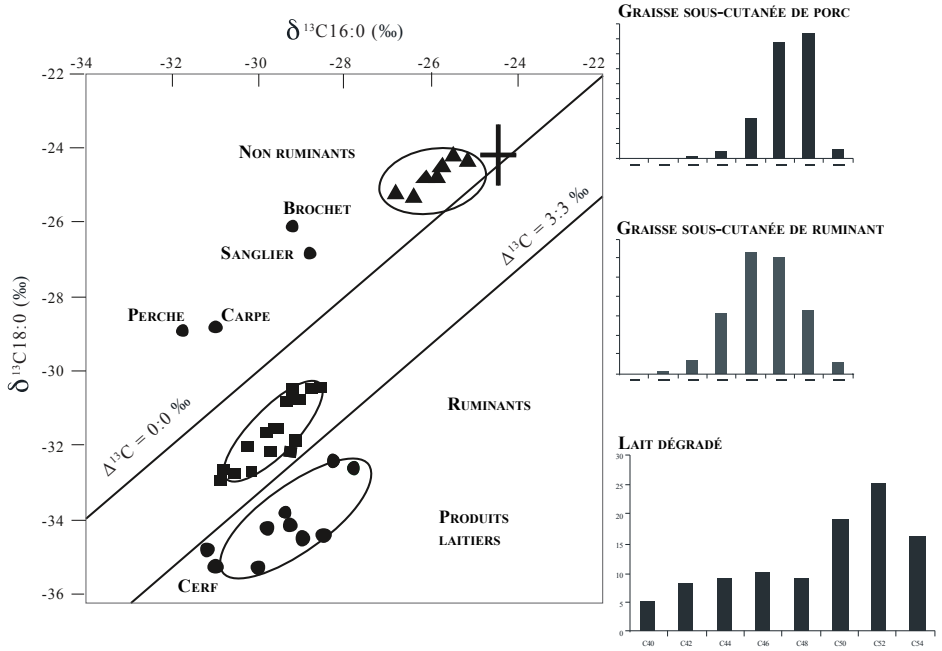


Figure 5.16 – Combinaison des données isotopiques et moléculaires permettant de distinguer la nature de matières grasses animales conservées dans des céramiques archéologiques. D'après [384, 391].

Récemment, les isotopes de l'hydrogène (δD) ont également été mis à contribution pour appréhender la domestication du cheval dans la steppe kazakhe à partir de la mise en évidence de lait de jument dans des céramiques du milieu du IV^{e} millénaire avant notre ère [213].

Quels que soient les éléments considérés et la méthode employée, la réalisation de référentiels idoines et rigoureux est primordiale en géochimie isotopique tant les cycles mis en jeu sont complexes et les processus d'altération du signal initial nombreux.

3.4 Résumé des méthodes pouvant être mises en œuvre pour la caractérisation de matériaux organiques en fonction de la nature des familles chimiques considérées

En raison de la variété des matériaux organiques exploités de tout temps, des chaînes opératoires mises en jeu pour les transformer, de la diversité des environnements de conservation, du nombre et de la complexité des processus naturels d'altération, de la quantité de matière conservée et de la possibilité de prélever ou non, il n'existe pas de *modus operandi* standard pour caractériser ces matériaux. Aussi, de solides connaissances interdisciplinaires sont requises afin d'être à même de choisir la stratégie d'étude adaptée face à la problématique posée. En outre, chaque cas d'étude est bien souvent unique tant les paramètres sont variés ; même si l'adaptabilité est de mise face à cette diversité, quelques grandes lignes méthodologiques peuvent être esquissées en fonction de la gamme de matériaux à étudier.

Nous ne reviendrons pas ici sur l'importance des observations à différentes échelles quel que soit l'objet d'étude ni sur le rôle de la matière organique dans le domaine de la datation, qui ont été traités précédemment. Une fois ces phases d'étude réalisées, la caractérisation des matériaux organiques et / ou la mesure des rapports isotopiques de certains éléments peut commencer. Mises à part les spectroscopies vibrationnelles, toutes les autres méthodes que nous avons détaillées sont totalement destructives, c'est-à-dire qu'elles nécessitent un prélèvement qui est détruit au moment de l'analyse. Il existe donc très peu de moyens puissants de caractérisation de la matière organique qui ne soient pas destructifs.

La caractérisation des *protéines* était jusqu'à ces dernières années essentiellement réalisée par analyse chromatographique à partir du profil en acides aminés obtenu après hydrolyse acide d'un micro-échantillon. Il est également possible de déterminer la composition en acides aminés des échantillons par analyse HPLC (chromatographie liquide haute pression) après un traitement adéquat. Actuellement, les techniques de protéomique et d'immuno-chimie, permettant d'accéder aux protéines sans les réduire en acides aminés, tendent à se développer [218, 219].

En ce qui concerne les *polysaccharides* présents dans les gommes végétales par exemple mais aussi dans des fragments de pains et galettes archéologiques, la plupart des travaux s'appuient sur une préparation des échantillons en deux étapes comprenant une première phase de dépolymérisation chimique (hydrolyse acide ou par méthanolyse), suivie d'une phase de dérivation avant analyse en CPG (chromatographie en phase gazeuse) ou CPG/SM. Des auteurs ont également mis en place une méthode permettant d'analyser les monosaccharides par chromatographie ionique après hydrolyse acide et purification des échantillons [220]. Une autre possibilité afin d'éviter toute préparation de l'échantillon et de minimiser la quantité de matière nécessaire à l'analyse est de procéder à l'analyse en pyrolyse-CPG [221]. Des profils pyrolytiques différents sont alors obtenus en fonction des matériaux saccharidiques contenus dans l'échantillon.

Les *colorants* sont essentiellement constitués de composés polyphénoliques de type tannins, anthraquinones ou flavonoïdes. Leur caractérisation est majoritairement réalisée par analyse par HPLC sur une colonne en phase inverse, par détection UV-visible

ou encore par spectrofluorimétrie [222]. Les échantillons, le plus souvent de microfragments de fibres imprégnées de matière colorante (200 ng à 3 mg), sont analysés après hydrolyse acide, centrifugation, filtration, évaporation puis reprise dans un solvant polaire. Actuellement, il est possible d'identifier, en une seule analyse HPLC, une soixantaine de composants de colorants. Récemment, des colorants coptes ont également été identifiés en LC-MS (Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse) à partir des spectres de masse obtenus par ionisation *electrospray* (ESI) ou chimique à pression atmosphérique (APCI). La spectrométrie Raman fournit également des informations intéressantes sur ces composés en amont des analyses chromatographiques.

Les *polymères synthétiques* sont essentiellement étudiés par les spectroscopies vibrationnelles et par pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse, éventuellement couplée à la spectrométrie de masse.

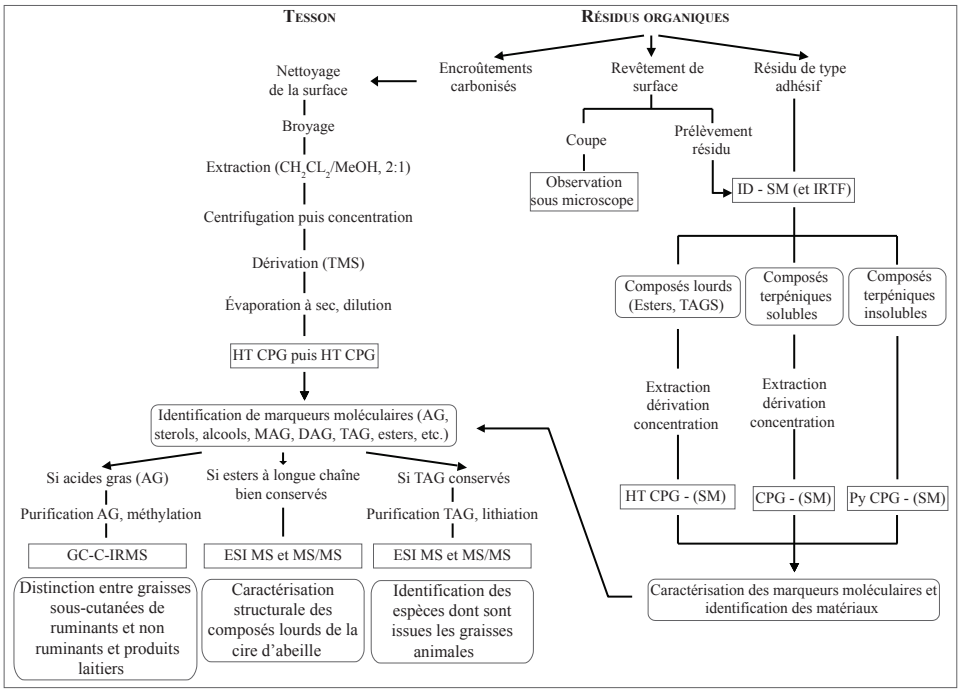


Figure 5.17 – Stratégie analytique pour les lipides.

Enfin, dernière famille chimique considérée ici, les *lipides* au sens large qui comprennent toutes les matières grasses d'origine animale et végétale mais aussi les matériaux terpéniques constituant les résines et les goudrons végétaux. Il s'agit probablement des composés les plus fréquemment étudiés en archéologie en raison de leur potentiel informatif et de leur relative bonne conservation au cours du temps en comparaison des autres familles de composés organiques. Ils sont analysés par une combinaison de méthodes comprenant les spectroscopies vibrationnelles et l'introduc-

tion directe en spectrométrie de masse en première approche. Dans un second temps, leur étude passe généralement par des analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation en impact électronique après traitements chimiques adéquats. Enfin, des analyses complémentaires spécifiques à certaines gammes de composés peuvent être mises en œuvre, que ce soit pour déterminer précisément la distribution et la structure de certains composés (triglycérides étudiés en SM avec ionisation en ESI ou APCI par exemple) ou pour mesurer le rapport isotopique des éléments stables du carbone dans les acides gras. La figure 5.17 présente de façon synthétique la complexité d'une stratégie analytique qui peut être mise en place pour l'étude de la fraction lipidique extraite de résidus organiques conservés dans des poteries archéologiques.

Encart 5.1 - Rayonnement synchrotron et patrimoine culturel

Pendant des décennies, les tubes à rayons X ont été la base de diverses expériences scientifiques. La radiation synchrotron permet de remplacer ces tubes par des faisceaux de haute brillance[5], c'est-à-dire de grande intensité et de haute résolution spatiale. Un synchrotron de troisième génération atteint une brillance de plus de 10 ordres de grandeur supérieure à un tube à rayons X et ceux de quatrième génération (certains encore en cours de construction) environ 10 ordres de grandeur de plus.

La radiation synchrotron est obtenue par effet de freinage (ou *Bremsstrahlung*) : quand une particule chargée de vitesse proche de la vitesse relativiste, *i.e.* qui se déplace à une vitesse proche de celle de la lumière, subit l'effet d'un champ électrique ou magnétique qui la dévie de sa trajectoire initiale, une partie de son énergie est émise sous forme de rayonnement électromagnétique (photons). Les photons émis couvrent une large gamme de longueurs d'onde, de l'infrarouge aux rayons X et gamma.

Il existe à l'heure actuelle une cinquantaine de synchrotrons dans le monde. En France, un synchrotron est implanté à Grenoble, il s'agit de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*). Le second, SOLEIL (*Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE*[6]), construit récemment sur le plateau de Saclay (figure 5.18), est un synchrotron de 3^{e} génération dont le rayonnement synchrotron présente des longueurs d'onde comprises entre l'infrarouge et les rayons X. Les synchrotrons reposent sur la déviation, par des champs magnétiques, d'électrons de haute énergie qui circulent dans un anneau de stockage. Le nom synchrotron attribué à ce type d'accélérateur vient du fait que le champ magnétique est augmenté de façon synchronisée avec la montée en énergie des électrons. C'est dans l'anneau de stockage qu'est produit le rayonnement synchrotron. Les anneaux de stockage, circulaires, sont de grandes dimensions – circonférence de 354 mètres dans le cas de SOLEIL et de 844 mètres dans le cas de l'ESRF – où les électrons circulent en haut vide.

Des systèmes optiques dirigent le rayonnement synchrotron vers des lignes de lumière, puis vers des stations où se déroulent les expériences. Dans chacune de ces stations travaille une équipe de chercheurs qui monte des chaînes de détection et d'acquisition adaptées aux expériences en cours. À l'ESRF, il y a une quarantaine de lignes de lumière spécialisées soit dans un domaine de recherche, soit dans une technique particulière. SOLEIL comprend actuellement vingt-neuf lignes de lumière mais il est prévu d'atteindre une trentaine dans les années à venir.

Les lignes de lumière fonctionnent 24 heures sur 24, 7 jours sur 7, sauf pendant les périodes d'arrêt prévues pour la maintenance de l'équipement. Il va sans dire qu'une analyse par rayonnement synchrotron ne relève pas de l'expérience habituelle de laboratoire. L'accès à ce type de grand instrument est concurrentiel et repose sur l'excellence et l'originalité des projets déposés en réponse à des appels d'offre réguliers. Ainsi,

5. Brillance : c'est le nombre de photons émis par unité de temps, par unité de surface source et par unité d'angle solide, pour une longueur d'onde donnée et dans une bande spectrale déterminée.

6. LURE : Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique.

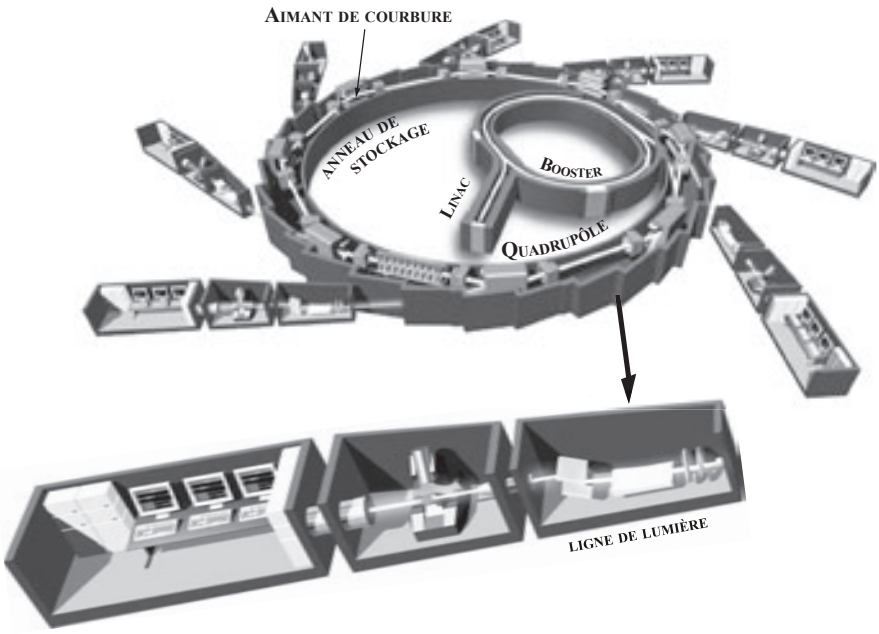


FIGURE 5.18 – À SOLEIL, une série de laboratoires de recherche, les « lignes de lumière », sont construits autour d'un accélérateur de particules. Celui-ci est formé de trois parties : le LINAC, accélérateur linéaire, qui produit les électrons, les regroupe en paquets et les accélère quasiment à la vitesse de la lumière ; le booster, synchrotron de 157 m de périmètre, qui permet de porter l'énergie du faisceau d'électrons de 100 à 2750 MeV et d'affiner ses caractéristiques ; l'anneau de stockage, d'un périmètre de 354 m, dans lequel les paquets d'électrons relativistes tournent 24h/24h en émettant le rayonnement synchrotron, qui couvre le spectre infrarouges-rayons X. Dans chacune des 29 lignes de lumière on réalise des analyses basées sur les interactions entre ce rayonnement et la matière de l'échantillon étudié. Images cédées par ©SOLEIL.

les analyses synchrotron font généralement partie d'une stratégie analytique multi-scalaire qui comprend tout d'abord des phases d'observation à différentes échelles et des séries d'analyses en laboratoire. Lorsque la batterie de techniques d'analyse et d'imagerie de laboratoire est insuffisante, le rayonnement synchrotron peut alors parfois permettre de dépasser les premiers résultats obtenus et contribuer à des problématiques concernant les technique de fabrication, les phénomènes d'altération ou la détermination d'une origine ; un projet est alors mis en place afin d'accéder à du temps de faisceau sur un synchrotron.

Les synchrotrons ont de multiples champs d'application en biologie, sciences de la matière, chimie, physique, géosciences, environnement, médecine, astrophysique, patrimoine culturel, archéologie, etc. Chaque ligne de lumière est spécialisée dans une gamme d'énergie bien définie et possède des caractéristiques spécifiques notamment en termes de taille de faisceau et donc de résolution spatiale des analyses (quelques microns à quelques centaines de microns selon les cas). Le choix d'une ligne, qui peut proposer une ou plusieurs techniques d'analyse, repose sur la nature des matériaux à étudier et le type d'information recherchée. Les synchrotrons permettent ainsi de

procéder à des analyses par diffusion des rayons X (dont la diffraction), par spectrométrie infrarouge, par fluorescence X, par UV, par spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES), etc. ; ils ouvrent aussi l'accès à des techniques d'imagerie, dont la radiographie et la tomographie.

Dans le domaine du patrimoine culturel, les premières applications du rayonnement synchrotron datent du milieu des années 1980 mais ce n'est que depuis une quinzaine d'années et de façon plus intense ces dix dernières années que les publications consacrées aux expériences synchrotron en art et archéologie se multiplient. Depuis 2004, un colloque bisannuel SR2A « Synchrotron Radiation in Art and Archaeology » [7] témoigne du dynamisme des recherches dans ce domaine. Les champs d'application sont extrêmement variés et concernent la caractérisation fine des métaux, de leurs inclusions, de leurs procédés d'élaboration et de leurs processus d'altération, l'imagerie fine de peintures de chevalet, la caractérisation des lustres métalliques recouvrant des céramiques, les processus taphonomiques et de fossilisation des ossements, les mécanismes à l'origine de l'altération des pigments, etc.

7. Le lecteur curieux des résultats récents sur le sujet pourra se reporter aux actes de ce colloque dans le *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Les sites internet des synchrotrons sont également des sources d'informations riches et didactiques : SOLEIL à l'adresse : `http://www.synchrotron-soleil.fr/` et l'ESRF à l'adresse : `http://www.esrf.eu/`.

Encart 5.2 - Techniques les plus répandues basées sur l'exploitation des rayons X

En fonction des interactions et des énergies considérées, différentes méthodes mettent en jeu les rayons X à l'excitation ou à la détection. Ci-dessous sont synthétisées les informations principales pour les techniques les plus répandues en sciences des matériaux du patrimoine.

Spectrométrie de fluorescence X : ce type de spectrométrie peut prendre des formes différentes selon la radiation incidente (électromagnétique, électrons, faisceaux d'ions, etc.). Après bombardement de la surface, la radiation X émise est récoltée pour identifier les éléments présents dans les matériaux. Cette analyse élémentaire qui concerne essentiellement la surface de l'objet, est la plus répandue dans le domaine du patrimoine culturel et peut avoir une détection en dispersion d'énergie (ED) ou en dispersion de longueur d'onde (WD).

Fluorescence X (FX) : des équipements très variés permettent d'effectuer des analyses en FX (ou XRF pour X-*ray Fluorescence*) avec comme faisceau incident une radiation électromagnétique. La source de radiation actuellement la plus répandue est le tube à rayons X. Si la source d'excitation est, par exemple, la radiation de synchrotron, alors la méthode est désignée par SR-XRF (pour *Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence*).

La FX peut aussi être utilisée en réflexion totale (méthode TXRF pour *Total Reflection XRF*) sur un prélèvement de l'ordre de 10 pg obtenu en frottant la surface à analyser avec une cotonnette ; ce mode opératoire permet de considérer cette technique comme non-invasive. Enfin, la FX permet de réaliser des analyses résolues en profondeur (3D-µXRF) avec une très bonne résolution spatiale.

PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) : si la source d'excitation est un faisceau de particules chargées, la méthode s'appelle émission X induite par particules chargées. Les particules les plus utilisées sont les protons, mais d'autres particules, comme les particules alphas, peuvent être utilisées de façon à par exemple limiter la pénétration du faisceau dans la matière (la pénétration peut également être limitée par une configuration en faisceau incident à angle rasant). Les analyses peuvent être effectuées dans une chambre sous vide, ce qui limite le volume des objets à analyser, ou avec des faisceaux extraits à l'air. La radiation X émise par l'application de la méthode PIXE à une cible de composition connue permet de produire un faisceau de radiation X d'énergie particulière qui pourra ensuite servir de source d'excitation pour l'analyse. Cette méthode se désigne PIXE-XRF (pour *PIXE Induced X-ray Fluorescence*)

MEB-EDS : la surface analysée est balayée par un faisceau fin d'électrons et parmi les radiations émises (*cf.* figure 3.14) figurent les rayons X. Pour effectuer une analyse élémentaire, le MEB est couplé à un système de microanalyse de type FX en énergie dispersive qui récolte les rayons X. Grâce à sa bonne résolution spatiale, la technique EDS permet l'analyse de très petits détails, de l'ordre du µm. Cette technique est souvent désignée par microanalyse par sonde électronique (EPMA pour *Electron Probe*

MicroAnalysis), mais le système de détection couplé est de type WDS de façon à améliorer les potentialités d'analyse chimique.

Il faut aussi remarquer que le couplage du MEB avec un capteur CCD placé derrière un écran phosphorescent, méthode de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour *Electron Backscatter Diffraction*) permet, comme la DRX, l'analyse cristallographique des premiers nm d'une surface, révélant notamment sa microstructure.

MET-EDS : le microscope électronique en transmission permet d'effectuer des analyses élémentaires par couplage, comme dans le cas du MEB, d'un système de type EDS, ainsi que d'un système de spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons transmis (EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*). La méthode EELS fournit pour un échantillon très mince des informations sur les liaisons chimiques qui sont associées à des images par contraste de diffraction et en haute résolution. Les informations obtenues par faisceaux diffractés donnent accès à l'étude de la structure cristalline de l'échantillon qui peut ainsi être reliée aux informations élémentaires obtenues par EDS.

Diffraction de rayons X (DRX) : une surface (cristalline) est bombardée par des rayons X de longueur d'onde λ, diffusés selon la loi de Bragg (λ=2d.sinθ) qui relie l'angle θ entre le faisceau incident et la surface du cristal à la distance atomique d entre chaque famille de plans cristallographiques.

La source de radiation la plus répandue est la raie monochromatique K_β du cuivre. En général c'est le tube à rayons X qui est fixe et l'échantillon et le détecteur qui tournent (montage de type « θ-2θ », pour les angles entre le faisceau incident et l'échantillon, de θ, et le détecteur, de 2θ). L'intensité des rayons X diffusés est mesurée pour différentes orientations de l'échantillon. Le spectre obtenu en fonction de l'angle de déviation 2θ se désigne par « diffractogramme ».

La diffraction de rayons X peut être réalisée en incidence rasante (2θ) pour l'analyse de couches minces, pour les phases présentes à proximité de la surface, car la pénétration du faisceau est ainsi limités (méthode GIXRD pour *Grazing Incidence X-ray Diffraction*). Dans le cas de systèmes multicouches, la diffraction de rayons X peut être réalisée en réflectivité (méthode XRR pour *X-ray reflectivity*).

Cette méthode est dédiée à l'analyse de solides cristallisés dont l'organisation interne de la structure cristalline (structure de maille, type de réseau) peut être identifiée. Les phases cristallines présentes dans les matériaux peuvent ainsi être identifiées, ce qui permet la détermination des composés constituant le matériau étudié ainsi que les transformations que ce dernier a subies au cours du temps, que ce soit sous l'action de l'Homme ou sous l'effet de divers processus naturels d'altération.

Spectroscopie XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) : une surface de quelques dizaines de mm^2 est bombardée par des rayons X ; les électrons émis sont récoltés pour identifier et reconnaître l'état chimique des éléments présents en surface d'un objet pour une profondeur de quelques nm. Les profils de concentration et les cartographies chimiques sont utiles, notamment dans le cas de systèmes multicouches avec une résolution spatiale d'envi-

ron 10 µm. Cette méthode est très utilisée pour l'étude d'altérations superficielles en complément de la méthode AES (voir autres méthodes).

Spectroscopies EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) sont deux techniques fondées sur un phénomène d'absorption des rayons X. L'échantillon est placé sur le parcours d'un rayonnement X très énergétique pour mesurer l'absorption des rayons X dans la matière. Ces méthodes d'analyse de composés amorphes sont développées globalement autour d'une source synchrotron (source très intense de rayons X). L'EXAFS permet une analyse plus en profondeur que le XANES. Elles entrent dans le groupe des méthodes de spéciation chimique basées sur l'absorption de lumière, avec d'autres méthodes dont l'UV-Visible.

Encart 5.3 - Principales caractéristiques des méthodes basées sur un plasma inductif pour l'étude des matériaux inorganiques

ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) : la sensibilité et la sélectivité de la spectrométrie de masse (MS) combinées aux caractéristiques de l'ICP font de cette technique un bon compromis pour l'analyse élémentaire et isotopique de matrices très variées sur un prélèvement assez petit. Ce prélèvement est mis en solution ou collecté par ablation laser directement sur la surface et introduit dans une chambre de vaporisation où il est transformé en aérosol par le nébuliseur. L'aérosol est transporté dans une torche à plasma d'argon où il est ionisé. Après extraction à travers un cône en nickel ou en platine et un orifice, les ions du plasma sont accélérés vers un système de lentille ionique. Un filtre de masse quadripolaire procède à la séparation en masse. Le système de détection est constitué de multiplicateurs d'électrons à dynodes et d'un collecteur équipé d'un préamplificateur.

Dans le cas d'un fonctionnement en mode liquide pour une analyse élémentaire, qui peut atteindre de très bonnes limites de détection, l'addition à la solution d'un élément non interférent avec les éléments à mesurer (technique de l'étalon interne), optimise la précision des résultats.

	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
Nb éléments mesurés dans 70 avec 3<Z<92	65	50	70	70
Précision	0,1-1%	0,5-5%	0,1-2%	0,5-2%
Limites de détection métaux	1-5000ppb	0,05-100ppb	0,01-50ppb	0,01-100ppt
Éléments déterminés par analyse	1 à 6	14 à 10	multiélémentaire	multiélémentaire
Volume d'échantillon	grand	très petit	moyen	très petit
Interférences spectrales	très peu	très peu	beaucoup	peu
Interférences chimiques	beaucoup	beaucoup	très peu	quelques unes
Interférences physiques	quelques unes	très peu	très peu	quelques unes
Analyse élémentaire	oui	oui	oui	oui
Analyse isotopique	non	non	non	oui
Temps moyen d'analyse	4s / élément	2-3 min / élément	2-3 min tous éléments	2-3 min tous éléments
Coût	bas	moyen	haut	très haut

Tableau 5.2 – Caractéristiques principales des méthodes ICP-AES et ICP-MS, basées sur un plasma inductif, comparées aux caractéristiques de la spectrométrie d'absorption atomique avec four.

ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission spectroscopy*) : analyse élémentaire : dans le domaine du patrimoine, l'ICP-AES, qui associe à l'ICP la spectroscopie d'émission atomique, reste assez proche de l'ICP-MS, mais avec de moins bonnes limites de détection. L'analyse en ICP-AES nécessite en outre des prélèvements plus importants que celle par ICP-MS. En ICP-AES, la matière passant dans le plasma est ionisée et les photons émis sont détectés. Ces photons possèdent une longueur d'onde dans l'ultraviolet et le visible qui est caractéristique de l'élément émetteur.

ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*) : analyse élémentaire : cette méthode associe à l'ICP la spectroscopie d'émission optique. La matière passant dans le plasma est ionisée et la lumière visible émise est détectée par des détecteurs optiques. L'application de cette technique dans le domaine du patrimoine est bien plus restreinte que l'ICP-MS et l'ICP-AES car des éléments légers tels le chlore, le soufre et le phosphore ne sont pas analysés.

Le tableau 5.2 compare les caractéristiques des deux principales techniques basées sur un plasma inductif, brièvement décrites dans cet encart, avec les caractéristiques de la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) avec flamme (FAAS) et avec four en graphite (GFAAS).