Chapitre 19

Méthodes isotopiques

Sandrine Baron
Laboratoire TRACES UMR 5608 CNRS, Université de Toulouse, 5, allées Antonio Machado, 31058 Toulouse Cedex 9

Ce chapitre a pour objectif de dresser un bref résumé des différents systèmes isotopiques utilisés pour les études de provenance et de circulation des métaux anciens. Il ne sera pas rappelé ici dans le détail la définition d'un isotope et le principe général de toutes les méthodes isotopiques car de nombreux manuels existent sur le sujet [1,2]. Il s'agit de présenter une vue générale des systèmes isotopiques actuellement disponibles ou en cours de développement et ce, pour le cas des métaux anciens.

19.1 Bref historique de la spectrométrie de masse

C'est suite à la découverte de l'électron en 1897 par J.J. Thomson que la notion de charge se développa. Au moyen de son étude expérimentale sur les décharges électriques en milieu gazeux, J.J. Thomson (Université de Cambridge, Grande Bretagne) produit des ions qui adoptent des trajectoires paraboliques selon leur masse lorsqu'ils passent à travers un champ électromagnétique. Cette simple séparation des ions selon leur masse et leur charge est le principe de base de l'analyse spectrométrique de masse moderne.

Cette découverte a permis ensuite de mettre en évidence le rapport masse sur charge (m/z) de certains éléments à l'aide de « spectrographe à paraboles » (prix Nobel de Physique pour J.J. Thomson en 1906). Assez rapidement, dans les années 1920, F. Aston (étudiant de J.J. Thomson) améliore la technique en montrant que les ions, pour un même élément chimique, peuvent se disperser selon leur masse et être focalisés selon leur vitesse : il s'agit de la découverte des isotopes (Prix Nobel de Physique pour F. Aston en 1922). Ces travaux ouvrent la voie aux grandes découvertes de la physique nucléaire et atomistique des années 1930-1940. Durant cette période, les instruments sont dotés d'une double focalisation couplée à un analyseur magnétique et électrostatique : les premiers spectromètres de masse commerciaux apparaissent. Dans les années 1960, l'introduction de l'échantillon par source d'ionisation chimique devient une technique bien établie. Puis, la spectrométrie de masse atteint son paroxysme

avec le développement de la dissociation des éléments chimiques via une collision. À partir de ce moment là, les bases technologiques sont installées et les développements futurs n'auront de cessent d'optimiser l'acquisition des rapports isotopiques. La première étude de provenance des métaux anciens a été effectuée en utilisant les isotopes du plomb durant les années 1960 [3] et se poursuit ensuite de façon plus fréquente, par exemple voir [4,5]. La généralisation de l'utilisation des isotopes du plomb (avec de bonnes précisions) et le développement des nouveaux traceurs isotopiques se sont opérés avec l'avènement des spectromètres de masse de haute résolution au début des années 1990 [6-10].

19.2 Les spectromètres de masse dits de « haute résolution »

On ne présentera ici qu'un très bref, mais néanmoins nécessaire, exposé des particularités d'un spectromètre de masse dit « de haute résolution », le MC-ICP-MS (Spectromètre de masse à plasma inductif et multi collection). Ce sont ces derniers qui permettent actuellement de développer de nouveaux systèmes isotopiques en archéométrie et d'obtenir les analyses isotopiques les plus justes et les plus précises. Différents types de MC-ICP-MS existent et ils présentent chacun des variantes selon les modèles.
Il sera, très brièvement, résumé ici les spécificités communes aux MC-ICP-MS : *i)* le système d'introduction de l'échantillon, *ii)* la zone où le plasma d'argon (Ar), couplé à un courant inductif, produit l'évaporation, la vaporisation, l'atomisation et enfin la ionisation de l'aérosol de l'échantillon (figure 19.1), *iii)* la zone d'interface du spectromètre de masse qui permet de faire le lien entre la zone où le plasma est encore sous pression atmosphérique et la zone du de l'analyseur, sous vide (figure 19.2) et *iv)* l'analyseur de masses produisant les rapports isotopiques.
Il est également possible de coupler d'autres types d'appareillages à un MC-ICP-MS, comme un laser, entre autres, mais il ne sera pas question de cet aspect ici.

19.2.1 Le système d'introduction de l'échantillon

La source ICP (*Inductively Coupled Plasma*), commune à beaucoup de spectromètres de masse, a pour rôle de ioniser 80 % des molécules à une température supérieure à 8000 K favorisant des limites de détection très basses. L'introduction du gaz d'argon dans le plasma va créer une pression partielle légèrement négative permettant ainsi l'aspiration de la solution de l'échantillon dans le tube central de la chambre cyclonique. Cette dernière condense les particules, seules celles $<$ à 10 μm sont retenues. Puis, 1 à 2 % de la solution est introduit dans le nébuliseur pour être ionisée (avec un rendement de presque 100 %) dans le plasma. Les aérosols, générés par le nébuliseur, sont à l'état gazeux lors de leur introduction dans le plasma.

19.2.2 Le plasma d'argon

L'échantillon est introduit dans le plasma via une torche spécifique en quartz constituée de tubes concentriques. L'introduction de gaz en différents endroits de la torche permet plusieurs actions simultanées : refroidissement de la torche, stabilité du plasma et introduction des aérosols de l'échantillon de façon correcte. La bobine assure un champ électromagnétique tout le long de la surface extérieure de la torche (figure 19.1). L'aérosol de l'échantillon est complètement ionisé par le plasma. Les ions ainsi formés sont transférés dans la zone d'interface.

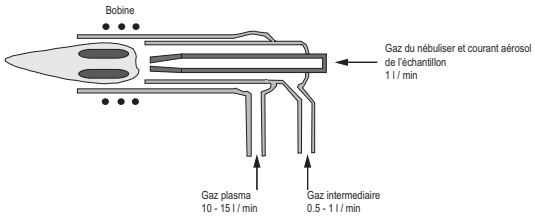


FIGURE 19.1 – Schéma d'une torche type utilisée pour les MC-ICP-MS (modifié d'après [10]).

19.2.3 La zone d'interface

Cette zone est constituée de deux disques en métal (nickel) avec des petits trous au milieu de chacun des disques permettant le passage du plasma. La pression, atmosphérique au niveau de la torche descend ensuite vers un vide primaire (de l'ordre de 10^{-3} atm) lors du passage du plasma à travers le cône dit « de prélèvement » puis atteint ensuite un vide secondaire (10^{-7} atm) lors du passage du même plasma à travers le cône dit « écrémeur » (figure 19.2).
L'espace situé entre les deux cônes est la chambre d'expansion où la pression est maintenue à 10^{-3} atm grâce à l'utilisation de pompes. La différence ainsi créée génère une accélération des particules ioniques (figure 19.2). Ces dernières sont ensuite extraites, de façon optimum, par le cône écrémeur vers l'analyseur. C'est dans la chambre d'expansion qu'un fractionnement isotopique, connu par tous les analystes et utilisateurs de spectromètres de masse, se produit. Ce fractionnement ou « biais de masse » est complété du terme « instrumental » (car généré par le spectromètre lui-même). Ce fractionnement se corrige. C'est dans cet espace également que des interférences peuvent se produire. Il s'agit de la combinaison de plusieurs éléments chimiques (provenant du plasma lui-même, de l'échantillon et des gaz introduits) qui s'assemblent pour former des molécules dont la masse est identique aux isotopes recherchés. Ces interférences sont détectables et il est possible aussi de les corriger.
Derrière le cône « écrémeur », le plasma arrive dans la partie dite de l'analyseur du spectromètre de masse.

19.2.4 L'analyseur

L'analyseur est constitué d'une série de lentilles. Ces dernières permettent d'extraire les ions provenant du cône « écrémeur » et de façonner et diriger le faisceau d'ions correctement. Chaque ion se comporte selon son rapport masse/charge et son énergie.

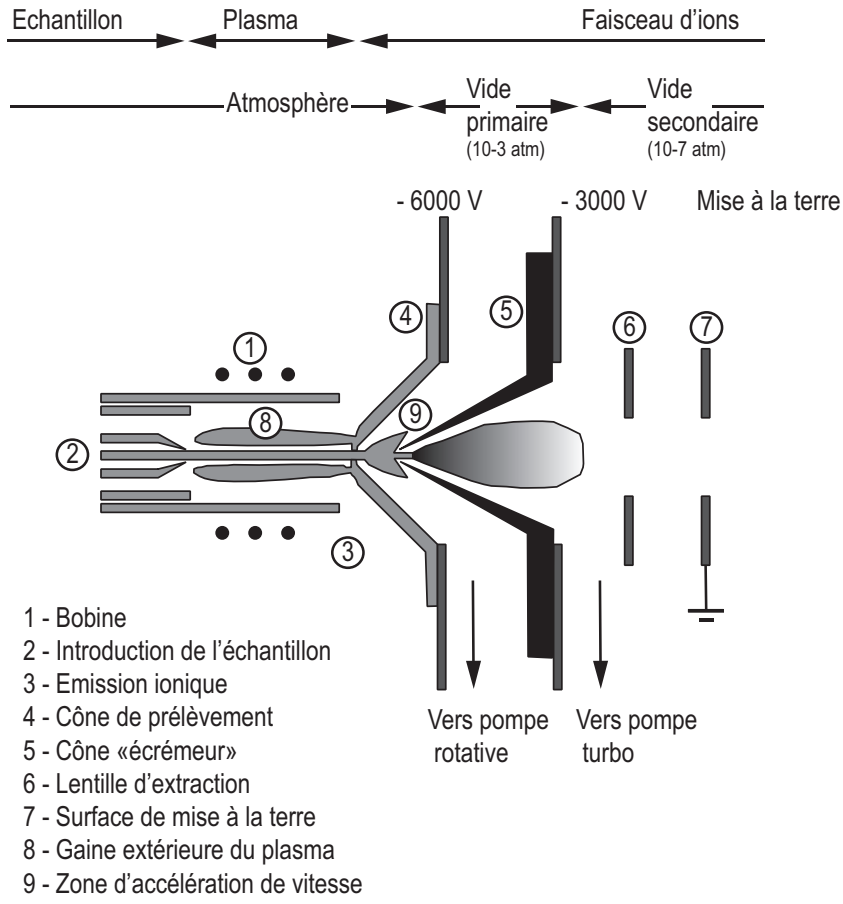


FIGURE 19.2 – La source plasma à courant inductif (source ICP) (modifié d'après [10]).

Le dispositif des lentilles permet de faire converger correctement les ions sur une trajectoire qui leur est donc propre. Cette trajectoire est conditionnée par un système de double focalisation par la combinaison d'un champ électrostatique et d'un secteur magnétique. Beaucoup de MC-ICP-MS utilisent ce type de dispositif car il améliore énormément la focalisation des ions vers les collecteurs. Ces derniers étant, par ailleurs, situés sur un même plan focal, la mesure de tous les isotopes d'un élément donné peut donc s'opérer en multi collection et de façon simultanée. Ce dernier point est essentiel pour l'optimisation de l'acquisition des rapports isotopiques.

19.3 Les isotopes du plomb : un traceur privilégié

La possibilité d'utiliser les éléments chimiques comme traceurs de sources des métaux a toujours été au cœur de la recherche en archéométrie. Les isotopes du plomb (Pb) sont les plus abondamment utilisés en archéométrie et dans de nombreux autres domaines de recherches.

19.3.1 Principe général des isotopes du plomb

Le plomb est le 82ème élément chimique du tableau périodique de Mendeleïev. Son numéro atomique « Z », qui correspond au nombre de protons est de 82 et son nombre de masse « A » est de 207 (nombre de neutrons et protons), pour une masse atomique de 207,2 uma. Le plomb possède 4 isotopes dont trois isotopes radiogéniques et un isotope stable. Les abondances respectives de chaque isotope du plomb sont reportées dans le tableau 19.1. Les isotopes ^{208}Pb, ^{207}Pb et ^{206}Pb proviennent respectivement de la décroissance radioactive de trois isotopes pères : le ^{232}Th (Thorium), l'^{235}U (Uranium) et l'^{238}U. Le plomb ^{204}Pb (appelé aussi plomb commun), stable, possède quant à lui, une abondance constante depuis la formation de la Terre (tableau 19.1).

Cette dernière est constituée de plusieurs réservoirs que sont, entre autres, l'atmosphère, la croute océanique, les minéralisations, une coulée volcanique, les eaux, le manteau...

Tableau 19.1 – Abondances relatives naturelles moyennes des isotopes du plomb en pourcentage.

Isotopes	^{208}Pb	^{207}Pb	^{206}Pb	^{204}Pb
Abondance (%)	52,35	22,08	24,14	1,42

Les évènements géologiques et la décroissance radioactive vont faire évoluer les rapports isotopiques de chaque réservoir avec le temps. Ainsi, le couplage de la décroissance radioactive au cours des temps géologiques et la recombinaison des plombs néoformés à partir des isotopes pères engendrent une large variabilité naturelle isotopique du plomb dans les différents réservoirs terrestres.

L'utilisation des isotopes du plomb est double : comme chronomètre de par ses 3 chaînes de décroissances radioactives (notons un autre chronomètre mais pour les 150 dernières années qui est le ^{210}Pb) et comme traceurs des sources.

L'assemblage des différents isotopes (le plomb commun et les plombs néoformés) est donc variable selon l'histoire géologique et le temps. Cela permet de comprendre les événements géologiques et d'attribuer des datations aux différents types de roches [1].

19.3.2 Utilisation des isotopes du plomb

Grâce à ses caractéristiques propres, les isotopes du plomb constituent un traceur abondamment utilisé. La mesure juste et précise de tous les rapports isotopiques d'un même matériau, et ce, dans différents supports géologiques et archéologiques, permet d'identifier l'origine des sources et d'estimer leurs contributions respectives pour un échantillon donné (cf. chapitre 9 « Le plomb : de son exploitation à son traçage dans les matériaux archéologiques et l'environnement »). C'est à partir de ces données qu'il est possible, dans le cas des isotopes, de restituer la provenance des matériaux archéologiques. Les champs d'investigations des isotopes du plomb recouvrent différents domaines : la géochronologie, la cosmochimie, le traçage de l'origine et de l'évolution

des minéralisations, les problématiques environnementales et l'archéométrie. Concernant ce dernier domaine, les études de provenance et de circulation ont été conduites de l'âge du Bronze jusqu'aux périodes médiévales, voir par exemple [8,9,11-17].

Les différents matériaux archéologiques que sont les minerais, les lingots, les scories et les objets peuvent être considérés comme des analogues de réservoirs bien qu'ils ne soient plus soumis exclusivement aux lois de séparations naturelles des isotopes mais aux actions humaines *i.e.* processus métallurgiques, mélanges intentionnels, choix des minerais, minéralurgie, recyclage... Ainsi, les études de provenance et de circulation doivent être abordées prudemment (cf. chapitre « Le plomb : de son exploitation à son traçage dans les matériaux archéologiques et l'environnement »)[18].

Par ailleurs, afin d'optimiser l'interprétation des résultats isotopiques, dans le cadre de la recherche de provenance, il est important d'établir des représentations graphiques où le ^{204}Pb est au dénominateur, comme le fond classiquement les géochimistes. En effet, de par son abondance identique depuis la formation de la Terre, la normalisation des isotopes ^{208}Pb, ^{207}Pb et ^{206}Pb par rapport au ^{204}Pb favorise une discrimination plus poussée des échantillons [18].

Malgré le développement d'isotopes appelés « non traditionnels » (cf. paragraphe suivant) et ce, grâce aux nouveaux spectromètres de masse, les isotopes du plomb restent néanmoins un traceur « star » en archéométrie. Outre une large variabilité isotopique terrestre permettant une discrimination poussée des sources, de nombreuses données isotopiques du plomb sont disponibles dans la littérature depuis plusieurs années. En archéométrie, il s'agit de données isotopiques sur minerais, objets, scories et lingots.

19.4 Autres systèmes isotopiques

Le développement de nouveaux isotopes est possible depuis l'avènement des MC-ICP-MS, que ce soit en archéométrie ou dans d'autres domaines de recherche. Ces nouveaux systèmes isotopiques étaient encore appelés, très récemment, « isotopes non traditionnels ». Néanmoins, en 2014, la communauté scientifique travaillant sur les systèmes isotopiques, a décidé de ne plus les appeler « non traditionnels ». Ce jalon est important à préciser pour éviter les confusions dans la littérature mais aussi (et surtout) pour acter la pertinence de l'utilisation de ces nouveaux traceurs et sortir ainsi de la démarche prospective. Notons que d'autres développements isotopiques sont en cours mais ils ne seront pas présentés ici car concernant d'autres domaines de recherches.

Les isotopes de l'osmium (Os) ont été testés sur des monnaies en or à l'aide d'un MC-ICP-MS couplé à un laser. Les résultats ne permettent pas d'argumenter sur la provenance car les signatures isotopiques de l'Os au sein d'une monnaie restent très hétérogènes [19].

Les isotopes du strontium (Sr) ont été testés sur des objets en fer et du minerai de fer en Turquie. Couplés ou non avec le plomb, ils ont permis de distinguer des groupes et d'argumenter ensuite sur la provenance [20]. Les isotopes du Sr ont été aussi couplés aux isotopes de l'Osmium sur des objets et minerais de fer [21].

Les isotopes du cuivre (Cu) ont été testés avec succès. Ces derniers possèdent assez de variabilité naturelle terrestre pour permettre d'argumenter sur des origines géographiques [22]. L'utilisation de ce système isotopique en archéométrie a permis d'optimiser la provenance de pièces de monnaies et de lingots de cuivre avec de possible couplage avec les isotopes du plomb [23-26].

Les isotopes du l'argent (Ag), couplés avec d'autres systèmes isotopiques comme le Pb et le Cu, ont été testés sur différentes monnaies en argent afin de dépister la part du métal provenant d'Amérique du Sud dans l'économie européenne [26].

Les isotopes de l'étain (Sn) n'ont pas encore été utilisés pour la provenance des métaux. Depuis 40 ans, très peu d'articles existent sur le sujet. En archéométrie, le développement de la mesure de cet isotope est crucial pour résoudre la provenance de l'étain qui reste un territoire vierge. Le problème réside dans l'existence ou non de variabilités naturelles discriminantes des isotopes de Sn sur Terre [27-29]. Quelques variabilités (trop faibles encore pour prétendre à des études de traçage) ont été mesurées mais seraient dues à un fractionnement qui se produirait durant la séparation chimique sur résine chromatographique [29-31] ou à des erreurs de corrections lors de l'acquisition des données [30]. Néanmoins, une étude menée sur plusieurs bronzes d'origines différentes présente des variabilités des isotopes de Sn de -0,47 ‰ à +1,42 ‰ [32]. D'autres études plus récentes démontrent l'existence de différences isotopiques de Sn de +1,13 ‰ entre de l'étain métal d'origine commerciale et une cassitérite de Malaisie [34]. Une dernière étude montre une différence de 3,04 ‰ pour le rapport $^{122}Sn/^{116}Sn$ entre trois gisements d'étain européens [35]. Mais ces recherches restent encore prospectives en archéométrie et ne permettent pas d'argumenter sur la provenance et la circulation des matériaux.

19.5 Bibliographie

[1] G. Faure, T.M. Mensing, Isotopes : principles and applications, Third Edition, John Wiley and Sons Edition, London, 897 pages, 2005.

[2] A.M. Pollard, « Lead isotope geochemistry and the trade in metals » dans Archaeological Chemistry, 2nd edition, eds. A.M. Pollard, C. Heron, The Royal Society of Chemistry, London. p. 203-345, 2008.

[3] R.H. Brill, J.M. Wrampler, « Isotope ratios in archaeological objects of lead » dans Application of science in examination of Works of art, eds. W.J. Young, Museum of Fine Arts, Boston. p. 155-166, 1965.

[4] N.H. Gale, Z.A. Stos-Gale, Bronze Age copper sources in the Mediterranean : a new approach. Science. 216, 11-19, 1982.

[5] M.J. Irabien, A. Cearreta, M. Urteaga, Historical signature of Roman mining activities in the Bidasoa estuary (Basque Country, northern Spain) : an integrated micropalaeontological, geochemical and archaeological approach. Journal of Archaeological Science. 39, 2361-2370, 2012.

[6] A.J. Walder, P.A. Freedman, Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with an Inductively Coupled Plasma as an ion source. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 7, 571-575, 1992.

[7] A.J. Walder, D. Koller, N.M. Reed, R.C. Hutton, P.A. Freedman, Isotope ratio measurement by Inductively Coupled Plasma Multiple Collector Mass Spectrometry incorporating a high efficiency nebulization system. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 8, 1037-1041, 1993.

[8] A.N. Halliday, D.C. Lee, J.N. Christensen, A.J. Walder, P.A. Freedman, C.E. Jones, C.M. Hall, W. Yi, D. Teagle, Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 146/147, 21-33, 1995.

[9] M. Rehkämper, F. Wombacher, J.K. Aggarwal, « Stable isotope analysis by Multiple Collector ICP-MS » dans Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, eds. P.A. de Groot, Elsevier Science Ltd, p. 692-725, 2004.

[10] F. Albarède, B. Beard, « Analytical methods for non-traditional isotopes » dans Geochemistry of non-traditional stable isotopes, eds. C.M. Johnson, B.L. Beard, F. Albarède, The Mineralogical Society of America, Washington. p. 113-152, 2004.

[11] P. Budd, D. Gale, A.M. Pollard, R.G. Thomas, P.A. Williams, Evaluating lead isotope data : further observations. Archaeometry. 25, 2, 241-263, 1993.

[12] N.H. Gale, Z.A. Stos-Gale, G. Maliotis, N. Annetts, Lead isotopes data from the isotrace laboratory, Oxford : Archaeometry database 4, ores from Cyprus. Archaeometry. 39, 237-246, 1997.

[13] Z.A. Stos-Gale, N.H. Gale, N. Annetts, T. Todorov, P. Lilov, A. Raduncheva, I. Panayotov, Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford : Archaeometry database 5, ores from Bulgaria. Archaeometry. 10, 217-226, 1998.

[14] E. Niederschlag, E. Pernicka, T. Seifert, M. Bartelheim, The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS : a case study of early bronze age artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzebirge. Archaeoemtry. 45, 61-100, 2003.

[15] S. Baron, J. Carignan, S. Laurent, A. Ploquin, Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes-France) : tracing ore sources by using Pb isotopes. Applied Geochemistry. 21, 241-252, 2006.

[16] S. Baron, C.G. Tamas, B. Cauuet, M. Munoz, Lead isotopes analyses of gold-silver ores from Rosia Montana (Romania) : a first step of a metal provenance studies of Roman mining activity in Alburnus Maior (Roman Dacia). Journal of Archaeological Science. 38, 1090-1100, 2011.

[18] S. Baron, C.G. Tamas, C. Le Carlier, How mineralogy and geochemistry can improve the significance of Pb Isotopes in metal provenance studies ? Archaeometry. sous presse, 2014, doi : 10. 111/arcm.12037.

[19] S.A. Junk, E. Pernicka, An assessment of Osmium isotope ratios as a new tool to determine the provenance of gold with platinum-group metal inclusions. Archaeometry. 45, 2, 313-331, 2003.

[20] P. Degryse, J. Schneider, N. Kellens, P.M. Haack, U. Loots, M. Waelkens, Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos : a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts and ores. Archaeometry. 49, 75-86, 2007.

[21] M. Brauns, R. Schwab, G. Gassmann, G. Wieland, E. Pernicka, Provenance of Iron Age iron in southern Germany : a new approach. Journal of Archaeological Science. 40, 841-849, 2013.

[22] X.K. Zhu, R.K. O'Nions, Y. Guo, N.S. Belshaw, D. Rickard, Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry : implications for use as geochemical tracers. Chemical Geology. 163, 139-149, 2000.

[23] S. Klein, Y. Lahaye, G.P. Brey, The early Roman Imperial age coinage II : tracing the copper sources by analysis of lead and copper isotopes-coppers coins of Augustus and Tiberius. Archaeometry. 46, 469-480, 2004.

[24] K. Ikehata, K. Notsu, T. Hirata, In situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 23, 7, 1003-1008, 2008.

[25] S. Klein, G. P. Brey, S. Durali-Muller, Y. Lahaye, Characterisation of the raw metal sources used for the production of copper and copper-based objects with copper isotopes. Archaeological and Anthropological Sciences. 2, 45-56, 2010.

[26] A.-M. Desaulty, P. Telouk, E. Albalata, F. Albarède, Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 108, 22, 8917-9316, 2011.

[27] J.R. de Laeter, P.M. Jeffery, The isotopic composition of terrestrial and meteoritic tin. Journal of Geophysical Research. 70, 12, 2895-2903, 1965.

[28] K.J.R. Rosman, N.J. McNaughton, High precision measurement of isotopic fractionation in tin. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 75, 91-98, 1987.

[29] N.J. McNaughton, K.J.R. Rosman, Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites. Geochimica et Cosmochimica Acta. 55, 499-504, 1991.

[30] A.K. Najjar, M.F. Orayth, Separation of tin isotopes using redox ion-exchange chromatography. Polyhedron. 12, 7, 791-794, 1993.

[31] W. Yi, P. Budd, R.A.R. McGill, S.M.M. Young, A.N. Halliday, R. Haggerty, B. Scaife, A.M. Pollard, « Tin isotope studies of experimental and Prehistoric bronzes » dans The beginnings of Metallurgy, eds. A. Hauptmann, E. Pernicka, T. Rehren, U. Yalcin, Der Anschnitt, Bochum, 9, 285-290, 1999.

[32] D.C. Lee, A.N. Halliday, Precise determinations of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 146/147, 35-46, 1995.

[33] F. Begemann, K. Kallas, S. Schmitt-Strecker, E. Pernicka, « Tracing ancient tin via isotopes analyses » dans The beginnings of Metallurgy, eds. A. Hauptmann, E. Pernicka, T. Rehren, U. Yalcin, Der Anschnitt, Bochum, 9, 277-284, 1999.

[34] R. Clayton, P. Andersson, N.H. Gale, C. Gillis, M.J. Whitehouse, Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 17, 1248-1256, 2002.

[35] M. Haustein, C. Gillis, E. Pernicka, Tin isotopy : a new method for solving old questions. Archaeometry. 52, 816-832, 2010.