

SOMMAIRE

04 Concept
TECHNOLOGIE DE POINTE ET MATÉRIAUX ANCIENS

06 Article
AVOIR L'ART ET LA MATIÈRE

12 Article
MÉTAUX CONTRE CORROSION

18 Article
RÉVÉLER LES EMPREINTES DU PALÉOENVIRONNEMENT

22 Interview
UNE RÉVOLUTION POUR LES PALÉONTOLOGUES

26 Portfolio

Réseau Canopé

Directeur de publication :
Gilles Lasplacettes
Directrice de l'édition transmédia :
Stéphanie Laforge-Flaesch
Directeur artistique :
Samuel Baluret
Coordination éditoriale :
Pierre Danckers
Secrétariat d'édition :
Marie Persiaux
Aurélie Chauvet
Correction :
Isabelle Le-Quinio
Mise en pages :
Sybille Paumier
Patrice Raynaud
Conception graphique :
DES SIGNES studio Muchir et Desclouds

Photographie de couverture :
Amulette de Mehrgarh enrobée de résine
© C. FRÉSILLON/IPANEMA/C2RMF / CNRS Photothèque

Impression
CORLET - Z.I., rue Maximilien-Vox
BP 86 14110 Condé-sur-Noireau
Dépôt légal : janvier 2018.

Synchrotron SOLEIL – IPANEMA

Directeur général du Synchrotron SOLEIL :
Jean Daillant
Directeur du laboratoire IPANEMA, CNRS MiC UVSQ, USR 3461 :
Loïc Bertrand
Coordination éditoriale :
Valérie Péduzy, professeure relais au synchrotron SOLEIL
Isabelle Quinkal, communication scientifique, synchrotron SOLEIL

ISSN : 2426-0207
ISBN : 978-2-240-04010-7

© Réseau Canopé, 2018

(établissement public à caractère administratif)
Téléport 1 – Bât. @ 4
1, avenue du Futuroscope
CS 80158
86961 Futuroscope Cedex

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.
Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L.122-4 et L.122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite ».
Cette représentation ou reproduction par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris) constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

ÉDITO

Les matériaux anciens, naturels ou façonnés par l'Homme, sont fascinants par leur statut d'indice du passé. Leur unicité ainsi que l'histoire qu'ils portent, cachée, dans la matière qui les compose, en font des sujets de recherche tout particuliers. Leur composition hétérogène, parfois visible à l'œil nu, se déploie jusqu'aux atomes qui les constituent, imposant des développements méthodologiques pour leur analyse. De plus, ils requièrent des conditions d'étude adaptées : impossible de prélever un échantillon de plusieurs centimètres dans une toile de maître ou de détériorer un fossile datant de centaines de millions d'années lors d'une analyse !

Les techniques d'étude proposées par les grandes infrastructures de recherche que sont les synchrotrons donnent accès à des informations d'une échelle de taille allant du micromètre au nanomètre, voire au-dessous ; les caractéristiques des faisceaux de lumière produits, et la haute technologie des dispositifs expérimentaux, permettent de sonder la matière dans toute son hétérogénéité et de mettre en place des stratégies d'analyse rapide adaptées à l'étude de volumineux corpus d'échantillons ; les mesures réalisées sont non invasives.

Ces différents atouts font des « techniques synchrotron » des outils de choix pour la recherche dans le domaine des matériaux anciens. Mais il ne suffit pas de placer un échantillon sous le faisceau de lumière pour décrypter les secrets d'un de ces objets du passé.

Depuis une vingtaine d'années, les scientifiques adaptent des techniques d'analyse classiquement employées sur les synchrotrons, ou créent des protocoles d'étude spécifiques, afin de sonder ces échantillons singuliers tout en préservant leur intégrité. Les contraintes favorisent la créativité !

Dès la genèse du projet IPANEMA il y a une dizaine d'années, SOLEIL a participé à l'émergence de cette plateforme de recherche dédiée à l'étude des matériaux anciens, à ce jour unique au niveau mondial. IPANEMA bénéficie à la fois de l'interaction forte avec les équipes de chercheurs et des équipements de mesure du synchrotron. Réciproquement, SOLEIL profite des stratégies d'analyse développées pour ces thématiques en collaboration avec les chercheurs hébergés à IPANEMA. Ainsi, SOLEIL et IPANEMA offrent aux « communautés scientifiques des matériaux anciens » des modalités d'accès optimisées aux outils de pointe et adaptés à leurs recherches.

Cet ouvrage vous donne un aperçu des études menées sur les synchrotrons par des spécialistes du domaine.

Jean Daillant,
Directeur général du Synchrotron SOLEIL

Technologie de pointe et matériaux anciens

Comprendre la dégradation des objets anciens pour mieux les conserver, les restaurer. Décrypter leur processus de fabrication, leur composition… Immersion au cœur de la matière avec les synchrotrons.

L'utilisation du rayonnement synchrotron pour l'étude des matériaux anciens issus des domaines de l'archéologie, de la paléontologie, ou du patrimoine culturel connaît une forte croissance depuis une vingtaine d'années. Ce développement tient, d'une part, à l'augmentation du nombre d'infrastructures de recherche et au développement continu des méthodes d'analyse. D'autre part, les synchrotrons permettent de recourir à des procédés d'analyse adaptés aux questions, aussi spécifiques que diverses, liées aux matériaux anciens.

Les matériaux anciens ont en commun leur hétérogénéité, à une échelle allant du centimètre au nanomètre (1 nanomètre = 1 nm = 10^{-9} m). Cette hétérogénéité est due à la variété des composés et des procédés utilisés pour leur fabrication, et à leur évolution physicochimique au cours du temps. En effet, l'information originellement contenue dans le matériau a été transformée, ce qui complique leur étude. Les techniques d'analyse synchrotron permettent de sonder la matière, tout en s'adaptant aux contraintes liées à ces matériaux.

Un synchrotron fournit une lumière extrêmement intense, émise sur une large gamme d'énergies, de l'infrarouge lointain aux rayons X durs. Ces différents rayonnements sont produits par des électrons circulant quasiment à la vitesse de la lumière dans un accélérateur protégé par un tunnel circulaire.

Autour de ce tunnel sont construits les laboratoires ou lignes de lumière, où sont réalisées les analyses des échantillons. Le rayonnement synchrotron est paramétré selon l'échantillon, qui peut alors être balayé point par point par un microfaisceau (spot de 2 à 20 µm, 1 micromètre = 1 µm = 10^{-6} m), ou illuminé par un macrofaisceau (spot de 100 µm à 20 mm) pour enregistrer une image en une seule « collecte ». On visualise ainsi la variation des réponses des composants à l'interaction avec la lumière en fonction de leur localisation.

UN ŒIL NOUVEAU

L'extrême brillance des faisceaux de lumière – quantité de photons d'une énergie donnée par unité de temps et de surface – et la haute technologie des dispositifs expérimentaux permettent d'obtenir des données, même lorsque les composants de la matière sont en très faible quantité.

Quand le rayonnement illumine l'échantillon, différentes interactions se produisent avec sa matière. Observées séparément ou simultanément, elles apportent des informations complémentaires : chimiques, électroniques, structurales, etc.

Parmi les techniques d'analyse employées, la spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur le fait que, selon sa composition, la matière n'absorbe que certaines énergies. Or, parmi la gamme de rayonnements produite par le synchrotron, il est possible de sélectionner une énergie précise pour chaque analyse : c'est « l'accordabilité ». La courbe de la quantité de rayonnement absorbé selon son énergie, ou « spectre d'absorption », fournit une carte d'identité de la matière.

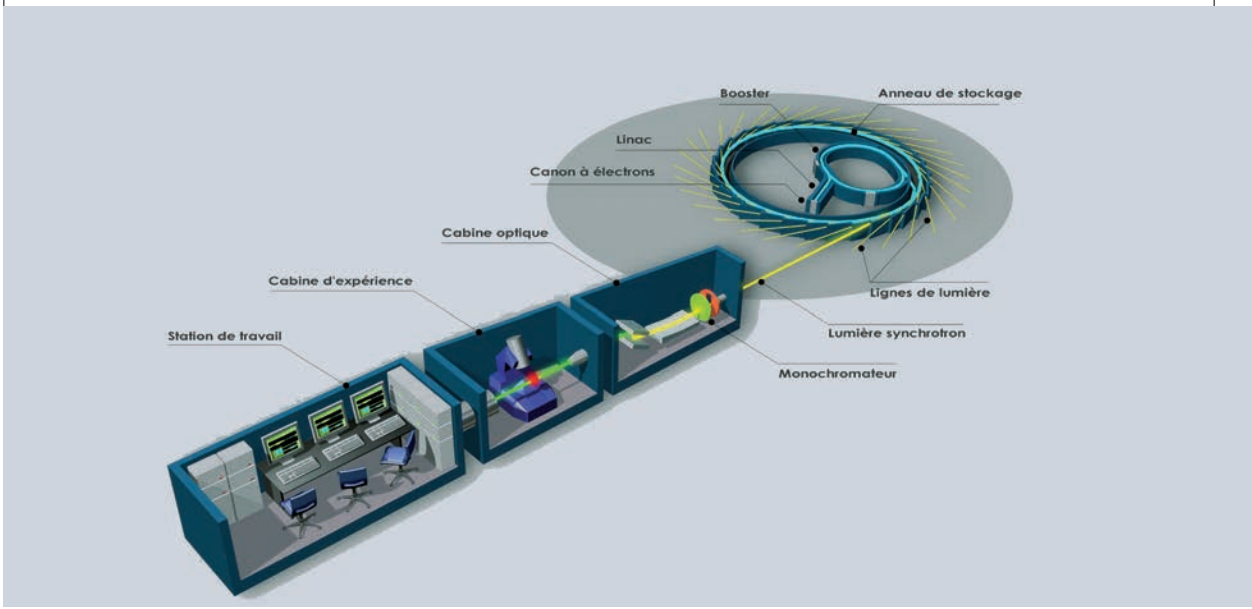


Schéma simplifié d'une ligne de lumière [premier plan] et de l'accélérateur d'électrons [arrière-plan] constituant un synchrotron.
© EPSIM-J-F. Santarelli-SOLEIL

MATIÈRES À CARTOGRAPHIER

Côté infrarouges, des longueurs d'ondes spécifiques provoquent la rotation ou la vibration de certains groupements chimiques ; leur absorption « signe » la présence d'un type de molécule, donnant accès à la cartographie moléculaire de l'échantillon.

Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes. Si le rayon X a l'énergie suffisante pour arracher un électron à un atome, on observe un « seuil d'absorption », spécifique à chaque élément du tableau périodique. Cette fois, on obtient des cartographies « élémentaires » de l'échantillon.

En modifiant très finement la longueur d'onde du faisceau X autour de la valeur de ce seuil d'absorption, on peut sonder l'environnement chimique de l'atome d'intérêt et révéler son état d'oxydation. Ce type d'analyse n'est accessible que sur synchrotron.

Autre réponse possible de la matière si elle est éclairée par une lumière d'énergie adaptée : la réémission d'un rayonnement de plus basse énergie. Ce phénomène, la fluorescence, est spécifique à la composition moléculaire et atomique de la matière, et permet des cartographies chimiques.

Les rayons X fournissent aussi des informations structurales. En frappant la matière, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Avec un matériau non ordonné (liquide, amorphe, etc.), les rayons X sont réfléchis dans toutes les directions : on parle de diffusion. Si le matériau est ordonné à l'échelle atomique (comme un cristal), il se produit, pour certaines directions, des interférences constructives entre les faisceaux réfléchis : c'est la diffraction. On observe des taches dont l'intensité et l'espacement permettent de remonter à la structure à l'échelle atomique de la matière étudiée.

Les caractéristiques des faisceaux de lumière synchrotron permettent d'aller plus loin, et plus vite, dans les analyses menées. C'est parfois l'ultime carte jouée par le scientifique pour « faire parler » son échantillon.

POUR EN SAVOIR PLUS :
www.synchrotron-soleil.fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil

Avoir l'art et la matière

Les matériaux d'artistes sont à la fois des mines d'informations, par exemple pour révéler les techniques employées par le peintre, et de formidables sources d'inspiration pour développer de nouvelles méthodes d'analyse.

Aujourd'hui, des études de peintures pariétales, dont les plus anciennes dateraient de 40 000 ans avant notre ère, montrent que la palette du peintre préhistorique, d'apparence extrêmement réduite, serait en réalité d'une diversité physicochimique complexe[1]. Analysée du micromètre au centimètre, la variété des composés employés (pigments d'origine minérale, biologique ou synthétique, minéraux, liants, vernis, etc.), de leur mode de préparation (cuisson, broyage, séchage, etc.), de leur application et de leur évolution au cours du temps sont à l'origine de l'hétérogénéité des couches colorées. La complexité de cette physicochimie peut être aussi révélatrice du geste créateur, de la chaîne opératoire utilisée pour l'élaboration des œuvres et de l'évolution au cours du temps de ces matériaux.

Décrypter l'information cachée à l'intérieur de la couche externe visible de l'œuvre nécessite l'étude d'« observables » adaptés. Au fil de ces trois dernières décennies, et grâce à l'éventail de techniques d'analyse disponibles sur synchrotron, c'est devenu chose possible. En retour, les contraintes imposées par la complexité de ces matériaux ont favorisé l'émergence de nouvelles approches analytiques.

En 2002, est publiée l'une des premières études portant sur l'identification des procédés de fabrication de pigments verts à base de cuivre, utilisés par Jaume Huguet, maître catalan de l'époque gothique. Un faisceau de rayons X de 100 micromètres de diamètre est utilisé pour enregistrer des données de diffraction sur plusieurs zones des couches de peinture d'un microéchantillon[2]. Les résultats, comparés à ceux obtenus pour des échantillons de référence de pigments verts de cuivre, ont permis de déterminer les phases minérales dans l'échantillon et d'en déduire la procédure d'obtention du pigment, confirmant ainsi celle décrite par Théophile, un moine médiéval.

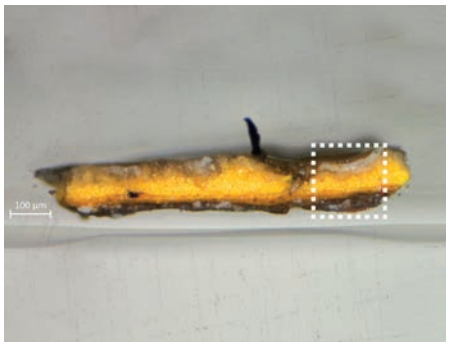
Ces travaux sont les prémices d'études utilisant des faisceaux de plus en plus focalisés (de 0,1 à 1 µm) qui donnent accès à la composition en chaque point analysé et permettent d'obtenir la cartographie chimique de l'échantillon. Localiser spatialement l'information physicochimique obtenue est un élément-clé pour mieux caractériser ces matériaux hétérogènes, et ce à de multiples échelles !

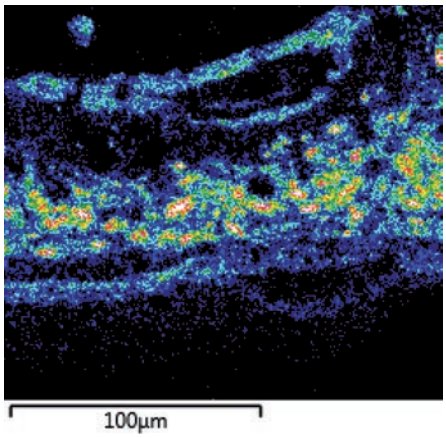
LA SCIENCE À L'ŒUVRE

Mieux connaître l'évolution des techniques de préparation des matériaux de l'artiste est un des aspects de l'histoire de l'art. Les marqueurs physicochimiques des procédés de fabrication peuvent être de différentes natures. Par exemple, la présence de composés ou de micro-inclusions, la morphologie de cristaux, la stœchiométrie (proportions relatives) des composés à l'échelle du grain de pigment, sont autant d'indices informant sur la chaîne opératoire utilisée par l'artiste. Détecter de très faibles quantités de matière et leurs variations en fonction de leur localisation dans les couches sondées requiert une haute sensibilité de détection.

Les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X permettent d'identifier des phases minérales, cristallines ou amorphes, en choisissant







À gauche : *Festoon of Fruits and Flowers* [1660-1670], Jan Davidsz. de Heem.

À droite : Microprélévement et son analyse.

Source : Rijksmuseum, Pays-Bas

ARSENIC, POISON DES COULEURS

Qu'est devenu le jaune éclatant de *Festoon of Fruits and Flowers* ? Les scientifiques se sont demandé pourquoi cette couleur s'était ternie, notamment le jaune du citron que l'on voit au centre. En analysant un échantillon (image en haut à droite), ils ont révélé, grâce à un balayage en spectroscopie de fluorescence (voir définition p. 17) de rayons X synchrotron (en bas à droite), la présence de composés d'altération comportant l'élément arsenic. En effet, pour obtenir du jaune, le peintre a utilisé un pigment d'origine minérale : l'orpiment. Or ce dernier est composé principalement de trisulfure d'arsenic, qui réagit à une exposition longue à la lumière en s'altérant en anhydride sulfureux et trioxyde d'arsenic, deux composés rendant la peinture cassante et blanchâtre.

l'énergie du faisceau appropriée selon l'élément chimique d'intérêt. Ces approches ont par exemple été employées sur des peintures pariétales produites de 40 000 à 10 000 ans avant notre ère. Un grand nombre de microéchantillons prélevés sur des sites majeurs (grottes de Lascaux, de Niaux, ou grotte d'Ekain en Espagne) ont été analysés par spectroscopie d'absorption X effectuée au seuil K du manganèse. Ainsi, les phases cristallographiques de pigments noirs, composés d'oxydes de manganèse et préparés à partir de charbon de bois ou de suie, ont pu être déterminées, révélant la diversité des préparations qui constituaient la palette des artistes préhistoriques.

COULEURS SOUS UV

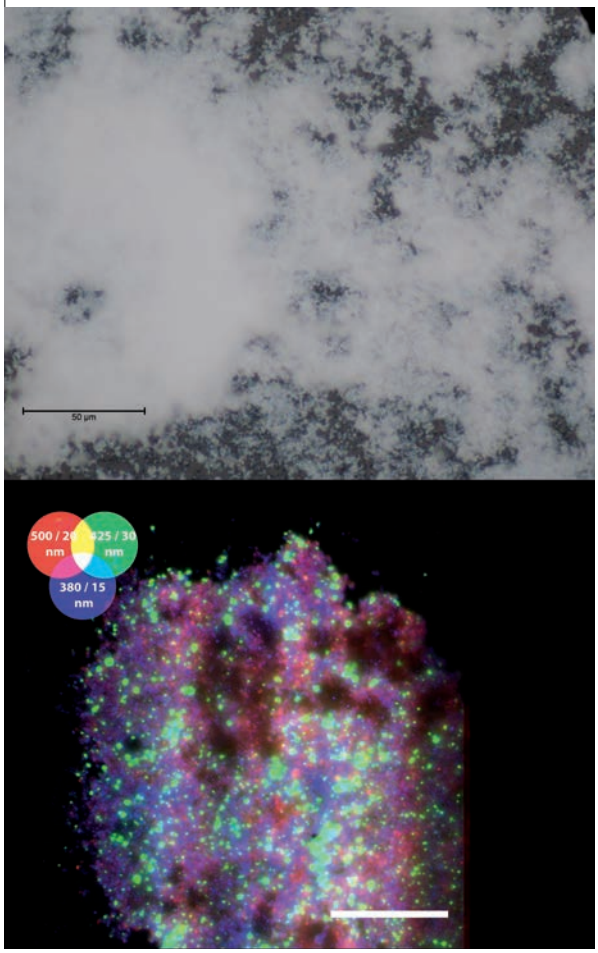
Caractériser l'hétérogénéité de composés, à priori « purs », comme des pigments d'artistes, peut également révéler des informations intéressantes sur les procédés de fabrication. C'est l'approche utilisée dans la gamme UV-visible pour sonder les propriétés de photoluminescence (voir définition p. 17) de pigments de types semiconducteurs, comme l'oxyde de zinc [3]. Utilisé en pharmacie depuis l'Antiquité, introduit comme pigment à la fin du XVIII^e^ siècle, il faut attendre le milieu du XIX^e^ siècle pour que la production et la commercialisation du blanc de zinc (ZnO) se développe. Son processus de fabrication s'est complexifié en raison de son potentiel commercial. Ainsi, les paramètres physicochimiques d'un pigment, tels sa taille ou le taux d'impuretés, sont des témoins importants de son mode de fabrication et peuvent être exploités pour le caractériser et le dater plus finement. Ces questionnements ont motivé le développement d'une technique d'imagerie permettant de sonder la présence d'anomalies dans la structure cristalline des atomes composant l'oxyde de zinc, pour, sous irradiation de la gamme UV-visible, collecter des images d'émission de luminescence sur des zones de taille millimétrique et à une résolution spatiale de la taille d'un grain isolé de pigment (100 nm). Ainsi, ces données ont révélé la présence de « défauts cristallins » très localisés, pouvant être la signature de procédés de broyage, de chauffage ou des gisements de minerais utilisés dans la fabrication des pigments utilisés (voir ci-contre, image du bas).

En restauration et en conservation préventive, comprendre les processus d'altération des couches picturales afin de les inhiber ou les stabiliser est un enjeu majeur. Les modalités d'analyse disponibles au synchrotron permettent de sonder différentes caractéristiques de ces mélanges, dans toute leur complexité physicochimique. La haute sensibilité d'analyse et la possibilité de caractériser des zones de la taille d'un grain de pigment, grâce aux techniques synchrotron, permettent d'avoir accès à chacun des composants de ces mélanges complexes, dévoilant ainsi toute leur richesse.

Relier une observation visuelle de l'altération à la caractérisation du phénomène physicochimique nécessite très souvent une étude à une échelle spatiale inatteignable pour l'œil humain. L'explication de la décoloration du pigment « bleu de smalt » en est un exemple. Très largement utilisé entre le XVI^e^ et le XVIII^e^ siècle par des artistes tels que Véronèse et Murillo, ce pigment, composé d'un mélange de cobalt, de silice et de potasse, se décolore avec le temps, entraînant de fortes modifications de l'apparence des œuvres. Des mesures de spectroscopie d'absorption X, effectuées à des énergies correspondant au cobalt sur des zones de quelques micromètres carrés, ont montré que, dans les zones décolorées, le cobalt possède un environnement chimique modifié : il n'est plus entouré des 4 atomes d'oxygène habituels mais de 6. Ceux-ci remplacent des ions potassium, présents initialement dans le pigment mais qui ont migré ; un phénomène connu dans la dégradation des verres [4].

QUAND L'ESPACE RÉVÈLE LE TEMPS QUI PASSE

Les mécanismes d'altération résultent d'une succession de réactions physicochimiques aux cinétiques variables. Les matériaux étudiés étant dans un état plus ou moins avancé de dégradation, corréler une information chimique ou structurale (ex : cristallinité) à une information de distribution spatiale peut permettre de différencier, par exemple, les composés présents lors de la réalisation de l'œuvre de ceux apparus par dégradation. L'espace devient révélateur du temps.



En haut : image en microscopie optique de particules de pigment d'oxyde de zinc.
© Mathieu Thoury

En bas : image en fausses couleurs, associant au rouge/vert/bleu les différentes lumières émises quand le pigment est excité par un rayonnement UV synchrotron. Ces émissions de lumière ont pour longueur d'onde : 380 nm ±15 nm [représenté en bleu] ; 425 nm ±30 nm [vert] ; 500 nm, ±20 nm [rouge].
© Mathieu Thoury et Loïc Bertrand

La réactivité de certains pigments notamment à la lumière pose un véritable problème de conservation. Parmi ces composés, l'orpiment jaune (As_2S_3), le réalgar rouge-orange (As_4S_4) et l'émeraude vert ($Cu(C_2H_3O_2)_2$, $3Cu(AsO_2)_2$) sont trois pigments à base d'arsenic connus pour leur réactivité photochimique. Afin de mieux comprendre leur altération, une étude a été menée pour localiser l'ensemble des espèces chimiques contenant des ions arsenic dans les couches picturales d'œuvres de Van Gogh, Rousseau et De Heem. La caractérisation de l'état d'oxydation des ions a été cartographiée par spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'arsenic [5].

Des composés d'altération contenant de l'arsenic ont été trouvés dans toutes les couches, du vernis jusqu'au support, démontrant leur mobilité et permettant l'élaboration d'une hypothèse quant à leur formation : le trioxyde d'arsenic est d'abord formé au contact de composants du liant, puis se dissout avec l'humidité pour s'oxyder plus encore et former du penta-oxyde d'arsenic. Celui-ci, à son tour, réagit au contact d'éléments tels que le plomb et le calcium présents dans d'autres pigments, pour former des arseniates (AsO_4^{3-}), insolubles et donc stables (voir p. 7).

En mettant en évidence la forte mobilité des composés As et le rôle de l'eau dans la dégradation des pigments, cette étude permet d'alerter sur le risque des protocoles de restauration utilisant des solvants à base d'eau.

Les matériaux choisis pour obtenir un rendu esthétique particulier sont parfois peu compatibles avec une stabilité de l'œuvre à long terme. Ainsi, certaines œuvres de Vincent Van Gogh et d'Henri Matisse ont aujourd'hui une apparence bien différente de celle voulue par l'artiste, comme c'est le cas pour *Le Bonheur de*

vivre de Matisse, tableau de la période fauviste. De premières analyses menées *in situ*, avec une instrumentation portable utilisant des rayons X, ont montré que les zones du tableau dont les couleurs ont été altérées étaient composées initialement de jaune de cadmium. Puis, par spectroscopie d'absorption au seuil du cadmium réalisée avec des microfaisceaux X, l'obtention de cartographies a permis de visualiser des composés d'altération sur toute l'épaisseur de la couche du pigment [6]. La présence de carbonate, d'oxalate et de sulfate de cadmium, concentrés dans la fine couche d'altération de couleur beige à la surface de l'œuvre, témoigne de manière certaine que ces composés n'étaient pas originellement contenus dans le jaune de cadmium. Le pigment a été modifié sous l'action de la lumière.

Les chercheurs ont alors pu proposer une reconstruction virtuelle de l'œuvre avec ses couleurs d'origine à partir de l'identification de la palette originale de l'artiste.

LES ŒUVRES INVISIBLES

La visualisation de l'interaction entre les photons et la matière à l'échelle centimétrique fournit également des résultats surprenants. En exploitant la capacité des photons X à pénétrer la matière (faisceau d'analyse irradiant l'œuvre) ou à en sortir (photons émis par les éléments des couches picturales réagissant au faisceau d'analyse), de nouvelles méthodes d'imagerie ont été développées pour sonder la présence d'œuvres cachées sous les couches superficielles de tableaux. L'optimisation de la technique vise cette fois à permettre de balayer, avec un faisceau X très intense, des zones de plusieurs dizaines de centimètres. Le temps d'enregistrement des données est bien plus court qu'avec un appareil de laboratoire. Ainsi, il devient possible d'enregistrer la distribution spatiale du rayonnement X émis par les constituants des différentes couches picturales et de recouvrer des motifs cachés.

Les premières analyses ont été effectuées sur un tableau de Van Gogh sur lequel des analyses en radiographie X avaient permis de distinguer un portait sous-jacent [7]. 90 000 mesures de fluorescence ont été faites avec un faisceau X de 500 × 500 µm^2 de section. En sélectionnant les photons émis, entre autres, par les éléments Zn, Pb et Hg, des zones sous-jacentes composées de blanc de plomb ($PbCO_3$), de blanc de zinc (ZnO) et de vermillon (HgS) ont été révélées, permettant une reconstitution virtuelle en couleur de l'œuvre cachée.

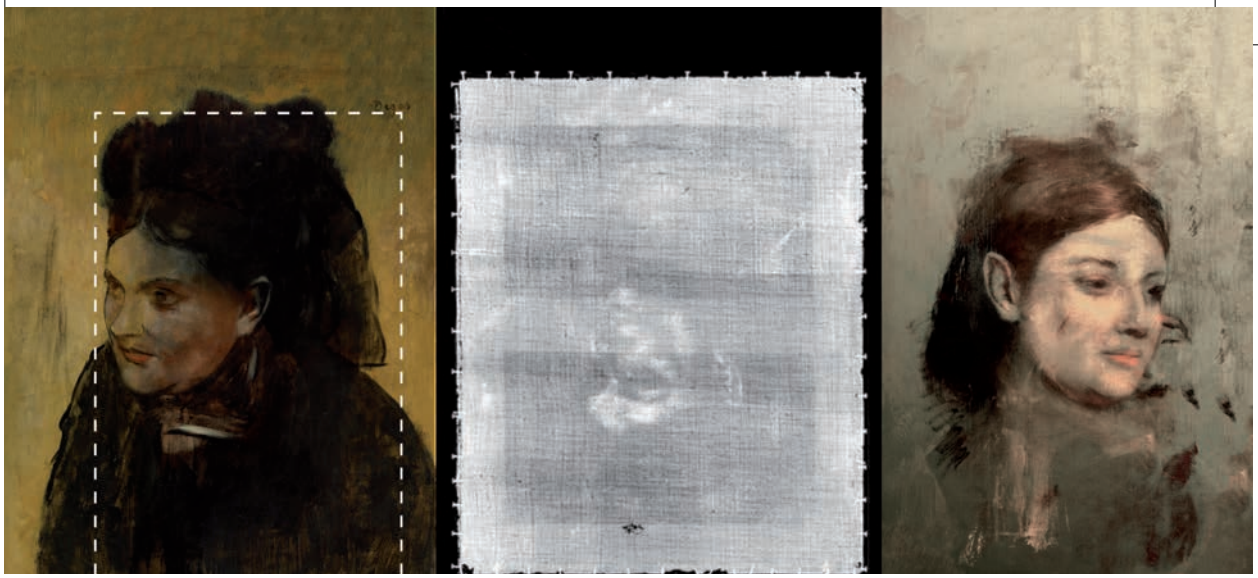
Le développement récent de méthodes à balayage rapide a considérablement augmenté les taux de collecte des données, permettant d'analyser une zone significative d'une peinture à des résolutions de quelques dizaines de micromètres. Ainsi, l'analyse d'une œuvre d'Edgar Degas (voir images ci-contre) par balayage (spectroscopie de fluorescence X) avec un faisceau de 60 × 60 µm^2 a permis d'enregistrer une image de 31,6 mégapixels de l'œuvre sous-jacente (zone scannée de 42 × 27 cm^2) [8].

Il s'agit donc de techniques de pointe pour recenser des œuvres « disparues » ou l'évolution stylistique des peintres et leur propension, par choix ou par nécessité, à peindre de nouvelles œuvres sur des anciennes.

La connaissance des techniques picturales et des processus d'altération des matériaux d'artiste a beaucoup progressé grâce aux possibilités analytiques offertes par les synchrotrons. À l'inverse, dans le contexte de travaux de recherche en conservation, restauration ou étude des techniques artistiques, utiliser l'hétérogénéité des matériaux anciens pour en apprendre davantage sur leur histoire est un véritable moteur pour développer de nouvelles modalités d'analyse adaptées. Celles-ci pourront ensuite être appliquées à bien d'autres domaines de recherche que celui des matériaux anciens.

Mathieu Thoury,
scientifique au laboratoire IPANEMA
(CNRS, ministère de la Culture, UVSQ)

[1] N. Salvado *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, 2002.
[2] I. Reiche & E. Chalmin, *Chimie et Archéométrie*, 2014.
[3] L. Bertrand *et al.*, *Analyst*, 2013.
[4] L. Robinet *et al.*, *Anal. Chem.*, 2011.
[5] K. Keune *et al.*, *Her. Sci.*, 2016.
[6] E. Pouyet, *App Phys A Sci Mat Proc*, 2016.
[7] J. Dik *et al.*, *An. Chem.*, 2008.
[8] N. Thurrowgood *et al.*, *Sci. Reports*, 2016.



À gauche : *Portrait de femme* [1876-1880], Edgar Degas, huile sur toile, 46,3 x 38,2 cm.

Au milieu : radiographie du tableau.

© National Gallery of Victoria, Melbourne.

À droite : reconstitution du portrait caché.

© David Thurrowgood and Saul Thurrowgood

LA TOILE AUX DEUX VISAGES

En 2016, une équipe de chercheurs a rendu publiques l'étude et la reconstitution d'un portrait caché sur une toile d'Edgard Degas (1834-1917). C'est « sous » *Portrait de femme*, une huile sur toile peinte vers 1876-1880 par Edgar Degas lui-même, qu'a été révélé un autre visage. Depuis le début du siècle, on supposait qu'un autre dessin figurait sous la toile connue. En effet, les pigments s'altérant avec le temps, des traces sombres apparaissaient, comme on le voit sur l'image du tableau ci-dessus à gauche. La zone en pointillés blancs a été analysée en spectroscopie de fluorescence de rayons X synchrotron, par balayage, donnant la radiographie de rayons X (image du milieu). Le portrait sous-jacent est orienté de 180 degrés par rapport au portrait visible. Enfin, à partir de la distribution spatiale des éléments chimiques, une représentation du portait caché a été proposée. Pour ce faire, les scientifiques ont tout d'abord identifié les pigments utilisés par l'artiste, en se basant sur la présence ou l'association d'éléments chimiques qui leur sont propres. L'interprétation des couleurs découle ensuite de la présence des différents pigments.

Métaux contre corrosion

Quel est le point commun entre une cathédrale gothique, une statue de bronze et un lingot de fer ? Tous sont composés ou emploient du métal qui s'oxyde avec le temps et son environnement. Comment conserver et restaurer ces éléments du patrimoine ?

Le métal est fréquemment rencontré dans le patrimoine bâti, la statuaire, le patrimoine technique et industriel et les objets découverts lors de fouilles archéologiques. Malheureusement, la plupart des métaux, instables dans les conditions usuelles, sont soumis à des processus de corrosion. Assurer la conservation du métal sur le long terme et restaurer les collections et monuments historiques nécessite des diagnostics fiables sur leur état d'altération. Pour cela, il est nécessaire de déterminer et prédire les mécanismes d'altération et leur cinétique et, pourquoi pas, d'évaluer la possibilité d'une conservation *in situ*, sur le site archéologique.

L'étude des couches de corrosion présentant des mélanges de produits de corrosion à l'échelle micro, voire nanométrique, nécessite l'utilisation de techniques en adéquation avec l'hétérogénéité de ces matériaux. Les techniques analytiques utilisant le rayonnement synchrotron fournissent des informations physicochimiques et surtout donnent accès à leur répartition au sein de l'objet étudié à micro et nano-échelle. Ces outils sont particulièrement prisés par les scientifiques pour étudier les matériaux qui constituent les objets métalliques anciens.

Le fer, squelette des monuments

Le fer a toujours été employé massivement dès la construction des cathédrales gothiques médiévales pour renforcer leur architecture (voir image ci-contre). Dans le cas de la cathédrale d'Amiens, un chaînage de renfort en fer a été posé au niveau du triforium en 1497 afin de pallier l'écartement des piliers de la croisée du transept depuis la construction au XIII^{e} siècle.

Dans ce type de monuments historiques, le métal est soumis à une corrosion liée à un cycle alternant humidité et séchage de sa surface. Au cours de l'étape d'humidification, l'oxydation du substrat métallique est causée par la réduction de certains produits de corrosion présents dans les couches de corrosion. Or, il a été montré que les différents produits possèdent des réactivités électrochimiques différentes. Ainsi, pour prédire le comportement et l'aspect évolutif de la corrosion de l'objet, il est indispensable d'identifier sans ambiguïté la nature des produits en présence afin d'en prédire l'altération.

La diffraction des rayons X avec un faisceau focalisé à l'échelle du micromètre permet de déterminer et de localiser dans les couches de corrosion plusieurs produits cristallisés, plus ou moins réactifs. La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer donne, quant à elle, accès au degré d'oxydation du fer et à sa répartition dans les couches de corrosion. Elle permet aussi de détecter des variations dans l'arrangement des atomes : organisation en octaèdres ou tétraèdres d'atomes d'oxygène disposés autour de l'atome de fer. Cela permet de distinguer trois groupes



Tirants en acier
entre les arcs-boutants
de la cathédrale de Beauvais.
© Philippe Dillmann, Laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (SIS2M UMR3299 CEA/CNRS et IRAMAT UMR 5060 CNRS)

de composants : les oxydes (telle la maghémite), les oxyhydroxydes cristallisés (telle la goethite) et les oxyhydroxydes peu cristallisés (telle la ferrihydrite)[1].

Les échantillons étudiés sont des prélèvements préparés en coupe transverse afin d'étudier l'ensemble du système de corrosion, depuis le métal jusqu'au milieu extérieur. Cependant, les études peuvent porter sur des systèmes simplifiés dits « modèles », tels des coupons métalliques artificiellement vieillis dans des conditions maîtrisées, ou encore des produits issus de synthèses chimiques faites en laboratoire. Pour déterminer directement les processus de corrosion, des expériences utilisant des cellules (électro) chimiques, peuvent également être utilisées. Dans ce cas, les échantillons sont soumis à un cycle de corrosion aqueuse, et un suivi de la transformation de la structure des produits de corrosion est effectué *in situ* en utilisant les mêmes techniques que décrit précédemment[2]. Ainsi, les processus de réduction ou d'oxydation sont déterminés et l'identification du composé formé permet d'évaluer l'état de stabilité du système.

Les éléments en fer et acier élaborés avant le XIX^{e} siècle, selon des procédés différents de ceux utilisés par la métallurgie moderne, peuvent avoir des structures et des compositions chimiques

différentes de celles des matériaux contemporains. Par exemple, ils peuvent contenir des quantités non négligeables de phosphore provenant du minerai. Or, cet élément peut jouer un rôle bénéfique sur le comportement en corrosion atmosphérique : ceci pourrait expliquer l'exceptionnelle résistance à la corrosion de la colonne de Delhi, réalisée à partir de fer forgé et datée de l'ère Gupta (IV-Ve siècle).

Sur des échantillons issus de monuments historiques indiens tel que le temple de Deogarh (Ve siècle), mais aussi de la cathédrale d'Amiens, des cartographies de spectroscopie de fluorescence X [3] (voir images ci-contre) ont révélé la répartition hétérogène du phosphore. Celui-ci est présent sous la forme d'inclusions non métalliques, typiques des métaux de ces époques au sein de la matrice métallique. En revanche, il est présent dans la couche de corrosion sous la forme de phosphates d'aluminium et/ou de calcium caractéristiques de l'exposition à l'atmosphère, aux poussières de roches ou de végétaux. Il y existe aussi sous forme de phosphates complexés aux oxydes et oxyhydroxydes de fer, pouvant être à l'origine de la passivation de produits de corrosion. Cela expliquerait une certaine stabilisation de la corrosion et donc, la bonne conservation des structures métalliques au sein des monuments historiques [4].

CORROSION DES AÉRONEFS

Les alliages d'aluminium, utilisés notamment dans l'aérospatial depuis les années 1920, sont très sensibles aux phénomènes de corrosion liés à la présence de composés intermétalliques, constitués d'aluminium, de cuivre, de manganèse, de fer et de magnésium, dans la matrice d'aluminium.

Des prélèvements de divers aéronefs construits entre 1930 et 1980 et appartenant au Musée français de l'air et de l'espace ont été analysés à l'échelle micrométrique, par spectroscopie d'absorption des rayons X sur la ligne de lumière LUCIA du synchrotron SOLEIL, afin de décrire l'environnement chimique des atomes d'aluminium. Les produits de corrosion à base d'aluminium qui se forment à long terme en conditions atmosphériques sont principalement constitués de produits peu cristallisés, tels que la gibbsite, la boehmite, ou d'oxydes d'aluminium hydratés, dans lesquels les atomes d'aluminium sont entourés de six atomes voisins (coordinence 6). Ces mesures révèlent une répartition homogène de ces trois composés dans la couche de corrosion [5].

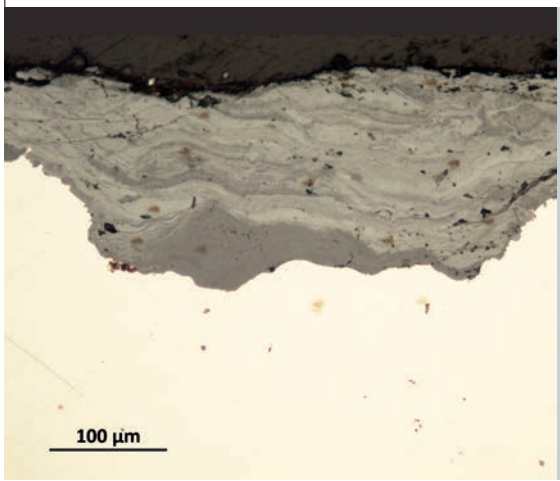
Ces observations sont essentielles pour modéliser le comportement des alliages d'aluminium au cours du processus d'altération et proposer de nouveaux systèmes de protection de ces alliages, capables de résister aux intempéries et à la corrosion.

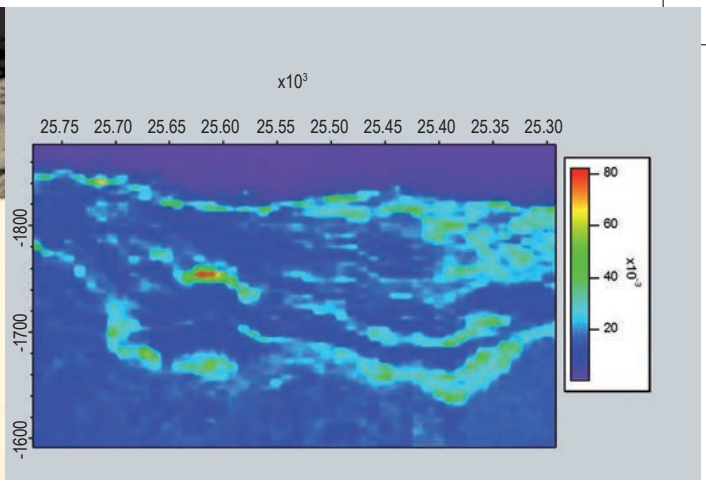
STABILISER POUR CONSERVER

Il est crucial de développer des stratégies de restauration et de conservation des objets du patrimoine. Cela implique de déterminer les mécanismes lors des traitements de stabilisation et de protection, d'évaluer leur efficacité pour les optimiser ou développer de nouveaux protocoles.

Dans le cas de la corrosion du fer ou du cuivre dans les sols ou en milieu marin, les produits de corrosion peuvent fixer certains sels, en particulier les chlorures, qui vont constituer un facteur d'instabilité redoutable pour la conservation des objets. En effet, en présence d'oxygène, ils provoquent l'accélération dramatique des processus de corrosion et une dégradation rapide des couches de corrosion (fissures, délitement) pouvant détériorer complètement des objets vieux de plusieurs siècles en des temps très courts.

La caractérisation des produits de corrosion de lingots de fer, découverts lors de fouilles archéologiques d'une épave gallo-romaine (Ier siècle de notre ère) au large des Saintes-Maries-de-la-Mer, a révélé des produits contenant du chlore, dont l'akaganéite (voir images p. 17). La combinaison de la diffraction et de la spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K du fer et du chlore a permis de différencier deux types d'incorporation du chlore : soit inséré dans la structure cristalline, soit adsorbé à la surface des produits de corrosion. La disponibilité de ce chlore lors des processus de corrosion est un indice de la stabilité des objets [6].





À gauche :
image de microscopie optique des produits de corrosion.

À droite :
cartographie de distribution du phosphore.

© Judith Monnie (ICMPE, UMR 7182 CNRS-université Paris-Est Créteil) et Laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (SIS2M UMR3299 CEA/CNRS et IRAMAT UMR 5060 CNRS)

UNE AGRAFE DU Ve SIÈCLE

Un échantillon prélevé sur un objet ou un monument historique est un objet précieux à étudier pour concevoir les procédés de conservation du patrimoine. Ici, les chercheurs ont prélevé un échantillon métallique corrodé sur une agrafe métallique du temple de Deogarh (Inde) datant du ve siècle. Il a été inclus dans de la résine, puis coupé à la scie à fil diamanté et poli pour une étude en coupe transverse. La microscopie optique (image de gauche) permet l'observation directe du métal (partie la plus claire de l'image), de décrire la morphologie des couches de corrosion, de déterminer leur épaisseur et de détecter la présence de fissures microscopiques. Ainsi, l'hétérogénéité des couches de corrosion se traduit par la présence de marbrures plus ou moins sombres, révélatrices de différents composés que l'on pourra étudier séparément.

La cartographie de distribution du phosphore de cet échantillon (image de droite) est obtenue par spectroscopie de fluorescence X à l'échelle micrométrique. Cette méthode d'analyse permet de localiser les éléments et d'en déterminer la nature, ici le phosphore, présents dans les produits de corrosion. L'échelle de couleurs à droite de l'image indique la quantité de l'élément détecté (rouge pour les plus hautes intensités, violet quand l'élément est absent). Le phosphore est visible dans l'ensemble des produits de corrosion, à la fois dans la matrice et dans les marbrures, quoique légèrement plus concentré en bordure externe.

Pour suivre *in situ* la nature des produits de corrosion pendant le processus de stabilisation de ces objets, un échantillon issu d'un lingot de fer en coupe transverse est placé dans une cellule chimique contenant une solution à base de soude. Ce type de traitement de déchloruration est classiquement mis en œuvre dans les ateliers de restauration. Le couplage de la haute brillance de la source synchrotron et des performances du détecteur utilisé ont permis d'acquérir rapidement des cartographies de diffraction des rayons X sur la ligne de lumière DIFFABS, à SOLEIL. Ces dernières révèlent la distribution des différents produits de corrosion à l'échelle micrométrique et leur transformation. En effet, au cours du traitement certains produits disparaissent au profit d'autres plus stables (magnétite) et on observe la présence de composés de transition (comme la « rouille verte », un produit de corrosion de couleur bleu turquoise), observables uniquement au cours du processus, car transformés en d'autres produits à la fin de celui-ci. Cette méthodologie est cruciale pour définir les processus réels des traitements d'objets et pouvoir les optimiser en maîtrisant des paramètres tels que la température ou la teneur en oxygène [7, 8].

SAVONS PROTECTEURS

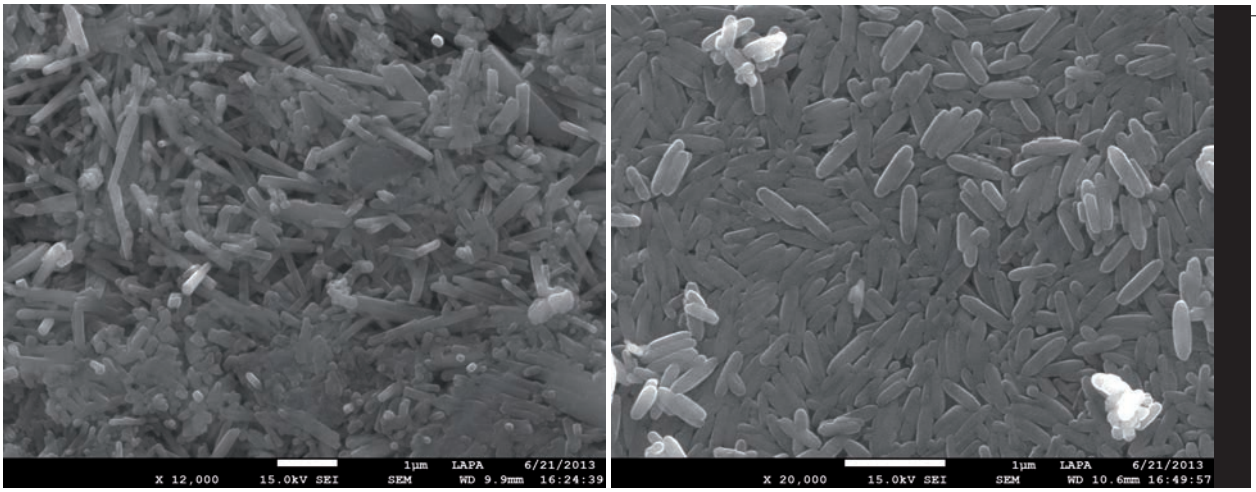
Sur une très grande partie des éléments métalliques du patrimoine, il est nécessaire de conserver la patine, les couches de peinture, voire les produits de corrosion, car ils peuvent contenir des éléments susceptibles de révéler des informations sur la technique ou l'histoire de l'objet. Dans cette optique et afin de préserver les métaux d'une altération due par exemple à la pluie ou aux UV, des méthodes de protection par des résines ou des revêtements, ou utilisant des inhibiteurs de corrosion, sont développées et permettent de limiter les échanges entre le métal et le milieu corrosif. Il s'agit dans ce cas de déterminer les mécanismes de protection en observant l'interface entre le métal corrodé et les méthodes de protection utilisées.

Des mélanges à bases d'acides carboxyliques, dérivés d'acides gras extraits des huiles végétales, ont été spécifiquement mis au point pour la protection de différents substrats métalliques comme le fer et le plomb. Des mesures *in situ*, en cellule électrochimique, combinées à la spectroscopie d'absorption des rayons X et à leur diffraction ont mis en évidence la précipitation, à la surface du métal, d'un film de faible épaisseur (< 1 µm) constitué de carboxylate de fer ou de plomb. Ce film permet de stopper les phénomènes de diffusion et de diminuer la réactivité de certains produits de corrosion, bloquant ainsi les processus de corrosion [9].

Pour les monuments en bronze de plein air, on effectue les essais en considérant l'exposition aux intempéries et notamment les effets de ruissellement des pluies. Cela permet de mesurer la protection de différents revêtements appliqués sur des monuments anciens déjà corrodés, avec parfois de la dorure, et dont il faut préserver l'aspect. Plusieurs méthodes d'investigation sont employées sur des bronzes standard artificiellement vieillis et protégés par des revêtements efficaces non toxiques à base de polymères. À cette fin, la spectroscopie de photoémission de rayons X [10], disponible par exemple sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL, est un outil très puissant qui offre une résolution spatiale submicrométrique [11, 12]. Cela permet alors de caractériser à la fois la surface et l'interface, à partir de sections transverses spécialement préparées entre le revêtement protecteur et le bronze. En compilant des informations complémentaires sur la spectroscopie et l'imagerie, on peut obtenir une connaissance plus approfondie des interactions entre le revêtement protecteur et le bronze (voir www.synchrotron-soleil.fr/fr/videos/manque-de-peau-pour-les-bronzes).

Les données acquises sous rayonnement synchrotron, obtenues par l'analyse d'objets anciens ou lors d'expériences *in situ*, sont de première importance pour caractériser finement les produits de corrosion et pour déterminer les mécanismes d'altération ou de protection des éléments métalliques du patrimoine. L'étude de ces matériaux, complexes à différentes échelles, est cruciale pour optimiser ou développer les protocoles de conservation à long terme.

Solenn Reguer,
chercheure, scientifique de la ligne de lumière DIFFABS au synchrotron SOLEIL



Images de microscopie électronique de cristaux d'akaganéite β-$FeO_{1-x}[OH]_{1+x}Cl_x$

À gauche : composé archéologique prélevé sur un lingot de fer provenant du site archéologique d'Istres [1er siècle de notre ère].

À droite : composé synthétisé en laboratoire.

© Marine Bayle. A-Corros expertise, Diagnostic et expertise en corrosion et conservation des patrimoines et Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération [SIS2M UMR3299 CEA/CNRS et IRAMAT UMR 5060 CNRS].

[1] J. Monnier *et al.*, *Corrosion Science*, 2014

[2] S. Grousset *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015

[3] Spectroscopie de fluorescence ; photoluminescence : ces techniques donnent aussi accès à une « carte d'identité de la matière », mais en mesurant le rayonnement réémis [et non plus absorbé, comme avec la spectroscopie d'absorption]. D'énergie plus faible que le rayonnement d'analyse, ce rayonnement réémis est lui aussi spécifique de la composition de la matière.

[4] J. Monnier *et al.*, *Actualité Chimique*, 2011

[5] F. Mirambet *et al.*, *Journal of Analytical Spectrometry*, 2016

[6] S. Reguer *et al.*, *Corrosion Science*, 2015

[7] F. Kergourlay, *Thèse Université Paris-Est. Synchrotron SOLEIL*, 2012

[8] M. Bayle, *Thèse Université Pierre-et-Marie-Curie*, 2015

[9] F. Mirambet *et al.* APA, 2010

[10] Spectroscopie de photoémission d'électrons : technique utilisée pour identifier les éléments composant la matière. Ici, après avoir éclairé l'échantillon, on détecte non pas les photons, mais les électrons qu'il émet.

[11] R.A. Grayburn *et al.*, *Heritage Science*, 2014

[12] C. Chiavari *et al.*, *Corrosion Science*, 2015 ; EuroCorr 390, 2016

Révéler les empreintes du paléoenvironnement

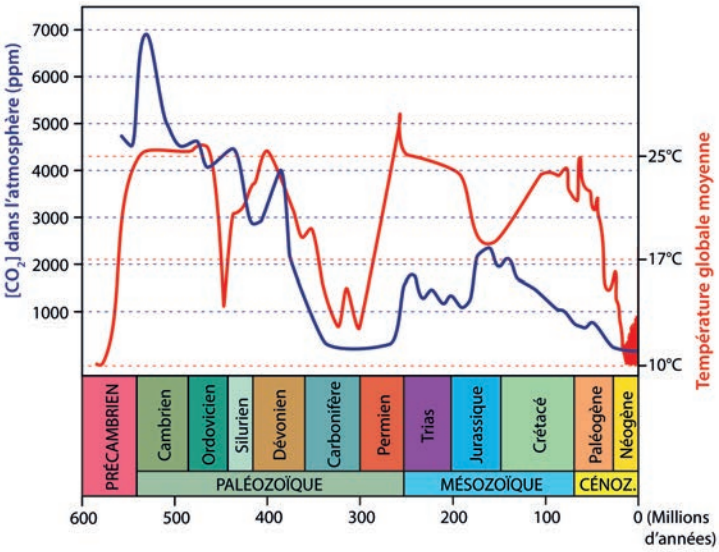
Les fossiles sont des témoins uniques de la vie passée, enregistrée dans leur coquille ou dans leurs os. Leur chimie, bien souvent sous-estimée, recèle également de nombreuses données sur le paléoenvironnement.

Os de dinosaures, coquilles d'ammonites, exosquelettes de trilobites, etc. Les fossiles nous permettent de connaître et de comprendre l'histoire et l'évolution de la vie sur notre planète. Les paléontologues qui les étudient s'intéressent principalement à leur anatomie qui, comparée à celle des autres organismes, permet de reconstruire leurs relations de parenté. Mais leur chimie peut également se révéler riche en informations ! En effet, si les sédiments renfermant les fossiles changent de nature en fonction de l'environnement dans lequel ils se déposent pour former les strates (couches) visibles dans les paysages montagneux, et que la croissance des arbres, qui forme leurs cernes, est différente en fonction des saisons un animal aussi interagit avec son environnement *via* l'atmosphère dans laquelle il respire, l'eau qu'il boit, la nourriture qu'il mange, etc. Certains de ses organes peuvent même « enregistrer » ces variables environnementales : chimie de l'eau et de l'air, température, type de régime alimentaire. C'est en particulier le cas des os, des dents ou encore des coquilles. Et cela tombe bien, car ces organes minéralisés du vivant de l'animal (on parle de « biominéralisation ») sont les plus résistants au pourrissement *post mortem*, composant ainsi l'essentiel du registre fossile.

LE SECRET DES POLLENS

Avant même de s'intéresser à la chimie des fossiles (on parle plutôt de géochimie quand il s'agit de matériaux géologiques : fossiles, roches, sédiments, sol), les changements de communautés au cours du temps sont d'excellents indicateurs, ou « proxys », des changements paléoenvironnementaux. Les pollens en particulier sont de bons indicateurs, qui ont été beaucoup utilisés pour l'étude des changements climatiques des derniers millénaires. À partir de carottes de sédiments prélevées notamment dans les lacs, l'identification d'assemblages polliniques différents le long de la carotte, c'est-à-dire au cours du temps, témoigne de changements environnementaux particuliers. Par exemple, un remplacement des pollens de bouleau et de pin par ceux de tilleul, noyer et chêne vert illustre un changement de paysage associé, dans ce cas, à un climat plus chaud. De même, il est possible de retracer les changements environnementaux qui ont affecté les écosystèmes marins en traquant des changements de communautés de différents microorganismes du zooplancton, tels que les foraminifères et les ostracodes. Ce type de données renseignent sur les tendances climatiques avant que l'être humain n'ait eu un réel impact sur son environnement. C'est pourquoi les experts du climat les utilisent pour établir la part de l'activité humaine dans le réchauffement climatique actuel.

[CO] dans l'atmosphère (ppm)



Évolution des concentrations en CO_2 de l'atmosphère [en « parties par million », 1 ppm équivalant à 1 mg/kg de matière] et de la température globale moyenne au cours des 600 derniers millions d'années, reconstruites à partir des isotopes de l'oxygène dans des tests de microorganismes marins.

© Modifié d'après Berner et Kothalova, *American Journal of Science*, vol. 301, 2001, pp. 182-204, et PALEOMAP projet.

RETOUR VERS LE FOSSILE

S'il est possible, pour des périodes très récentes, de reconstruire en détail des variations climatiques d'ordre annuel (effet des saisons) et pluriannuel (dues aux changements de l'orbite terrestre autour du Soleil, de l'inclinaison et de l'orientation de l'axe de rotation de la Terre selon les « cycles de Milankovitch »), les archives disponibles sont nettement plus fragmentaires pour des périodes plus anciennes, et ce d'autant plus que l'on veut remonter dans le temps, à plusieurs centaines de millions d'années. Il est bien sûr possible de réaliser des études semblables avec les pollens, les foraminifères ou les ostracodes fossiles. Néanmoins, s'il est aisé d'identifier la nature d'un changement environnemental associé à un renouvellement de communauté quand les espèces fossiles ont des équivalents actuels, c'est beaucoup plus compliqué dans le cas d'espèces fossiles dont on ne connaît pas, ou peu, la biologie ou l'écologie. C'est là que la chimie de ces organismes peut se révéler extrêmement informative, et tout particulièrement les « isotopes » des éléments chimiques présents majoritairement dans les organismes vivants : carbone, oxygène et hydrogène. Les isotopes sont des séries d'atomes, plus ou moins abondants, stables ou radioactifs, ayant le même nombre de protons et d'électrons qu'un élément chimique donné mais dont le nombre de neutrons diffère. Ils possèdent donc des masses différentes, du moins suffisamment différentes pour que leur répartition dans l'atmosphère, à la surface des continents ou dans la mer, en soit affectée : c'est le fractionnement isotopique. Par exemple, la vapeur d'eau créée par évaporation est moins concentrée en ^{18}O (0,2 % de l'oxygène), plus lourd, qu'en ^{16}O (99,762 % de l'oxygène) par rapport au liquide dont elle est issue. Inversement, les précipitations (pluie et neige) sont plus riches en ^{18}O que la vapeur. Ainsi, sous climat froid, la condensation étant plus forte, les glaces polaires se retrouvent très appauvries en ^{18}O ; consécutivement, l'eau de mer est, elle, enrichie en ^{18}O. Cette composition isotopique se retrouve alors incorporée dans le test (coquille) carbonaté ($CaCO_3$) de microorganismes comme les foraminifères qui vivent dans cette eau, enregistrant de ce fait la température de l'époque.

Les géochimistes mesurent les rapports isotopiques à l'aide de la spectrométrie de masse, réalisée sur poudres préparées à partir de prélèvements de coquilles (ou de dents et d'os s'il s'agit de vertébrés). Il a ainsi été possible, à partir des isotopes de l'oxygène présents dans des tests de microorganismes marins, de reconstituer l'évolution de la température globale moyenne sur Terre au cours des 600 derniers millions d'années, mais également

les concentrations en CO_2 et O_2 de l'atmosphère (voir schéma 19). Par ailleurs, la composition isotopique en carbone préservée dans les dents de vertébrés herbivores est utilisée pour distinguer un régime alimentaire à base de plantes en C3 ou en C4 (nom donné à deux types de mécanisme de fixation du carbone par photosynthèse, qui dépend du type de plante ; 95 % des plantes vertes actuelles utilisent le mode C3).

LA MÉMOIRE DANS LES OS

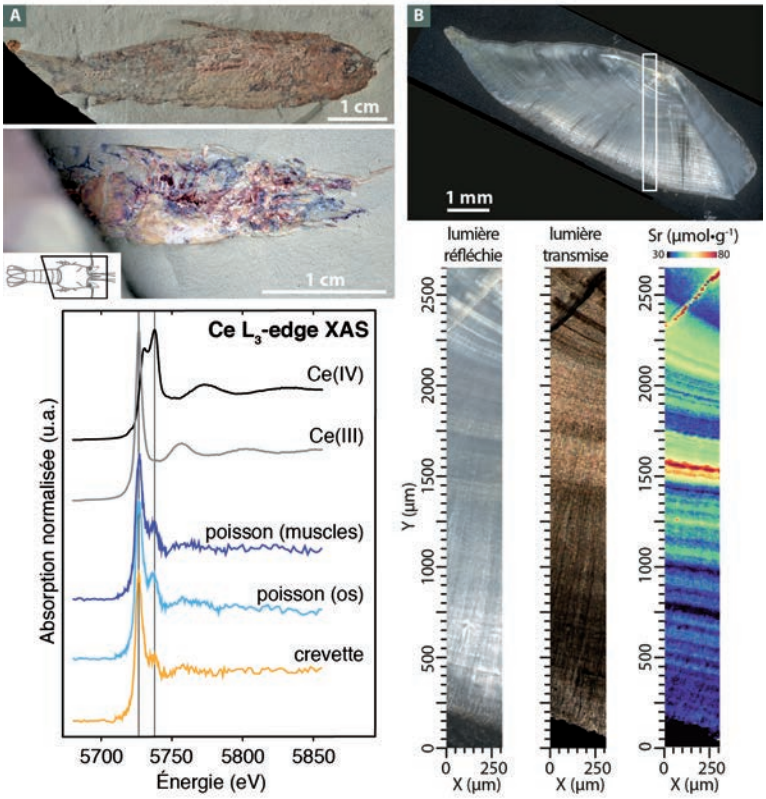
Les techniques synchrotron ne permettent pas d'obtenir des rapports isotopiques, mais elles offrent d'autres possibilités, qui lui sont conférées par les propriétés physiques du rayonnement électromagnétique employé. La spectroscopie d'absorption des rayons X permet de remonter aux conditions d'oxydoréduction des environnements anciens, en précisant s'ils étaient oxygénés ou totalement anoxiques. Par exemple, des paléontologues ont étudié le cérium, atome du groupe des « terres rares » qui s'accumule dans les os et les dents au cours de la fossilisation, mais également parfois dans des tissus mous comme les muscles lorsque ces derniers se retrouvent phosphatisés *post mortem* dans des contextes dits « à conservation exceptionnelle [1] ». Ces travaux menés au synchrotron SOLEIL ont révélé que le cérium n'était pas uniquement présent sous le degré d'oxydation +III, mais aussi en partie +IV dans des crustacés et des poissons fossiles du Crétacé (il y a environ 100 millions d'années) du Maroc (ci-contre, image de gauche), suggérant que l'environnement d'enfouissement et de fossilisation était oxygéné [2]. Ces résultats, et le potentiel des techniques synchrotron, sont très importants pour mieux comprendre les mécanismes chimiques à l'origine de la fossilisation exceptionnelle. En effet, jusqu'ici, on pensait que des conditions « anaérobies » (sans dioxygène), étaient nécessaire pour limiter le pourrissement des organismes et ainsi permettre la préservation de leurs parties molles [3]. Pour étudier des éléments-traces comme les terres rares, dont la concentration ne dépasse pas 0,1 %, c'est une autre propriété du rayonnement synchrotron, sa « brillance », c'est-à-dire sa forte intensité sur une très petite surface, qui est primordiale.

Outre l'étude des mécanismes de fossilisation, ces méthodologies offrent également d'exaltantes perspectives pour les géochimistes travaillant sur l'origine de la vie. En effet, si les premiers organismes, il y a environ 3,7 milliards d'années, vivaient dans des environnements anaérobies, on ne connaît encore que très mal l'environnement et le métabolisme de leurs successeurs, qui ont mené à l'augmentation de l'oxygène dans l'océan et les basses couches de l'atmosphère, préalable indispensable à l'apparition de la vie telle que nous la connaissons. Dans ce contexte, c'est la spectroscopie de fluorescence des rayons X qui a été utilisée. Des cartographies de l'arsenic, obtenues en sondant une section polie de stromatolithe [4] point par point, et à très haute résolution grâce à un microfaisceau X de 100 nanomètres de diamètre, ont permis de mettre en évidence l'existence, il y a 2,7 milliards d'années, de bactéries métabolisant l'arsenic [5]. Cette découverte suggère que le cycle de l'arsenic s'est mis en place plusieurs centaines de millions d'années avant l'oxygénation de l'atmosphère et de la surface des océans.

> « d'exaltantes perspectives pour les géochimistes travaillant sur l'origine de la vie »

Des cartographies à haute résolution d'« otolithes », des concrétions de carbonate de calcium qui se forment dans l'oreille interne des poissons et croissent tout au long de la vie de l'animal, interviennent aussi pour étudier des périodes beaucoup plus récentes d'un point de vue géologique. La cartographie d'otolithes dans des poissons datés de 4 000 ans (ci-contre, image de droite) ont permis de mettre en évidence des variations importantes dans l'incorporation du strontium au cours du temps, qui correspondent à des cycles climatiques annuels et sub-annuels (effet des saisons, des cycles lunaires).

Bien sûr, l'ensemble de ces études paléoenvironnementales n'est possible que si – et seulement si – le signal étudié a bien été préservé à travers



À gauche : la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du cérium dans des crustacés et poissons du Crétacé du Maroc, indique un milieu d'enfouissement oxygéné.

À droite : la distribution du strontium dans l'otolithe d'un poisson provenant d'un site archéologique péruvien.

© Modifié d'après Gueriau *et al.*, *Analytical Chemistry*, vol. 87, 2015, pp. 8827-8836 et *Elements Magazine*, vol. 12, 2016, pp. 45-50].

le temps, et n'a pas été altéré par les modifications physico-chimiques associées à l'enfouissement de ces organismes : pression, température, composition des fluides environnants. Là encore, les techniques synchrotron, en particulier l'imagerie, qui permet d'étudier jusqu'à très haute résolution l'homogénéité de ces signaux, constituent d'excellents outils pour valider ou contraindre l'utilisation de ces différents proxys.

Pierre Guériau,
scientifique au laboratoire IPANEMA
[CNRS, ministère de la Culture, UVSQ]

[1] Parties molles : peau, muscles, cerveau et cœur sont très vite éliminées des carcasses sous l'action des charognards mais surtout des organismes décomposeurs ; cependant elles ont pu être préservées dans certains gisements « à conservation exceptionnelle », à l'origine des plus grandes découvertes paléontologiques. Les mécanismes physicochimiques menant à de telles préservations restent très mal compris aujourd'hui.

[2] P. Gueriau *et al.*, *Anal. Chem.*, 2015

[3] *Cf.* note 1.

[4] Stromatolithe : structure souvent calcaire en forme de « coussin », qui se développe en milieu aquatique peu profond et est constituée de feuillets consistant en des couches de bactéries, organisées en biofilm, et des couches sédimentaires.

[5] M. C. Sforna *et al.*, *Nat. Geosciences*, 2014

Une révolution pour les paléontologues

Philippe Janvier est membre de l'Académie des sciences, paléontologue au Muséum national d'histoire naturelle et directeur de recherche émérite de classe exceptionnelle au CNRS, spécialiste des plus anciens vertébrés. Ses travaux ont permis de retracer les étapes de l'histoire de l'évolution des premiers poissons fossiles vivant il y a de 530 à 360 millions d'années.



POUVEZ-VOUS PRÉSENTER VOTRE PARCOURS ? QU'EST-CE QUI VOUS AMENÉ SUR LA VOIE DE LA PALÉONTOLOGIE ?

Au départ, je n'étais pas intéressé par les fossiles mais l'anatomie des organismes actuels me passionnait. Quand je me suis aperçu que le squelette d'une aile d'oiseau avait les mêmes caractéristiques que les os d'une main et d'un bras humains, j'ai cherché à comparer toutes sortes de structures animales pour retrouver les homologies d'un groupe à l'autre.

Adolescent, je vivais en Touraine, où l'on trouvait beaucoup de fossiles de mammifères d'une quinzaine de millions d'années. J'y ai trouvé des os d'éléphants, de rhinocéros, de crocodiles, de tortues. J'ai alors découvert qu'il était possible de faire de l'anatomie comparée avec des fossiles. J'avais déjà le goût pour la recherche. Et ma quête de l'inaccessible m'a fait entrer dans le domaine de la paléontologie. Étudiant, j'allais fréquemment en Suède, où je rencontrais des paléontologues célèbres, spécialistes des premiers vertébrés. Lorsque j'ai commencé ma thèse, dans les années 1970, j'ai participé à une expédition au Spitzberg organisée par le CNRS et le Muséum national d'histoire naturelle. Nous avons récolté de nombreux fossiles de poissons datés de 400 millions d'années. J'ai mis au point mes propres techniques de sections sériées et de dégagement chimique, malheureusement assez destructives ! Mais elles étaient les seules possibles à l'époque. Il n'y avait pas encore de microtomographie.

QUEL EST VOTRE RÔLE ET QUELLES SONT VOS MISSIONS À L'ACADÉMIE DES SCIENCES ?

J'ai été nommé à l'Académie sur un poste dit « d'interface ». Je suis rattaché à deux sections : la biologie intégrative (biodiversité, anatomie, embryologie) et les sciences de l'univers (paléontologie). Nous participons à des débats autour de ces deux domaines scientifiques. J'ai toujours été à mi-chemin entre le travail sur le terrain pour trouver des fossiles et en laboratoire, pour les étudier et en tirer ensuite des informations sur l'histoire de leur évolution, le processus qui a conduit aux vertébrés actuels.

PARMI VOS GRANDES DÉCOUVERTES ET LES EXPÉDITIONS QUE VOUS AVEZ MENÉES, QUELLES SONT CELLES QUI VOUS ONT LE PLUS MARQUÉ ?

Une de mes plus grandes surprises a été de découvrir, en Bolivie, les plus vieux requins vertébrés du monde, au cours d'une mission en 1986. Alors que je cherchais des fossiles de requins sur des terrains paléozoïques datant de – 400 millions d'années, une géologue bolivienne m'a apporté une petite



Philippe Janvier
© MNHN

plaque osseuse ornée de granules. J'ai supposé qu'il s'agissait d'un fragment de poisson cuirassé sans mâchoires extrêmement primitif. Celui-ci était encore plus ancien que je ne l'imaginais (– 470 millions d'années). Ce type de fossile n'avait été découvert qu'en Australie. C'est mon élève Pierre-Yves Gagnier qui, au cours d'une seconde mission, a découvert une quinzaine de spécimens parfaitement conservés de ce poisson très rare.

QUELLES TECHNIQUES CLASSIQUES AVEZ-VOUS UTILISÉES SUR LE TERRAIN PUIS EN LABORATOIRE ?

Nous utilisons sur le terrain des outils classiques pour ramasser les fossiles sur les gisements comme le marteau, le pinceau, la loupe. La préparation se fait ensuite en laboratoire. Dans les années 1970, j'utilisais une méthode pour étudier la structure interne des très petits fossiles. Enseignée par le paléontologue suédois Erik Stensiö, elle consistait à polir tous les 30 micromètres un fossile soigneusement choisi et à en agrandir les coupes (images) avec un instrument d'optique, une sorte d'épidiascope [1]. Cette technique de polissage très destructive était assez décriée à l'époque. Pourtant, tout ce qu'avait décrit le paléontologue était exact dans les moindres détails. J'ai ensuite mis au point une autre technique, qui consistait à dégager le fossile avec un acide formique faible, peu corrosif pour l'os.

Si l'on veut « entrer » dans le fossile, la microtomographie est très utile. Elle est depuis très employée.



QUELS OUTILS OU MÉTHODES VOUS ONT AIDÉS DANS VOS RECHERCHES ET AU CONTRAIRE, QU'EST-CE QUI VOUS A MANQUÉ SUR LE TERRAIN ?

Ce dont a réellement besoin un paléontologue, c'est d'aller sur le terrain avec ses outils et ses méthodes. Sur ce plan, la paléontologie n'est pas très coûteuse, sauf en frais de mission. Par contre, elle le devient au laboratoire. Sans doute aurais-je apprécié de disposer déjà d'un microtomographe au début de mes recherches.

QUELS AVANTAGES LES SOURCES DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON PRÉSENTENT-ELLES EN PALÉONTOLOGIE ?

Les technologies de microtomographie par rayon X synchrotron permettent de regarder à l'intérieur du fossile avec une résolution très fine et sans le détruire. Elles donnent la possibilité de traverser la roche qui l'entoure. Elles sont aussi une aide précieuse à la préparation en laboratoire. Quand un fossile très rare arrive en laboratoire et s'il présente un intérêt, on le tomographie avec un tomographe conventionnel afin de recueillir plus rapidement ses informations. C'est le cas pour des spécimens très petits d'un ou deux centimètres qui ont des structures internes délicates.

PEUT-ON DIRE QUE L'ARRIVÉE DES MÉTHODES SYNCHROTRON NON DESTRUCTIVES A RÉVOLUTIONNÉ L'ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES FOSSILES ?

Les technologies de microtomographie par contraste de phase ont changé la vie des paléontologues et ont permis des découvertes phénoménales. Par exemple, en analysant une ammonite [2], une de nos collègues a entièrement reconstitué sa cavité buccale ce qui a révélé que ce type d'ammonite se nourrissait essentiellement de plancton.

Au cours d'une étude portant sur un petit requin d'environ 300 millions d'années trouvé aux États-Unis, une observation rapide par rayonnement X synchrotron et par contraste de phase a révélé une ombre à l'intérieur du squelette. En passant à l'holotomographie, autre technique d'utilisation du rayonnement et d'imagerie, l'image a fait apparaître la trace du cerveau du requin. Toutes ces méthodes ont révélé des détails que l'on n'imaginait pas ou auxquels on ne pensait pas un jour pouvoir accéder.

LA TOMOGRAPHIE NE POURRAIT-ELLE PAS MODIFIER LA COMPOSITION DES FOSSILES ?

Cela ne change pas grand-chose lorsqu'ils sont très fortement minéralisés. Ils en ont vu d'autres. Par contre, pour un crâne d'homme préhistorique, il est possible que cela influe sur les quelques traces d'ADN que l'on pourrait éventuellement en extraire. On ne fera donc pas la tomographie n'importe comment, et elle doit être limitée.

CES SOURCES DE RAYONNEMENT PERMETTENT-ELLES DE REMONTER PLUS LOIN DANS LE TEMPS ?

Oui, elles peuvent nous faire accéder à des données biogéochimiques pour des périodes beaucoup plus anciennes ou à des fossiles d'un très lointain passé. J'ai travaillé sur les plus anciens vertébrés connus et trouvés en Chine et au Canada, qui n'avaient pas encore de squelette minéralisé. Ils étaient conservés à l'état d'empreinte, et leur analyse par rayonnement X synchrotron a montré que des bactéries les avaient transformés, utilisant le phosphore des tissus et faisant une espèce de voile fixe de phosphate de calcium, un peu comme lorsque l'on dépose de la laque sur un pastel.

QUELLES DONNÉES LES TECHNIQUES UTILISÉES APPORTENT-ELLES POUR COMPRENDRE LES ENVIRONNEMENTS DU PASSÉ OU PALÉOENVIRONNEMENTS ?

Elles donnent par exemple des informations sur les périodes géologiques de faible oxygénation, les éléments et processus chimiques impliqués dans des environnements très différents des actuels. Elles permettent d'étudier les films bactériens, la manière dont les bactéries se sont déposées, s'il y en a eu beaucoup et d'indiquer leur impact sur la conservation des fossiles et des organismes.

QUELS SONT LES ATOUTS DE LA PLATEFORME EUROPÉENNE SCIENTIFIQUE IPANEMA ?

La plateforme IPANEMA offre une panoplie inégalée de techniques analytiques. C'est une structure



Sur le terrain [Île de Quan Lan, Vietnam] à la recherche des plus anciens poissons d'Asie.
© Ta Hoa Phuong

qui fait de l'expérimentation rapide sur de petits objets, de l'ordre de quelques centimètres à quelques micromètres. Elle fonctionne de manière assez souple. Elle fait des essais en caractérisation d'éléments et en spectroscopie. Elle est aussi une véritable structure d'échanges entre archéologues et paléontologues.

En résumé, IPANEMA, c'est beaucoup de mises au point et de manipulations, qui nécessiteraient bien au moins deux personnels permanents supplémentaires. Une ligne de rayonnement, la ligne de lumière PUMA, sera bientôt dédiée notamment à la microtomographie.

D'APRÈS VOUS, À QUOI POURRAIT RESSEMBLER LA PALÉONTOLOGIE DANS LE FUTUR ?

Il est aussi difficile d'aller dans le futur que de remonter dans le temps. Je reste convaincu que tous les grands progrès en paléontologie étaient peu ou prou liés à des nouvelles méthodes d'analyse ou de calcul, notamment les calculs des degrés de ressemblance, des répartitions de caractères pour reconstituer les phylogénies. Dans les années 1970, très peu de personnes utilisaient des technologies d'analyse (même la simple microscopie électronique à balayage !) car ils avaient peur que les fossiles en souffrent. Puis il y a eu la tomographie, la spectrométrie, etc. Les techniques synchrotron non destructives et non invasives ont été un progrès colossal et il y en aura d'autres. En quarante ans, il s'est passé tellement de choses, prévoir ce qui se passera est une toute autre histoire.

Propos recueillis par Catherine Hordelalay.

[1] Épidiascope : appareil utilisé pour projeter par réflexion et pour la projection par transparence.

[2] Ammonite : coquillage enroulé vivant à l'ère des dinosaures jusqu'à la fin du Crétacé.

Portfolio

Issus de la nature
ou fabriqués par les êtres
humains, les matériaux anciens,
témoins des temps passés,
fascinent. Le synchrotron
est un outil d'exception
pour dévoiler leurs secrets.

Comment un organisme devient-il
fossile ? Pourquoi les cheveux
de la dépouille de Marie
de Bretagne ne se sont-ils
pas dégradés comme
ils auraient dû plus
de cinq cents ans après
sa mort ? Quelles techniques
pouvait-on employer
il y a 6000 ans pour fabriquer
une amulette en cuivre ?

Autant de questions auxquelles
les scientifiques tentent
d'apporter des réponses inédites
en étudiant de microprélèvements
de ces objets fragiles
et précieux.

40

Accumulation de coquilles marines sous l'effet d'une tempête dans le gisement fossilifère de Grignon [Yvelines, France, 45 millions d'années].

© D. Merle, MNHN

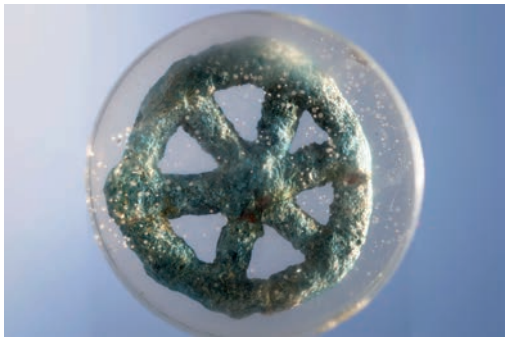




28

Micromors maintenant un cheveu de Marie de Bretagne enrobé dans un bloc de résine polyester. Cette configuration est une phase préparatoire pour l'obtention de sections fines de quelques micromètres d'épaisseur.

© A. Vicchi, CNRS-IPANEMA



32

Vue du revers de l'amulette de Mehrgarh au travers de l'enrobage de résine.

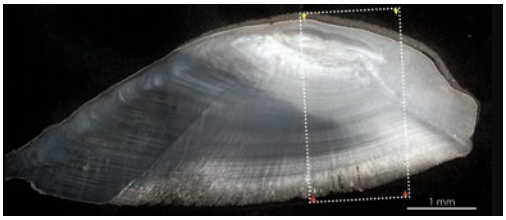
© C. Fresillon, CNRS Photothèque



36

Image en microscopie optique d'un otolithe, concrétion minérale présente dans l'oreille interne de certains vertébrés. La barre en bas à droite indique l'échelle.

© P. Guériau, IPANEMA-CNRS





44

Vue aérienne du site du synchrotron SOLEIL, avec le laboratoire IPANEMA au centre de la photo, devant le bâtiment circulaire du synchrotron.

© L. Persin, CAVOK Prod/SOLEIL

Préparation d'échantillons

L'étude physico-chimique des matériaux anciens est un véritable défi en matière d'analyse. Ils sont à la fois composites, mêlant matériaux inorganiques et organiques, et constitués de multiples composés, parfois présents uniquement sous forme de trace. L'information-clé qui permettra de comprendre un phénomène de conservation exceptionnelle ou d'altération avancée est souvent présente à une échelle de l'ordre du dixième de millimètre, voire à celle de l'atome. Effectuer un microprélèvement est alors nécessaire, et la mise en forme de ce dernier est contrainte notamment par le type d'analyse réalisé. Une étude structurale par diffraction des rayons X requiert quelques microgrammes de poudre finement broyée. Les micro-imageries nécessitent quant à elles la conservation de l'organisation spatiale des matériaux. On inclut généralement le prélèvement dans un bloc de résine découpé et poli, afin d'observer des coupes stratigraphiques de l'échantillon : couches de peinture, ou de corrosion dans le cas d'objets métalliques. Ces coupes sont utilisées telles quelles pour des mesures de la réflexion du rayonnement d'analyse, ou sont amincies afin de permettre à une partie du faisceau de traverser l'échantillon (mesures en transmission).

Le microprélèvement est une source de données très précieuse et peut être soumis à des campagnes d'analyses successives au cours de dizaines d'années, au gré de l'amélioration des techniques. Il importe donc de suivre son évolution.



REGARD D'EXPERT : LOÏC BERTRAND,
DIRECTEUR DU LABORATOIRE IPANEMA
(CNRS, MINISTÈRE DE LA CULTURE, UVSQ)
REGARD DE PÉDAGOGUE : HENRI DE PARSEVAL,
ENSEIGNANT DE SCIENCES ET VIE DE LA TERRE

Micromors maintenant un cheveu de Marie de Bretagne enrobé dans un bloc de résine polyester. Cette configuration est une phase préparatoire pour l'obtention de sections fines de quelques micromètres d'épaisseur.

© A. Vicchi, CNRS-IPANEMA



Des mèches cuivrées

REGARD D'EXPERT

Des cheveux de Marie de Bretagne, abbesse de Fontevraud décédée en 1477, ont été découverts dans son cercueil (fouilles du prieuré de la Madeleine, Orléans) dans un état de préservation exceptionnelle, particulièrement surprenant en climat tempéré. Pour étudier ces restes âgés de cinq siècles, différentes analyses, notamment par rayonnement synchrotron, ont été conduites sur des sections transversales de cheveux : chaque cheveu est placé dans un tube d'une centaine de micromètres de diamètre, alors rempli de résine polyester. Une fois durci, le système tube-résine-cheveux est sectionné mécaniquement en tranches de 2 micromètres d'épaisseur. Les tranches sont déposées sur des supports compatibles avec des analyses par un faisceau de rayons infrarouges ou X. Sur les cartographies – des groupements chimiques et types d'atome – obtenues, du cuivre a été observé à des concentrations 1000 fois supérieures à celles retrouvées dans des cheveux modernes.

L'hypothèse selon laquelle Marie de Bretagne a été inhumée en présence d'objets contenant du cuivre a pu être confirmée par un réexamen des vestiges : de petits fragments d'objets en cuivre (rivet, épingle) ont été découverts. En se dégradant, ces objets ont libéré du cuivre, qui a diffusé dans les cheveux de la dépouille et enrayé les mécanismes de dégradation de la kératine qui les constitue. Ces données expérimentales permettent donc de proposer un scénario à l'origine de la conservation exceptionnelle des cheveux.

REGARD DE PÉDAGOGUE

L'étude des cheveux de Marie de Bretagne est un bel exemple de l'apport des techniques et de collaboration entre différentes disciplines scientifiques.

Le problème posé est le suivant : quelle est la cause de la non dégradation des cheveux au cours des siècles ? Sa résolution a d'abord nécessité l'emploi de plusieurs techniques d'analyse complémentaires. Les chercheurs ont ainsi découvert que les fibres composant les cheveux étaient très bien préservées, de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique, et qu'elles contenaient des éléments chimiques exogènes, comme le cuivre. Les progrès technologiques et la physique contemporaine, par le biais de l'outil synchrotron, rendent possible une analyse avec une précision inégalée. Par analogie, les progrès de l'optique et de la fabrication des lentilles au XVII[e] siècle avaient fait naître le microscope et donné accès à une nouvelle échelle d'étude du vivant.

Comment expliquer cette haute teneur en cuivre des cheveux ? Les taux de métaux dans les cheveux sont parfois utilisés comme indicateurs biologiques en médecine. Dans le cas de l'abbesse, le taux de cuivre et sa localisation témoignent d'une origine exogène et expliquent l'absence de dégradation des cheveux.

C'est donc grâce aux analyses faites sur synchrotron que la présence d'objets métalliques dans le tombeau a été déduite, et a ensuite pu être confirmée par de nouvelles fouilles : les approches « classiques » et modernes de l'archéologie s'alimentent mutuellement.



Mèche de cheveux provenant
de la dépouille
de Marie de Bretagne
© IPANEMA CNRS/MIC/UVSQ

QUESTIONS D'ENSEIGNEMENT

Ces documents peuvent être utilisés en seconde générale pour traiter du thème « La nature du vivant » (thème 1). Au-delà des méthodes de détermination simple applicables en travaux pratiques, ils font découvrir des méthodes plus élaborées qui permettent de comprendre plus précisément la manière dont sont composés les êtres vivants.

En enseignement d'exploration « Méthodes et pratiques scientifiques » (MPS), ces documents peuvent être mobilisés dans un grand nombre de thèmes. Dans « investigation policière » ou « vision du monde », l'accent pourra être mis sur les techniques permettant d'obtenir des informations précises à partir d'un simple cheveu. Dans « cosmétologie » ou « prévention des risques », les questions de l'origine du cuivre dans les cheveux et des effets de ce métal sur un processus biologique pourront être développées.

Imagerie de matériaux anciens

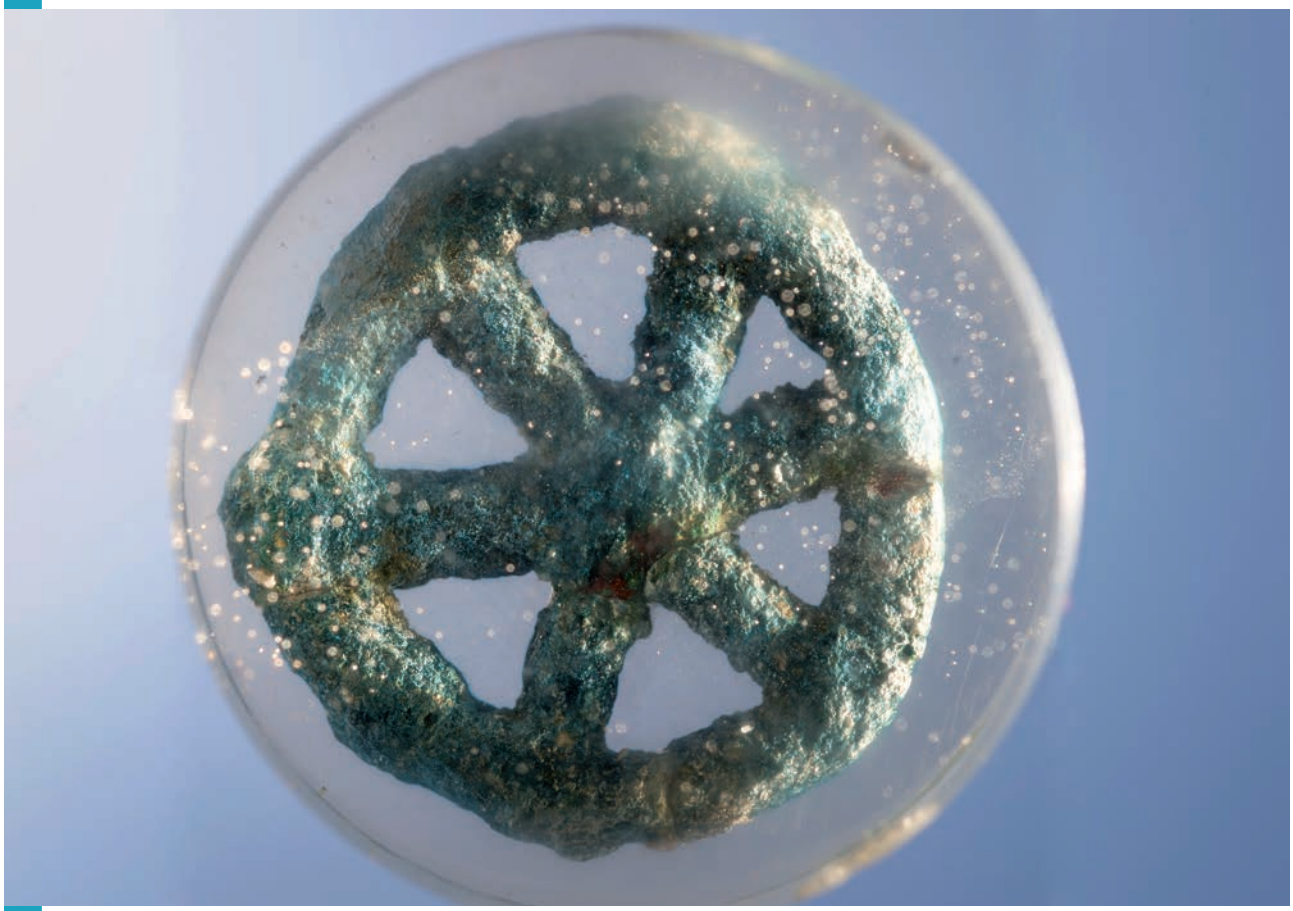
Les matériaux anciens, et en particulier les matériaux de l'archéologie, sont variés et très hétérogènes du point de vue de leur composition chimique, des proportions de leurs composants et de la répartition spatiale de ces composants, souvent mélangés au sein de l'objet étudié. Si l'on peut obtenir une image de leur distribution spatiale, il devient possible de reconstruire des zones de contraste entre les composants. Des formes imperceptibles pour l'œil humain peuvent révéler de multiples informations sur les objets étudiés ou leur mode de conservation. Par exemple, visualiser la localisation d'éléments chimiques incorporés dans un fossile au cours du temps d'enfouissement permet de mieux distinguer les zones correspondant aux os ou aux tissus mous minéralisés.

Deux types de techniques d'imagerie sont utilisés : le balayage de l'échantillon à l'aide d'un microfaisceau de lumière pour reconstruire une image point par point, ou le « plein champ », avec un faisceau large permettant d'enregistrer l'image d'une plus large zone. L'imagerie permet également de corréler la localisation spatiale et l'identification physicochimique : où se situe quel type de molécule ou d'atome ? Ceci permet de traiter des données statistiques exploitant la combinaison de ces deux informations. À partir d'images constituées d'un nombre suffisant de pixels, il est alors possible d'établir des liens entre structure, défauts cristallins, présence d'éléments-traces et distribution spatiale.

REGARD D'EXPERT : MATHIEU THOURY,
SCIENTIFIQUE AU LABORATOIRE IPANEMA
(CNRS, MINISTÈRE DE LA CULTURE, UVSQ)
REGARD DE PÉDAGOGUE : OLIVIER SCARNIÈRE,
ENSEIGNANT DE PHYSIQUE-CHIMIE

Vue du revers de l'amulette de Mehrgarh au travers de l'enrobage de résine, plus ancien témoignage connu d'une fabrication par fonte à la cire perdue.

© C. Fresillon, CNRS Photothèque



Secrets de fabrication

REGARD D'EXPERT

En 1985, une petite amulette en forme de roue, principalement composée d'oxyde de cuivre (cuprite), a été trouvée par la Mission archéologique française de l'Inde sur le site de Mehrgarh – dans l'actuel Pakistan – dans un niveau d'occupation du sol daté de 6 000 ans. Dans les années 2 000, une première étude menée au Centre de recherche et de restauration des musées de France avait permis de conclure à l'une des plus anciennes fabrications par « fonte à la cire perdue », une technique encore utilisée de nos jours. Mais la corrosion intégrale de l'objet ne permettait pas de comprendre son élaboration.

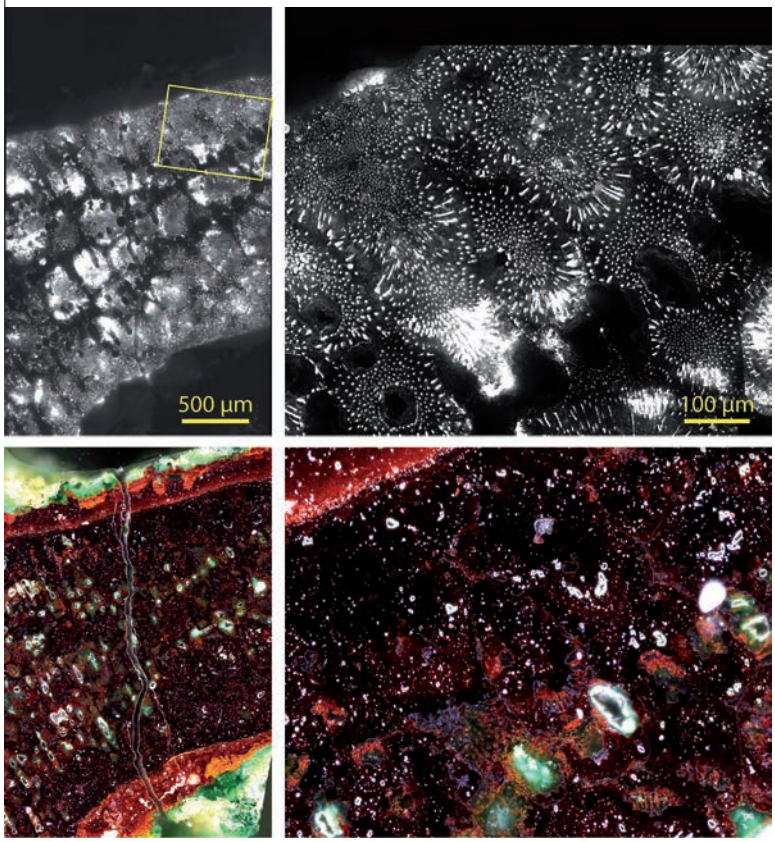
En 2016, une approche d'imagerie de photoluminescence UV-visible, développée au laboratoire IPANEMA et sur la ligne de lumière DISCO à SOLEIL, a permis de révéler que la cuprite de l'amulette n'est pas uniforme : sont présents de minuscules bâtonnets qu'aucune autre technique d'analyse ne rend visibles. Ces bâtonnets de cuprite datent de la fabrication de l'amulette. Ils se sont retrouvés piégés au sein du cuivre fondu, après sa solidification à haute température. Au cours du temps, tout le reste du cuivre s'est également corrodé en cuprite. Le contraste révélé par photoluminescence résulte d'une différence de défauts cristallins entre les deux cuprites. Il donne la clé de reconstruction de la chaîne de fabrication de l'amulette, et ce avec un niveau de détail sans précédent pour un objet aussi corrodé.

REGARD DE PÉDAGOGUE

Les objets métalliques anciens sont très souvent retrouvés altérés par la corrosion. Que signifie ce terme ? La corrosion d'un matériau correspond à la dégradation qu'il subit à cause des interactions physicochimiques qu'il peut avoir avec son environnement. Elle dépend à la fois de la composition chimique de l'environnement (eau, qui peut contenir des éléments chimiques comme du chlore, dioxygène de l'air, dioxyde de carbone, gaz polluants, etc.) et des conditions physiques dans lesquelles l'objet s'est trouvé (température, pression, etc.). La corrosion met en jeu des transformations chimiques appelées « réactions d'oxydoréduction ».

Dans le cas de l'amulette, celle-ci était initialement en cuivre et est restée enfouie dans le sol pendant des milliers d'années. Durant ce temps, elle a subi une corrosion qui a conduit à l'oxydation de tout le cuivre présent au départ. Il s'est oxydé en cuprite, autre nom de l'un des oxydes de cuivre, l'oxyde cuivreux Cu_2O. Cependant, il a été découvert que la structure de la cuprite au sein de l'amulette n'est pas uniforme. Elle inclut de petits bâtonnets qui présentent certains défauts cristallins : des atomes d'oxygène sont manquants dans la cuprite des bâtonnets. Or, ces défauts n'existent pas dans la cuprite formée par corrosion.

Cette découverte permet de mieux comprendre le mode de fabrication de l'amulette.



Images comparées de photoluminescence à haute dynamique spatiale [PL, en haut] et de microscopie optique [en bas]. La zone imagée correspond à une portion d'un des rayons de l'amulette Mehrgarh. L'image PL révèle une structure eutectique en bâtonnets, invisible par toute autre technique testée.
© T. Séverin-Fabiani, M. Thoury, L. Bertrand, B. Mille, IPANEMA, CNRS/MIC/UVSQ, SOLEIL, C2RMF

QUESTIONS D'ENSEIGNEMENT

Oxydoréduction, corrosion, matériaux
Terminale STD2A – terminale STL-STI2D – spécialité physique – terminale S
Pourquoi les artisans travaillent-ils de nos jours sous atmosphère réductrice (sans dioxygène) ? Répondre en argumentant.
Lister les différentes causes ayant provoqué la corrosion de l'amulette.

Changement d'état
Collège cycle 4, 1re S, terminale STI2D
Rechercher comment sont élaborés les objets métalliques avec la technique de la cire perdue.
Rechercher ou déterminer les températures de fusion de la cire, de la paraffine, du plâtre, de l'argile et du cuivre. À partir de ces données, justifier le choix de certains de ces matériaux dans la technique de la cire perdue.

Le patrimoine sous irradiation

Les « techniques d'analyse synchrotron » sont de plus en plus appliquées à l'étude des objets du patrimoine. Mais les interactions générées, lors de l'analyse, entre le rayonnement synchrotron très intense et la matière étudiée peuvent induire des modifications de cette dernière. Concernant les matériaux patrimoniaux, l'enjeu est de taille. D'une part, leur hétérogénéité rend ardue la prédictibilité des modifications ainsi induites, qui dépendent des composés analysés et des conditions expérimentales : les vitesses de propagation des phénomènes d'altération s'échelonnent de la microseconde à la dizaine d'années ! D'autre part, les objets analysés ont une très grande valeur patrimoniale, et leur unicité requiert des précautions particulières.

Ces enjeux sont également importants pour l'étude de prélèvements, voire de microprélèvements, parfois seuls témoins physiques accessibles de l'objet dont ils sont issus. Ils sont soumis à des analyses répétées pendant plusieurs dizaines d'années et les modifications physicochimiques dues au faisceau d'analyse risquent alors de compromettre l'interprétation de résultats obtenus sur des zones déjà analysées.

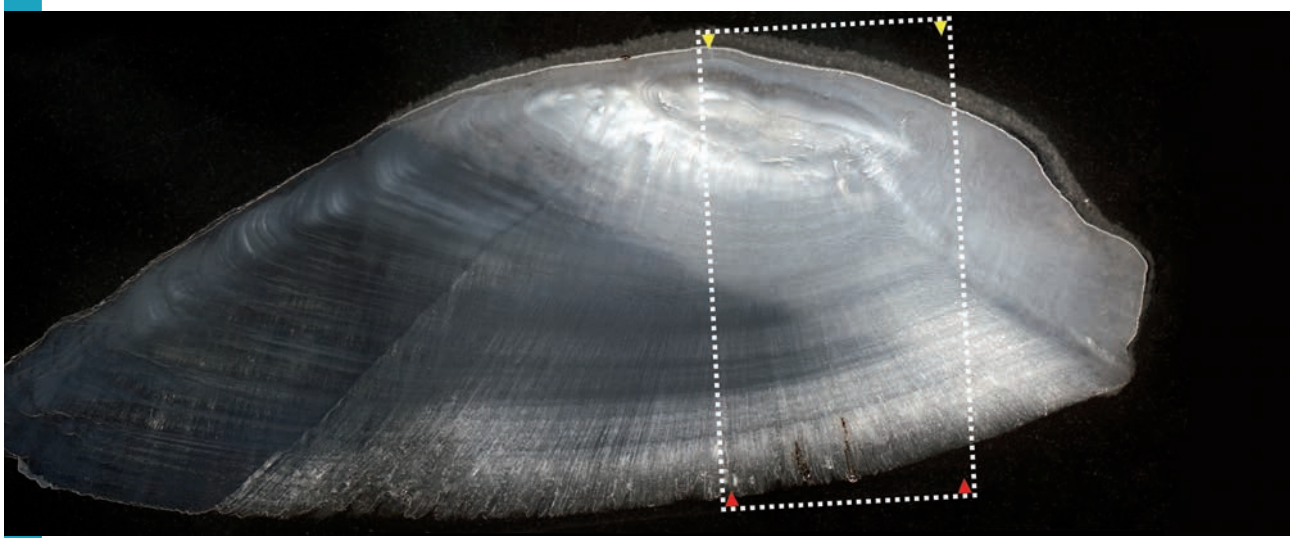
Pour pallier l'émergence de dégâts d'irradiation, la communauté des « matériaux anciens » (conservateurs, paléontologues, scientifiques des synchrotrons, etc.) se structure et propose de nouvelles pratiques afin de détecter et suivre ces modifications mais aussi, de développer des protocoles d'analyse atténuant leurs effets.



REGARD D'EXPERT : PIERRE GUÉRIAU, SCIENTIFIQUE AU LABORATOIRE IPANEMA (CNRS, MINISTÈRE DE LA CULTURE, UVSQ)
REGARD DE PÉDAGOGUE : OLIVIER SCARNIÈRE, ENSEIGNANT DE PHYSIQUE-CHIMIE

Image en microscopie optique d'un otolithe, concrétion minérale présente dans l'oreille interne de certains vertébrés. La barre en bas à droite indique l'échelle. La portion encadrée en pointillés a été analysée sous UV [voir page 39].

© P. Guériau, IPANEMA-CNRS



Dégâts d'irradiation

REGARD D'EXPERT

Les otolithes sont des concrétions minérales se formant dans l'oreille interne des vertébrés, surtout chez les poissons téléostéens. Ils constituent des archives biogéochimiques qui enregistrent les variations de l'environnement de vie de l'animal au cours de sa croissance.

Des spécimens anciens, comme cet otolithe de perche qui vivait il y a environ 10 000 ans sur la côte péruvienne, sont ainsi étudiés par différentes techniques géochimiques dans le but de reconstituer le paléoenvironnement de ce poisson.

S'il est difficile de le distinguer en lumière visible, l'illumination sous ultraviolets révèle clairement (figure de droite, p. 39) que l'irradiation de l'otolithe lors de son étude par de multiples techniques a généré divers dégâts : les lignes correspondent à l'enregistrement des profils de concentration de plusieurs types d'atomes à travers l'otolithe ; les carrés et rectangles indiquent l'emplacement de zones cartographiées par des techniques d'imagerie, et les cercles isolés montrent des impacts ponctuels du faisceau d'analyse.

Il n'est pas non plus à exclure que d'autres effets secondaires, non visibles, se produisent également, comme par exemple des modifications de l'état d'oxydation de certains constituants de l'échantillon.

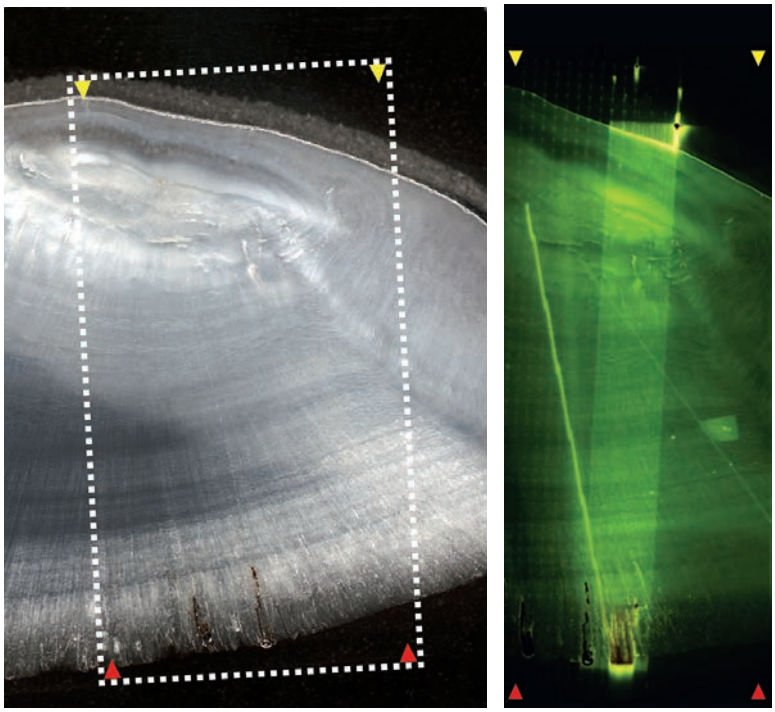
REGARD DE PÉDAGOGUE

Les matériaux anciens sont précieux et ne doivent pas être détériorés. Pour préserver leur intégrité, les étudier nécessite des précautions particulières. Or, certaines analyses physicochimiques consomment tout ou partie de l'échantillon étudié. Dans ce cas, vérifier la reproductibilité des mesures en les répétant n'est souvent pas possible.

Des techniques d'étude utilisant l'infrarouge, les ultraviolets ou les rayons X ont été développées ou optimisées dans les laboratoires, notamment en utilisant les synchrotrons. Ces rayonnements interagissent avec la matière de différentes façons. L'échantillon peut laisser passer ou absorber les rayonnements (radiographie, spectroscopie d'absorption), les dévier dans des directions privilégiées (diffraction) ou émettre un rayonnement de moindre énergie (fluorescence). Ces techniques apparaissent comme une alternative parfaite car elles sont dites « non destructives » : elles n'altèrent pas l'échantillon.

En réalité, ce n'est pas tout à fait le cas. Le rayonnement peut modifier localement l'échantillon, générant ainsi une transformation physicochimique qui peut perturber l'interprétation des résultats obtenus.

C'est pourquoi les scientifiques travaillent aux moyens d'évaluer finement les conséquences des techniques employées, pour les prendre en compte lors de l'interprétation des résultats et développer des protocoles d'étude altérant encore moins les échantillons.



La portion de l'otolithe encadrée [image de gauche] a été éclairée sous UV [image de droite]. Sont ainsi révélés les dégâts dus aux différentes analyses subies par l'otolithe au cours de son étude sur synchrotron.
© P. Guériau, IPANEMA-CNRS

QUESTIONS D'ENSEIGNEMENT

Programme de 1re S : interaction lumière-matière, modèle corpusculaire de la matière
Classer les rayonnements cités dans le texte en fonction de leurs longueurs d'onde. Donner la relation entre énergie et longueur d'onde. Classer maintenant ces rayonnements du moins au plus énergétique.
Comment expliquer le phénomène de fluorescence au niveau atomique ?

Utilisation des ondes électromagnétiques [terminale STI2D/STL, STD2A, ST2S]
Rappeler ce qu'est une onde électromagnétique et citer d'autres applications des rayonnements ultraviolet, infrarouge et X.
Quels sont les rayonnements qui ne sont pas cités dans le texte ? Sont-ils dangereux pour l'homme ?
En imagerie IR, on utilise les différences d'absorption de cette gamme de longueurs d'onde par les matériaux constitutifs de l'échantillon. Quelle différence y a-t-il avec l'utilisation des rayonnements IR faite dans les caméras thermiques ?

Mettez-vous à la place du chercheur !
Pourquoi l'analyse par rayonnement est-elle privilégiée au détriment des analyses physicochimiques ?
Citer quelques analyses chimiques possibles qui permettraient de mieux connaître l'objet à étudier.
Comment peut-on déterminer l'âge d'un objet ancien ?

Processus de fossilisation

La taphonomie, discipline de la paléontologie, étudie la genèse des gisements fossilifères et les processus de dégradation des organismes, de la mort à la fossilisation.

Dès leur mort, une chaîne d'événements biologiques et physicochimiques altère les organismes et les conduit parfois jusqu'à la fossilisation. Pour reconstituer cette chaîne, il faut connaître l'écologie et l'anatomie des organismes, leur géochimie pour retracer les altérations, et les roches les contenant. Trois paramètres majeurs sont à prendre en compte :
– l'existence d'un squelette : sans squelette, les organismes se fossilisent rarement ; si c'est le cas, on parle de fossilisation exceptionnelle. En présence de squelette, on distingue les formes constituées d'une seule pièce de celles composées de plusieurs et soumises à la désarticulation ;
– le temps d'enfouissement : plus il est court, plus les organismes ont de chances de se fossiliser en échappant à la biodégradation de surface, très intense ;
– le séjour dans le sédiment : une fois les organismes enfouis, l'altération peut continuer. Elle est surtout géochimique, *via* des échanges entre la roche et les restes d'organisme. Ces transformations peuvent contribuer, soit à préserver des parties anatomiques dans le cas de fossilisations exceptionnelles, soit à dégrader encore plus les restes, parfois jusqu'à leur disparition.



REGARD D'EXPERT : DIDIER MERLE,
MAÎTRE DE CONFÉRENCES
AU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
REGARD DE PÉDAGOGUE : HENRI DE PARSEVAL,
ENSEIGNANT DE SCIENCES ET VIE DE LA TERRE

Accumulation de coquilles marines sous l'effet d'une tempête dans le gisement fossilifère de Grignon [Yvelines, France, 45 millions d'années].

© D. Merle, MNHN



De l'ombre à la lumière

REGARD D'EXPERT

L'échantillon de malacofaune provient du gisement fossilifère de Grignon, célèbre pour sa richesse en espèces et la très grande fraîcheur de ses coquilles. Ces propriétés permettent de classer Grignon dans la catégorie des gisements à concentration exceptionnelle *(Konzentrat Lagerstätte)*.

Il y a 45 millions d'années, au Lutétien, Grignon faisait partie d'un point-chaud de la biodiversité en milieu tropical. Ce contexte paléobiogéographique explique en partie la richesse observée, qui provient aussi de couches géologiques à concentration de coquilles. Drainées puis accumulées dans des chenaux sous l'action de tempêtes, ces coquilles sont souvent cassées et les valves des bivalves fréquemment désarticulées. Autre indice de ce transport : l'hétérogénéité écologique de l'assemblage, constitué de formes qui n'ont pas vécu ensemble, certaines fouisseuses de fonds meubles, d'autres fixées sur fonds indurés ou libres et inféodées aux prairies sous-marines. En revanche, l'enfouissement des coquilles a été rapide, permettant une excellente conservation attestée par la révélation, sous lumière UV, de motifs colorés résiduels qui deviennent fluorescents. Les motifs sont principalement de type radial chez les bivalves et spiral chez les gastéropodes. Les quelques coquilles qui en sont dépourvues étaient, à l'instar de leurs correspondants actuels, de couleur unie. Ce résultat illustre le très faible degré d'altération des coquilles de ce gisement.

REGARD DE PÉDAGOGUE

Un tel échantillon de roche (photo p. 41) était observable dès l'Antiquité, mais l'interprétation actuelle de sa structure n'a été permise qu'à la suite d'une longue évolution des idées.

L'instauration d'une séparation nette entre le monde vivant et le monde minéral, et le rejet de la notion de génération spontanée retirent aux roches le pouvoir de produire par elles-mêmes des formes semblables à celles des êtres vivants. Ces coquilles ne peuvent alors provenir que d'anciens animaux.

Le principe d'actualisme conduit à renoncer aux événements exceptionnels (déluge) comme explication de ce mélange de sédiments et de coquilles au milieu du bassin parisien. Les géologues privilégient les explications par causes naturelles, analogues à celles observées de nos jours (ici, la sédimentation en milieu littoral). Ils estiment par ce même principe le paléoenvironnement et les conditions de sédimentation à l'origine de ce calcaire coquillier.

Les progrès de la systématique permettent de comparer de manière rigoureuse les fossiles les plus complets (ci-contre) avec d'autres spécimens connus. Cette comparaison conduit à situer la formation de cette roche dans le temps, *via* les méthodes de datation relatives, et contribue aux connaissances sur l'évolution du vivant.



Échantillon de coquilles de Grignon [Yvelines, France, 45 millions d'années] photographiées sous lumière UV et présentant pour la plupart des motifs colorés résiduels.
© D. Merle, MNHN

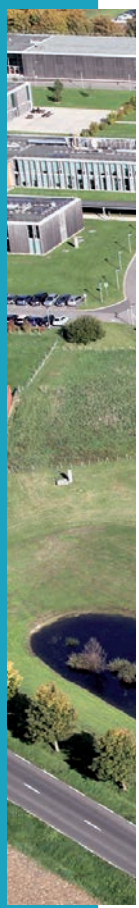
QUESTIONS D'ENSEIGNEMENT

Ces figures peuvent être exploitées du cycle 3 à la seconde générale, de manière analogue, mais adaptée aux connaissances et compétences travaillées. La première photo permet de situer les élèves dans le temps long de la géologie, d'engager une réflexion sur l'origine de cette roche ou encore d'introduire la notion de fossile. À l'aide d'une clé de détermination, les élèves peuvent situer les spécimens de la seconde photo dans des taxons assez larges : Mollusques, Gastéropodes ou Bivalves. Par une comparaison avec d'autres échantillons, actuels ou fossiles, ce travail ouvre la voie à l'idée d'évolution de la biodiversité au cours des temps géologiques.
En terminale S, le phénomène sédimentaire est situé en relation avec l'érosion par la notion de recyclage des matériaux (thème 1.B.4). L'accumulation des coquilles de la première photo n'est pas due à l'érosion, mais un parallèle peut être fait entre la formation des coquilles et leur sédimentation et l'altération chimique des carbonates. En enseignement de spécialité (thème 2), l'exemple du calcaire de Grignon, étayé par la description de la taphonomie et le « regard d'expert », permet d'illustrer en quoi les roches sédimentaires peuvent être considérées comme des « enregistrements » des conditions environnementales passées, et en particulier du climat.

IPANEMA au SOLEIL

La plateforme IPANEMA (Institut photonique d'analyse non destructive européen pour les matériaux anciens) est le fruit d'une réflexion menée entre 2004 et 2012 par des archéologues, des historiens, et des scientifiques de la conservation et des environnements anciens. La recherche menée à IPANEMA est articulée autour de développements méthodologiques transverses aux champs thématiques couverts. Elle connecte ses missions de service et de recherche en accueillant des équipes pluridisciplinaires pour des temps longs, ce qui contribue à la fois à la définition de nouvelles questions scientifiques et à l'émergence de nouvelles modalités d'analyse synchrotron. La ligne de lumière PUMA (Photons utilisés pour les matériaux anciens), installée au synchrotron SOLEIL et qui sera principalement dédiée à l'étude de matériaux anciens avec des rayons X de haute énergie, est le fruit de réflexions croisant les besoins des scientifiques utilisant le synchrotron et les potentialités des nouvelles approches d'imagerie, particulièrement adaptées à la complexité de ces matériaux.

IPANEMA est aussi impliquée dans plusieurs projets nationaux ou internationaux, et coordonne le réseau francilien d'étude des matériaux anciens et patrimoniaux. Sa localisation sur le site du synchrotron SOLEIL favorise une interaction fine entre ses scientifiques, les communautés utilisatrices et les lignes de lumière du synchrotron. Attractive car unique au monde, IPANEMA concourt ainsi à structurer les communautés de chercheurs s'intéressant aux matériaux anciens.



REGARD D'EXPERT : SOPHIE DAVID,
SCIENTIFIQUE AU LABORATOIRE IPANEMA
(CNRS, MINISTÈRE DE LA CULTURE, UVSQ)
REGARD DE PÉDAGOGUE : THIBAUT DEGUILLAUME,
ENSEIGNANT DE PHYSIQUE-CHIMIE

Vue aérienne du site
du synchrotron SOLEIL,
avec le laboratoire IPANEMA
au centre de la photo,
devant le bâtiment circulaire
du synchrotron.

© L. Persin, CAVOK Prod/SOLEIL



Provoquer les interactions

REGARD D'EXPERT

Des équipes du Rijksmuseum d'Amsterdam et de l'université d'Amsterdam collaborent avec IPANEMA depuis 2012. Leur travail porte notamment sur la compréhension des processus de dégradation de couches picturales composées de blanc de zinc ou de blanc de plomb altérant certaines œuvres, du peintre Rembrandt par exemple, au cours du temps, les couches picturales peuvent devenir transparentes, se déformer en créant des protubérances, etc. En collaboration avec IPANEMA, les chercheurs néerlandais développent de nouvelles approches analytiques pour mieux caractériser les réactions physicochimiques entre pigment et liant, processus complexes à l'origine de ces modifications.

Dans le cadre d'une collaboration, ils sont accueillis à IPANEMA et, avec l'aide des chercheurs du laboratoire, ils optimisent les phases de préparation d'échantillons : enrobage de microéchantillons, polissage des surfaces d'analyse, découpe de sections de quelques micromètres d'épaisseur, précaractérisation en microscopies photonique ou électronique. Ces différentes préparations et caractérisations permettent une optimisation des mesures réalisées sous lumière synchrotron. Il faut aussi développer les nouvelles modalités de collecte et de traitement des données scientifiques qui permettront leur interprétation ; cette phase de traitement des données est une autre étape-clé de la recherche.

Lorsque ces différents développements spécifiques sont au point, ils peuvent à leur tour être utilisés pour d'autres projets, associés à l'étude d'objets archéologiques ou de spécimens paléontologiques entre autres.

REGARD DE PÉDAGOGUE

Dans le monde de la recherche, des équipes spécialisées dans différents domaines sont très souvent amenées à collaborer afin de répondre à une problématique donnée. Ici, les équipes du Rijksmuseum et de l'université d'Amsterdam utilisent les technologies disponibles à IPANEMA afin de caractériser les réactions physicochimiques qui peuvent altérer certaines peintures anciennes.

Afin de mener à bien une telle étude, une phase préparatoire durant laquelle les chercheurs vont précaractériser les échantillons est nécessaire. Pour cela, ils utilisent différents types de microscopie.

La microscopie photonique utilise les interactions entre les photons (particules de lumière) et les atomes des échantillons et permet d'en distinguer les détails à l'échelle de quelques dixièmes de micromètre. Les échantillons doivent être minutieusement préparés (planéité notamment) afin de permettre une observation détaillée. Avec un pouvoir de résolution bien supérieur pouvant atteindre quelques dixièmes de nanomètre, la microscopie électronique utilise quant à elle les interactions entre les électrons (particules chargées négativement) et les atomes des échantillons. Elle permet alors d'avoir une information à l'échelle de quelques atomes.



Préparation et mise en place d'un reste de cheveu, dans un ultramicrotome de la plateforme IPANEMA, en vue de son analyse.
© C. Frésillon/CNRS Photothèque

QUESTIONS D'ENSEIGNEMENT

Cohésion et transformations de la matière (1re S)
Donner la définition d'une particule ainsi que des exemples. Quelles sont les particules élémentaires utilisées en microscopie ? Donner leurs spécificités.

Couleurs et peintures (terminale STD2A)
Quels sont les constituants d'une peinture ? Expliciter les rôles du pH et de l'humidité sur la couleur d'un pigment ou d'un colorant.

Images de l'invisible (terminale STD2A)
Donner les principes et les techniques d'examen d'œuvres d'art en vue de leur restauration.

Gestion de l'énergie et communication dans l'habitat (terminale STI2D)
La lumière peut être modélisée par des particules ou par des ondes. Quel modèle semble pertinent dans le cadre de la microscopie photonique ? Quelles sont les interactions entre lumière et matière ?

Pour aller plus loin
Rechercher quels sont les différents types de microscopes électroniques utilisés en sciences.
Existe-t-il d'autres types de microscopes ? Que peut-on dire de leur pouvoir de résolution ?

Le synchrotron SOLEIL

Ce centre de recherche de haut niveau est également un lieu d'échanges et de diffusion de la culture scientifique et technique qui accueille un large public : **élèves**, **étudiants**, **enseignants**, et **toute personne curieuse de découvrir la recherche de pointe** qui s'y développe.

Enseignants des académies de Paris, Versailles et Créteil, vous souhaitez enrichir votre **culture scientifique**, parfaire vos connaissances sur le rayonnement synchrotron et ses applications, **rencontrer des chercheurs qui travaillent à SOLEIL**, vous pouvez vous inscrire aux stages du **Plan académique de formation**.

N'hésitez pas à visiter l'espace éducation sur notre site : **www.synchrotron-soleil.fr**

