



HAL
open science

Le synchrotron, un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine

Loïc Bertrand, Solenn Reguer, Jean Doucet

► **To cite this version:**

Loïc Bertrand, Solenn Reguer, Jean Doucet. Le synchrotron, un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine. *L'Actualité Chimique*, 2007, 312-313, pp.105-111. hal-02133596

HAL Id: hal-02133596

<https://hal.science/hal-02133596>

Submitted on 10 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Le synchrotron

Un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine

Loïc Bertrand, Solenn Reguer et Jean Doucet

Résumé Hétérogénéité, complexité, diversité, rareté sont les mots-clés qui caractérisent en premier lieu les matériaux du patrimoine. Pour mieux comprendre ces matériaux complexes, tenter de limiter la dégradation d'objets, œuvres et monuments, les laboratoires du patrimoine ont de plus en plus recours aux méthodes microfaisceau. Parmi les sources disponibles, les synchrotrons permettent l'accès aux méthodes de spectroscopie et structurales dans des conditions inégalables en laboratoire, notamment lorsqu'il s'agit de cartographier les propriétés des matériaux à l'échelle du micromètre, voire du nanomètre. Le développement des méthodes synchrotron intéressent donc l'ensemble des sciences des matériaux du patrimoine.

Mots-clés **Synchrotron, photonique, patrimoine, archéologie.**

Abstract **Synchrotron: a versatile tool for the chemical study of heritage materials**
Heterogeneity, complexity, diversity, scarcity are the keywords that best characterise cultural heritage materials. To gain a better understanding of these complex materials, to try to limit the degradation of objects, works and monuments, heritage laboratories have more and more recourse to microbeam methods. Among the available sources, synchrotrons give access to spectroscopy and structural methods with matchless performances compared to laboratory setups, in particular to image the properties of materials at a micrometer or even nanometer scale. The development of synchrotron techniques is therefore of particular significance for the whole field of heritage material science.

Keywords **Synchrotron, photonics, heritage, archaeology.**

Les matériaux du patrimoine, hétérogènes et complexes, requièrent une analyse de pointe

Les recherches sur les objets archéologiques, les œuvres d'art et les monuments historiques requièrent la mise en œuvre de stratégies analytiques spécifiques des matériaux qui les constituent [1-2]. Ainsi, les analyses physico-chimiques fournissent des informations essentielles concernant la morphologie, la composition et la structure des matériaux étudiés. Ces données, mises en parallèle avec l'étude des sources écrites anciennes ou encore le style des objets révélant le contexte historique, aident à préciser la nature, l'origine des matières premières, ou encore à déchiffrer un système technique d'élaboration ou de transformation des objets. De plus, confrontées aux conditions de conservation ou d'enfouissement, les analyses physico-chimiques permettent de mieux appréhender les processus d'altération ou de mettre en évidence les multiples interventions dont une œuvre a fait l'objet, afin de procéder à un choix éclairé des méthodes de conservation, voire des objets mêmes à préserver.

Cependant, les objets du patrimoine présentent de vrais défis analytiques. Souvent formés et transformés manuellement à partir d'ingrédients naturels, ils peuvent être fortement altérés. De ce fait, la physico-chimie des assemblages composites considérés est particulièrement complexe : des composés organiques, minéraux, ainsi que les produits d'altération et/ou d'interaction sont intimement mélangés. Dans des cas aussi différents que la surface d'un objet métallique corrodé ou les couches picturales d'une œuvre de

chevalet, l'hétérogénéité est présente à différentes échelles, parfois sur plus de sept ordres de grandeur, du macrométrique au nanométrique. À l'instar des matériaux des sciences de l'environnement ou de la terre, obtenir une information chimique et structurale statistiquement représentative aux échelles pertinentes d'hétérogénéité est néanmoins un pré-requis indispensable à leur compréhension. Ainsi, l'étude des grains minéraux, des inclusions, surfaces et interfaces, fissures, défauts de microstructure, des agencements supramoléculaires formés par les tissus fibrillaires revêt une importance particulière, dans une gamme dite mésoscopique (échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique, accessible à l'oeil nu, et l'échelle nanométrique, celle des environnements atomiques).

Cette complexité des matériaux étudiés suggère l'utilisation combinée de différentes méthodes d'investigation. Pour ce faire, des techniques analytiques classiques sont employées afin d'appréhender la composition, la structure et la morphologie. En complément des méthodes de microscopie (optique, électronique), des méthodes photoniques résolution entre 50 μm et 1 mm sont employées en laboratoire : fluorescence X, diffraction X et microscopie infrarouge.

Cependant, du fait de la grande hétérogénéité des matériaux considérés, l'accès à l'échelle du micromètre apporte des informations détaillées essentielles, notamment sur l'organisation et les propriétés chimiques des composés. En ajoutant la résolution spatiale aux techniques classiques, le développement de microfaisceaux (faisceaux d'ions, rayonnement synchrotron ou microsonde électronique) permet aujourd'hui des avancées majeures en sciences des matériaux du patrimoine.

Encadré 1

Le synchrotron SOLEIL

Localisé sur le plateau de Saclay, SOLEIL est la nouvelle source de rayonnement synchrotron en France. Son ouverture aux utilisateurs est prévue fin 2007-début 2008. Le rayonnement synchrotron résulte de l'accélération de particules relativistes (électrons à 2,75 GeV) circulant dans un « anneau de stockage » (352 m de circonférence). L'anneau de SOLEIL abrite quarante-trois emplacements pouvant accepter des lignes de lumière, vingt-cinq lignes étant construites pendant la période de démarrage 2007-2009. Une dizaine de lignes de faisceau de SOLEIL sont plus particulièrement concernées par les thématiques du patrimoine, avec une demande concentrée auprès des lignes d'imagerie dans les domaines X et infrarouge.



Dans ce contexte, le rayonnement synchrotron apporte des spécificités notables [3-5] telles que la faible divergence intrinsèque de son émission (pour un synchrotron de troisième génération, comme le synchrotron SOLEIL, voir *encadré 1*). S'ajoutent à cela les récents développements en matière d'optique des rayons X (voir *encadré 2*) qui permettent la construction de lignes de lumière microfaisceau d'une forte brillance, avec un flux jusqu'à 10^{10} fois plus intense qu'un générateur de rayons X de laboratoire (anode tournante) au niveau de l'échantillon. De plus, la polarisation linéaire du rayonnement synchrotron permet de réduire le bruit de fond et, de ce fait, améliore nettement les limites de détection. Or, de basses limites de détection sont nécessaires pour révéler les éléments traces qui, malgré leur présence en faible teneur, ont une grande importance comme catalyseurs des processus d'altération, comme marqueurs de provenance ou des procédés d'élaboration.

Le spectre du rayonnement synchrotron s'étend continûment depuis l'infrarouge lointain (10^{-4} eV) jusqu'aux rayons X durs (100 keV) (voir *figure page suivante*). L'utilisation de monochromateurs autorise la sélection très précise de l'énergie de l'analyse. La source synchrotron se comporte en quelque sorte comme un laser, continûment accordable depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X, rendant possible l'accès à la quasi intégralité des méthodes spectroscopiques et structurales sur cette gamme énergétique (voir ci-après). Les méthodes d'analyse sous rayonnement synchrotron viennent ainsi répondre à des questions spécifiques avec une résolution plus fine en imagerie, des données quantitatives et/ou une sélectivité chimique précise.

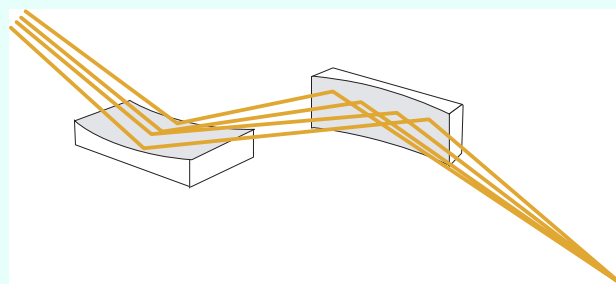
Enfin, il faut noter que dans le cadre d'études d'objets rares ou précieux, le prélèvement d'échantillon est extrêmement limité, voire prohibé, et le caractère non destructif de l'analyse constitue un pré-requis. À ce stade, les analyses

Encadré 2

Techniques de focalisation sur les lignes d'imagerie X

Différents systèmes optiques sont conçus pour délivrer un flux intense de photons X avec un diamètre de faisceau entre 10 micromètres et 100 nanomètres sur l'échantillon. Ainsi, les capillaires et polycapillaires guident les rayons X par réflexion totale, tandis que les optiques focalisantes de type Bragg-Fresnel, gravées sur des miroirs interférentiels multicouches adaptés aux domaines X et X-UV, combinent les propriétés de réflexion des multicouches et de focalisation des réseaux de Fresnel.

Sur la ligne DIFFABS, le mode microfaisceau sera obtenu par une optique secondaire focalisante constituée de deux miroirs successifs croisés et courbes, dits en géométrie Kirkpatrick-Baez (KB), réduisant le faisceau X à environ $14 \times 11 \mu\text{m}^2$ au niveau de l'échantillon, avec un flux estimé à 10^{10} - 10^{11} ph.s⁻¹.



Principe du système en géométrie KB : microfaisceau de DIFFABS.

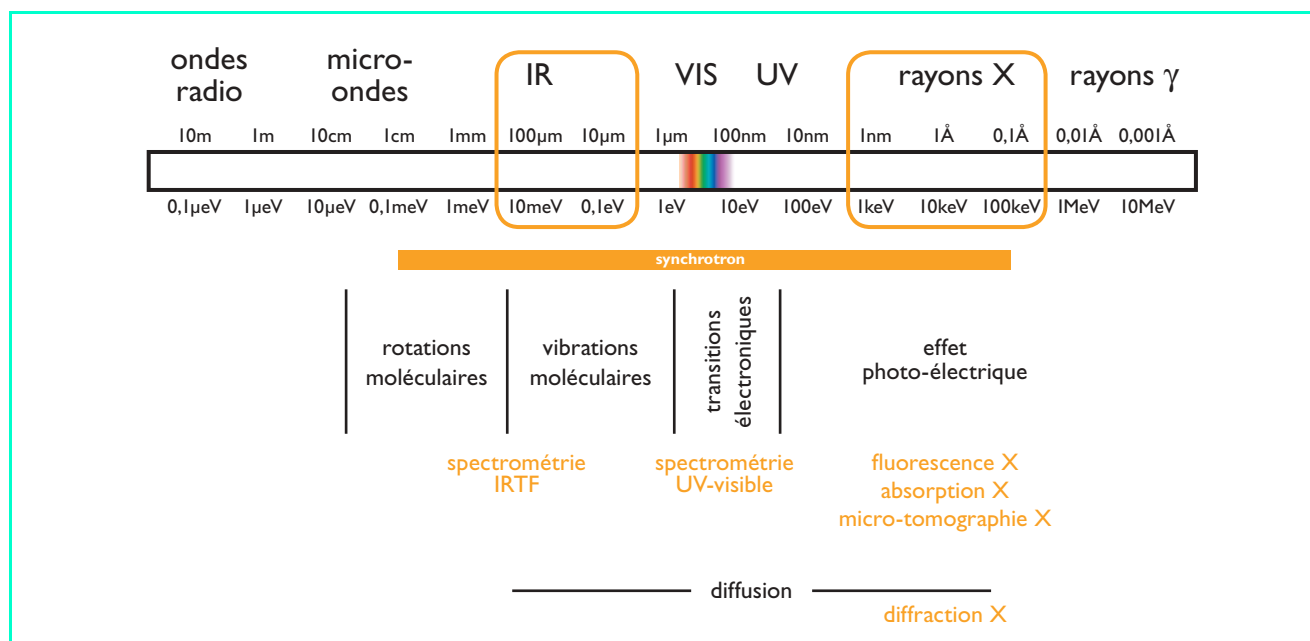


Figure – Gamme spectrale accessible sur synchrotron et principales méthodes d'analyse des matériaux anciens.

photoniques, sur source synchrotron ou au laboratoire, fondées sur l'interaction rayonnement électromagnétique/matière, sont d'un intérêt majeur. De plus, la qualité des données, grâce au flux important fourni par les lignes microfaisceaux, autorise des acquisitions rapides et sur de tout petits microprélèvements.

Les techniques de micro-imagerie : méthodes synchrotron de choix pour les problématiques liées au patrimoine

La gamme des énergies accessibles sur synchrotron permet d'y collecter en imagerie des informations sur la composition élémentaire (rayons X et UV), la chimie à l'échelle locale (rayons X, infrarouge), la structure, la texture et la topographie des matériaux (rayons X). On entend ici par imagerie le fait de collecter une information de manière discrétisée spatialement, en 2D ou 3D, soit en balayant l'échantillon (imagerie de balayage), soit, à l'image de ce qui se fait en radiographie, en éclairant une large zone de l'échantillon (imagerie de champ plein). Diminuer la taille du faisceau contribue à réduire la complexité de l'analyse d'un matériau hétérogène, le nombre d'espèces contribuant à chaque spectre tendant lui-même à décroître.

Nous nous limiterons ici à la description des méthodes les plus fréquemment mises en œuvre pour les sciences des matériaux du patrimoine (voir également le *tableau*). Nous invitons le lecteur à se référer aux revues plus générales sur les techniques photoniques pour des informations com-

plémentaires [4]. Notons enfin que, quoique moins utilisé par les équipes étudiant les matériaux du patrimoine, le mode dit macrofaisceau permet de travailler avec un spot de l'ordre de la centaine de micromètres de diamètre.

Méthodes reposant sur l'excitation des modes vibrationnels moléculaires

- **La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier** est employée principalement pour imager la localisation spatiale de composés organiques, plus rarement minéraux (oxydes, etc.), à partir de leurs bandes d'absorption caractéristiques. Cette technique se pratique en laboratoire, avec une source classique type *Globar*, mais son faible flux n'autorise pas raisonnablement la cartographie d'échantillons à une résolution inférieure à 10-20 μm . Avec une brillance 10^4 à 10^5 fois plus élevée, le synchrotron permet de travailler en

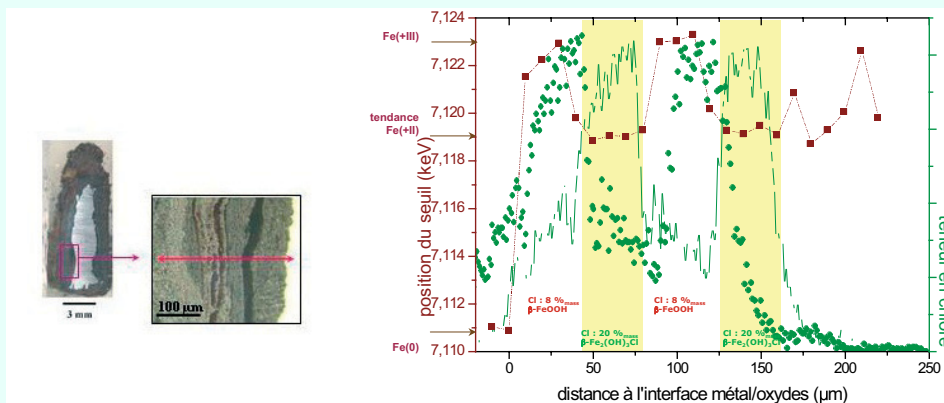
Tableau récapitulatif des techniques synchrotron évoquées.

Processus	Intitulé de la technique	Acronyme anglais	Informations obtenues
Photo-excitation	Fluorescence des rayons X	XRF	Composition élémentaire
	Spectroscopie d'absorption des rayons X <ul style="list-style-type: none"> • absorption X au voisinage du seuil • structure fine de l'absorption X 	XAS XANES EXAFS	Ordre local Structure électronique
	Micro-tomographie X	μCT	Densité électronique
Diffusion élastique	Diffraction des rayons X	XRD	Structure Texture
	Diffusion des rayons X aux petits angles	SAXS	Ordre à moyenne et grande distances
Diffusion - photo-excitation	Structure fine en diffraction anormale	DAFS	Corrélation entre structure et ordre local
Vibrations moléculaires	Spectro-microscopie infrarouge	μFTIR	Signature chimique

Encadré 3

Caractérisation d'objets archéologiques ferreux par la combinaison de méthodes synchrotron microfaisceau

Sur le mobilier métallique ferreux provenant de fouilles archéologiques, des phénomènes d'altération avec cinétiques de corrosion accélérées se développent du fait de la présence de phases chlorées [21]. Afin de les identifier précisément, des investigations à travers les couches d'altération sur les coupes transverses d'échantillons archéologiques ont été réalisées par μ XANES (au seuil K du fer et du chlore) sur la ligne ID21 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) [22]. Par cette méthode, deux phases cristallisées principales contenant du chlore ont été identifiées : l'akaganéite β -FeOOH:Cl (valence +III, où le chlore est inséré dans des canaux de la structure cristalline) et l'hydroxychlorure ferreux β -Fe₂(OH)₃Cl (valence +II) dans des zones contenant respectivement 8 et 20 % massiques. La variation de l'énergie du seuil d'absorption est évaluée pour chaque spectre μ XANES acquis au seuil du fer, montrant une tendance quant au degré d'oxydation du composé (alternance +II/+III). De plus, ces analyses structurales sont corrélées à la teneur en chlore, évaluée par microfluorescence X sur le même profil. Ces résultats sont fondamentaux pour la description des systèmes de corrosion et permettent donc de mieux appréhender les processus d'altération du fer dans les sols.



Corrélation entre teneur en chlore et degré d'oxydation du fer le long d'un profil mesuré dans la stratigraphie d'une couche de corrosion.

microscopie à la limite de diffraction (typiquement 3 à 5 μ m dans l'infrarouge moyen), avec des temps d'acquisition de l'ordre de la minute par point en transmission [6-7].

Méthodes reposant sur un processus de photo-excitation

- **La fluorescence de rayons X** conduit à la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon et au dosage des éléments majeurs, mineurs et traces qui le constituent. Les méthodes d'analyse élémentaire sont extrêmement employées pour l'étude des matériaux du patrimoine (AAN, ICP-MS/AES, MEB-EDX, PIXE)⁽¹⁾, les caractéristiques principales des méthodes utilisant les rayons X étant la possibilité de cartographier en 2D (voire en 3D), leur non-destructivité et la simplicité relative de préparation des échantillons. En variant l'énergie de la radiation incidente, il est possible d'optimiser les limites de détection, par exemple en choisissant une énergie sous le seuil d'absorption d'un élément dont le bruit de fond dégraderait fortement le rapport signal sur bruit. À titre indicatif, ces limites sont généralement de l'ordre de 0,1 à 1 ppm pour les métaux de transition dans les matrices minérales, dix fois plus petites dans les matrices organiques [8]. Néanmoins, les éléments plus légers que le sodium ne sont pas observables dans les conditions expérimentales classiques. Différents constituants pouvant avoir des compositions similaires, les analyses élémentaires par fluorescence X sont souvent couplées avec des observations par diffraction ou absorption X.

- **La spectroscopie d'absorption des rayons X** donne accès, par l'étude de la structure fine du coefficient

d'absorption au voisinage du seuil d'absorption (K, L, parfois M) d'un élément donné (pré-seuil et modulations au-delà du seuil), à l'environnement chimique local de l'atome sondé. Les structures au voisinage du seuil (XANES) contiennent des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbé et sur sa structure électronique, et par là même sur la symétrie (coordination, valence) du site. Une approche semi-empirique, par comparaison aux spectres XANES de composés de référence, est généralement employée pour les matériaux du patrimoine. Lorsque le nombre d'espèces présentes est limité, et en faisant usage de précautions, il est possible de cartographier la distribution des différentes espèces chimiques présentes (ou de leur état d'oxydation), y compris de manière quantitative (encadré 3). Plus loin du seuil, les structures EXAFS renseignent sur les distances inter-atomiques locales, la coordinance et le degré de désordre de ces liaisons. Insistons ici sur le fait que toutes les espèces, qu'elles soient cristallisées ou non, contribuent au signal d'absorption.

Techniques reposant sur un processus de diffusion élastique des photons

- **La diffraction de rayons X** est principalement employée, pour les sciences du patrimoine, en vue d'identifier les différents constituants cristallins d'un échantillon (poudre, coupe mince, échantillon massif) avec une limite de détection généralement de l'ordre de quelques % massiques. Cette identification consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés (comme la base de données ICDD, de l'International Centre for Diffraction Data). Pour le patrimoine,

cette technique est généralement employée en mode microfaisceau afin de cartographier la distribution des composés cristallins à l'échelle de 1 à 10 micromètres, voire submicronique : mise en évidence des différentes phases, de leur répartition et corrélations. Une analyse plus poussée des diagrammes permet d'accéder à la taille des domaines cristallins, à la texture (orientation préférentielle des cristallites), aux défauts de structure cristalline, et peut ainsi révéler des traitements thermiques ou mécaniques (cuisson, martelage...) [9].

Comme avec la diffraction X de laboratoire, il est possible de travailler à l'échelle macroscopique, notamment sur des poudres broyées. La monochromaticité très poussée, accessible sous rayonnement synchrotron, améliore la résolution angulaire des diagrammes, tout en permettant des acquisitions extrêmement rapides en raison de la brillance du faisceau (quelques secondes sur synchrotron, plusieurs heures en laboratoire). La méthode de Rietveld est utilisée pour obtenir une quantification des différentes phases en présence, par l'intermédiaire de l'affinement de la structure cristalline à l'échelle atomique. Très complémentaire d'autres méthodes en plein développement pour le patrimoine (spectrométrie Raman), la diffraction X est restreinte aux échantillons organisés. Les phases partiellement cristallisées ou amorphes (verres, biomatériaux, etc.) nécessitent d'autres approches analytiques comme l'absorption X ou la diffusion aux petits angles.

- **La diffusion de rayons X aux petits angles** est principalement employée pour étudier la structure de matériaux imparfaitement cristallisés, déterminer l'organisation supramoléculaire de matériaux fibrillaires ou déterminer la distribution des pores dans un échantillon. En ce qui concerne les fibres anciennes (protéines, cellulose... dans les textiles, parchemins, papiers anciens et restes d'origine humaine), cette technique peut être appliquée au matériau massif au sein duquel on étudie par exemple des variations d'orientation des fibres, à une fibre isolée, voire pour déterminer les variations d'organisation à l'intérieur d'une seule fibre.

Les développements propres aux installations synchrotron de troisième génération permettent de combiner ces différentes méthodes sur une même ligne de lumière. L'intérêt de telles stations expérimentales est de garantir que les mesures sont effectuées au même point de l'échantillon et dans des conditions physico-chimiques totalement identiques. C'est le cas des lignes LUCIA, DIFFABS, MICROSCOPIUM... du synchrotron SOLEIL. Ce point est essentiel notamment pour établir des corrélations entre les informations fournies par les différents types d'analyses et mieux comprendre l'hétérogénéité multi-échelles des matériaux du patrimoine. À titre d'exemple, la ligne DIFFABS (DIFFraction/ ABSorption des rayons X) permet le couplage séquentiel ou simultané de la fluorescence, de la diffraction et de l'absorption des rayons X pour des investigations structurales et/ou élémentaires dans le domaine en énergie de 3 à 23 keV (X durs).

Les rayons X les plus énergétiques, *a fortiori* les rayons gamma, peuvent traverser des objets massifs (sculptures, squelettes, tableaux, etc.). Il faut ainsi atteindre une énergie de 50 keV pour que 20 % des photons incidents traversent une plaque de 1 mm de fer. Les rayons X durs sont fréquemment employés par les laboratoires du patrimoine pour mettre en évidence les variations de densité des matériaux,

traduisant des différences de composition, sur un plan de projection (radiographie) ou en 3D (tomographie). Ces méthodes, reposant sur l'interaction entre un faisceau large et l'objet étudié, sont dites de champ plein. La microtomographie de rayons X synchrotron permet ainsi d'imager l'organisation tridimensionnelle interne de matériaux complexes à une résolution pouvant être inférieure à 500 nm. Certaines spécificités du rayonnement synchrotron (monochromaticité, très forte intensité, faisceau quasi parallèle et cohérence) sont particulièrement adaptées à l'étude d'échantillons difficiles à imager par des équipements de laboratoire ou de type « scanner médical ». En particulier, l'effet de « durcissement de faisceau » dû à la polychromaticité des sources de rayons X de laboratoire est supprimé et l'étude de matériaux de densité relativement homogène peut être fortement facilitée en mode « contraste de phase » qui augmente considérablement le contraste aux interfaces du matériau [5, 10]. Enfin, en travaillant de part et d'autre du seuil d'absorption d'un élément donné, il est possible d'isoler la contribution spécifique de l'élément choisi. Des sources synchrotron comme l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) s'intéressent actuellement au développement de ces techniques pour la paléontologie.

Des myriades d'applications pour l'étude des matériaux du patrimoine

Les laboratoires du domaine du patrimoine culturel et de l'archéologie ont réellement commencé à exploiter le rayonnement synchrotron pour l'étude de leurs échantillons il y a une dizaine d'années, avec aujourd'hui près de 300 publications répertoriées [11]. Nous proposons ici quelques exemples d'applications et invitons le lecteur à se reporter aux références indiquées, ainsi qu'aux autres articles de ce numéro, pour les remettre en contexte.

Histoire de l'art et des techniques

La stratigraphie des pigments, liants, produits siccatifs, vernis constitutifs des couches de peintures de chevalet ou murales peut être étudiée en bénéficiant de la résolution spatiale à laquelle donne accès l'instrument synchrotron. La résolution souhaitée, qui doit être significativement inférieure à l'épaisseur des couches picturales étudiées, est typiquement de quelques micromètres. De telles études permettent de confirmer la nature des produits utilisés, d'identifier, voire de tenter de reproduire les processus de fabrication des pigments, de situer une œuvre dans une chronologie relative à partir des évolutions de l'emploi des techniques, de situer une œuvre dans le contexte d'un atelier [12].

Conservation et compréhension des phénomènes d'altération

Les exemples sont extrêmement diversifiés. Le couplage de méthodes de microfluorescence X et micro-absorption X a permis d'identifier les processus menant à la dégradation de bois gorgés d'eau provenant d'une épave maritime du XVI^e siècle. Ces travaux ont abouti à l'optimisation de méthodes de traitement qui ont depuis été appliquées à des navires entiers [13]. Un autre exemple concerne les métaux, où les techniques structurales de microdiffraction et micro-absorption des rayons X sont combinées pour identifier les produits de corrosion afin de mieux appréhender les processus d'altération du fer (*encadré 3*). La diffusion des rayons X

aux petits angles a permis d'évaluer l'état de parchemins après « nettoyage » de leur surface par traitement laser. Ces travaux ont permis de déterminer une dose limite à partir de laquelle une dégradation irréversible du matériau se produit lors de ce processus de nettoyage [14].

Archéologie

L'analyse synchrotron de pigments préhistoriques à base de manganèse employés dans la grotte de Lascaux (Dordogne) nous renseigne sur les traitements (chauffage) utilisés dans leur préparation [15]. Les méthodes de micro-analyse synchrotron d'objets archéologiques ferreux permettent de clarifier la chaîne opératoire impliquée dans leur production et de suivre la diffusion des techniques métallurgiques en Europe [16-17].

Paléontologie

La microtomographie de rayons X sur synchrotron permet d'accéder à l'organisation tridimensionnelle interne d'échantillons sans avoir à les sectionner. Ces méthodes en plein essor ont été appliquées récemment à l'étude de mâchoires d'hominidés afin de déterminer avec précision les paramètres géométriques des dents. Ceux-ci permettent par la suite de contribuer à leur classement phylogénétique et à l'étude de l'évolution des espèces [18]. Des travaux récents se sont également attachés à l'étude d'embryons fossiles [19].

Optimisation de matériaux résistants à l'altération

Elle est réalisée à partir d'analogues archéologiques, matériaux que nous proposons ici d'appeler archéo-mimétiques. L'étude d'échantillons archéologiques, et notamment des cas de conservation atypiques, nous permet d'envisager la mise au point d'alliages métalliques, de verres, de céramiques et de textiles plus aptes à résister à certains types d'altération à long terme.

Perspectives

Les analyses de matériaux du patrimoine peuvent porter tant sur des microprélèvements que sur des objets entiers, tant sur des échantillons anciens que sur des modèles (par exemple échantillons vieillis artificiellement ou poudres synthétiques). Ces choix influencent notablement la stratégie analytique. Ainsi, sur une ligne de lumière synchrotron, des dispositifs expérimentaux spécifiques peuvent être envisagés, concernant notamment le choix de l'environnement échantillon et/ou des techniques de détection. En effet, la forte intensité du rayonnement synchrotron couplée à des systèmes de détection adaptés (caméras rapides, détecteurs linéaires, détecteur infrarouge 2D) permet de collecter des données expérimentales très rapidement. C'est le cas de la spectroscopie d'absorption des rayons X en mode dispersif (qui donne accès à l'intégralité du spectre d'absorption en quelques secondes), de la tomographie X et de la microdiffraction X. Concernant le suivi des processus d'altération, de consolidation, de stabilisation des objets ou encore de reproduction des procédés d'élaboration, ces techniques permettent d'envisager des investigations *in situ* pour suivre des transformations de phases au cours de la fabrication des matériaux, suivre des cinétiques de diffusion, évaluer l'influence de conditions telles que la température, la

présence de catalyseurs (notamment en solution), le potentiel pH (en cellule électrochimique), etc.

Rappelons également que pour étudier un échantillon hétérogène, le couplage des techniques est un élément-clé du développement des méthodes synchrotron. Comme précisé précédemment, ce couplage, de plus en plus disponible sur les lignes de lumière, devrait intéresser au premier plan les chercheurs du patrimoine. L'ajout de techniques classiques, telles que la spectroscopie Raman, est également en plein développement.

Enfin, si les caractéristiques des sources synchrotron récentes (troisième génération) sont relativement similaires, les thématiques scientifiques diffèrent notablement d'une installation à l'autre. Celles-ci doivent modifier leur organisation afin de faciliter la prise en compte de nouveaux axes. Ainsi, SOLEIL a développé depuis janvier 2004 une structure originale de soutien à la recherche, « l'interface archéologie et patrimoine culturel », qui constitue une première au niveau international [20]. L'interface facilite la mise en place de nouveaux projets de recherche et de caractérisation en informant les utilisateurs, et en adaptant SOLEIL aux besoins spécifiques de la communauté. Les aménagements nécessaires en équipements et infrastructures, concernant les lignes de lumière comme les laboratoires d'analyse complémentaire, seront organisés dans le cadre d'une plate-forme technique au service du patrimoine. Des actions de formation et de soutien à l'analyse des données y sont menées afin de faciliter les activités de recherche et d'analyse de service.

Conclusion

Comme nous venons de le voir, la source synchrotron possède des atouts spécifiques pour l'étude de matériaux aussi complexes et hétérogènes que ceux du patrimoine : la sensibilité des techniques mises en œuvre, la cartographie d'échantillons à petite échelle et la sélectivité chimique. Néanmoins, l'outil synchrotron n'est pas portable, loin s'en faut... même si des sources synchrotron de taille réduite commencent à voir le jour. Son utilisation s'inscrit donc dans un cheminement analytique en complément d'un ensemble de techniques, depuis la microscopie optique jusqu'aux grands instruments, de plus en plus nécessaire aux recherches en sciences du patrimoine.

Remerciements

Les initiatives du synchrotron SOLEIL à destination de la communauté du patrimoine bénéficient du soutien du réseau COST de la Commission européenne, du Conseil régional d'Île-de-France et de la Communauté d'agglomération du Plateau de Saclay.

Les auteurs remercient les scientifiques de l'ensemble des lignes de lumière impliquées, et notamment Dominique Thiaudière et Andrea Somogyi de la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL.

Note et références

- (1) AAN : analyse par activation neutronique ; ICP-MS/AES pour « inductively coupled plasma mass spectrometry » ; MEB-EDX : spectroscopie de rayons X couplée à la microscopie électronique à balayage ; PIXE : émission de rayons X induite par particule chargée.
- (2) *Non-destructive micro analysis of cultural heritage materials*, volume XLII of *Comprehensive analytical chemistry*, K. Janssens, R.V. Grieken (eds), Elsevier, Amsterdam, 2004.
- (3) Régent M., Guerra M.-F., Reiche I., *Physico-Chimie des Matériaux du Patrimoine Culturel, partie 1*, Techniques de l'Ingénieur, 2006, vol. P5, p. P3780.

- [3] Baruchel J., Hodeau J.-L., Lehmann M.S., Regnard J.-R., Schlenker C., *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, vol. 1 et II, Hercules, Les Éditions de Physique & Springer-Verlag, 1993.
- [4] Nenner I., Doucet J., Dexpert H., *Rayonnement Synchrotron et Applications*, Techniques de l'Ingénieur, 1996, vol. P4, p. P2700.
- [5] Bertrand L., Synchrotron imaging for archaeology, art history, conservation and paleontology, *Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage*, vol. 2, Elsevier Science, 2007.
- [6] Dumas P., Microanalysis and imaging capabilities of synchrotron infrared microscopy, *J. Phys. IV France*, 2003, 104, p. 359.
- [7] Salvadó N., Butí S., Tobin M.J., Pantos E., Prag J.N.W., Pradell T., Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: applications to cultural heritage, *Anal. Chem.*, 2005, 77, p. 3444.
- [8] Somogyi A., Drakopoulos M., Vincze L., Vekemans B., Camerani C., Janssens K., Snigirev A., Adams F., ID18F: a new micro-X-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results, *X-Ray Spectrom.*, 2001, 30, p. 242.
- [9] Sciau P., Goudeau P., Tamura N., Dooryhée E., Micro-scanning X-ray diffraction study of Gallo-Roman *terra sigillata* ceramics, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 219.
- [10] Tafforeau P., Boistel R., Boller E., Bravin A., Brunet M., Chaimanee Y., Cloetens P., Feist M., Hoszowska J., Jaeger J.J., Kay R.F., Lazzari V., Marivaux L., Nel A., Nemoz C., Thibault X., Vignaud P., Zabler S., Applications of X-ray synchrotron microtomography for non-destructive 3D studies of paleontological specimens, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 195.
- [11] www.synchrotron-soleil.fr/patrimoine
- [12] Salvadó N., Pradell T., Pantos E., Papiz M.Z., Molera J., Seco M., Vendrell-Saz M., Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's Gothic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction, *J. Synchrotron Radiat.*, 2002, 9, p. 215.
- [13] Sandström M., Jalilehvand F., Damian E., Fors Y., Gelius U., Jones M., Salomé M., Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship *Mary Rose*: a pathway in the sulfur cycle of conservation concern, *PNAS*, 2005, 102, p. 14165.
- [14] Kennedy C.J., Vest M., Cooper M., Wess T.J., Laser cleaning of parchment: structural, thermal and biochemical studies into the effect of wavelength and fluence, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 227, p. 151.
- [15] Chalmin E., Vignaud C., Salomon H., Farges F., Susini J., Menu M., Minerals discovered in Palaeolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 213.
- [16] Dillmann P., Populus P., Chevallier P., Fluzin P., Beranger G., Firsov A., Microdiffraction coupled with X-ray fluorescence microprobe. Application in archaeometry, *J. Trace Microprobe Tech.*, 1997, 15, p. 251.
- [17] Dillmann P., Fluzin P., Chevallier P., Determination of ironmaking processes using synchrotron microprobe, *Brit. Archaeol. Rep. Int. Series*, 2002, 1043, p. 327.
- [18] Brunet M., Guy F., Boisserie J.-R., Ibaye A., Lehmann T., Lihoreau F., Louchart A., Schuster M., Tafforeau P., Likius A., Mackaye H., Blondel C., Bocherens H., De Bonis L., Coppens Y., Denis C., Düringer P., Eisenmann V., Flisch A., Geraads D., Lopez-Martinez N., Otero O., Campomanes P., Pilbeam D., Ponce de Léon M., Vignaud P., Viriot L., Zollikofer C., « Toumaï », Miocène supérieur du Tchad, le nouveau doyen du rameau humain, *C.R. Palevol*, 2004, 3, p. 277.
- [19] Donoghue P.C.J., Bengtson S., Dong X.P., Gostling N.J., Hultgren T., Cunningham J.A., Yin C., Yue Z., Peng F., Stambanoni M., Synchrotron X-ray tomographic microscopy of fossil embryos, *Nature*, 2006, 442, p. 680.
- [20] Bertrand L., Vantelon D., Pantos E., Novel interface for cultural heritage at SOLEIL, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 225.
- [21] voir dans ce numéro : Dillmann P., Mirambet F., Reguer S., L'Héritier M., Les alliages ferreux archéologiques : de l'élaboration à l'altération. Quelques stratégies analytiques pour les études physico-chimiques, *L'Act. Chim.*, 2007, 312-313, p. 71.
- [22] Réguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J., Lagarde P., Investigation on Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro focused synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 189.

Loïc Bertrand

est chercheur au synchrotron SOLEIL et responsable de l'interface archéologie et patrimoine du synchrotron SOLEIL*.

Jean Doucet

est directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de physique des solides, Orsay) et responsable des applications industrielles et sociétales au synchrotron SOLEIL*.

Solenn Reguer

est post-doctorante sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL*.

* Synchrotron SOLEIL (CNRS/CEA), Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : loic.bertrand@synchrotron-soleil.fr

Idealp-Pharma is a French company, based in Lyon, and which provides personalized solutions in drug discovery. Founded in the year 2000, Idealp-Pharma is a self funded private company. Idealp-Pharma is a multidisciplinary team of 56 people, mainly chemists, but also medicinal chemists, biologists, cheminformatic, analytical scientists. Idealp-Pharma integrates the different aspects of hit generation, hit to lead, lead optimization process, exploratory preclinical development and strategy in regulatory preclinical development. Idealp-Pharma has won the confidence of many well-known pharma and biotechnology companies. Our multidisciplinary scientist team is responsible for over 20 clinical candidates. Following collaboration with Idealp-Pharma, one of our biotech customers has today 2 products in clinical trials.



IDEALP-PHARMA

Bât. CEI – 66 Bd Niels Bohr – BP 2132 – 69603 Villeurbanne Cedex
www.idealp-pharma.com info@idealp.com