

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Monsieur Matthieu BOCCAS

Candidat au Doctorat de Chimie analytique,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

*Développement d'une méthode de micro-échantillonnage de terrain reposant sur un tandem LIBS-portable /
Module de récupération des particules induites pour analyses élémentaires et isotopiques : Applications
archéologiques*

Dirigée par Monsieur CHRISTOPHE PECHEYRAN et Madame Maite MAGUREGUI HERNANDO

le 19 décembre 2024 à 14h00

Lieu : Technopôle Helioparc, 2 Av. du Président Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9

Salle : Amphithéâtre IPREM

Composition du jury :

M. CHRISTOPHE PECHEYRAN, Ingénieur de recherche CNRS HDR	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
Mme Maite MAGUREGUI HERNANDO, Professeur assistant	Université de Pays Basque	Co-directrice de thèse
Mme Chantal TRIBOLO, Directeur de recherche	Université Bordeaux	Rapporteuse
M. Fabien POINTURIER, Directeur de recherche	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - CEA	Rapporteur
M. Norbert MERCIER, Directeur de recherche CNRS	Université Bordeaux	Examineur
M. Dominic LARIVIÈRE, Professeur	Université de Laval	Examineur
Mme Edwige PONS-BRANCHU, Professeur des universités	Université de Versailles	Examinatrice
Mme Sandra MOUNICOU, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinatrice

Mots-clés : Ablation Laser, ICP-MS / MC-ICP-MS, Datation U/Th, Extraction au point trouble, analyses isotopiques, LIBS

Résumé :

Les études archéologiques présentent la particularité d'être fréquemment soumises à des impératifs de préservation stricts des échantillons, ces derniers pouvant être précieux, fragiles et/ou limités en termes de quantité. Dans certains contextes l'échantillonnage peut également nécessiter d'être réalisé in-situ et viser des surfaces ou cibles difficiles d'accès. Malheureusement, peu de méthodes ne permettent de nos jours de pouvoir répondre à toutes ces problématiques à la fois, et un véritable besoin pour des méthodes d'échantillonnage ciblées et peu invasives émerge. Cela est particulièrement vrai notamment lorsque les analyses envisagées reposent sur le prélèvement obligatoire de matière et ne peuvent être substituées par des méthodes non destructives. Pour répondre à cette situation, ce projet de thèse s'est articulé autour de la conception d'une méthode de micro-échantillonnage de terrain par ablation laser portable, permettant un échantillonnage respectueux dans un format adapté au terrain et aux environnements complexes. Après avoir développé la méthode, nous avons exploré son potentiel dans le cas de la datation uranium-thorium d'échantillons de spéléothèmes en calcite, fréquemment associés aux œuvres pariétales préhistoriques. La méthode d'échantillonnage proposée repose sur l'utilisation des capacités naturelles d'ablation laser d'un LIBS-portable (Z300, Sciaps), dont nous avons modifié l'extrémité par impression 3D afin de pouvoir lui greffer un module de collecte des particules. Par cette combinaison, ce système permet d'obtenir à la fois des informations sur site directement à partir des spectres LIBS mais également de collecter les particules induites par laser afin de pouvoir les analyser par différentes techniques de spectrométrie de masse. Nous avons ensuite adapté cette méthode au prélèvement de microéchantillons (~1mg) de calcite (principalement des spéléothèmes mais également des coraux) avec pour objectif leur datation par la méthode U/Th. Dans le cadre de cette application, nous avons également dû définir une méthode de solubilisation de particules collectées par ablation laser afin d'extraire les informations isotopiques qu'elles contiennent. Une première phase de tests préliminaires fut réalisée et deux échantillons (un spéléothème et un corail) furent datés par MC-ICP-MS (nu 1700) avec succès en suivant le protocole de datation conventionnel pour ce type d'analyse. Nous avons par la suite travaillé sur une méthode de préparation chimique alternative en utilisant la méthode de l'extraction au point trouble (ou « CPE ») qui permet entre autres de s'affranchir des contraintes de la méthode conventionnelle, et notamment l'emploi de traceurs radioactifs. Pour cela, nous avons développé et optimisé un système CPE permettant l'extraction quantitative des isotopes de l'uranium et du thorium, dimensionné pour des microéchantillons de calcites d'1 mg concentrés jusqu'à 2 ppm en uranium et thorium total. Cette méthode fut éprouvée au travers de la datation d'échantillons connus, prélevés selon la méthode développée pour ce travail de thèse et analysés par QQQ-ICP-MS (Agilent 8900). Nous sommes parvenus à établir une preuve de concept pour l'ensemble du protocole analytique développé. Enfin, nous avons également exploré une application différente pour cette méthode de prélèvement, en travaillant sur les pigments de cinabre (Hg-S) utilisés dans des fresques murales romaines découvertes à Pompéi. L'ablation laser de ces pigments a cependant conduit à un phénomène de fractionnement isotopique sur le mercure, modifiant leur signature isotopique et mettant ainsi en lumière certaines limites de la méthode.