

LES PISTOLETS LIBS : APPLICATIONS AU PATRIMOINE ET À LA GÉOLOGIE

Bruno BOUSQUET^{1*}, Delphine SYVILAY² et Cécile FABRE³

¹ ICELIA, UMR 5107, CNRS, CEA, Université de Bordeaux, Talence, France

² Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, USR 3224, Champs-sur-Marne, France

³ GeoRessources UMR 7359, CNRS, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France

*bruno.bousquet@u-bordeaux.fr



Les sources laser nanosecondes ainsi que les spectromètres optiques ont atteint un niveau de compacité tel que cela a conduit au développement et à la commercialisation de pistolets LIBS. Avec une autonomie de plusieurs heures, ces dispositifs permettent de réaliser, hors du laboratoire, de nombreuses analyses élémentaires semi-quantitatives de la plupart des éléments d'intérêt. Le patrimoine et la géologie font partie des domaines qui ont d'ores et déjà tiré profit de ces nouveaux outils.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010342>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

Gâce au développement récent et à la commercialisation de pistolets LIBS, il est désormais possible de réaliser des analyses LIBS en dehors du laboratoire, y compris dans des lieux parfois difficiles d'accès comme par exemple un site de fouilles archéologiques, un musée, un monument historique ou encore un site de prospection de roches minéralisées. La LIBS rend possible l'identification instantanée d'éléments majeurs et mineurs et permet aussi de réaliser des analyses à différentes profondeurs sous la surface de l'échantillon.

LES PISTOLETS LIBS

En 2020, il existe une offre commerciale relativement large de pistolets LIBS (Fig. 1, [1, 2]). Ces systèmes sont

principalement destinés à des applications industrielles telles que le tri et le contrôle des alliages métalliques, ou encore la prospection minière sur sites. Depuis quelques années, ils font aussi l'objet d'une évaluation par des équipes de recherche et le nombre de publications scientifiques associées ne cesse d'augmenter.

Les laboratoires français qui disposent de pistolets LIBS commerciaux sont : l'unité ISPA de l'INRAE Bordeaux pour l'analyse de sols agricoles, plantes et fertilisants, l'IRAMAT-CRP2A à l'université Bordeaux-Montaigne ainsi que l'IPREM à l'université de Pau et des Pays de l'Adour pour l'analyse de matériaux archéologiques, tous trois en collaboration étroite avec le CELIA à l'université de Bordeaux, le LRMH à Champs-sur-Marne pour l'analyse

de matériaux du patrimoine, et GeoRessources à l'université de Lorraine pour l'analyse de matériaux géologiques. Par ailleurs, le CEA-Saclay pour des applications nucléaires et le CETIM à Strasbourg pour l'analyse rapide de matériaux pour l'industrie ont été les premiers à évaluer des prototypes de pistolets LIBS. Notons aussi que l'ICB à l'université de Bourgogne, à Dijon, a largement contribué au développement de sources laser nanosecondes compactes, notamment celles avec un double déclenchement permettant de faire des analyses en régime LIBS double pulse, ainsi qu'à leur évaluation en conditions de terrain. Certaines équipes de recherche utilisent des instruments LIBS transportables développés en interne, à l'instar du C2RMF, à Paris, dans le



contexte du patrimoine. Parmi les pistolets LIBS commerciaux, le modèle Z300 de SciAps est aujourd’hui considéré par les chercheurs comme le plus versatile et le plus adapté à des études exploratoires en dehors du laboratoire. Ce système, qui pèse 1,8 kg batterie incluse, est équipé

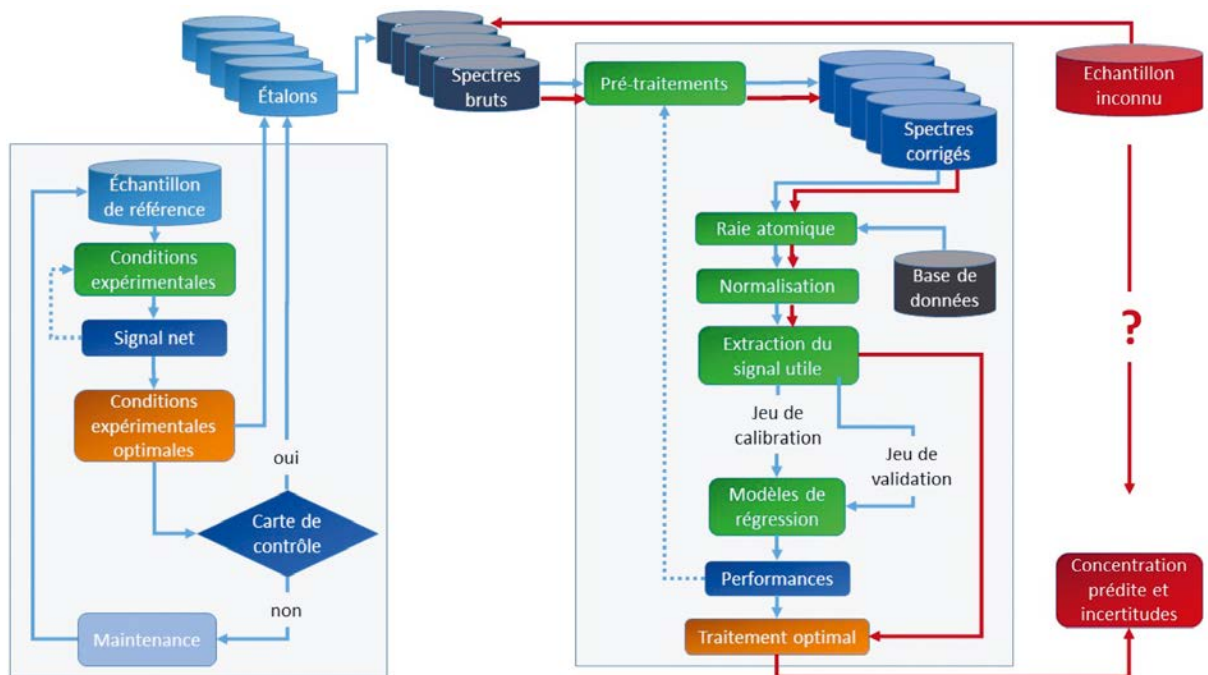
Figure 1. Photos de quelques pistolets LIBS commerciaux.

d’un laser Nd:YAG pompé diodes à 1064 nm délivrant des impulsions de 2 ns, 5–6 mJ, à 50 Hz. Une translation

XY motorisée de la lentille de focalisation permet de réaliser des rasters jusqu’à 256 points (matrice 16×16) tandis que suivant l’axe Z de propagation, la distance lentille-échantillon est aussi ajustable. La gamme spectrale, 190 nm–950 nm, est obtenue par l’utilisation de trois spectromètres compacts, dont le délai de déclenchement par rapport au tir laser est réglable. Une caméra permet de sélectionner la zone de l’échantillon à analyser et un flux d’argon permet d’obtenir un meilleur signal que dans l’air.

Malgré leur maniabilité, les pistolets LIBS sont souvent utilisés ●●●

L'ANALYSE LIBS QUANTITATIVE



Les étapes de traitement numérique des spectres LIBS ont une influence très importante sur les résultats d’analyse [5]. Elles comprennent les prétraitements des spectres, leur normalisation, le choix de la raie d’émission atomique, la méthode utilisée pour extraire du spectre un signal utile et enfin le choix du modèle de régression. Ces étapes ne sont hélas pas présentes dans les logiciels intégrés aux pistolets LIBS. Les performances du meilleur modèle d’étalonnage dépendent naturellement de la qualité des

spectres bruts enregistrés si bien que l’analyste cherche avant tout à optimiser les conditions expérimentales [6] comme par exemple la distance lentille-échantillon, le délai laser-ouverture du détecteur ou le nombre de tirs laser. Là encore, la couche logicielle des pistolets LIBS ne permet pas encore de procéder facilement à cette phase d’optimisation des conditions expérimentales et l’analyste doit faire ce travail en traitant ses spectres sur ordinateur.

comme des instruments de paillasse mais encore très peu sur le terrain. Nous avons donc choisi de mettre l'accent sur deux applications de terrain à savoir le patrimoine et la géologie.

LA LIBS PORTABLE POUR L'ANALYSE DES MATÉRIAUX DU PATRIMOINE

Dans le contexte du patrimoine, les œuvres étant précieuses, les techniques d'analyses non invasives et non destructives sont privilégiées. Cependant, dans bien des cas, elles ne suffisent pas et il est alors nécessaire de réaliser des prélèvements. La LIBS apparaît comme une alternative très avantageuse dans la mesure où la zone ablatée par le laser a un diamètre ne dépassant généralement pas 100 microns, ce qui est bien inférieur aux dommages de plusieurs mm² causés par un prélèvement. Aussi, la LIBS est devenue aujourd'hui une technique de routine, notamment pour la caractérisation *in-situ* des couches picturales dans le cadre de l'étude des peintures murales de monuments historiques [3], *via* la détection de raies d'émission atomique d'éléments présents dans les pigments (Pb, Hg, Sn, Fe, Cr, Cu, As, Zn, Al, Mg, Mn) ou de bandes moléculaires pour la différenciation des liants d'origines organiques ou minérales. La LIBS est aussi systématiquement déployée sur le terrain pour

la caractérisation des métaux. Elle permet de quantifier les éléments majeurs entrant dans la composition des alliages ainsi qu'une partie des éléments traces (Sn, Sb, Cu, Ag, Bi, As, Zn). Les résultats obtenus à partir des données LIBS enregistrées lors de ces investigations contribuent à mieux connaître l'histoire de l'œuvre (contexte de création, technologies employées, provenance des matériaux, ...) et à mieux la conserver et restaurer. Ainsi l'analyse LIBS des plombs de toiture et de sculptures monumentales (Fig. 2) a permis de distinguer les différentes périodes de fonte et de restauration des œuvres.

L'APPORT DES OUTILS PORTABLES LIBS EN GÉOLOGIE

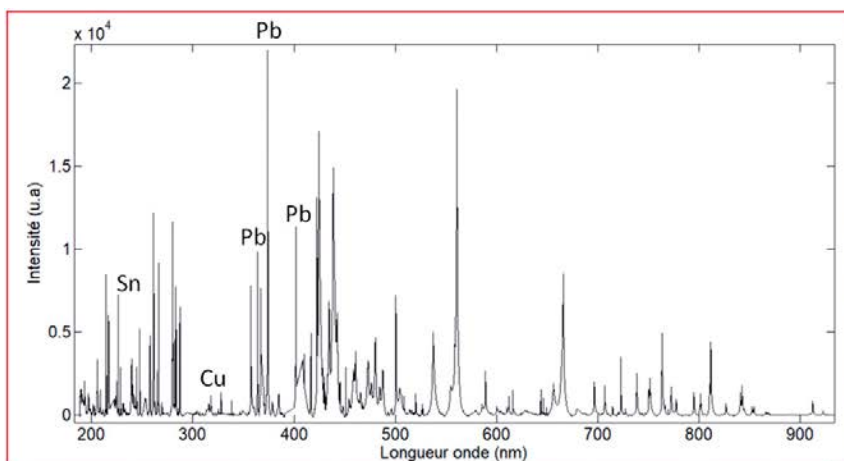
L'exploitation minière requiert de disposer rapidement de l'identification et de la teneur des éléments présentant un intérêt stratégique, comme l'or ou l'argent, sur des roches brutes [2, 4]. La LIBS permet d'obtenir des informations chimiques pour reconnaître les minéraux sur carottes de forage ou lors du suivi d'extraction et de mettre à jour la présence d'éléments mineurs non visibles à l'œil nu ou en substitution dans la phase minérale. Afin que les analyses LIBS de terrain soient

représentatives de l'échantillon, on utilise de nombreux points d'analyse avant d'interpréter les données par des approches statistiques. Les analyses pouvant se faire sur des zones présentant des compositions minéralogiques différentes, les effets de matrice doivent être pris en compte pour obtenir des performances analytiques acceptables. La détermination multi-élémentaire, la rapidité des analyses, l'accès à des éléments légers tels que le lithium ou le fluor, la possibilité de prédire des valeurs de concentration ainsi que la possibilité de réaliser des cartographies chimiques centimétriques permettent aux pistolets LIBS de concurrencer les instruments portables de fluorescence X. Les pistolets LIBS offrent des limites de détection de l'ordre de la dizaine de ppm pour les éléments majeurs classiques comme Ca et Mg (souvent mal quantifiés en XRF), Na, Al, Si et K ainsi que Li (Fig. 3). Pour les métaux comme Ag, Au, Sn, W, et Cu, les limites de détection sont de l'ordre de la centaine de ppm mais permettent la discrimination entre des roches plus ou moins riches minéralisées.

LES PROTOCOLES DES ANALYSES LIBS DE TERRAIN

En offrant un accès rapide à un nombre important d'analyses élémentaires, la LIBS permet de sélectionner les zones présentant le plus grand intérêt et ainsi de ne prélever que les échantillons pertinents pour d'autres types d'analyses, plus poussées et plus onéreuses, en laboratoire. De plus, les ablations laser successives en un même point d'analyse permettent de réaliser

Figure 2. Analyse LIBS d'une statue monumentale en plomb.



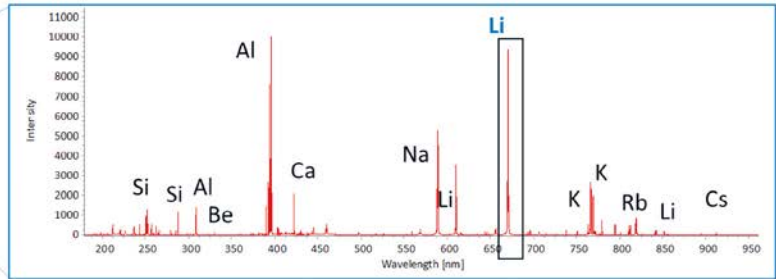


Figure 3.
Analyse de pegmatite sur un front de taille pour la quantification du lithium.

des analyses élémentaires stratigraphiques *in-situ* qui ne sont accessibles par aucune autre technique que la LIBS. Elles permettent aussi de retirer une couche de surface liée à un processus de contamination ou d'altération et donnent ainsi accès au matériau originel. Par ailleurs, il peut être utile de multiplier le nombre d'analyses sur un même échantillon afin d'obtenir une information moyenne minimisant les effets d'hétérogénéité. Dans le contexte du patrimoine, on choisira de collecter les spectres LIBS en des positions aléatoires afin que chacun des points d'analyse reste invisible à l'œil nu, et c'est donc à l'analyste de choisir la position de chaque tir laser, ce qui peut augmenter le temps d'investigation et conduire à sélectionner un nombre relativement limité de points d'analyse. On notera aussi que les pistolets LIBS sont conçus pour réaliser des analyses au contact de l'échantillon pour des raisons de sécurité laser alors que l'on souhaite parfois éviter tout contact mécanique entre l'échantillon du patrimoine et l'instrument d'analyse.

CONCLUSION

Les pistolets LIBS offrent désormais des performances tout à fait satisfaisantes si bien qu'ils font partie des moyens d'analyse que l'on peut déployer hors du laboratoire. Ils sont

particulièrement adaptés aux applications du patrimoine et de la géologie, où ils peuvent apporter une aide précieuse à l'échantillonnage conduisant à une réduction significative du nombre de prélèvements et par conséquent du coût des analyses de laboratoire. On constate par ailleurs que l'enregistrement des spectres bruts est beaucoup plus rapide en LIBS

qu'en XRF. Cependant, malgré une identification immédiate des éléments détectés et la possibilité d'exploiter des modèles quantitatifs après des études approfondies, les chercheurs ont encore beaucoup de travail au niveau du traitement des données, pour que les pistolets LIBS permettent de réaliser des quantifications fiables sur le terrain. ●

RÉFÉRENCES

- [1] J. Rakovský, P. Čermák, O. Musset, P. Veis, *Spectrochim. Acta, Part B* **101**, 269 (2014)
- [2] R. S. Harmon, R. E. Russo, R. R. Hark, *Spectrochim. Acta, Part B* **87**, 11 (2013)
- [3] D. Anglos, V. Detalle, Cultural heritage applications of LIBS. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2014), pp. 531–554
- [4] C. Fabre, *Spectrochim. Acta, Part B* **166**, 105799 (2020)
- [5] V. Motto-Ros, D. Syvilay, L. Bassel, E. Negre *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B* **140**, 54 (2018)
- [6] D. Syvilay, J. Guezenoc, B. Bousquet, *Spectrochim. Acta, Part B* **161**, 105696 (2019)

Votre partenaire pour l'optique de précision et pour vos systèmes optiques

SPECTROS SA 4107 Ettingen Suisse Tel.+41 61 726 20 20

www.spectros.ch **SPECTROS OPTICAL SYSTEMS**