

La méthode décrite par les chroniqueurs espagnols s'est toutefois perpétuée jusqu'à aujourd'hui, notamment au Chiapas, province du Sud-Ouest du Mexique, au moins dans ses grands principes. Après incision d'un arbre, le *Castilla elastica*, les autochtones récoltent du latex, émulsion blanche, laiteuse et collante. Ils ajoutent à ce liquide visqueux le jus extrait d'une liane, *Ipomea alba*, et obtiennent, après une quinzaine de minutes, un solide qui prend en masse et qui peut être modelé.

Le latex de *Castilla elastica* est une émulsion, composée de gouttelettes d'un polymère, le cis-1,4-polyisoprène, dispersées dans une phase aqueuse. Des molécules organiques, parmi lesquelles des protéines, sont dissoutes dans ces deux phases. Le jus d'*Ipomea alba* contient des hydrocarbures et des composés soufrés.

Selon D. Hosler, S. Burkett et M. Tarkania, de l'Institut de technologie du Massachusetts, qui ont analysé des latex anciens par spectrométrie infrarouge et par spectrométrie de masse, l'ajout au latex de jus d'*Ipomea alba* déstabilise l'émulsion : le polymère et la phase aqueuse se séparent. Les molécules soufrées du jus de la liane réagissent avec les chaînes de polymère du latex et créent de nouvelles liaisons entre ces chaînes, ce qui accroît leur cohésion. La viscosité du polymère semble également augmentée par l'élimination, dans la phase aqueuse, de toutes les autres molécules organiques, que l'on ne retrouve pas dans le caoutchouc à la fin du traitement et dont certaines seraient responsables de la faible viscosité du latex brut.

Les plus anciennes boules de caoutchouc que nous connaissions en Amérique centrale ont été fabriquées 1 600 ans avant notre ère, par les Olmèques. Les analyses, par résonance magnétique nucléaire, d'échantillons de ces boules confirment l'utilisation du latex de *Castilla elastica* comme matière première : elles contiennent du cis-1,4-polyisoprène. Même si les Olmèques ne connaissaient pas les mécanismes chimiques sous-jacents, ils auraient donc découvert la vulcanisation, au moins partielle, du latex, il y a 3 600 ans. Cette invention a permis la fabrication de balles, dont les rebonds à plus de deux mètres de haut impressionnèrent Hernán Cortés lui-même. Les jeux organisés avec ces balles, sur des courts construits exprès, avaient une place très importante dans les cultures d'Amérique centrale : ils donnaient lieu à des manifestations sportives, mais aussi religieuses et politiques.

Martine REGERT, UMR 171, CNRS-LRMF

Couleurs chaudes

Des peintres préhistoriques ont synthétisé des pigments par chauffage.

Il y a environ 35 000 ans, en Europe, des hommes commencent à peindre des parois de grottes. Sans doute d'autres avaient-ils peint bien avant des objets, ou leur propre corps. Bien que leurs motivations et le sens de leur art nous échappent, nous pouvons retrouver quelles techniques et quelles matières premières ils utilisaient. Ainsi, ces peintres paléolithiques ont parfois préparé des pigments rouges en chauffant des minéraux d'autres couleurs.

Au début du ^{xx}e siècle, les préhistoriens s'accordent sur l'ancienneté des grottes ornées du Paléolithique. Des chimistes analysent alors les pigments préhistoriques avec lesquels les peintures et les dessins ont été réalisés. Les deux couleurs dominantes sont le rouge, souvent improprement appelé ocre, et le noir. Le rouge provient d'un oxyde de fer, l'hématite. Pour le noir, il s'agit de charbon de bois ou d'oxydes de manganèse.

Quelle était l'origine de ces pigments ? L'hématite est abondante dans les sols naturels, mais elle est aussi obtenue par chauffage, à plus de 250 °C, d'un hydroxyde de fer, la goethite, de couleur jaune. Or, on a trouvé, dans plusieurs sites, tels la Grotte du Renne d'Arcy-sur-Cure, dans l'Yonne, ou le gisement de La Ferrassie, en Dordogne, des oxydes de fer de diverses couleurs, du jaune au rouge violacé, à l'intérieur de foyers, dans leur proximité immédiate ou dans des cendres.

Comment déterminer l'origine de l'hématite utilisée par les hommes préhistoriques ? Nous avons synthétisé de la goethite en laboratoire, et nous l'avons chauffée, entre 200 °C et 1 000 °C. Le matériau obtenu par chauffage à plus de 270 °C se différencie de l'hématite naturelle par deux caractéristiques principales : d'abord, l'élargissement anormal de plusieurs raies de diffraction des rayons X révèle une moindre régularité des cristaux d'hématite synthétique ; ensuite, ces cristaux synthétiques sont poreux, en raison de poches de quelques nanomètres de diamètre qui contiennent des molécules d'eau ; à mesure du chauffage, ces molécules d'eau migrent vers la surface des cristaux et, finalement, s'échappent.

Le même type d'analyses, effectuées sur des blocs d'hématite découverts



Le pigment rouge des peintures rupestres, ici à la grotte de Cougnac, dans le Lot, était de l'hématite.

dans le site de Troubat, dans les Hautes-Pyrénées, occupé d'environ 11 000 à 6 500 avant notre ère, a révélé qu'environ 25 pour cent de ceux-ci proviennent de goethite chauffée. En outre, d'autres phases minérales associées à l'hématite synthétique confirment son identification : en particulier, le chauffage de goethite en présence de matière organique produit un autre oxyde de fer, la maghémite.

Cette hématite synthétique a-t-elle été utilisée pour peindre ? Nous avons prélevé des cristaux d'hématite sur des peintures pariétales de la grotte de Lascaux, en Dordogne, réalisées il y a environ 20 000 ans, et sur des blocs retrouvés au pied des parois. La similitude morphologique des cristaux confirme que les blocs ont servi à la réalisation des peintures, mais nous n'avons détecté aucune trace de chauffage dans cette hématite : elle est très pure et présente des cristaux en feuillets minces de grande taille, caractéristiques d'une croissance naturelle.

Les peintres de Lascaux ignoraient-ils la synthèse de l'hématite ? Bien approvisionnés en pigment de bonne qualité, n'éprouvaient-ils simplement pas le besoin d'en fabriquer ? À moins que leur tâche n'ait été trop sacrée pour qu'il recourût à des colorants artificiels.

Marie-Pierre POMIÈS, Colette VIGNAUD et Michel MENU, LRMF

Le photon dans la boîte

Comment voir et revoir un photon.

Les physiciens savent détecter les photons individuellement, mais ils détruisent généralement ces fragiles particules élémentaires. La mécanique quantique – qui est de règle à cette échelle – indique toutefois que cette destruction est évitable ; elle n'impose que la perturbation des particules détectées. C'est ce qu'a démontré expérimentalement l'équipe de Serge Haroche, de l'École normale supérieure de Paris : en piégeant un photon dans une boîte (une cavité supraconductrice), les physiciens ont pu le «voir» sans l'absorber, de sorte qu'ils ont pu ensuite le «revoir».

La physique classique admet que la mesure est une opération neutre. Par exemple, on mesure la vitesse moyenne d'un train, à l'aide de repères et d'un chronomètre, sans perturber le mouvement du train. C'est que le train est «macroscopique» par rapport aux photons que l'on observe pour mesurer sa vitesse. Il en va tout autrement quand on s'intéresse à des objets microscopiques, tels des atomes. Si l'on veut repérer un atome, on peut observer les photons qu'il diffuse, mais le rebond des photons sur l'atome crée une force de recul qui modifie la vitesse de l'atome. La mécanique quantique stipule qu'à toute mesure de la

position d'un atome est associée une perturbation de sa vitesse. La perturbation est d'autant plus forte que la mesure est précise.

Quelle que soit la grandeur mesurée, la mécanique quantique prédit qu'il existe une autre grandeur «incompatible», nommée la variable conjuguée, qui subit le contrecoup de la mesure. Quand on veut mesurer le nombre de photons d'une onde lumineuse, la variable conjuguée est alors la phase de l'onde. Ainsi, le «coût» quantique minimal inhérent à la mesure du nombre de photons est une perturbation de la phase du champ électromagnétique de l'onde. Toutefois, un tel déphasage du champ ne modifie pas son énergie, de sorte qu'en principe on peut compter des photons sans les détruire.

L'idée de l'expérience consiste à faire passer un atome dans une cavité où l'on a stocké des photons : la fonction d'onde de l'atome est déphasée par les photons, et ce déphasage révèle le nombre des photons. En pratique, la stratégie utilisée doit éviter tout échange d'énergie entre les photons et l'atome. Les échanges d'énergie entre photons et atomes ne se produisent que si l'énergie d'un photon coïncide avec l'énergie d'une transition atomique (on nomme cette coïncidence condition de résonance). Pour éviter tout échange d'énergie entre un photon et un atome, on utilise donc des atomes dans un état non résonant. En mesurant le déphasage de la trajectoire d'un des électrons de ces atomes produit par la présence des photons, on obtient une information sur le nombre de photons n'ayant subi aucun échange

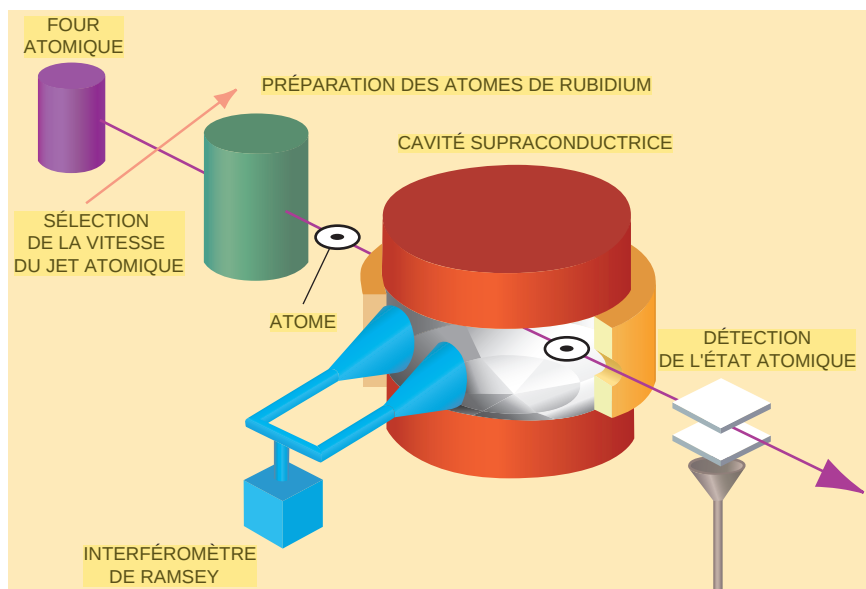
d'énergie. On montre que ce déphasage est proportionnel au nombre de photons. Ce scénario de mesure non destructive, déjà proposé il y a quelques années par la même équipe de l'École normale, est difficile à réaliser, car si l'interaction de l'atome et des photons est non résonante, le déphasage – que l'on cherche à mesurer – est très petit.

Aussi, les physiciens ont mis des atomes dans un état résonant avec le champ électromagnétique. L'interaction est alors notablement supérieure à celle que l'on déclenche dans un cas non résonant. À condition que la cavité ne contienne que zéro ou un photon, on peut encore utiliser une stratégie de détection non destructive, qui repose sur la réversibilité de l'échange d'énergie entre un atome et un photon : on s'arrange pour que, si le photon à détecter est absorbé par l'atome, il soit toujours réémis avant qu'il ne quitte la cavité. Le photon est ainsi préservé. De surcroît, il laisse sa trace dans le mouvement d'oscillation d'un des électrons de l'atome qui, après un cycle d'absorption-émission, est en opposition de phase par rapport au cas où la cavité aurait été vide.

Pour leur expérience, les physiciens ont utilisé une cavité de niobium, une petite boîte dont les parois sont réfléchissantes. On rend la cavité supraconductrice en la refroidissant avec de l'hélium liquide. La réflectivité des parois est telle qu'un photon dont la longueur d'onde appartient au domaine des micro-ondes est réfléchi 100 millions de fois avant d'être absorbé : il subsiste plus d'une milliseconde (avec des miroirs ordinaires, un tel temps de stockage ne pourrait être atteint et le photon disparaîtrait avant même qu'un atome sonde n'ait le temps de le détecter).

C'est un jet d'atomes de rubidium, qui traverse la cavité pour déterminer le nombre de photons qui s'y trouvent. Un des électrons de l'atome qui traverse la cavité est porté à un niveau d'énergie très élevé, nommé niveau de Rydberg : il est en résonance avec les photons stockés dans la cavité.

L'information sur le champ est codée dans la phase de l'électron dont le mouvement a été modifié. Lorsque l'atome quitte la cavité, on mesure cette phase, par une méthode d'interférométrie. Dans une première expérience, les physiciens ont montré que la phase de la trajectoire électronique est effectivement sensible à la présence d'un seul photon déposé dans la cavité par un premier atome utilisé comme émetteur. Puis, les physiciens ont envoyé un second atome sonde qui leur a permis de voir le même atome une seconde fois : ils ont ainsi montré que la première détection n'avait pas été destructive.



Les photons à détecter sont stockés dans une cavité supraconductrice, une sorte de boîte à photons. Des atomes de rubidium sont préparés afin d'interagir avec le champ du photon de la cavité. La sélection des vitesses des atomes permet de connaître leur positions individuelles. Un interféromètre de la boîte, mesure la phase de la fonction d'onde de l'atome. La valeur de cette phase indique si la boîte contient ou non un photon.

Un gâteau marbré

L'analyse chimique de minéraux éclaire les mécanismes de formation de la croûte terrestre et la recette du gâteau marbré.

Les géologues sont friands d'images pâtissières : ils expliquent la formation et la composition de la croûte terrestre par le modèle du gâteau marbré. En analysant des échantillons rocheux marocains, Francis Albarède et Janne Blichert-Toft, de l'École normale supérieure de Lyon, et Jacques Kornprobst, de l'Observatoire de physique du globe de Clermont-Ferrand, ont précisé la recette, donnée en 1986 par Claude Allègre et Don Turcotte.

La croûte terrestre est composée de plaques solides (océaniques et continentales) qui se déplacent à la surface d'un manteau de roches dont l'état varie selon la température et la pression : solides à la surface du manteau, car la température est trop faible pour compenser la pression, elles sont plus visqueuses en profondeur. Aux dorsales océaniques, qui marquent la limite entre les plaques océaniques adjacentes, des roches en fusion s'échappent, tandis que les deux plaques s'éloignent. À quelques centaines ou milliers de kilomètres de là, une de ces plaques océaniques est bloquée par une plaque continentale : dans certains cas, la plus dense des deux (la plaque océanique) glisse sous l'autre et s'enfonce dans les entrailles de la Terre par un mécanisme nommé subduction (voir la figure ci-dessous). Les

roches rejoignent alors le manteau, et émergeront à nouveau aux dorsales océaniques après quelques millions d'années. Que se passe-t-il dans le manteau ?

La croûte océanique est composée de basalte et de pyroxénites, des roches volcaniques homogènes, mêlés à des péridotites, des silicates de magnésium et de fer, qui constituent le manteau solide.

Le modèle du gâteau marbré, élaboré à partir de l'analyse d'échantillons de laves de volcans marins et de croûte océanique, stipule que les roches de la croûte terrestre, après subduction, sont véhiculées à travers le manteau visqueux par des courants de convection. La pression et la température élevées les transforment en pyroxénites et en basalte qui remontent ensuite vers la surface. Elles se liquéfient lorsque la pression a suffisamment diminué, et se mélangent aux péridotites du manteau lors de l'ascension (voir la figure ci-dessus).

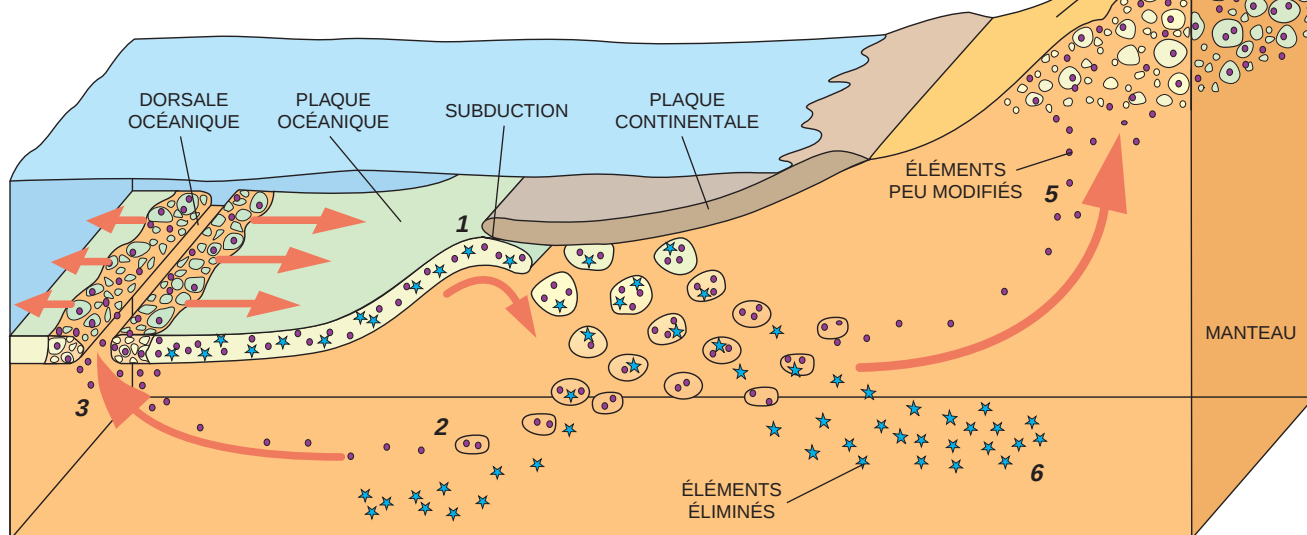
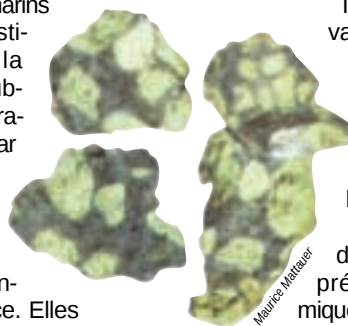
F. Albarède, J. Blichert-Toft et J. Kornprobst ont prélevé et analysé des échantillons du massif de Beni Bousera, au Maroc. Cette région intéresse les géologues à plus d'un titre : la présence de diamants indique que les roches proviennent de plus de 150 kilomètres de profondeur ; de plus, la composition en isotopes de l'oxygène montre qu'elle est un affleurement du manteau à la surface de la Terre. Une aubaine pour les géophysiciens qui disposent ainsi d'une portion du manteau figé et accessible !

Le mélange hétérogène de pyroxénite et de péridotite que l'on trouve dans le massif marocain confirme le modèle du gâteau

marbré. À l'aide d'un spectromètre de masse précis, les trois géophysiciens ont analysé les quantités de deux éléments chimiques présents dans les grenats (des silicates rouges sombres) contenus dans les pyroxénites : le hafnium et le lutétium. Ce dernier se désintègre à une vitesse connue et se transforme en hafnium. Ainsi, les proportions de ces deux éléments ont permis de dater à 25 millions d'années l'émergence du massif marocain.

Toutefois, l'intervalle de variation des quantités de hafnium radioactif dans les différents échantillons prélevés est bien supérieur à celui de tous les autres basaltes étudiés. De plus, l'analyse chimique fine des échantillons a révélé la présence d'éléments chimiques issus de la croûte océanique, qui « survivent » donc aux conditions extrêmes de pression et de température du manteau. Selon les trois géophysiciens, les deux observations montrent que des réarrangements se produisent au sein du manteau : certains éléments sont oubliés lors de l'ascension de la lave, d'autres subissent des transformations incomplètes sans fondre suffisamment pour être intégrés au basalte. Cette sélection s'effectue à 100 kilomètres de profondeur.

Le gâteau marbré n'apparaît plus comme un simple mélange de deux composants. Au contraire, le pâtissier géologue semble exigeant : il trie ses ingrédients et n'en sélectionne que certains.



Les plaques de la croûte terrestre s'enfoncent sous une plaque continentale (subduction) et intègrent le manteau (1) où ils sont comprimés et chauffés. Ils sont transportés par des courants de convection (2) et remontent à la surface en se mélangeant à des

péridotites (3). L'analyse des roches de Beni Bousera (4), au Maroc, a montré que certains constituants de la croûte restent presque intacts après leur passage à travers le manteau (5), tandis que d'autres sont abandonnés pendant l'ascension (6).