

Table des matières

Remerciements.....	5
Table des matières.....	8
Abréviations	6
Introduction générale	7
1. Les textiles de l'Égypte ancienne : artefacts archéologiques et échantillons archéométriques	11
1.1. Le textile, un témoin des civilisations passées en Égypte.....	11
1.2. Le textile, un « objet archéométrique » riche d'informations	17
1.3. Problématique	20
1.4. Conclusion.....	22
2. Techniques Analytiques et Stratégies Archéométriques	29
2.1. Observation des textiles tissés : microscopies optiques de laboratoire et portable	30
2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour l'analyse des fibres textiles.....	32
2.3. Les techniques séparatives pour la caractérisation des matériaux organiques imprégnés	42
2.4. La datation par le radiocarbone	46
2.5. Les échantillons étudiés.....	53
2.6. Conclusions et approche analytique envisagée.....	66
3. Descripteurs spectroscopiques des états de dégradation du lin	73
3.1. Composition chimique et cristallinité du lin.....	73
3.2. Les mécanismes de dégradation des constituants du lin	77
3.3. Voies de dégradation des échantillons de lin moderne altérés au laboratoire	87
3.4. États de dégradation des échantillons de lin archéologiques.....	114
3.5. Conclusion.....	122
4. Caractérisation physico-chimique de matériaux organiques employés dans l'Égypte ancienne	129
4.1. Les matériaux organiques imprégnant les textiles dans l'Égypte ancienne	130

Table des matières

4.2. Chimie des matériaux organiques d'intérêt et état de l'art archéométrique	135
4.3. Caractérisation par stratégie analytique intégrée de baumes organiques expérimentaux.....	143
4.4. Caractérisation par stratégie analytique intégrée de baumes organiques archéologiques	154
4.5. Conclusion.....	164
5. Nettoyer et dater un textile « contaminé » : diagnostic et extraction.....	173
5.1. Diagnostic d'imprégnation du lin par spectroscopie infrarouge.....	174
5.2. Élaboration d'un protocole d'extraction : caractérisation et datation d'échantillons modèles.....	191
5.3. Étude archéométrique d'un corpus de textiles funéraires provenant du musée du Louvre	208
5.4. Approche combinée de caractérisation et de datation pour déterminer l'âge d'une momie.....	228
5.5. Conclusion.....	244
Conclusion générale	251
Annexes.....	261
Annexes Chapitre 2.....	262
Annexes Chapitre 3.....	269
Annexes Chapitre 4.....	274
Annexes Chapitre 5.....	285

Abréviations

AEC : Avant l'ère commune

ATR : Réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflection*)

BP : *Before Present* (1950, pour les âges radiocarbone)

CCM : Chromatographie sur couche mince

CDRC : Centre de Datation par le Radiocarbone (UMR 5138, laboratoire ArAr)

CSL : Comptage par scintillation liquide

DTGS : cristal de triglycine sulfate deutéré

EC : De l'ère commune

E.P. : Essence de pétrole

E.T. : Essence de térébenthine

FT : Transformée de Fourier

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

IFAO : Institut français d'archéologie orientale du Caire

IMBE : Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Écologie (UMR 7263)

IR : Spectroscopie infrarouge

LMC14 : Laboratoire de Mesure du Carbone 14 (unité rattachée au LSCE, UMR 8212)

KBr : Bromure de potassium

MCT : Tellure de mercure et de cadmium

MESRI : Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation

MONARIS : « De la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies » (UMR 8233)

SMA : Spectrométrie de masse par accélérateur

TAQ : *Terminus Ante Quem* (lat.)

TPQ : *Terminus Post Quem* (lat.)

Introduction générale

Le climat particulièrement aride de l'Égypte permet une préservation remarquable des textiles fréquemment mis au jour sur les sites archéologiques. Ils peuvent être retrouvés dans des secteurs d'habitats comme sur des sites funéraires et sont associés à des usages domestiques ou techniques comme à des pratiques royales. Ces textiles peuvent se présenter sous des formes diverses – linceuls, bandelettes de momie, vêtements, textile de calfatage, voiles, cordages – et renferment de nombreuses informations sur les pratiques et usages des sociétés anciennes, appréhendables par le prisme de l'archéométrie. Leur nature bioorganique rend en particulier possible leur datation par la méthode du radiocarbone (^{14}C), le lin, plante à croissance annuelle, étant a priori un bon support d'analyse.

Afin d'évaluer le potentiel de ce « marqueur chronologique » qu'est la fibre de lin, deux défis méthodologiques doivent être relevés. Le premier concerne l'adéquation entre l'âge de fabrication du textile et l'évènement historique que l'on cherche à dater. En effet, la datation d'un textile fixe le moment où la plante de lin a été coupée, elle permet donc seulement de connaître l'âge à partir duquel le textile a pu être utilisé. À ce titre, des textiles spécifiquement fabriqués pour l'évènement que l'on cherche à dater seront les meilleurs *proxies* ; la datation de ceux ayant été en usage avant d'être abandonnés ne fournira qu'un *terminus post quem* (TPQ) à cet abandon. Le deuxième enjeu concerne la nature hétérogène de certains textiles une fois imprégnés de mélanges de matières organiques à des fins rituelles, techniques ou domestiques. Parmi les substances employées, certaines peuvent modifier significativement la datation ^{14}C des fibres archéologiques. C'est notamment le cas du bitume, hydrocarbure naturel provenant de la dégradation de la biomasse, constitué de carbone fossile. Ainsi, caractériser un textile archéologique préalablement à sa datation est indispensable afin d'identifier la présence et dans certains cas la nature des substances organiques exogènes qu'il conserve et ainsi assurer la pertinence de son analyse.

Le projet de thèse présenté ici se concentre sur ce second enjeu, afin de développer un protocole d'étude archéométrique intégré capable d'assurer la datation du matériau textile de façon diachronique et sans limitation d'espace sur le territoire égyptien. Monté en partenariat entre le laboratoire MONARIS¹ (Sorbonne Université/CNRS) et le pôle archéométrie de l'IFAO et soutenu par une allocation de recherche MESRI² fléchée vers l'IFAO³ (École Française à l'Étranger), il cherche, d'une part, à développer un protocole analytique capable de

¹ "De la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies" UMR 8233 SU/CNRS

² Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation

³ Institut français d'archéologie orientale du Caire, Réseau des Écoles françaises à l'étranger, Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

diagnostiquer l'imprégnation d'un textile échantillonné pour datation ^{14}C , qui devra être applicable directement sur les sites archéologiques en Égypte, et d'autre part, à élaborer des protocoles d'extraction en laboratoire permettant le nettoyage des fragments imprégnés en amont de la datation, ciblant notamment les composés fossiles. Les analyses physico-chimiques proposées vont ainsi répondre à plusieurs objectifs : permettre la caractérisation moléculaire du textile ainsi que l'identification de marqueurs d'altération, identifier les marqueurs caractéristiques de matières organiques imprégnées sur le textile afin de pouvoir proposer un diagnostic d'imprégnation pour chaque fragment de lin étudié, et enfin mettre en évidence certains constituants organiques imprégnés (résines, corps gras, cires...) afin de restituer des pratiques anciennes. Réalisé en amont de la datation voire directement lors de l'échantillonnage, le protocole analytique finalement retenu permettra non seulement de sélectionner préférentiellement les textiles les plus propres, c'est-à-dire les meilleurs candidats pour datation, mais également à identifier et extraire les éventuels contaminants fossiles imprégnés sur certains fragments. Une fois validé, il pourra être utilisé en routine au pôle archéométrie de l'IFAO et plus généralement dans les laboratoires de mesure du radiocarbone afin d'assurer l'intégration d'échantillons de textiles dans des modélisations chronologiques fines.

Ce développement méthodologique a pu être testé sur deux catégories d'échantillons. Les premiers sont des fragments de textiles mis au jour lors de fouilles actuelles en Égypte, donc associés à des contextes archéologiques précis et qui ont permis de développer un diagnostic d'imprégnation applicable à des corpus variés, sur des quantités de matière suffisantes pour être datées par la méthode en comptage à scintillation liquide (CSL), seule méthode à ce jour disponible en Égypte. Les seconds sont des fragments de textile provenant de collections muséales françaises (musée du Louvre, musée des Confluences), qui ont offert l'opportunité de construire une méthodologie de caractérisation, d'extraction et de datation applicables à de petits échantillons, en utilisant la méthode de datation ^{14}C en spectrométrie de masse par accélérateur (SMA).

Ce manuscrit se découpe en cinq chapitres qui abordent chacun l'un des aspects de la problématique.

Le **chapitre 1** replace l'étude des textiles anciens dans le contexte archéologique égyptien et se concentre essentiellement sur le lin, matériau étudié dans cette thèse. Il met également en évidence le parallèle entre objet archéologique et échantillon archéométrique, particulièrement du point de vue de la caractérisation et de la datation du matériau. Enfin, il présente brièvement les choix méthodologiques faits pour construire ce projet.

Le **chapitre 2** décrit l'ensemble des techniques employées pour la caractérisation et la datation des échantillons textiles, les atouts et les contraintes de chaque approche et la nécessité d'un dialogue permanent entre plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique confrontées à la datation. Il introduit également les différents échantillons modèles et archéologiques étudiés au cours de ce travail.

Le **chapitre 3** s'intéresse à l'évolution d'un spectre infrarouge de lin ayant subi divers protocoles de dégradation afin de documenter entièrement les signatures spectroscopiques possibles pour un échantillon de lin ancien non imprégné. Plusieurs protocoles de dégradation expérimentaux ont été mis en place au laboratoire. Les caractérisations réalisées sur le lin de référence dégradé expérimentalement sont finalement confrontées aux analyses de fragments de lin archéologiques.

Le **chapitre 4** se concentre sur la caractérisation par différentes techniques analytiques (spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, chromatographie sur couche mince) des baumes

organiques bruts, en vue de développer une stratégie analytique permettant un diagnostic de présence d'hydrocarbures fossiles au sein d'un échantillon archéologique.

Enfin, le **chapitre 5** s'articule autour de l'élaboration d'un diagnostic spectroscopique visant à déterminer l'état d'imprégnation des textiles archéologiques. Il se concentre ensuite sur la mise en place d'un protocole d'extraction, développé sur échantillon modèles et validé par datation ^{14}C , avant d'être confronté à deux corpus d'échantillons archéologiques : un ensemble de textiles, imprégnés ou propres, provenant des réserves du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre (Paris) et un ensemble de prélèvements réalisés sur une momie embaumée du musée des Confluences (Lyon). Ce chapitre se conclut par une discussion autour de l'efficacité des outils archéométriques proposés et permet d'offrir une stratégie complète de caractérisation et d'extraction préalable à la datation ^{14}C , qui pourra par la suite être mis en œuvre au pôle archéométrie de l'IFAO.

Les résultats finalement rassemblés dans ces travaux de thèse permettront, au travers de développements méthodologiques adaptés à la fois aux échantillons issus de collections muséales et de terrain, de conclure sur la mise en œuvre en laboratoire de cette approche intégrée de caractérisation des textiles archéologiques. La méthodologie d'extraction des textiles imprégnés, développée en France sur de petits échantillons datables par SMA, sera appliquée en Égypte sur des volumes d'échantillons plus importants, à dater par CSL. À terme, elle offrira la possibilité d'intégrer des textiles initialement imprégnés de contaminants organiques potentiellement fossiles dans des travaux de modélisations chronologiques, ouvrant la voie à des études beaucoup plus fines sur la chronologie de l'Égypte ancienne.

Rapport-Gratuit.com

Les textiles de l'Égypte ancienne : artefacts archéologiques et échantillons archéométriques

Ce chapitre cherche à introduire les enjeux liés à l'étude des textiles en Égypte ancienne, tant du point de vue archéologique qu'archéométrique. Si plusieurs types de fibres naturelles sont attestées dès le début du Néolithique (~ 5400 AEC – 4500 AEC (Tallet *et al.*, 2019)), le lin, dont la fibre textile est extraite de la tige, est la source principale de fabrication des textiles durant toute la période de l'Égypte dynastique. Les fragments de textile retrouvés mis au jour sur les sites archéologiques fournissent de précieuses informations liées tant à l'économie de ce matériau, qu'à des savoir-faire et pratiques anciennes, et permettent d'approfondir les connaissances autour des techniques de culture et transformation de la fibre, comme le filage et le tissage (Cooke *et al.*, 1991 ; Frayssignes, 2016). Plus récemment, avec le développement des méthodes d'analyse dédiées à l'archéologie, la fibre de lin est également devenu le vecteur de données chimiques et biologiques, à travers l'étude de sa dégradation (Edwards *et al.*, 1996 ; Edwards & Falk, 1997 ; Coletti *et al.*, 2021) et des transformations chimiques permettant sa préservation telles que la minéralisation (Reynaud *et al.*, 2020). Les études archéométriques autour des textiles archéologiques sont toutefois récentes et n'ont que rarement ciblé des artefacts venant de sites égyptiens.

Ainsi, le textile sera successivement présenté comme un objet ancien rapporté à un contexte archéologique, à des savoir-faire et à une fonction, puis il sera vu à travers le prisme des sciences analytiques appliquées aux artefacts archéologiques. L'ensemble des éléments synthétisés décrira la richesse d'informations qui caractérise ce matériau et justifiera son choix comme objet de ce travail de thèse.

1.1. Le textile, un témoin des civilisations passées en Égypte

Avant le Néolithique, les traces de l'industrie textile sont rares et souvent indirectes. On peut notamment penser aux impressions de textile sur argile, accidentelles ou intentionnelles, qui sont parfois les seuls témoins restants des textiles de l'époque. En Égypte, les premières attestations de manufacture de textile (filage et tissage) remontent au Néolithique. Une grande maîtrise de ces techniques est déjà notée au Néolithique, de 4500 à 3100 AEC (Vogelsang-Eastwood, 2000). Aux informations portées par les très nombreux artefacts de textiles mis au jour lors d'études archéologiques, s'ajoutent de multiples sources textuelles documentant la production et la consommation des textiles anciens.

1.1.1. Les fibres naturelles utilisées dans l'Égypte ancienne

Les premières fibres employées pour le tissage des textiles sont des fibres végétales. Le lin est la fibre la plus abondamment retrouvée sur des sites égyptiens, utilisée pour des fonctions variées allant des linceuls funéraires aux voiles (Wild & Wild, 2001), à l'habillement (Vogelsang-Eastwood, 2000). Le coton est également attesté, fortement associé à la culture nubienne (Griffith & Crowfoot, 1934 ; Yvanez, 2015). Certaines fibres animales sont également employées : la laine est probablement en circulation en Égypte à partir du Néolithique (Vogelsang-Eastwood, 2000). Hérodote rapporte qu'elle est notamment utilisée pour la confection de couvertures et serait interdite à l'intérieur des temples ou des sépultures. Notons enfin que la soie ne semble apparaître qu'aux alentours du 7^e siècle EC, et sort donc du cadre de cette étude.

1.1.1.1. Le lin

Le lin est une fibre cellulosique ; une description plus complète de la composition chimique du lin est proposée en chapitre 3. La grande majorité des textiles retrouvés en Égypte sont en lin et les usages associés vont du vêtement aux bandelettes de momie en passant par les textiles domestiques. La plus ancienne attestation de lin tissé connue à ce jour provient du site de Fayoum, datant du début du Néolithique et l'étude des textiles conservés montrent dès cette époque la maîtrise d'une chaîne opératoire complexe pour le traitement et le filage de la fibre (Caton-Thompson & Gardner, 1934 ; Jones & Oldfield, 2006). Le lin n'est toutefois pas un matériau autochtone et aurait plutôt été importé du Levant (Vogelsang-Eastwood, 2000). Il restera la fibre la plus utilisée pour la confection de textiles en Égypte jusqu'à l'avènement du coton, au 1^{er} siècle EC puis l'introduction de la soie, environ six siècles plus tard (Vogelsang-Eastwood, 2000).

Jusqu'à l'époque prédynastique, deux espèces de lin sont utilisées pour la production textile. La première, *linum bienne*, est une espèce de lin à floraison bisannuelle donnant des fleurs blanches qui est probablement l'ancêtre sauvage du lin domestiqué et dont il existe des indices d'utilisation sur le site de Badari, occupé durant la période prédynastique. La seconde, *linum usitatissimum*, est l'espèce connue aujourd'hui, à floraison annuelle donnant des fleurs bleues, qui perdurera durant toute l'époque pharaonique et après (Vogelsang-Eastwood, 2000).

La prédominance de la culture du lin et la fréquente mise au jour sur les sites de fouilles de matériaux textiles en lin justifie le choix de ce matériau comme vecteur d'étude de cette thèse. Dans ce chapitre, le passage de la fibre au textile sera détaillé en paragraphe 1.1.2., alors que la chimie du lin et sa caractérisation physico-chimique seront étudiées en chapitre 3.

1.1.1.2. Le coton

La fibre de coton, également cellulosique, est obtenue à partir des cotonniers, du genre *Gossypium*. Une fois la plante arrivée à maturation, les capsules contenant les touffes de coton sont récoltées. L'obtention d'une fibre prête à filer est moins complexe que pour le lin : il suffit de séparer les touffes de coton des graines pour obtenir une fibre textile prête à l'utilisation. Selon le moment de récolte, les fibres obtenues seront de qualités différentes : un fruit jeune donnera des fibres de coton douces mais fragiles et donc difficiles à travailler, tandis qu'un fruit trop mur donnera des fibres plus rigides (Yvanez, 2015). Le filage du coton est ensuite réalisé au moyen d'un fuseau et d'une fusaïole.

L'histoire du coton en Égypte est fortement associée à la Nubie, son usage étant très documenté pour cette région⁴ (Griffith & Crowfoot, 1934 ; Yvanez, 2015). Il connaît un essor plus tardif que le lin, des fragments de coton datant du 1^{er} siècle AEC au 4^e siècle EC ont par exemple été identifiés sur le site de l'oasis de Kharga dans le désert libyque (Letellier-Willemin, 2020). Le coton ne va toutefois pas remplacer le lin dans les usages auxquels il est associé, notamment en contexte funéraire. En raison du peu de fragments de coton mis au jour et de son utilisation relativement tardive, ce matériau ne sera pas étudié dans le cadre de cette thèse. Notons toutefois que cette fibre de nature cellulosique étant chimiquement peu différente de la fibre de lin, un certain nombre des résultats obtenus lors de l'étude de fragments de lin archéologiques pourrait raisonnablement être extrapolables aux textiles en coton.

1.1.1.3. La laine

Les premiers sites néolithiques d'Égypte, tels que Fayoum, Mérimdé Beni-Salame puis plus tard el-Omari, présentent dès le V^e millénaire AEC des signes d'agriculture et de pastoralisme (Midant-Reynes, 2005). Le mouton (*Ovis orientalis*) est domestiqué au Proche Orient depuis 8000 AEC mais son élevage est, à l'origine, dédié à l'alimentation. En effet, le mouton ne possède alors qu'une fine couche de pelage sur le corps (Barber, 1991). Il faudra attendre 4000 ans et l'évolution de l'espèce pour commencer à utiliser le mouton pour sa laine. Bien qu'à partir du IV^e millénaire AEC, la laine soit exploitée au Proche Orient et notamment en Égypte, son usage ne remplace pas celui du lin, les deux fibres étant dédiées à des utilisations bien distinctes. La laine pourra être employée pour des textiles de la vie quotidienne, mais restera absente des sites rituels ou funéraires comme évoqué précédemment. Plus tard, à partir de la période romaine (~30 AEC – 395 EC), des mélanges faits de lin et de laine commencent à apparaître, le lin servant à la fabrication du textile et la laine assurant les motifs en tapisserie (Quertinmont & Mérat, 2019). Ces textiles sont souvent regroupés sous la dénomination de « textiles coptes ».

La laine est, à la différence du lin et du coton, une fibre protéique d'origine animale. La préparation de la fibre au filage est réduite à son minimum. Dans un premier temps, les fibres laineuses étaient tout simplement arrachées (Wild, 1988). À partir de l'âge du fer en Europe, des cisailles métalliques commencèrent à être employées dans le but de tondre l'intégralité de la toison (Ryder, 1983 ; Wild, 1988). Cet objet connu un essor particulier sous l'empire romain et de nombreuses attestations ont été identifiées en Égypte (Petrie, 1917). Par cette technique, on ne récupère pas uniquement les fibres laineuses mais un amas compact et gras. Les poils sont enveloppés de matières grasses externes aux fibres, appelé suint, comme présenté en Figure 1-1 (Baron, 2008). Ces matières grasses peuvent représenter jusqu'à 50% de la masse de la toison et sont principalement constituées de glycérides et de lanoline. Un lavage de la toison à l'eau chaude additionnée de détergents permet l'élimination de ces matières grasses et la récupération de fibres laineuses. Une étape de peignage est ensuite fréquemment rapportée afin de préparer les fibres au filage (Yvanez, 2015). La laine présente la particularité d'avoir une fibre bouclée, qui fait d'elle un bon isolant thermique (Barber, 1991).

⁴ La Nubie est une région ancienne comprise entre la 1^{ère} cataracte du Nil, en Égypte, au nord et Abou Hamed, au Soudan actuel, au sud (Yvanez, 2015)

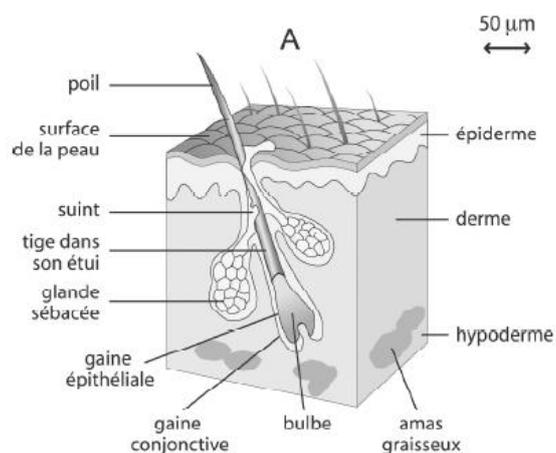


Figure 1-1 : Schéma de la coupe d'un follicule pileux et structures associées (Baron, 2008)

L'usage de laine étant réduit durant la période dynastique sur laquelle se focalise cette recherche, elle ne sera donc pas davantage étudiée dans la suite de ce manuscrit. De plus, à la différence du coton, sa nature protéique, très différente de celle du lin cellulosique, ne permet pas de supposer *a priori* que des interactions similaires aient lieu entre la fibre et les matières organiques imprégnées. L'étude archéométrique de fragments de laine, tels que les tuniques de l'époque romaine parfois remployées en linceul, nécessiterait un nouveau développement méthodologique complet, en documentant l'état de préservation des échantillons archéologiques de laine ainsi qu'en ajustant les protocoles d'extraction au cas d'un textile en laine. Cette étude constitue un projet à part entière.

1.1.1.4. Les fibres utilisées pour la vannerie

La vannerie et les cordages sont des objets textiles qui connaissent un artisanat très important depuis le début de l'industrie textile en Égypte. Si les cordages désignent l'ensemble des fibres végétales travaillées en un brin cylindrique, la vannerie rassemble l'ensemble des objets textiles ne correspondant ni à des cordages, ni à des textiles tissés. Ce terme désigne par exemple les paniers, les sandales, les brosses, les nattes ou les tapis (Wendrich, 1989).

Les principales fibres végétales utilisées pour la confection de vannerie pendant la période pharaonique sont l'alfa, le papyrus ou encore la feuille de palmier dattier ou de palmier doum (Veldmeijer, 2009 ; El Hadidi & Hamdy, 2011). Les graminées telles que l'alfa sont d'ailleurs largement employées pendant les époques prédynastique et pharaonique pour la réalisation de cordes mais aussi de nattes et de vannerie torsadée (Wendrich, 2000). En ce qui concerne la manufacture de tapis et de filets, des fils de lin (*Linum usitatissimum*) ont pu être attestés, puis à partir de l'époque gréco-romaine, des fils de coton (genre *Gossypium*). Selon l'origine végétale de ces fibres, la préparation sera minimale (pour la feuille de palmier par exemple, simplement coupée, trempée et parfois bouillie) ou complexe (pour les vanneries faites de lin ou de coton).

Les ficelles comme les cordes reposent sur le retordage de fils, et sont usuellement constituées de deux ou trois fils retordus ensemble pour en former un troisième. La notion de torsion et de retordage est décrite en annexe [Annexe 2-1]. Le site archéologique de Tell el Amarna, en Moyenne Égypte, a livré des quantités importantes de cordages et ficelles (781 fragments) lors de fouilles menées en 1987 (Wendrich, 1989). Les études réalisées sur l'ensemble de ce corpus ont permis d'identifier les graminées telles que l'alfa comme matériaux de prédilection pour la confection de ce type d'objet au milieu de la 18^e dynastie. Ces artefacts ont également mis en avant la prédominance d'une

technique de fabrication, le retordage de deux fils de torsion z en une ficelle de torsion S (zS2). Pour les cordes, en revanche, la méthode utilisée est inverse : elle repose en majorité sur le retordage de deux ou trois fils de torsion s en une corde de torsion Z (sZ2 ou sZ3). Le retordage a ainsi pu être étudié comme marqueur de production, selon que l'on cherche à réaliser une ficelle ou une corde (Wendrich, 1989).

1.1.2. Le lin : graine, fibre puis textile

Les étapes de transformation du lin sont décrites de façon très complète par G. Vogelsang-Eastwood (Vogelsang-Eastwood, 2000). Une synthèse de ses observations est proposée ici, complétée parfois par d'autres sources.

1.1.2.1. Semis et récolte

Le semis des graines de lin est généralement réalisé à la suite de la crue annuelle du Nil, soit au milieu du mois de Novembre. Les plants nécessitent ensuite trois mois pour arriver à maturation et sont prêts à être récoltés [Figure 1-2] une fois les fleurs fanées (Riggs, 2014). L'aspect de la plante évolue avec sa maturation : initialement verte, la tige jaunit progressivement jusqu'à se rapprocher du brun (Day, 2004). Un textile différent pourra être fabriqué en fonction de la maturité des fibres récoltées : des fibres jeunes encore très vertes donneront un textile plutôt fin tandis que l'utilisation de fibres tendant vers le brun donnera lieu à un textile plus épais. Le choix des fibres utilisées est donc réalisé en fonction de l'usage souhaité (Lucas & Harris, 1962). Les plantes ramassées sont ensuite laissées à sécher avant séparation entre tiges et graines.



Figure 1-2 : Papyrus représentant la culture du lin, Livre des Morts, Thèbes, 18^e dynastie (Barber, 1991)

1.1.2.2. Rouissage et teillage

Avant l'obtention d'une matière prête à filer, les tiges sont désagrégées en leurs fibres constitutives au moyen de deux étapes : le rouissage et le teillage. Encore aujourd'hui, les productions de lin dans le Delta du Nil reposent sur ces étapes de fabrication. Le rouissage consiste, dans l'Égypte ancienne, à immerger les tiges séchées de lin dans une légère circulation d'eau, pendant 10 à 14 jours. Celles-ci vont se déliter progressivement et l'écorce rigide sera éliminée. La seconde étape est le teillage, qui est un broyage par battage des fibres extraites. À l'époque dynastique, cette étape est vraisemblablement réalisée en étalant les fibres de lin sur une large pierre et en les battant avec un maillet, mais il n'existe pas de représentation ancienne précise de cette scène.

1.1.2.3. Filage

Les techniques de filage du lin sont décrites avec précision dans la littérature associée à l'archéologie des textiles (Cooke *et al.*, 1991 ; Vogelsang-Eastwood, 2000 ; Strand, 2012 ; Yvanez, 2015 ; Gleba & Harris, 2019) et nous ne rentrerons pas ici dans le détail des savoir-faire inventoriés. Il est toutefois possible de dire que deux techniques

principales sont identifiées pour obtenir un fil à partir d'une fibre de lin : le filage (*spinning*) et l'épissage (*splicing*). D'une manière générale, l'action de fabriquer un fil à partir des fibres naturelles consiste à « étirer et réunir des fibres puis à les assembler selon un mouvement circulaire de tordage », selon une définition proposée par A. Leroi-Gourhan (Leroi-Gourhan, 1971). Le filage manuel est réalisé par torsion de la fibre à la main et sur la cuisse, sans utilisation d'appareil, a pu être attesté dans l'Égypte ancienne (Crowfoot, 1931), toutefois, le filage était généralement effectué à l'aide d'un fuseau et d'une fusaiöle. Plusieurs types de montage pour filage ont pu être observés (*Grasped spindle*, *support spindle* ou encore *drop spindle*). La Figure 1-3 présente ces trois façons de filer.



Figure 1-3 : Représentations de *drop spindle spinning*, *support spindle spinning* et *grasped spindle spinning* (de gauche à droite) telles qu'observées dans la tombe de Khéty, Beni Hassan (Moyen-Empire, ~2000-1700 AEC) (Crowfoot, 1931)

La première technique documentée, *grasped spindle spinning*, repose sur l'utilisation d'un support solide pourvu d'un anneau ou d'une fourche à travers lequel les fibres sont passées. Le fileur tient le fuseau dans ses deux mains. La deuxième, *support spindle spinning*, repose sur l'absence de support pour l'amas de fibres : c'est le fileur accroupi qui porte lui-même les fibres à la main. Le fuseau est actionné par son autre main contre sa cuisse. La troisième technique, *drop spindle spinning*, est sensiblement identique à la technique précédente à ceci près que le fileur est cette fois debout. Ces trois modes opératoires ont pu notamment être identifiés dans la tombe de Kheti à Beni Hassan (Crowfoot, 1931 ; Vogelsang-Eastwood, 2000). Pour chacun des trois modes opératoires décrits ci-dessus pour le filage de la fibre de lin, la torsion du fil est réalisée dans le même sens car les fibres sont introduites par le haut du fuseau. C'est ce sens d'introduction qui détermine la torsion ultérieure (S, Z ou non identifiable comme décrit en **Annexe 2-1**) du fil obtenu. Ainsi, les fils réalisés en Égypte ancienne sont généralement de torsion S, car le fuseau est tourné par le bas, à l'inverse des Grecs qui réaliseront surtout des textiles constitués de fils de torsion Z, le fuseau étant tourné par le haut.

1.1.2.4. Tissage

Le tissage est l'opération qui va permettre de passer du fil au tissu. Le procédé consiste à entrelacer un ou plusieurs fils selon une organisation prédéfinie (Vogelsang-Eastwood, 2000). La façon dont les fils sont agencés permet d'obtenir des armures variées (voir **Annexe 2-1**). Il est toutefois difficile de lever le voile sur les techniques de tissage utilisées pendant l'Égypte ancienne, car peu de métiers à tisser ont été retrouvés jusqu'à présent (Frayssignes, 2016). Cependant, les études menées sur divers fragments de textile archéologiques ont permis d'identifier plusieurs techniques de tissage connues des Égyptiens.

L'armure toile (définie en **Annexe 2-1**) est fréquemment rencontrée dans différentes configurations : elle peut être à face trame (densité de fils plus importante pour les fils de trame), de face chaîne (densité de fils plus importante pour

les fils de trame) ou équilibrée quand les deux densités sont équivalentes. Durant l'Égypte dynastique, elle est identifiée à différentes périodes (Vogelsang-Eastwood, 1987 ; Wild & Wild, 2001 ; Linscheid, 2001 ; Elsharnouby, 2014), ou encore pour la confections de « textiles coptes » au cours de l'Antiquité tardive égyptienne (Mossakowska-Gaubert, 2000), et dans le monde romain (Médard, 2010).

Le tressage ou natté (*basket weave*) est une armure comportant un entrelacement entre le même nombre de fils de chaîne et de fils de trame, ce qui donne lieu à un tressage. Cette technique est principalement connue pour la fabrication de vannerie, certains exemples sont notamment attestés dans le village des artisans de Tell el Amarna (règne d'Amenhotep IV, milieu de la 18^e dynastie, ~1350 AEC (Eastwood, 1985)).

La tapisserie est une technique de tissage à but ornemental ou décoratif reposant sur l'entrelacement d'un fil de chaîne et un fil de trame, l'un des deux étant coloré. Le fil coloré ne parcourt pas la largeur entière du métier mais est introduit dans le but de former un motif. Plusieurs exemples de tapisseries sont attestés en Égypte ancienne, associés à des tombes royales dont celles de Thoutmosis IV et de Toutânkhamon notamment (18^e dynastie, Vogelsang-Eastwood, 2000).

L'étude archéologique des techniques de tissage permet de mettre à jour régulièrement les connaissances liées aux usages textiles pendant l'Égypte ancienne. Par exemple, en travaillant sur un échantillon de textile provenant du site portuaire du Ouadi el Jarf sur les rives de la mer Rouge, E. Frayssignes a identifié pour la première fois l'utilisation d'un métier à chaîne tubulaire pour la confection de textiles pendant l'Ancien Empire (4^e dynastie, Frayssignes, 2016). Ainsi, l'étude technique des textiles exhumés contribue à mettre à jour les connaissances liées aux émergences des savoir-faire dans l'Égypte ancienne.

Nous avons ici introduit le textile en tant qu'artefact archéologique, vecteur de nombreuses informations techniques telles que la nature de sa fibre ou le type de filage (donné par la torsion, S ou R), qui renseignent sur les outils de fabrication utilisés, à travers notamment l'étude du tissage. Mais un textile est aussi un matériau archéométrique dont la caractérisation physico-chimique permet d'envisager sa datation par la méthode du carbone 14.

Confrontées aux informations techniques, une première évaluation de l'aspect macroscopique de l'échantillon permettra d'établir un constat d'état quant au degré apparent de dégradation et d'usage d'un textile de lin ancien, qui constitue l'objet de nos recherches.

1.2. Le textile, un « objet archéométrique » riche d'informations

1.2.1. Caractérisation physico-chimique de l'échantillon textile

De façon générale, les analyses physico-chimiques autour des textiles archéologiques ont tout d'abord reposé sur des études par microscopie optique (Boyer & Vial, 1982 ; Lentini & Scala, 2002) ou de microscopie électronique à balayage (García Moreno Rodríguez, 2004), permettant d'identifier la nature de la fibre employée et de caractériser le tissage réalisé. Ces études, réalisées généralement par des archéologues spécialistes du textile, permettent une caractérisation du matériau en tant qu'artefact archéologique mais ne donnent généralement pas accès à une information moléculaire liée aux états de dégradation de l'objet, ou à l'identification d'éventuels matériaux exogènes présents (sédiment, argiles, substances organiques, colorant...). À partir des années 1980, l'usage des spectroscopies vibrationnelles se démocratise et devient un moyen d'investigation de la composition moléculaire

du matériau, tout autant que de son évolution dans le temps. La spectroscopie infrarouge (Ferrero *et al.*, 1998 ; Jakes *et al.*, 2007 ; Kavkler *et al.*, 2011a ; Kavkler *et al.*, 2011b) et la spectroscopie Raman (Edwards & Falk, 1997) ont permis une caractérisation chimique des textiles ainsi que de premières études concernant la conservation du matériau. Les états de dégradation rencontrés en contexte archéologique sont progressivement documentés et la compréhension de ces modes d'altération permet de comprendre la nature chimique des échantillons rencontrés sur site ainsi que de proposer des techniques de conservation et de restauration adéquates. Sous certaines conditions d'enfouissements, une minéralisation des textiles a pu être constatée et expliquée par la proximité d'objets métalliques (Médard *et al.*, 2006 ; Reynaud *et al.*, 2020). De nombreuses études se sont également intéressées à des expérimentations de vieillissement dans différentes conditions environnementales, contribuant à documenter l'aspect des fibres (Needles & Nowak, 1989 ; Kerr *et al.*, 1989) et les mécanismes de dégradation des textiles cellulosiques (Cardamone, 1989 ; Jakes *et al.*, 2007) en général et du lin en particulier (Micheal *et al.*, 2004). L'état de l'art disponible à ce jour sur les voies de dégradation du lin sous différentes conditions (environnement acide, basique, oxydant...) est synthétisé en chapitre 3 de ce manuscrit.

Dans le cas particulier de l'Égypte, les études se sont longtemps concentrées sur l'archéologie du textile, afin de documenter l'apparition des productions textiles et les usages associés, de l'Égypte préhistorique (Caton-Thompson & Gardner, 1934 ; Barber, 1991) aux périodes pharaonique, byzantine et islamique (Raven *et al.*, 1994). D'une manière générale, les études archéométriques sur artefacts archéologiques égyptiens sont plus récentes encore que pour les autres aires chrono-culturelles. Il existe plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, le développement des techniques analytiques appliquées à l'archéologie et plus particulièrement les instruments employés pour la caractérisation structurale des biomatériaux tels que le lin et les matières organiques en général, est relativement récent : si les spectroscopies vibrationnelles se développent dès le début du XX^e siècle, il faut attendre les années 1980 et les premiers ordinateurs pour pouvoir les utiliser de façon plus systématique pour l'étude d'objets archéologiques. De même, les techniques séparatives, fréquemment employées pour étudier les différents baumes organiques retrouvés en contexte archéologique, se développent principalement au cours des années 1980. Ces avancées technologiques sont contemporaines de la législation égyptienne sur la protection du patrimoine culturel, entrée en application en 1983, et qui interdit l'exportation d'échantillons archéologiques en dehors du territoire égyptien. Depuis lors, les études archéométriques menées sur artefacts égyptiens hors d'Égypte sont réalisées sur des objets provenant de collections muséales, sortis du territoire depuis parfois plus d'un siècle et pour lesquels le contexte archéologique de découverte est souvent mal documenté voire inexistant. Concernant les matériaux issus d'études archéologiques plus récentes, les analyses archéométriques doivent nécessairement être réalisées dans des laboratoires en Égypte, dont la disponibilité instrumentale s'est considérablement étendue depuis une dizaine d'années, ouvrant de belles perspectives de recherche.

Plusieurs études ont jusqu'à présent été menées. En contexte funéraire, ces travaux ont davantage privilégié l'étude chimique des matériaux d'embaumement (Nissenbaum, 1992 ; Buckley & Evershed, 2001 ; Koller *et al.*, 2003 ; Tchaplà *et al.*, 2004 ; Ménager *et al.*, 2013 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Jones *et al.*, 2018 ; Mezzatesta *et al.*, 2021). Il existe toutefois un certain nombre de travaux récents autour de la caractérisation des textiles égyptiens, qu'ils soient conservés dans des musées européens (Edwards & Falk, 1997 ; Fanti *et al.*, 2013 ; Quiles *et al.*, 2014 ; Melelli *et al.*, 2021) ou étudiés directement en Égypte, souvent à des fins de conservation (Abdel-Kreem & El-Nagar, 2005 ;

Elamin *et al.*, 2018 ; Mabrouk, 2020 ; Magdy *et al.*, 2020). Notons qu'un nombre important de travaux a aussi été mené sur la laine, mais associés à des périodes plus tardives (Abdel-Kreem & El-Nagar, 2005).

1.2.2. Datation par le radiocarbone : l'enjeu des textiles pour dater l'histoire de l'Égypte ancienne

La perspective de dater des artefacts archéologiques provenant d'Égypte est un enjeu fort depuis la mise en place de la méthode de datation par le ^{14}C , la chronologie absolue de l'histoire de l'Égypte ancienne étant, à ce jour, toujours pas définitivement contrainte. Les égyptiens ayant eu pour usage de se situer dans le temps par rapport à l'année de règne du souverain en place, chaque changement de rois impliquait le redémarrage d'un comput d'années, sans ancrage absolu. En parallèle, les chronologies parfois éphémères de certaines sociétés proche-orientales autour du II^e millénaire avant notre ère sont souvent connues par synchronisme avec l'Égypte. Établir une chronologie absolue fine de l'histoire égyptienne, règne par règne, impactera l'ensemble de nos connaissances du bassin oriental de la Méditerranée aux 3^e et 2^e millénaires. C'est l'enjeu du programme de recherche ANR Meryt (ANR-19-CE27-0010), qui vise à modéliser une chronologie pour l'Ancien Empire égyptien, en réalisant notamment des séries de datations ^{14}C d'échantillons archéologiques bien contextualisés et archéologiquement associés à un règne précis. Pour rendre ces datations précises, des investigations particulières doivent être menées sur la nature même des organismes analysés. Par exemple, la datation d'objets en bois implique de pouvoir évaluer *a priori* la durée de vie de l'organisme. Un arbre est un organisme pluriannuel, il pousse pendant des années à une vitesse d'un cerne par an. Chaque cerne possède la teneur en ^{14}C de son année de pousse, ce qui implique que les cernes les plus intérieures seront, du point de vue du radiocarbone, d'âge bien plus vieux que les cernes extérieurs (Stuiver & Suess, 1966). On parle alors d'effet « vieux bois » : chaque cerne étant un réservoir. À cela s'ajoute que le bois est un matériau réutilisable : dater par le carbone ^{14}C une statue en bois ou un sarcophage en bois ne datera pas la fabrication de l'objet, mais bien la coupe de la matière première.

Le lin est, au contraire, une plante annuelle, et sa courte durée de vie en fait *a priori* un *proxy* idéal pour dater un événement, à condition que son usage immédiat soit directement en lien avec l'évènement historique que l'on cherche à lui associer, et qu'il n'ait pas été réemployé. En effet, la datation ^{14}C d'un textile fixe le temps de coupe de la plante, et fournit donc un *terminus post quem* (TPQ) à son usage (Burleigh & Baynes-Cope, 1983). Il est donc indispensable de pouvoir, a priori, évaluer le temps d'usage d'un artefact en lin avant même de procéder à son analyse. Les recherches autour de la datation des textiles archéologiques en général et égyptiens en particulier se multiplient à partir des années 1980 (Burleigh & Baynes-Cope, 1983 ; Housley *et al.*, 1989 ; Van Strydonck *et al.*, 2004 ; Hajdas *et al.*, 2014), et plusieurs phénomènes sont identifiés comme étant susceptibles d'influencer les âges obtenus. Une étude menée dans les années 1990 s'intéresse à l'influence d'un traitement thermique intense (tel qu'un incendie) sur le fractionnement isotopique du carbone au sein du textile (Kouznetsov *et al.*, 1996). Cet argument est rapidement contredit par un second groupe de chercheurs, qui estime négligeable l'influence d'un incendie (Jull *et al.*, 1996).

Le deuxième phénomène étudié, qui sera véritablement au centre de cette thèse, est l'influence de composés exogènes, parfois constitués de carbone fossile ne contenant plus d'isotopes ^{14}C , sur les âges obtenus. L'influence d'une telle contamination sur les âges obtenus a d'abord été étudiée par A. C. Aufderheide et ses collaborateurs (Aufderheide *et al.*, 2004) mais n'a pas abouti à la mise en place d'un protocole universel de lavage organique systématique, nécessaire pour l'élimination des « contaminants », en laboratoires de datation. La question est remise

en avant lors d'une étude réalisée dans les années 2010 et menant en évidence des âges vieillis de plusieurs milliers d'années pour certains fragments de baume de momification comparés aux âges obtenus pour des textiles (Quiles *et al.*, 2014).

1.3. Problématique

1.3.1. Contexte scientifique de la thèse

C'est dans le contexte archéologique et archéométrique décrit ci-dessus que ce projet de thèse est né. Il part de la constatation que le lin est très fréquemment retrouvé lors de fouilles sur des sites archéologiques remontant à l'Égypte dynastique, de surcroît en bon état de conservation. Comme détaillé au paragraphe 1.2, ce matériau à courte durée de vie est susceptible d'être employé comme marqueur chronologique pour les événements qu'il cherche à dater, à condition que l'échantillon sélectionné ait une bonne « représentativité archéologique », ce qui implique de pouvoir le caractériser précisément d'un point de vue physico-chimique, avant de le dater. Cette caractérisation permettra de diagnostiquer la présence éventuelle de matières organiques exogènes imprégnées sur le textile, et rendra également possible l'identification des états de dégradations subies par le lin (oxydation, hydrolyse acide ou basique, traitement thermique...), peu documentées pour des textiles égyptiens (voir chapitre 3). Utilisable sur le terrain de fouille, les techniques employées doivent être robustes, portables et permettre un diagnostic rapide : la spectroscopie infrarouge et la chromatographie sur couche mince sont les deux techniques analytiques qui seront envisagées par la suite pour un tel diagnostic. Il sera ainsi possible de cibler au maximum les fragments de textile les moins imprégnés pour un échantillonnage destiné à la datation ^{14}C . Dans le cas où le prélèvement de fragments imprégnés serait indispensable afin de multiplier les dates associées à un artefact archéologique, un protocole d'extraction doit être développé et mis en œuvre en amont de la datation ^{14}C : il permettra une élimination de l'ensemble des résidus organiques imprégnés et notamment des matières susceptibles d'être des contaminants pour la datation, tel que le bitume constitué de carbone fossile. La méthodologie globale envisagée est synthétisée par le schéma de la Figure 1-4, présentant l'origine géographique des échantillons, les étapes analytiques envisagées et les informations en découlant, tant du point de vue de la datation d'un objet ou d'un événement que de la restitution de certains matériaux organiques pour des usages textiles définis (baumes organiques pour la momification, enduits d'étanchéification pour les textiles de calfatage et les cordages nautiques...).

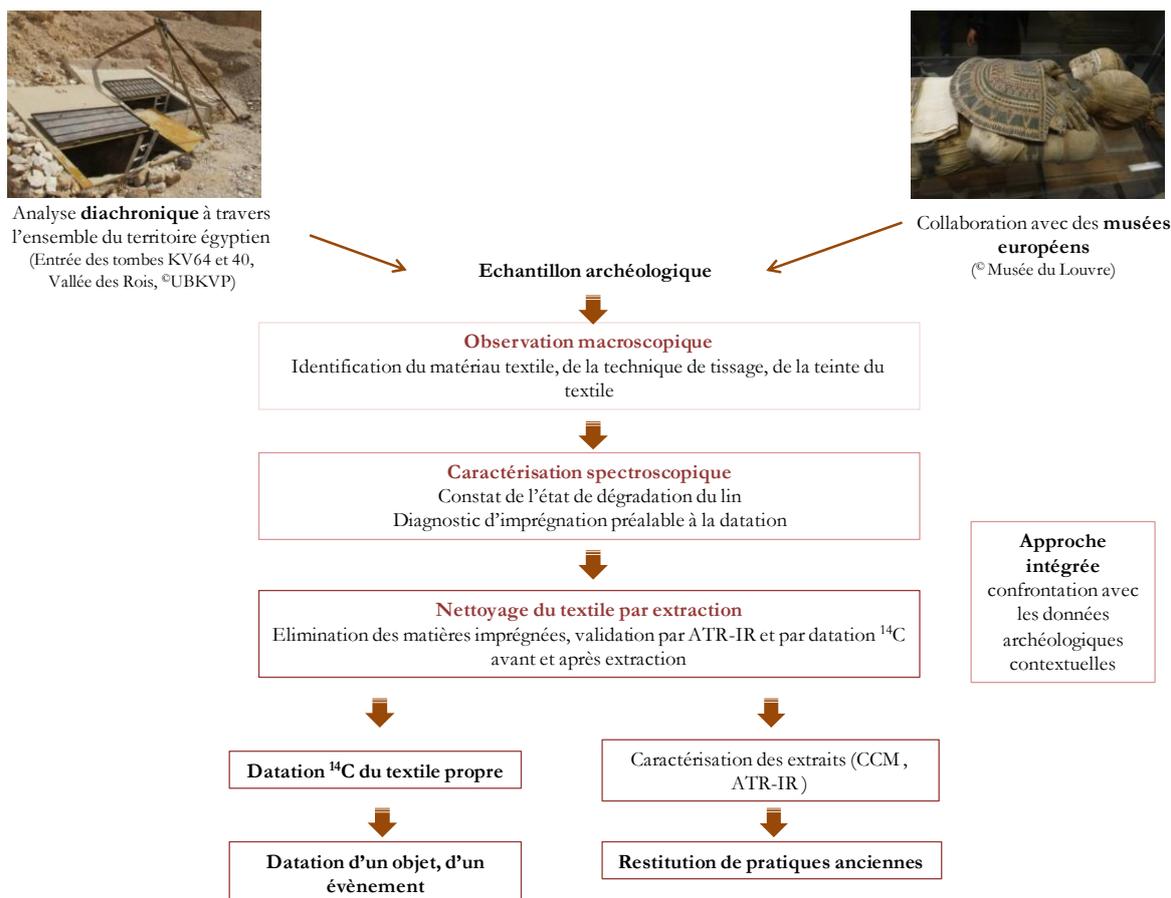


Figure 1-4 : Schéma de la méthodologie globale envisagée pour le projet de thèse

1.3.2. Contexte géographique de la thèse

L'importance de ce projet et des développements analytiques proposés ne prend son sens qu'en remettant celui-ci dans le contexte géographique qui lui est propre. Cette étude vise à étudier les textiles archéologiques mis au jour sur des fouilles actuelles en Égypte et de développer des méthodes de caractérisation et de prétraitement pouvant améliorer leur datation. Les techniques proposées dans cette thèse ne sont pertinentes pour répondre à cet enjeu que si leur utilisation est possible en Égypte. Cette observation, couplée au besoin de techniques robustes et portables mentionné en paragraphe 1.3.1, justifie l'utilisation importante de la spectroscopie infrarouge par instrumentation portable, et qui permet d'obtenir un grand nombre d'informations structurales tant sur le lin que sur les matières organiques constituant les éventuels baumes imprégnés. La chromatographie sur couche mince sera également préférée à la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour la même raison : la première nécessite un équipement minimal (plaque de phase stationnaire, cuve, solvants) et permet des analyses *in situ*, rapides, et faciles à réaliser avec une solubilisation de l'échantillon et son élution. La seconde repose sur une préparation d'échantillon complexe, sur une instrumentation sophistiquée et des conditions d'analyses précises et exigeantes (vide poussé dans le spectromètre de masse, environ une heure pour une analyse, besoin de faire un blanc entre chaque injection...) qui sont compatibles avec des études au laboratoire mais ne se sont applicables pour diagnostiquer sur site les états d'imprégnation et de dégradation d'un échantillon. Ainsi, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est utilisée en France dans le but de développer une méthode de diagnostic de présence d'hydrocarbures fossiles permettant d'utiliser ensuite exclusivement la spectroscopie infrarouge et la

chromatographie sur couche mince sur site (voir chapitre 4). En ce qui concerne la méthode de datation ^{14}C , la seule instrumentation disponible actuellement en Égypte est celle utilisée au pôle archéométrie de l'IFAO, en comptage à scintillation liquide (CSL). Cette méthode, décrite de façon plus complète au chapitre 2, nécessite des quantités relativement importantes de matière (~10-15 g de textile). Ainsi, si les développements méthodologiques réalisés en France sur corpus archéologiques provenant de collections muséales reposent sur des datations en spectrométrie de masse par accélérateur (SMA), nécessitant jusqu'à mille fois moins de matière, il est indispensable de garder à l'esprit que les protocoles d'extraction proposés doivent être transposables à la mesure par CSL pour une utilisation en Égypte. Ce besoin de travailler en Égypte pour étudier les fragments de textiles archéologiques récemment sortis de fouilles a par ailleurs motivé trois déplacements au Caire entre novembre 2018 et décembre 2019, l'un d'entre eux ayant duré un mois, soutenu par une bourse de mobilité doctorale octroyée par l'IFAO. La crise sanitaire internationale a ensuite interdit de nouveaux séjours au pôle archéométrie de l'IFAO jusqu'à la fin du contrat doctoral.

1.4. Conclusion

Ce chapitre présente le textile de deux manières distinctes, en se focalisant en particulier sur le lin, objet de ces travaux de thèse. Il s'agit d'abord d'un objet archéologique, signature d'un artisanat rassemblant à la fois des pratiques de culture, de filage et de tissage. Sa découverte lors de fouilles archéologiques est alors associée à un contexte précis et peut parfois être rapportée à un événement historique particulier (un enterrement, l'abandon d'une structure d'habitat, de stockage ou d'artisanat). Mais le textile est également un échantillon archéométrique vecteur de nombreuses informations inaccessibles sans recours à l'analyse instrumentée :

- Du point de vue de la datation par le radiocarbone, c'est un matériau à courte durée de vie, donc a priori un bon candidat. Deux limites doivent cependant être surmontées : il doit posséder une bonne *représentativité archéologique*, c'est-à-dire que le lien temporel avec l'événement historique associé doit être bien établi, et il faut s'assurer qu'il ne soit pas imprégné de matières organiques exogènes potentiellement contaminantes avant d'entreprendre l'analyse.
- Du point de vue de la caractérisation, l'analyse physico-chimique du textile va permettre le développement d'un diagnostic d'imprégnation pour guider la sélection des échantillons à dater, et également suivre le développement d'un protocole d'extraction ayant pour but l'élimination des éventuelles matières organiques imprégnées. Elle permet également de caractériser les matières organiques extraites et de documenter certains usages anciens.

Dans ce chapitre, le textile est vu comme un objet global et complexe. Un dialogue entre données contextuelles, caractérisation et datation doit être mis en place dès le site archéologique pour permettre l'échantillonnage des textiles les mieux adaptés pour datation. L'abondance de la mise au jour de ce matériau sur les sites archéologiques en Égypte justifie de consacrer une étude entière à la datation de ce matériau, en développant un protocole archéométrique global, qui assurera, en particulier, son intégration dans les travaux actuels de modélisation d'une chronologie absolue de l'Égypte ancienne.

Bibliographie chapitre 1

- Abdel-Kreem, O., El-Nagar, K., 2005. Non-Destructive Methods to Investigate the Deterioration Extent of Coptic Egyptian Textiles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 4, 4.
- Aufderheide, A. C., Nissenbaum, A., Cartmell, L., 2004. Radiocarbon date recovery from bitumen-containing Egyptian embalming resin. *The Journal of the Society for the Study of Egyptian Antiquities*, 31.
- Barber, E. J. W., 1991. *Prehistoric textiles, the development of cloth in the Neolithic and Bronze Ages*, Princeton University Press.
- Baron, M.-H., 2008. Les dessous de la laine. *Déshabiliez-moi*, 42 : 19-30.
- Boyer, R., Vial, G., 1982. Tissus découverts dans les fouilles du port antique de Marseille. *Gallia* : 259-270.
- Breniquet, C., 2005. Tissage et spécialisation du travail en Mésopotamie, du VIII^e millénaire au milieu du III^e av. J.-C. *Cahier des thèmes transversaux ArScAn*, V : 156-160.
- Buckley, S. A., Evershed, R. P., 2001. Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies. *Nature*, 413 : 837.
- Burleigh, R., Baynes-Cope, A. D., 1983. Possibilities in the Dating of Writing Materials and Textiles. *Radiocarbon*, 25, 2 : 669-674. DOI : 10.1017/S0033822200006019.
- Cardamone, J. M., 1989. Nondestructive evaluation of ageing in cotton textiles by Fourier Transform Reflection Absorption Infrared spectroscopy. *Historic Textile and Paper Materials II*. ACS Symposium Series. Zeronian and Needles.
- Caton-Thompson, G., Gardner, E. W., 1934. *The Desert Fayum*. Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland.
- Coletti, F., Romani, M., Ceres, G., Zammit, U., Guidi, M. C., 2021. Evaluation of microscopy techniques and ATR-FTIR spectroscopy on textile fibers from the Vesuvian area: A pilot study on degradation processes that prevent the characterization of bast fibers. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 36 : 102794. DOI : 10.1016/j.jasrep.2021.102794.
- Cooke, W. D., El-Gamal, M., Brennan, A., 1991. The hand-spinning of ultra-fine yarns, part 2. The spinning of flax. *Bulletin du CIETA*, 69.
- Crowfoot, G. M., 1931. *Methods of hand spinning in Egypt and Sudan*. Carlton, UK.
- Day, A., 2004. La lignification des fibres périploémiennes du lin : approches cytochimique, chimique et moléculaire. Thèse de doctorat, Lille 1.

Chapitre 1 : Les textiles de l'Égypte ancienne : artefacts archéologiques
et échantillons archéométriques

Eastwood, G. M., 1985. Preliminary report on the textiles. *Amarna Reports II*.

Edwards, H. G. M., Ellis, E., Farwell, D. W., Janaway, R. C., 1996. Preliminary Study of the Application of Fourier Transform Raman Spectroscopy to the Analysis of Degraded Archaeological Linen Textiles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 9 : 663-669. DOI : 10.1002/(SICI)1097-4555(199609)27:9<663::AID-JRS11>3.0.CO;2-E.

Edwards, H. G. M., Falk, M. J., 1997. Investigation of the Degradation Products of Archaeological Linens by Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 51, 8 : 1134-1138. DOI : 10.1366/0003702971941962.

El Hadidi, N. M. N., Hamdy, R., 2011. Basketry accessories: footwear, bags and fans in ancient Egypt. *Journal of Archaeological Science*, 38, 5 : 1050-1061. DOI : 10.1016/j.jas.2010.11.026.

Elamin, A., Takatori, K., Matsuda, Y., Kirino, F., 2018. Microbiological, morphological and spectroscopic study on the effect of resinous materials in the preservation of wrapping textiles of mummies. *MEDITERRANEAN ARCHAEOLOGY & ARCHAEOOMETRY*, 18, 2 : 1-10. DOI : 10.5281/zenodo.1297142.

Elsharnouby, R. M. A., 2014. Linen in Ancient Egypt. *Journal of the General Union of Arab Archaeologists*, 15, 15.

Fanti, G., Baraldi, P., Basso, R., Tinti, A., 2013. Non-destructive dating of ancient flax textiles by means of vibrational spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 67 : 61-70. DOI : 10.1016/j.vibspec.2013.04.001.

Ferrero, F., Testore, F., Malucelli, G., Tonin, C., 1998. Thermal degradation of linen textiles : the effects of ageing and cleaning. *The Journal of the Textile Institute*, 89, Part 1 : 562-569. DOI : 10.1080/00405009808658642.

Frayssignes, E., 2016. Nouvelles perspectives sur les techniques de tissage à l'Ancien Empire : une attestation textile de l'utilisation de métiers à chaîne tubulaire (ouadi el-Jarf, mer Rouge). *Nebet*, 4.

García Moreno Rodríguez, R., 2004. L'étude d'un linceul royal Maya provenant de Calakmul, Mexique. *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie* : 179-184. DOI : 10.3406/arsci.2004.1072

Gleba, M., Harris, S., 2019. The first plant bast fibre technology: identifying splicing in archaeological textiles. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11, 5 : 2329-2346. DOI : 10.1007/s12520-018-0677-8.

Griffith, F. LL., Crowfoot, G. M., 1934. On the early use of cotton in the Nile Valley. *Journal of Egyptian Archaeology*, 20 : 5-12.

Hajdas, I., Cristi, C., Bonani, G., Maurer, M., 2014. Textiles and Radiocarbon Dating. *Radiocarbon*, 56, 2 : 637-643. DOI : 10.2458/56.17757.

Hérodote, traduit du grec par Larcher, 1850. *Histoire*. Paris.

Housley, R. A., Srdoč, D., Horvatinčić, N., 1989. AMS and Radiometric Dating of an Etruscan Linen Book and Associated Mummy. *Radiocarbon*, 31, 3 : 970-975. DOI : 10.1017/S0033822200012601.

Jakes, K. A., Baldia, C. M., Thompson, A. J., 2007. Infrared Examination of Fiber and Particulate Residues from Archaeological Textiles. *Archaeological Chemistry*. ACS Symposium Series 968. American Chemical Society. DOI : 10.1021/bk-2007-0968.ch003.

Jones, J., Higham, T. F. G., Chivall, D., Bianucci, R., Kay, G. L., Pallen, M. J., Oldfield, R., Ugliano, F., Buckley, S. A., 2018. A prehistoric Egyptian mummy: Evidence for an 'embalming recipe' and the evolution of early formative funerary treatments. *Journal of Archaeological Science*, 100 : 191-200. DOI : 10.1016/j.jas.2018.07.011.

Jones, J., Oldfield, R., 2006. A kind of wool is made by Egyptians from a tree... *Archaeological Textiles Newsletter*, 43 : 27-32.

Jull, A. J. T., Donahue, D. J., Damon, P. E., 1996. Factors Affecting the Apparent Radiocarbon Age of Textiles: A Comment on "Effects of Fires and Biofractionation of Carbon Isotopes on Results of Radiocarbon Dating of Old Textiles: The Shroud of Turin", by D. A. Kouznetsov et al. *Journal of Archaeological Science*, 23, 1 : 157-160. DOI : 10.1006/jasc.1996.0013.

Chapitre 1 : Les textiles de l'Égypte ancienne : artefacts archéologiques
et échantillons archéométriques

Kavkler, K., Gunde-Cimerman, N., Zalar, P., Demšar, A., 2011a. FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 4 : 574-580. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.016.

Kavkler, K., Šmit, Ž., Jezeršek, D., Eichert, D., Demšar, A., 2011b. Investigation of biodeteriorated historical textiles by conventional and synchrotron radiation FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 6 : 1081-1086. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.011.

Kerr, N., Jennings, T., Méthé, E., 1989. Long-Term Stability of Cellulosic Textiles. *Historic Textile and Paper Materials II*. ACS Symposium Series 410. American Chemical Society. DOI : 10.1021/bk-1989-0410.ch010.

Koller, J., Baumer, U., Kaup, Y., Schmid, M., Weser, U., 2003. Analysis of a pharaonic embalming tar. *Nature*, 425 : 784.

Kouznetsov, D., Ivanov, A., Veletsky, P., 1996. Effects of fires and biofractionation of carbon isotopes on results of radiocarbon dating of old textiles: the Shroud of Turin. *Journal of Archaeological Science*, 23, 1 : 109-121. DOI : 10.1006/jasc.1996.0009.

Lentini, A., Scala, G., 2002. Identification and technology of textile fibres and leather from the roman ships of Pisa San Rossore, Italy. *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie* : 171-176. DOI : 10.3406/arsci.2002.1031

Leroi-Gourhan, A., 1971. *L'homme et la matière*. Sciences d'aujourd'hui.

Letellier-Willemin, F., 2020. Tackling the technical history of the textiles of El-Deir, Kharga Oasis, the Western Desert of Egypt. *Egyptian textiles and their production: 'word' and 'object'*. Centre for Textile Research, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska.

Linscheid, P., 2001. Late Antique to Early Islamic Textiles from Egypt. *Textile History*, 32, 1 : 75-80. DOI : 10.1179/004049601793710351.

Lucas, A., Harris, J. R., 1962. *Ancient Egyptian Materials and Industries ... Fourth Edition, Revised and Enlarged by J.R. Harris*. Edward Arnold.

Mabrouk, N., 2020. Investigation and analyses of two coptic textile fragments in the agricultural museum in Egypt. *SHEDET*, 7 : 277-297.

Magdy, M., Ismail, M., Issa, Y. M., Abdel-Maksoud, G., Ibrahim, M., 2020. An Analytical Study for Understanding the Degradation Process of a Late Period Mummy. *Advanced Research in Conservation Science*, 1, 2 : 13-30. DOI : 10.21608/ARCS.2020.46833.1009.

Médard, F., 2010. Les tissus associés à la construction des chalands gallo-romains du Parc Saint-Georges (Lyon), Ier-IIIe siècles ap. J.-C. *Archaeonautica* : 136-146. DOI : 10.3406/nauti.2010.1240.

Médard, F., Rohmer, P., Moulhérat, C., Guillaume, J., 2006. La nécropole mérovingienne d'Erstein (Bas-Rhin) : étude des textiles minéralisés au contact des fibules. *Revue archéologique de l'Est*, 55, 177 : 307-322.

Melelli, A., Shah, D. U., Hapsari, G., Cortopassi, R., Durand, S., Arnould, O., Placet, V., Benazeth, D., Beaugrand, J., Jamme, F., Bourmaud, A., 2021. Lessons on textile history and fibre durability from a 4,000-year-old Egyptian flax yarn. *Nature Plants*, 7, 9 : 1200-1206. DOI : 10.1038/s41477-021-00998-8.

Ménager, M., Azémard, C., Vieillescazes, C., 2014. Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS. *Microchemical Journal*, 114 : 32-41. DOI : 10.1016/j.microc.2013.11.018.

Ménager, M., Perraud, A., Vieillescazes, C., 2013. Analyse de baumes issus de tête momifiée (Thèbes). *ArcheoSciences*, 37 : 7-18. DOI : 10.4000/archeosciences.3950.

Mezzatesta, E., Dupuy, N., Mathe, C., 2021. Evaluation of a characterization method of Egyptian human mummy balms by chemometric treatments of infrared data. *Talanta* : 121949. DOI : 10.1016/j.talanta.2020.121949.

Micheal, M. N., Tera, F. M., Othman, E. M., 2004. Degradation measurements of linen fabrics. *Polymer-plastics technology and engineering*, 43, 5 : 1377-1386.

Chapitre 1 : Les textiles de l'Égypte ancienne : artefacts archéologiques et échantillons archéométriques

Midant-Reynes, B., 2005. *Les origines de l'Égypte*, Cléo Voyages culturels.

Mossakowska-Gaubert, M., 2000. Tissus colorés et décorés exportés d'Égypte au Ier s. ap. J.-C. (d'après le *Periplus Maris Erythraei*). *Topoi. Orient-Occident* : 289-318.

Needles, H. L., Nowak, K. C. J., 1989. Heat-induced ageing of linen. *Historic Textile and Paper Materials II*. ACS Symposium Series.

Nissenbaum, A., 1992. Molecular archaeology: Organic geochemistry of Egyptian mummies. *Journal of Archaeological Science*, 19, 1 : 1-6. DOI : 10.1016/0305-4403(92)90002-K.

Petrie, W. M. F., 1917. History in tools. *Science Progress (1916-1919)*, 12, 45 : 71-82.

Quertinmont, A., Mérat, A., 2019. *De lin & de laine, textiles égyptiens du 1er millénaire*, Musée Royal de Mariemont.

Quiles, A., Delque-Kolic, E., Bellot-Gurlet, L., Comby-Zerbino, C., Ménager, M., Paris, C., Souprayen, C., Vieillescazes, C., Andreu-Lanoë, G., Madrigal, K., 2014. Embalming as a Source of Contamination for Radiocarbon dating of Egyptian Mummies: On a New Chemical Protocol to Extract Bitumen. *ArcheoSciences*, 38 : 135-149. DOI : 10.4000/archeosciences.4222.

Raven, M. J., van't Hooft, P. P. M., van Rooij, E. H. C., Vogelsang-Eastwood, G., 1994. *Pharaonic and early medieval Egyptian textiles*, Brepols.

Reynaud, C., Thoury, M., Dazzi, A., Latour, G., Scheel, M., Li, J., Thomas, A., Moulhéat, C., Didier, A., Bertrand, L., 2020. In-place molecular preservation of cellulose in 5,000-year-old archaeological textiles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 33 : 19670. DOI : 10.1073/pnas.2004139117.

Riggs, C., 2014. *Unwrapping ancient Egypt*. Bloomsbury.

Ryder, M. L., 1983. A re-assessment of bronze age wool. *Journal of Archaeological Science*, 10, 4 : 327-331. DOI : 10.1016/0305-4403(83)90070-5.

Strand, E. A., 2012. The textile chaîne opératoire: using a multidisciplinary approach to textile archaeology with a focus on the Ancient Near East. *Paléorient*, 38, 1/2 : 21-40.

Stuiver, M., Suess, H. E., 1966. On the Relationship Between Radiocarbon Dates and True Sample Ages. *Radiocarbon*, 8 : 534-540. DOI : 10.1017/S0033822200000345.

Tallet, P., Payraudeau, F., Ragazzoli, C., Somaglino, C., 2019. *L'Égypte pharaonique : Histoire, société, culture*, Armand Colin.

Tchapla, A., Méjanelle, P., Bleton, J., Goursaud, S., 2004. Characterisation of embalming materials of a mummy of the Ptolemaic era. Comparison with balms from mummies of different eras. *Journal of Separation Science*, 27, 3 : 217-234. DOI : 10.1002/jssc.200301607.

Van Strydonck, M., De Moor, A., Bénazeth, D., 2004. 14C Dating Compared to Art Historical Dating of Roman and Coptic Textiles from Egypt. *Radiocarbon*, 46, 1 : 231-244. DOI : 10.1017/S0033822200039552.

Veldmeijer, A. J., 2009. Cordage production. *UCLA Encyclopedia of Egyptology*, 1, 1.

Vogelsang-Eastwood, G., 2000. Textiles. *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge University Press.

Vogelsang-Eastwood, G. M., 1987. Two Children's Galabiyehs from Quseir al-Qadim, Egypt. *Textile History*, 18, 2 : 133-142. DOI : 10.1179/004049687793700745.

Wendrich, W., 1989. Preliminary report on the Amarna basketry and cordage. *Amarna Reports*.

Wendrich, W., 2000. Basketry. *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge University Press.

Chapitre 1 : Les textiles de l'Égypte ancienne : artefacts archéologiques
et échantillons archéométriques

Wild, F. C., Wild, J. P., 2001. Sails from the Roman port at Berenike, Egypt. *The International Journal of Nautical Archaeology*, 30, 2 : 211-220. DOI : 10.1006/ijna.2001.0354.

Wild, J. P., 1988. *Textiles in archaeology*. 56. Shire Archaeology Ltd.

Yvanez, E., 2015. De la fibre à l'étoffe : archéologie, production et usages des textiles de Nubie et du Soudan anciens à l'époque méroïtique. Thèse de doctorat. Université Charles de Gaulle - Lille III.

Techniques Analytiques et Stratégies Archéométriques

La compréhension chimique des matériaux du passé repose sur le choix judicieux d'un panel de techniques analytiques que le chercheur fait dialoguer. Dans le cas de cette thèse, les techniques employées ont dû répondre à plusieurs conditions. D'une part, elles devaient être sensibles aux matériaux organiques étudiés (textile, résines, huiles végétales, cires, bitume) sans pour autant que le signal caractéristique d'une fonction chimique donnée soit excessivement masqué par des phénomènes parasites tels que l'émission importante de fluorescence. Pour cette raison, la spectroscopie Raman a d'abord été testée puis laissée de côté compte tenu des difficultés d'application qu'elle présentait pour les textiles imprégnés ou artificiellement vieilliss. D'autre part, les techniques choisies devaient permettre l'élaboration d'une méthodologie applicable sur le site de fouille, pour un diagnostic sur l'état d'altération ou d'imprégnation des textiles, tout comme au laboratoire pour une compréhension plus exhaustive des mécanismes de dégradation et combinables avec les protocoles d'extraction préalables à la datation par le radiocarbone. Les spectromètres infrarouges (IR) utilisés au cours de cette thèse étant des modèles portables (Alpha de chez Bruker, Nicolet iS5 de chez Thermo Fischer Scientific), ils étaient tout à fait indiqués pour l'utilisation visée. Concernant les analyses chromatographiques visant à identifier des marqueurs moléculaires, si les instruments de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) ne sont pas transposables au terrain (vide nécessaire et encombrement des appareils ainsi qu'une préparation des échantillons sophistiquée), une approche par chromatographie sur couche mince (CCM) utilisable aussi bien en laboratoire, en France ou en Égypte, que sur site de fouilles a été envisagée et a donné des résultats prometteurs.

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les différentes techniques analytiques utilisées au cours de ce travail : les outils pour l'observation des textiles, les méthodes de caractérisation spectroscopiques ainsi que chromatographiques, et la datation par le radiocarbone. Les différents échantillons étudiés au cours du projet seront également présentés ainsi que les questions particulières qu'ils posent, avant de conclure sur la présentation de la méthodologie globale envisagée.

2.1. Observation des textiles tissés : microscopies optiques de laboratoire et portable

2.1.1. Identification de la fibre par microscope optique de laboratoire

Avant toute analyse chimique, l'observation de la fibre textile au microscope optique fournit de nombreuses informations. Elle peut, par exemple, nous renseigner sur la nature des fibres utilisées. En effet, parmi les fibres attestées dans l'Égypte ancienne toutes périodes confondues, certaines peuvent être faciles à identifier, pour d'autres les différences seront plus subtiles. En premier lieu, il est possible d'identifier la famille de matériaux (protéiques ou cellulosiques) à laquelle appartient la fibre. Les fibres provenant du poil animal, comme la laine, possèdent une morphologie particulière. Les écailles de kératine sont facilement visibles le long de la fibre [Figure 2-1, fibre de laine au grossissement x50] (Pavaux *et al.*, 1979). Une fibre cellulosique, telle que le lin ou le coton, sera reconnaissable à l'absence de ces écailles caractéristiques. Au sein de la famille des fibres cellulosiques, l'identification devient plus délicate. Il est toutefois possible d'observer le long de la fibre de lin des nœuds, présents chez l'ensemble des fibres libériennes, qui les distinguent des fibres provenant de graines, telles que le coton. Une telle différence est visible aux grossissements x20 et x50 [Figure 2-1]. Lorsqu'elles sont dégradées, la distinction morphologique entre les différentes fibres cellulosiques devient plus complexe avec l'apparition de fissures le long de la fibre (Coletti *et al.*, 2021).

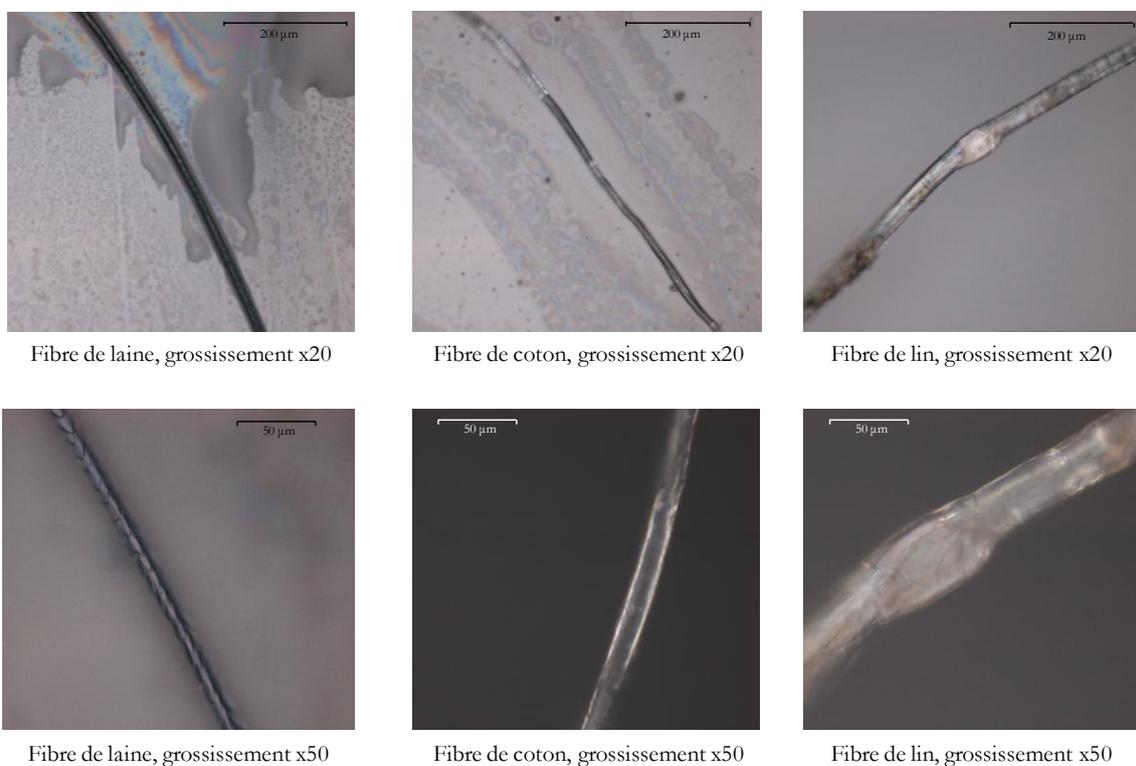


Figure 2-1 : Photos au microscope BX51 (Olympus) à différents grossissements de coton, laine et lin modernes

2.1.2. Identification du tissage par microscopie optique de laboratoire

La microscopie optique permet également d'obtenir des informations liées à la façon de tisser le textile à partir de fils. L'ensemble du vocabulaire consacré à l'étude des fibres, fils et tissus est présenté en annexe de ce manuscrit (**Annexe 2-1**). Une image prise au grossissement le plus faible permet d'estimer les principales caractéristiques d'un tissu telles que le nombre de fils par centimètre, le type d'armure et le diamètre moyen des fibres. À titre d'exemple, ces grandeurs sont mesurées pour le lin de référence utilisé dans cette thèse, fourni par une manufacture française détaillée en section 2.5.1.1. [Figure 2-2 ; Tableau 2-1].

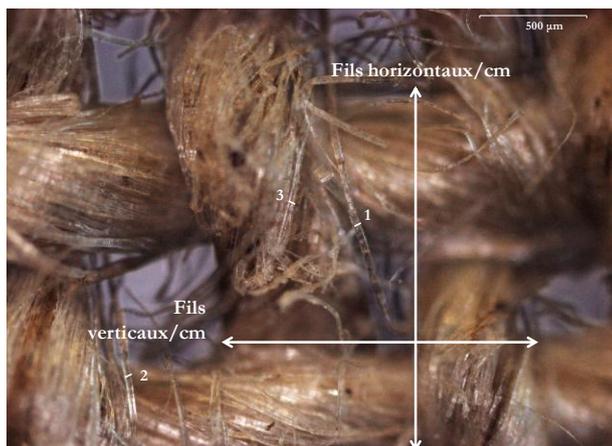


Figure 2-2 : Photo au microscope BX51 (Olympus) du lin de référence, grossissement x5

Armure	Fils par cm	Diamètre moyen des fibres
Toile	Fils horizontaux : 12,2 fils/cm Fils verticaux : 13 fils/cm	Fibre 1 : 34 μm Fibre 2 : 25,8 μm Fibre 3 : 25,8 μm Soit une moyenne de $28,5 \pm 5 \mu\text{m}$

Tableau 2-1 : Caractéristiques du lin de référence, d'après Figure 2-2.

2.1.3. Observation des textiles sur site : microscope portable Dino-Lite

Si les microscopes de laboratoire permettent des analyses fines avec des grossissements importants, une préparation d'échantillon reste toujours nécessaire préalablement à l'observation (dépôt sur lame de verre). La microscopie numérique, connectée à un ordinateur via port USB, est compatible avec une utilisation du laboratoire au site de fouilles. Elle permet de combiner la microscopie, la prise de photos ainsi que l'éclairage de l'échantillon. Dans le cadre de ce travail, le modèle utilisé est une Dino-Lite « Edge » référencée AM7115MZT, possédant une gamme de grossissements allant de x10 à x50. Sur site, notamment lors d'un échantillonnage, la Dino-Lite aide à identifier plus précisément les zones hétérogènes de l'échantillon à prélever [Figure 2-3, A]. Au laboratoire, elle facilite la réalisation des clichés des échantillons prélevés [Figure 2-3, B].

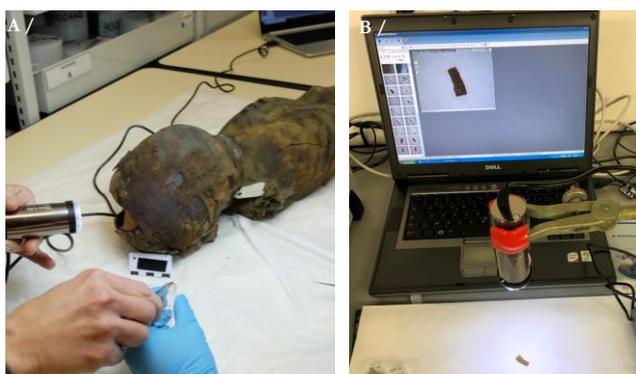


Figure 2-3 : Dino-Lite en cours d'utilisation

A/ pour échantillonnage en réserve de musée (Musée des Confluences, momie n°90001626)

B/ Au laboratoire MONARIS

Si la microscopie optique ou numérique permet une première observation des échantillons textiles, elle ne permet pas de diagnostiquer l'état d'imprégnation de textiles altérés qui, imprégnés ou non de matières organiques, présentent globalement un aspect plutôt sombre. La spectroscopie infrarouge permet une caractérisation de l'échantillon et sera utilisée pour envisager un diagnostic plus efficace.

2.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour l'analyse des fibres textiles

2.2.1. Principe général de la spectroscopie infrarouge

Les rayonnements infrarouges peuvent être subdivisés en trois domaines énergétiques : le proche infrarouge (pour des longueurs d'onde allant de 0,78 à 3 μm soit 13000 à 3300 cm^{-1} en nombre d'onde), le moyen infrarouge (pour des longueurs d'onde allant de 3 à 50 μm soit de 3300 à 200 cm^{-1} en nombre d'onde) et enfin l'infrarouge lointain (pour des longueurs d'onde allant de 50 à 1000 μm soit de 200 à 10 cm^{-1} en nombre d'onde (Norme ISO 20473:2007). En l'absence de spécification et dans le cadre de ce projet, la gamme d'infrarouge utilisée est le moyen infrarouge, qui permet l'étude des différents modes de vibrations des liaisons chimiques constituant un échantillon. Lorsqu'un rayonnement infrarouge interagit avec la matière, une absorption partielle du faisceau est observée pour certaines longueurs d'ondes. Une transition entre deux niveaux vibrationnels de la molécule est rendue possible et ce phénomène se manifeste par une perte d'intensité du faisceau et l'obtention d'une bande d'absorption. La fréquence de chaque vibration est dépendante de la liaison, de la masse des atomes et de leur environnement (Dalibart & Servant, 2000).

2.2.2. Instrumentation pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le principe de fonctionnement du spectromètre infrarouge est le même que celui d'un interféromètre de Michelson : une source lumineuse produit un faisceau dans le domaine de l'infrarouge (généralement une source Globar, carbure de silicium chauffé à environ 1200°C et émettant un spectre couvrant la gamme spectrale de 200 à 8000 cm^{-1}). Ce faisceau est divisé en deux par la séparatrice, lame semi-réfléchissante, et réfléchi sur deux miroirs, un miroir fixe et un miroir mobile. C'est la variation de distance entre le miroir mobile et la séparatrice qui va créer une différence de marche et des interférences menant à l'interférogramme [Figure 2-4]. Le faisceau est ensuite dirigé vers l'échantillon avec lequel il interagit, puis vers le détecteur. Celui-ci peut être de type DTGS (cristal de triglycine sulfate deutéré), détecteur pyro-électrique fonctionnant à température ambiante et possédant une bonne linéarité avec la concentration d'analytes, ou de type MCT (HgCdTe), dont la limite de détection est dix à cent fois supérieure au DTGS mais qui nécessite un refroidissement à l'azote liquide avant utilisation et possède une moins bonne linéarité (Buffeteau *et al.*, 2020).

Plusieurs paramètres peuvent varier en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en fonction de la problématique posée par l'échantillon. La source choisie est un émetteur infrarouge plus ou moins efficace. Usuellement, c'est une source Globar qui est utilisée comme mentionnée plus haut, mais il existe d'autres façons de générer un rayonnement infrarouge tel que le filament de Nernst ou encore le rayonnement Synchrotron. Au sein du système optique, la nature chimique de la séparatrice joue également un rôle important : selon la transparence du matériau à une gamme donnée de rayonnement infrarouge, elle définit la fenêtre de mesure du spectromètre. Dans ce projet, c'est une séparatrice de bromure de potassium (KBr) qui est utilisée car transparente aux infrarouges de 11000 à 400 cm^{-1} . Dans le proche infrarouge, une séparatrice de fluorure de calcium (CaF_2) pourra être utilisée de 13500 à 1200 cm^{-1} . Il existe également depuis quelques années des matériaux innovants développés pour couvrir l'ensemble de la gamme spectrale de 6000 à 10 cm^{-1} . En ce qui concerne les détecteurs, l'un ou l'autre sera utilisé selon la gamme spectrale désirée (le DTGS est utilisable de 6000 à 350 cm^{-1} tandis que le MCT peut couvrir une gamme de 11700 à 500 cm^{-1}). Compte tenu du refroidissement nécessaire à l'azote liquide pour le MCT, les dispositifs portables sont équipés du détecteur DTGS.

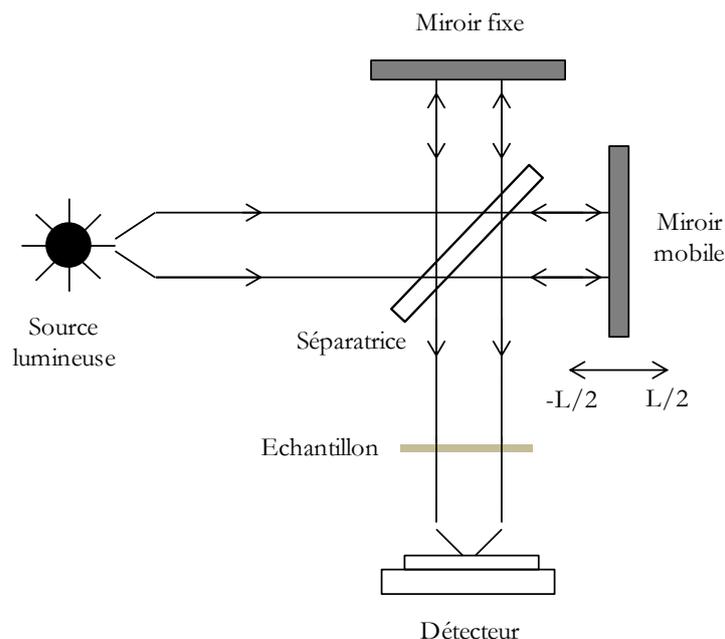


Figure 2-4 : Dispositif optique de l'interféromètre de Michelson présent dans les spectromètres infrarouge (d'après Daher 2012; Buffeteau et al. 2020)

La donnée brute obtenue est un interférogramme, corrélé à la différence de chemin optique enregistrée, c'est-à-dire au déphasage entre les deux rayons lumineux induit par l'interféromètre. La transformée de Fourier (TF) permet le calcul de cet interférogramme dépendant de la différence de chemin optique δ , en centimètres, à un spectre dépendant du nombre d'ondes, en cm^{-1} (Buffeteau *et al.*, 2020). L'équation permettant de passer d'un spectre en nombre d'ondes à un interférogramme, pour une radiation continue $I(\nu)$ de fréquence ν est la suivante :

$$V(\delta) = \int I(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu\delta) \cdot d\nu$$

2.2.3. Enregistrement et traitement d'un spectre de textile par réflexion totale atténuée (ATR-IR)

Parmi l'ensemble des configurations disponibles pour la mesure d'un spectre FT-IR, c'est la réflexion totale atténuée (ATR-IR) qui sera détaillée ici et utilisée dans l'ensemble de cette thèse. La spectrométrie infrarouge par transmission était historiquement la plus utilisée mais nécessite l'intégration de l'échantillon au sein d'une matrice transparente aux infrarouges, par exemple constituée de KBr pour les infrarouges moyens. Cette préparation par dispersion dans un milieu transparent de l'échantillon solide permet d'éviter qu'il n'absorbe la totalité du signal. Le prélèvement et la destruction de l'échantillon sont nécessaires lors de cette préparation, ce qui rend cette utilisation peu compatible avec les approches non destructrices favorisées pour l'analyse de matériaux du patrimoine (Daher, 2012). Un autre mode de mesure fréquemment utilisé est la réflexion, qui repose sur l'analyse d'une surface plutôt lisse et brillante (par réflexion spéculaire) ou plutôt rugueuse (par réflexion diffuse) par réverbération du faisceau infrarouge ayant interagi. Ce mode de mesure étant totalement sans contact, il est particulièrement employé dans le domaine de l'analyse des objets du patrimoine tels que les objets peints et vernis (Rosi *et al.*, 2009 ; Daher *et al.*, 2014 ; Stacey *et al.*, 2018 ; Robinet *et al.*, 2020 ; Mancini *et al.*, 2021).

La réflexion totale atténuée (ATR) est un dispositif de mesure en spectroscopie infrarouge abondamment utilisé pour sa polyvalence. Son principe repose sur la réflexion d'un faisceau infrarouge à la surface de l'échantillon qu'il analyse sur une faible profondeur. Il permet d'analyser des échantillons quelque soit leur état (solide, liquide ou gazeux).

Dans le cadre de ce projet, il a été choisi car il ne nécessite pas de préparation d'échantillon ; de plus les échantillons étudiés ici sont relativement mous donc difficiles à broyer pour pastillage dans KBr et ils sont plutôt mats et rugueux ce qui rend peu approprié leur analyse par réflexion, même diffuse.

La spécificité de l'analyse ATR-IR est que l'échantillon est directement mis au contact du cristal (dans le cas décrit ici, du diamant) et plaqué contre lui grâce à une enclume faisant pression [Figure 2-5]. La bonne qualité de ce contact est le facteur clé pour obtenir un spectre de bon rapport signal/bruit. Le faisceau infrarouge est dirigé vers la surface de l'échantillon où il est réfléchi [Figure 2-5]. Du point de vue du système optique, la technique de réflexion totale atténuée (parfois également appelée réflexion spéculaire interne) repose sur la différence d'indices de réfraction entre deux milieux. Le rayonnement infrarouge se propage au sein d'un cristal d'indice de réfraction élevé, tel que le diamant, dont la paroi est au contact d'un échantillon à indice de réfraction plus faible (Buffeteau *et al.*, 2020) [Figure 2-5]. Seule une fraction de ce faisceau, appelée « onde évanescente » interagit avec l'échantillon. Il est important de souligner le fait que l'analyse ATR-IR est une analyse locale (dépendante du point de mesure) et surfacique. Avec cette méthode de mesure, la qualité du spectre obtenu dépend principalement de la qualité du contact entre l'échantillon et le cristal. Le calcul de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'échantillon peut être réalisé grâce à la formule suivante, où $n_{21}^2 = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$ et n_1 et n_2 sont les indices de réfractifs le plus élevé et le plus faible respectivement :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta_i - n_{21}^2}}$$

Expérimentalement, cette profondeur est de l'ordre de la longueur d'onde, soit typiquement entre 1 et 20 μm .

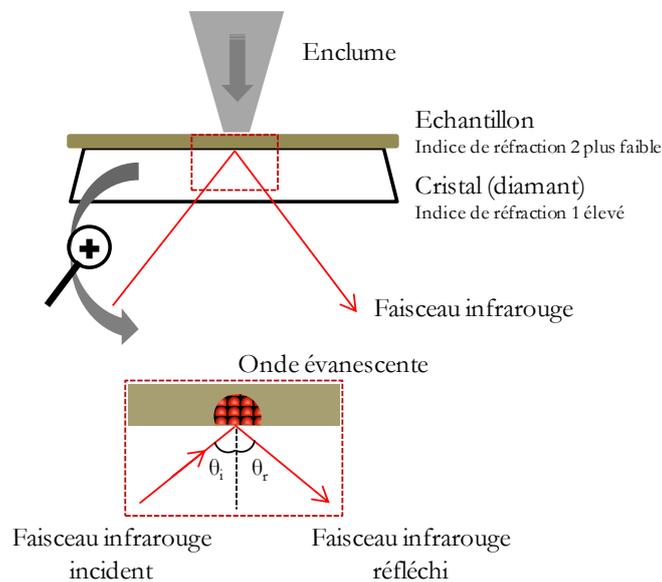


Figure 2-5 : Schéma de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR)

2.2.4. Instruments utilisés

Dans le cadre de cette thèse, deux spectromètres différents ont été utilisés dans la configuration ATR-IR. En France, au laboratoire MONARIS, le spectromètre employé est le modèle « Alpha » de chez Bruker, tandis que le spectromètre utilisé en Égypte, au pôle archéométrie de l'IFAO est le modèle « Nicolet iS5 » de chez ThermoFisher Scientific [Figure 2-6]. Ces deux appareils présentent l'intérêt d'être portables (dimensions 30 x 20 x 11 cm, masse de

7 kg pour l'Alpha et de 10 kg pour le Nicolet). Cette particularité les rend opérants aussi bien au laboratoire pour mesures sur échantillons-modèles que lors de mesures sur site dans les réserves d'un musée ou bien directement sur le site de fouilles archéologiques (Figure 2-6.C le Nicolet est en mesure dans la tombe KV40 de la Vallée des Rois). Les spectromètres sont équipés d'une source Globar, d'un interféromètre à séparatrice de KBr ainsi que d'un détecteur DTGS. Le signal obtenu peut fluctuer légèrement selon la pression appliquée par l'enclume, cet aspect sera détaillé dans le paragraphe « 2.2.5. Robustesse et représentativité des mesures ATR-IR des textiles ».

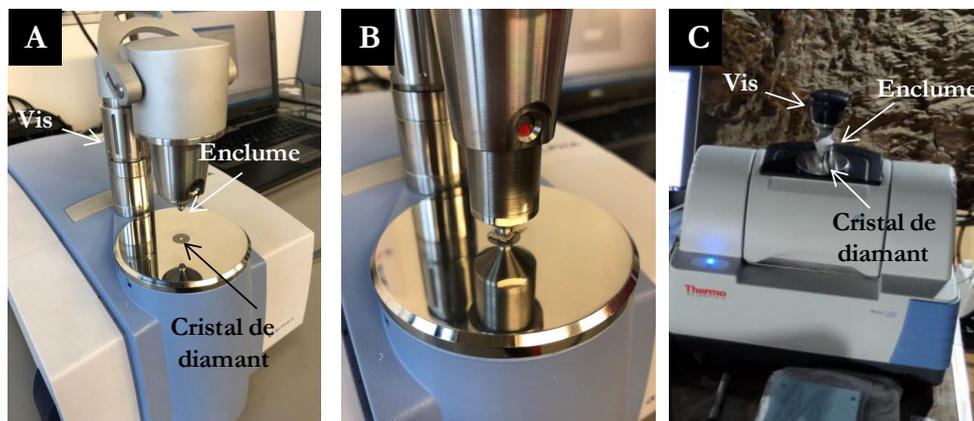


Figure 2-6 :

A : Le spectromètre FT-IR « Alpha » de Bruker équipé du module ATR, sans échantillon, enclume relevée.

B : Le spectromètre FT-IR « Alpha » avec échantillon de lin, enclume en pression

C : Le spectromètre FT-IR « Nicolet » de Thermo équipé du module ATR avec échantillon, enclume en pression

L'enregistrement du spectre se déroule après mise en contact de l'échantillon contre le cristal de diamant. L'obtention d'un spectre est le résultat de l'accumulation de 128 scans, et chaque séance de mesures est précédée d'une mesure de référence (ou « background ») cumulant également 128 scans et visant à compenser au mieux les absorptions du spectre liées à l'atmosphère, telles que l'humidité ambiante ou les traces de CO₂. La figure 7 synthétise les différences liées aux corrections et traitements réalisés sur le spectre brut [Figure 2-7]. Le passage du spectre A au spectre B est réalisé en appliquant la correction atmosphérique incluse dans le logiciel OPUS fourni par Bruker pour utilisation du spectromètre Alpha. Celle-ci joue principalement sur le rapport signal/bruit dans les zones vibrationnelles de l'absorption d'eau (1640 cm⁻¹) et du CO₂ (2100 cm⁻¹). Le passage du spectre B au spectre C est, lui, réalisé par la soustraction de la ligne de base, passant les croix rouges indiquées sous le spectre B.

La ligne de base a pour objectif de corriger la fluctuation du signal, observée notamment aux basses fréquences (<900 cm⁻¹) en ramenant à une intensité nulle les pieds de bande choisis. Étant nécessairement arbitraire, son tracé nécessite une bonne connaissance préalable des matériaux étudiés afin de rassembler en massifs vibrationnels les bandes correspondant au même type de liaisons (vibrations des liaisons C-H de 3000 à 2800 cm⁻¹ par exemple). Une ligne de base est soustraite de façon identique pour tous les échantillons appartenant à la même catégorie organique (ex : lins, baumes organiques, adipocire...). Dans le cadre de cette thèse, comme les spectromètres Alpha et Nicolet ont tendance à donner des fonds de spectre assez différents, une ligne de base est nécessaire pour comparer les échantillons comparables. Il est important pour la suite de mentionner que la ligne de base est un choix de l'opérateur qui peut fluctuer légèrement d'un utilisateur à l'autre. Elle doit toutefois être toujours la même pour des matériaux de même famille chimique afin de ne pas introduire de biais pour la comparaison des données. La position des points de tracé de ligne de base pour les différents types de matériaux étudiés est détaillée en Annexe 2-2.

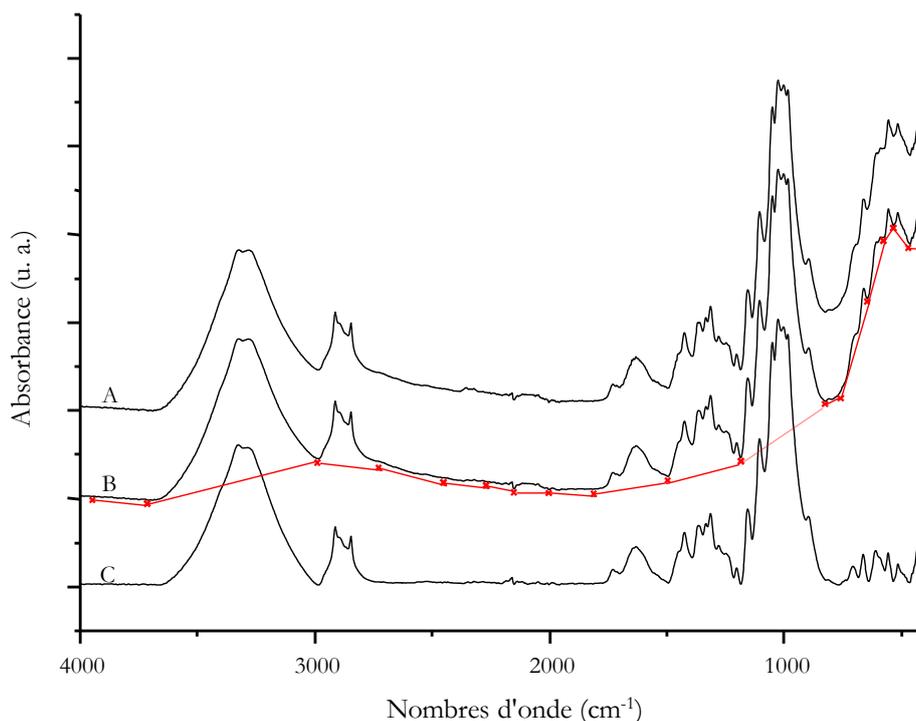


Figure 2-7 : Spectres ATR-IR du lin de référence enregistrés avec le spectromètre « Alpha »
A : sans correction atmosphérique.
B : avec correction atmosphérique. Les segments de droites indiquent la soustraction de la ligne de base
C avec correction atmosphérique et après soustraction de la ligne de base

2.2.5. Robustesse et représentativité des mesures ATR-IR des textiles

Avant de développer une méthodologie reposant sur l'utilisation d'une technique analytique, il est nécessaire d'interroger la répétabilité et la reproductibilité de la technique et l'influence du mode de mesure sur l'obtention de la donnée. Dans le cas de la spectroscopie ATR-IR, différents paramètres ont été testés afin d'estimer leur influence sur la qualité du spectre et l'allure de la signature obtenue, c'est-à-dire les rapports d'intensité des bandes qui constituent le spectre. Les matériaux étudiés pour ces recherches étant naturels et composites, leur composition est hétérogène. Dans cette partie, la variabilité de mesure en différents points du lin de référence sera éprouvée, ainsi que l'influence de la pression appliquée par l'enclume et l'orientation des fibres par rapport au cristal de diamant. Une comparaison sera également faite entre différents spectromètres FT-IR équipés de modules ATR, pourvus de détecteurs et éventuellement de cristaux différents.

Influence de la position du point de mesure

Dix spectres ATR-IR de lin de référence (référence mentionnée en paragraphe 2.5.1. et description réalisée en partie 2.1.2.) ont été enregistrés dans les conditions définies précédemment (128 scans) pour éprouver la variabilité chimique du matériau. La Figure 2-8 présente les différents points de mesure choisis. Les spectres 1, 2, 3, 4, 8 et 9 ont été pris pour des zones de mesure situées au milieu de la bande de textile, espacés les uns des autres d'une distance approximative de 2 cm. Les spectres 5, 6, 7 et 10 ont été pris au niveau de la bordure du textile.

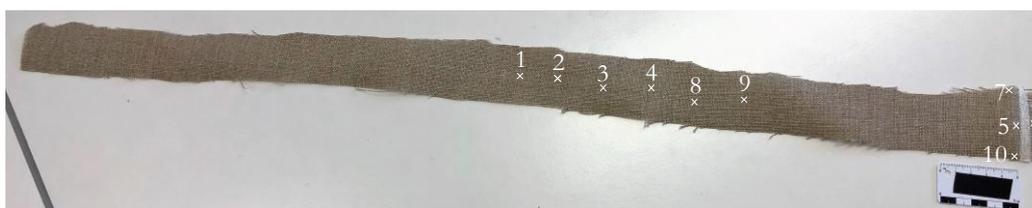


Figure 2-8 : Points de mesure pris pour tester l'hétérogénéité du lin de référence

Les spectres enregistrés en chacun des points numérotés ci-dessous sont présentés en Figure 2-9, ainsi que le spectre moyen calculé. Pour les dix spectres expérimentaux, quelques variations d'intensité de bandes peuvent être observées. Les spectres 2, 3 et 4 notamment présentent deux bandes du massif vibrationnel des liaisons C-H plus intenses que pour les autres spectres (à 2917 et à 2850 cm^{-1}) ainsi qu'une bande de vibration de liaison C=O d'acide carboxylique (1730 cm^{-1}) également plus importante en intensité comparativement aux autres mesures, comme indiqué en jaune ci-dessous [Figure 2-9]. Ces variations dans la signature infrarouge sont liées à des modifications locales de la composition chimique du lin, plus précisément à des pourcentages en hémicelluloses localement plus importants. La constitution chimique du lin et son évolution lors de différents protocoles de dégradation seront discutées en chapitre 3 de ce manuscrit.

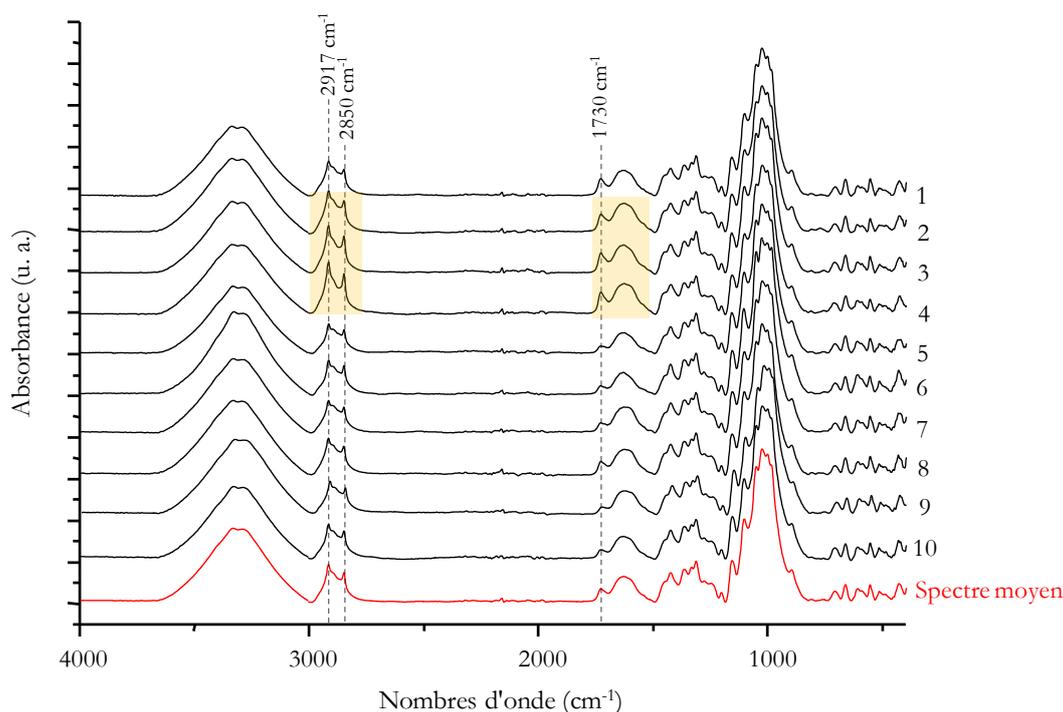


Figure 2-9 : Spectres ATR-IR du lin de référence pris en différents points de mesure

Influence de la pression appliquée par l'enclume sur le textile

Douze spectres ATR-IR ont été enregistrés par accumulation cette fois-ci de 64 scans. Ce nombre d'accumulations, inférieur à celui utilisé pour l'acquisition des spectres traités ultérieurement, a été choisi comme bon compromis entre le temps d'analyse et le rapport signal/bruit pour l'objectif de l'expérience, à savoir éprouver l'influence de la pression appliquée à l'échantillon sur le spectre. Quatre pressions différentes ont été testées grâce à différents réglages de la vis commandant la position de l'enclume [Figure 2-6]. Les tests de variation de pression ont été réalisés en faisant varier l'intensité de l'absorbance enregistrée. Cette absorbance est dépendante à la fois de la pression appliquée par l'enclume et de la nature plus ou moins déformable du matériau analysé, toutefois comme ici le lin étudié est le même (lin de référence), l'étude de ce paramètre n'est pas nécessaire.

Préalablement à chaque mesure, l'intensité maximale du massif vibrationnel C-O-C du lin, à 1025 cm^{-1} , qui est la bande la plus intense du spectre et donc qui est utilisée pour normalisation, est ajustée. L'intensité d'absorbance de cette bande obtenue pour un scan est mentionnée dans le Tableau 2-2 sous le titre « I_{max} avant mesure ». Après

accumulation des 64 scans, une intensité moyenne est obtenue, notée sous le titre « I_{max} corrigé après mesure » dans le Tableau 2-2. L'intensité d'absorbance donnée par le logiciel pour cette bande traduit la pression appliquée. Cette grandeur est directement corrélée à la valeur du signal d'absorbance mesuré : plus I_{max} est petit, plus le signal est grand car il y a peu d'absorption du faisceau par l'échantillon. La grandeur notée « signal » correspond à l'amplitude maximale de l'interférogramme, convertie en valeur numérique par un ADC (*analog numeric converter*). Les tests réalisés sont détaillés dans le tableau ci-dessous [Tableau 2-2].

	Mesure échantillon	I _{max} avant mesure (C-O-C, 1025 cm ⁻¹)	I _{max} corrigé après mesure (C-O-C, 1025 cm ⁻¹)	Signal
Apparition du contact	A_1	0,0649	0,0465	2727
	A_2	0,0647	0,0471	2724
	A_3	0,0639	0,0473	2724
Pression B > A	B_1	0,1296	0,0956	2603
	B_2	0,1288	0,0945	2603
	B_3	0,1319	0,0957	2598
Pression C > B	C_1	0,1335	0,1	2605
	C_2	0,1366	0,101	2598
	C_3	0,1381	0,101	2596
Pression D > C, vis serrée à fond	D_1	0,1621	0,1198	2547
	D_2	0,1636	0,1218	2538
	D_3	0,166	0,1227	2538

Tableau 2-2 : Réglages pour quatre pressions croissantes (signal croissant) appliquées par l'enclume du spectromètre Alpha sur le lin de référence.

La Figure 2-10 rassemble les spectres obtenus pour les différents tests de pression entrepris. Pour chaque pression testée, les trois spectres enregistrés ont été superposés et normalisés par rapport à la bande la plus intense du spectre (1025 cm⁻¹). Les spectres correspondant à la pression la plus faible (Pression A) présentent un mauvais rapport signal/bruit, lié à la mauvaise qualité du contact entre le textile et le cristal. Ils montrent toutefois peu de différences par rapport aux spectres enregistrés pour des pressions plus élevées (B, C et D), si ce n'est une diminution de la contribution à 2900 cm⁻¹. Celle-ci se traduit sur le spectre par des bandes 2917 et 2850 cm⁻¹ plus fines. Compte tenu de la mauvaise qualité des spectres obtenus, une pression si faible est à éviter pour l'enregistrement des spectres ATR-IR. En ce qui concerne les pressions supérieures, les spectres présentent tous des signatures sensiblement identiques. Il n'y a donc pas d'influence significative de la pression sur l'allure du spectre. À compter du moment où le contact permet un rapport signal /bruit suffisant, une pression plus ou moins importante ne modifie pas les rapports d'intensité de bandes infrarouges.

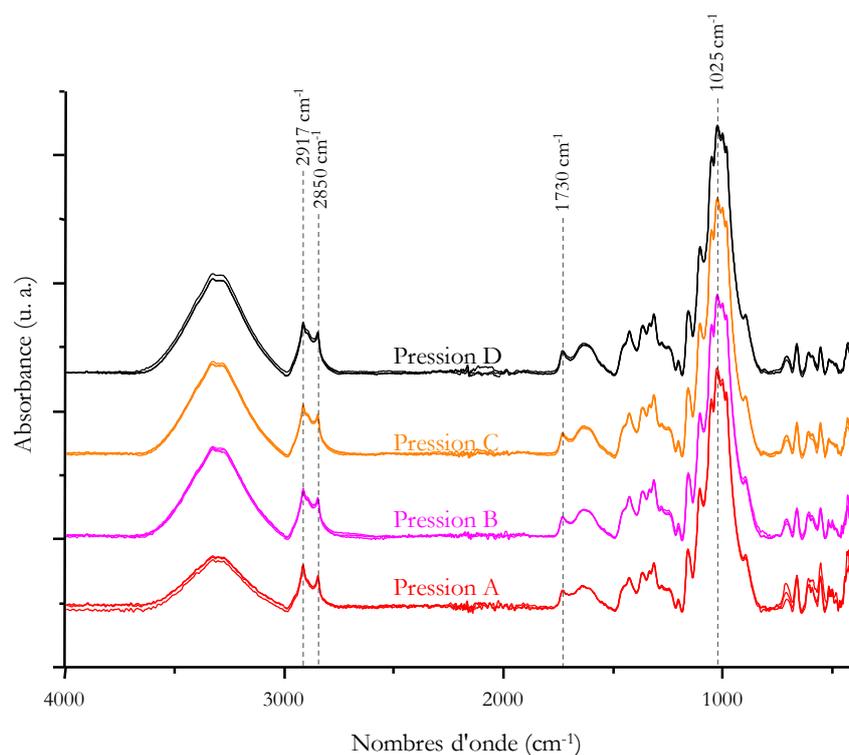


Figure 2-10 : Spectres ATR-IR du lin de référence enregistrés sur le spectromètre Alpha pour différentes pressions d'enclume, d'après le Tableau 2-2

Influence de l'orientation du fil de lin par rapport au cristal de diamant

Une fibre végétale, composite, est un matériau anisotrope (Rouch, 2017). Elle est, de ce fait, nécessairement orientée. L'orientation du fil de lin par rapport au cristal de diamant a été étudiée dans le cadre de cette approche métrologique afin d'estimer l'influence de la rotation de l'échantillon sur l'allure du spectre. En spectrométrie infrarouge, le faisceau lumineux n'est pas initialement polarisé mais en sortie de spectromètre, une polarisation peut avoir été induite par le système optique, notamment par les réflexions au sein de l'appareil. De précédentes études ont mis en évidence l'importance de l'orientation d'un matériau anisotrope en spectroscopie vibrationnelle, notamment en spectroscopie Raman, qui s'intéresse à la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique à l'interaction avec un échantillon non absorbant (Szymanzi, 1967). En effet, dans le cas du laser d'un spectromètre Raman, une lumière polarisée est obtenue. Les modes de vibration observés varient donc avec l'orientation du vecteur champ électrique et celle de l'échantillon. Ce paramètre a été évalué lors de l'étude de la soie par spectrométrie Raman, polymère naturel à l'instar de la cellulose mais chimiquement constitué de protéines, menée par M. Wojcieszak lors de sa thèse (Wojcieszak, 2014). Ce phénomène est notamment au caractère anisotrope de la fibre de soie et à la présence de différentes conformations protéiques. Le test a donc été réalisé au laboratoire d'envisager différentes orientations pour un fil de lin de référence, également composite anisotrope, afin d'observer le rôle joué par cette orientation sur les modes de vibration infrarouges obtenus. Les résultats et illustrations des orientations testées sont comparés en Figure 2-11.

Aucune différence significative n'est constatée entre les orientations 1 et 2 (respectivement 0° et 90° par rapport à l'axe vertical du cristal). Le spectre correspondant à l'orientation 3 présente en revanche des variations dans son spectre, avec des bandes à 2917, 2850 et 1730 cm^{-1} plus intenses. Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité du matériau et l'analyse d'une zone légèrement enrichie en hémicelluloses par rapport aux deux analyses précédentes. Toutefois, en comparant le résultat de l'orientation 3 au panel des signatures enregistrées lors de l'évaluation de

L'hétérogénéité du lin il apparaît que le spectre obtenu pour l'orientation 3 n'est pas sensiblement différents des spectres 2, 3 et 4 représentés en Figure 2-9.

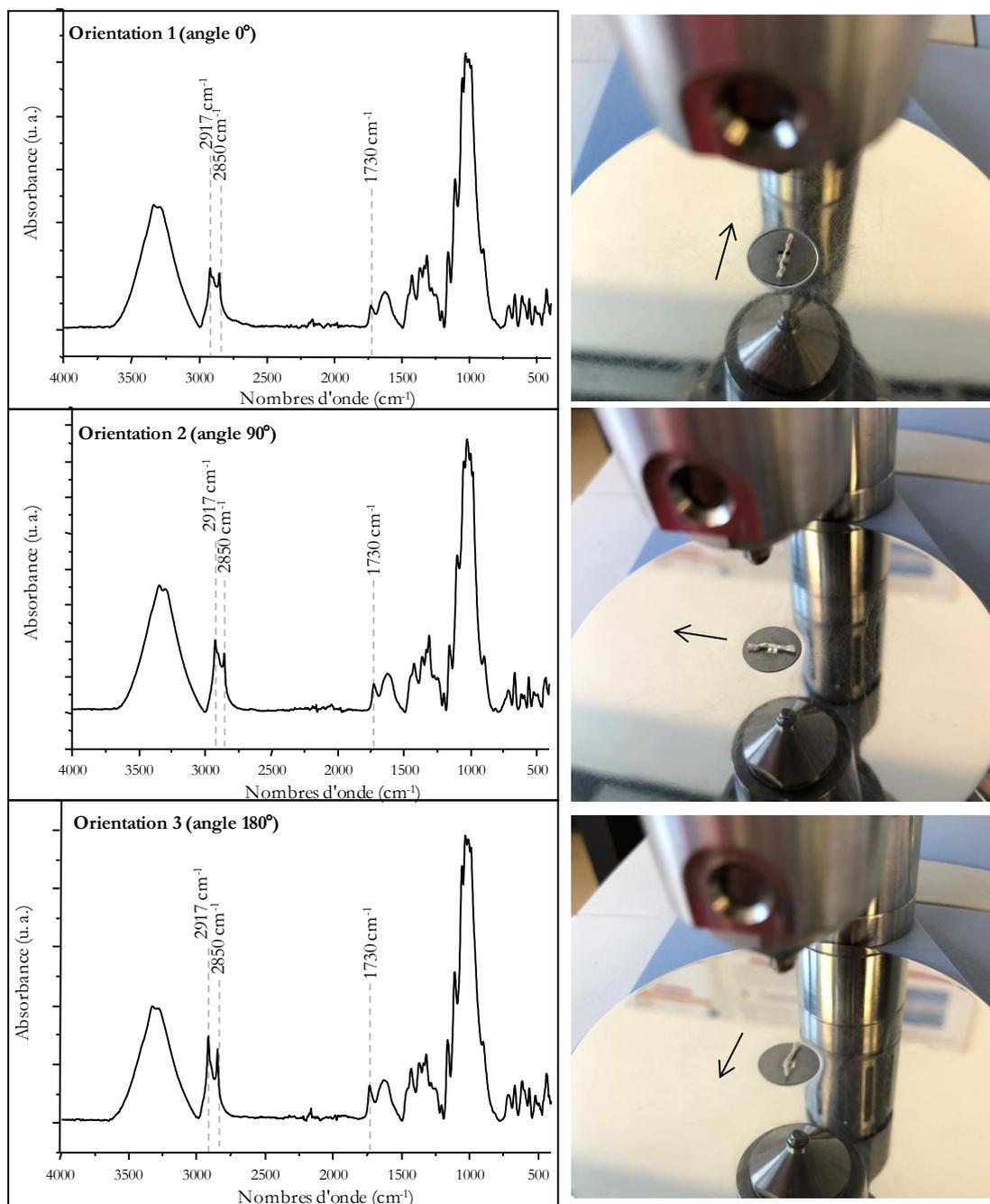


Figure 2-11 : Spectres ATR-IR (Alpha Bruker) d'un fil de lin de référence suivant trois orientations par rapport au cristal ATR

Influence du modèle de spectromètre

Le spectromètre utilisé peut également jouer un rôle et influencer la signature infrarouge obtenue pour un même échantillon. Même en se limitant à l'utilisation du mode ATR avec interface en cristal de diamant et détecteur DTGS, différents paramètres peuvent modifier le spectre obtenu tels que la morphologie de l'enclume, qui influence la pression exercée sur le textile, et la géométrie propre à chaque modèle de spectromètres. Deux spectromètres ont été

comparés : le modèle portable Alpha, de Bruker, principalement utilisé durant ce projet et le modèle portable Nicolet de Thermo utilisé au pôle archéométrie de l'IFAO. Ils ont été décrits en section 2.2.4 de ce chapitre.

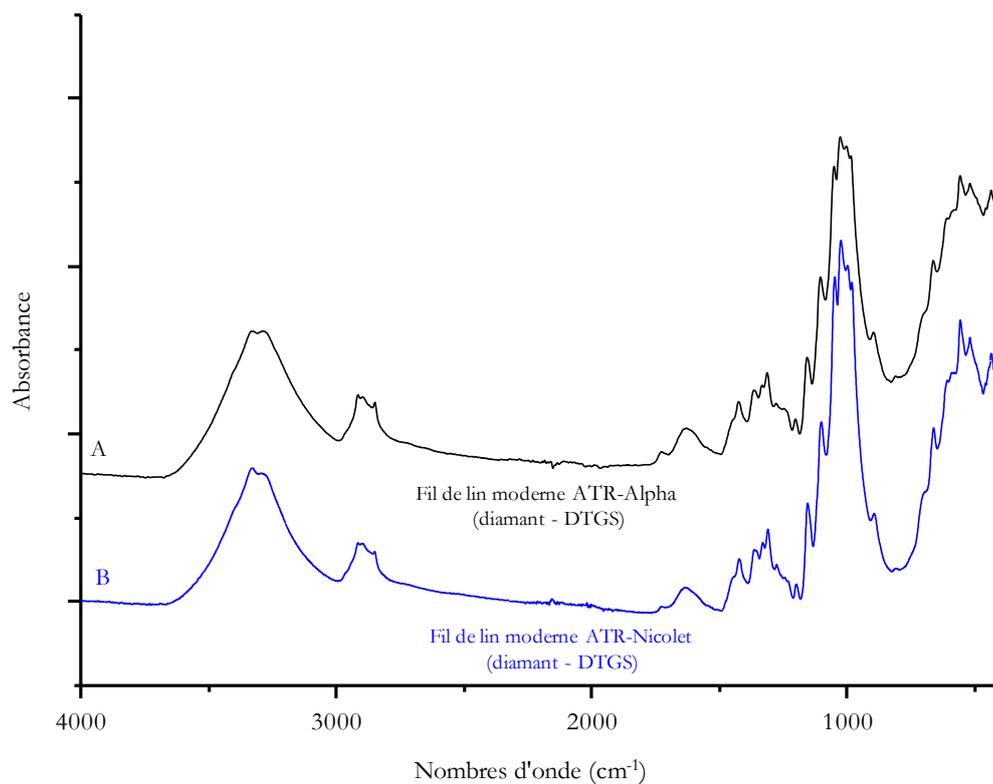


Figure 2-12 : Spectres sans ligne de base de lin moderne obtenus avec deux spectromètres infrarouge différents
A / Alpha, Bruker
B / Nicolet iS5, Thermo

Le test comparatif mené entre deux spectromètres infrarouge équipés de module ATR a permis de constater que très peu de différences existent entre les deux spectromètres portables Alpha et Nicolet [Figure 2-12]. Les rapports signal/bruit sont comparables et les rapports d'intensité de bandes ne sont pas modifiés.

Ainsi, les différents modes d'utilisation ainsi que la robustesse de l'analyse par spectrométrie infrarouge (ATR-IR) ont été présentés. Toutefois, la caractérisation des molécules présentes dans un mélange organique complexe nécessite l'utilisation complémentaire de techniques chromatographiques donnant des informations plus exhaustives sur la composition chimique d'une substance organique.

2.3. Les techniques séparatives pour la caractérisation des matériaux organiques imprégnés

2.3.1. Principe de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique permettant la séparation des molécules constituant un mélange organique complexe afin de permettre leur identification et, parfois, leur quantification. Le principe de la technique repose sur la différence d'affinité des molécules chimiques à séparer pour la phase stationnaire (PS) et pour la phase mobile (PM). La Figure 2-13 présente les différentes parties de l'appareil.

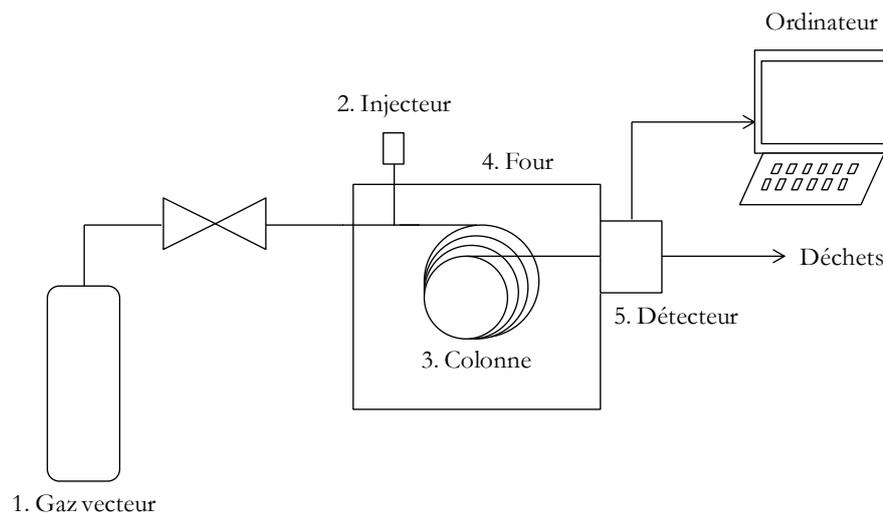


Figure 2-13 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse (modifié d'après Mezzatesta, 2019)

Le gaz vecteur, constituant la phase mobile [Figure 2-13, 1] entraîne les molécules d'analyte en solution introduites via l'injecteur [Figure 2-13, 2]. Lorsqu'un échantillon est fortement concentré en analytes, l'injection peut être réalisée en mode « split ». Ce mode consiste à n'injecter qu'une fraction du volume d'échantillon dans le flux de gaz vecteur, le diluant de fait, afin d'éviter la surcharge et l'encrassement de la colonne. Au contraire, lorsqu'un échantillon est dilué ou des traces de composés sont recherchées, l'injection pourra être réalisée en mode « splitless », c'est-à-dire avec injection dans la colonne de la totalité du volume d'échantillon (Mezzatesta, 2019). Ce deuxième mode d'injection est fréquemment utilisé lors des analyses de matériaux du patrimoine culturel et sera employé dans la suite de ce travail. La séparation a lieu au sein de la colonne [Figure 2-13, 3]. Plusieurs facteurs influencent la séparation parmi lesquels le gaz vecteur utilisé et son débit, la polarité de la colonne ainsi que le gradient de température car la séparation a lieu sur analytes volatilisés (Tranchant, 1996). Les molécules les plus volatiles seront donc éluées avant les molécules les plus lourdes, moins volatiles. À volatilité égale, ce sont les molécules ayant le moins d'affinités avec la phase stationnaire qui seront éluées les premières.

La spectrométrie de masse

La détection est réalisée par un spectromètre de masse [Figure 2-13, 5]. La spectrométrie de masse (MS) est une technique analytique reposant sur l'ionisation de molécules volatilisées afin de les séparer selon leur rapport masse sur charge (m/z). Le spectromètre de masse est constitué de trois éléments avant traitement du signal : la source d'ions, l'analyseur et le détecteur. Ces trois éléments sont maintenus sous ultravide, entre 10^{-7} et 10^{-9} mbar. L'ionisation est réalisée par ionisation électronique (EI) et l'analyseur utilisé est une trappe à ions. Seuls ces deux éléments seront détaillés par la suite, plus de détails sont présentés dans (Azémard, 2014 ; Mezzatesta, 2019) .

L'ionisation électronique est une source ionique impliquant un faisceau d'électrons qui vient « frapper » les molécules volatilisées. Ce faisceau est généré par une différence de potentiel pouvant varier de 0 à 300 eV (Azémard, 2014). Si cette différence de potentiel est suffisamment importante, un électron est arraché à chaque molécule qui devient un ion radical chargé positivement. L'énergie accumulée par les ions formés donne lieu à leur fragmentation. Il faut toutefois noter que, si ce type d'ionisation fortement énergétique permet d'obtenir de nombreux fragments et donc autant d'informations structurales sur les molécules analysées, elle présente parfois l'inconvénient de perdre l'ion moléculaire (Mezzatesta, 2019).

La trappe à ions est un analyseur quadripolaire constitué de trois électrodes et d'un champ électrique tridimensionnel variable. Grâce à la fréquence nominale appliquée à l'une des électrodes, les ions décrivent une trajectoire stable au sein de la trappe. Lorsqu'une variation de fréquence est appliquée, les ions subissent une déviation selon leur rapport m/z et sont alors dirigés vers le détecteur (Azémard, 2014).

2.3.2. Méthodes de préparation des échantillons

Les préparations d'échantillons et analyses par GC-MS ont été réalisées au laboratoire IMBE (UMR7263, Aix-Marseille Université/Université d'Avignon/CNRS/IRD) dans le cadre d'un partenariat et sous la supervision de C. Mathe de Souza et de C. Vieillescazes. Deux protocoles de préparation d'échantillons ont été utilisés et comparés dans cette étude. Ils ont été développés par E. Mezzatesta lors de sa thèse et ont été utilisés au cours de ce travail (Mezzatesta, 2019).

Le premier repose sur la solubilisation globale de l'échantillon de baume organique par un solvant adéquat, le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Le fragment de baume est extrait successivement par trois volumes de solvant en bain ultrasonique, selon un mode opératoire détaillé en **Annexe 2-3.1**. Ce protocole d'extraction global est idéal pour une première caractérisation des familles chimiques présentes car la majorité des molécules organiques susceptibles de constituer le baume sont, au moins partiellement, solubles dans CH_2Cl_2 . L'extrait est ensuite dérivatisé et injecté en GC-MS.

Le second protocole utilisé permet le préfractionnement ainsi que la concentration des analytes présents en faible quantité dans différentes fractions organiques. Il repose sur une première extraction globale du baume organique par le tétrahydrofurane (THF) puis une séparation par extraction en phase solide (SPE ou solid phase extraction). Trois fractions organiques sont alors obtenues, de la plus apolaire à la plus polaire et ayant retenu spécifiquement une certaine composition chimique. Chaque fraction est ensuite dérivatisée et injectée en GC-MS (**Annexe 2-3.2**).

2.3.3. Paramètres instrumentaux

Le dispositif chromatographique utilisé est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse Thermo Scientific AI 3000 avec échantillonneur automatique couplé à un spectromètre de masse ITQ 700 à trappe ionique. La colonne GC utilisée est une colonne capillaire de type Thermo trace GOLD TG-5MS (5% de diphenyl et 95% de diméthylpolysiloxane), d'une longueur de 30 m, diamètre interne de 0,25 mm et épaisseur de film de 0,25 μm . Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à un débit de 1 mL/min. L'injection de 1 μL de chaque échantillon est réalisée en mode « splitless ». La température de l'injecteur est fixée à 250°. Le mode d'ionisation utilisé pour enregistrer le spectre de masse est l'ionisation électronique (EI) avec une tension d'ionisation de 70 eV, une durée d'ionisation de 25 ms et une gamme de masses balayées allant de 40 à 650 m/z . Les températures de l'injecteur, de la ligne de transfert et de la trappe ionique sont maintenues respectivement à 50°C, 300°C et 200°C. Le gradient de température du four est réglé de la façon suivante : température initiale de 50°C, isotherme pendant deux minutes puis rampe de 10°C.min⁻¹

jusqu'à 200°C, suivie d'une seconde augmentation de 2,5°C.min⁻¹ jusqu'à 310°C, puis d'une dernière rampe de 8°C.min⁻¹ jusqu'à 320°C, où la température est maintenue pendant six minutes. Le temps d'analyse total est de soixante-neuf minutes. L'identification des composés détectés est ensuite réalisée grâce à la comparaison avec la base de données NIST et les articles scientifiques publiés par les chercheurs du laboratoire (Ménager *et al.*, 2013 ; Azémard *et al.*, 2014 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Azémard, 2014 ; Mezzatesta, 2019 ; Azémard *et al.*, 2020 ; Mezzatesta *et al.*, 2020a ; Marković *et al.*, 2020 ; Mezzatesta *et al.*, 2020b).

L'abondante littérature concernant l'analyse de matériaux organiques par cette technique combinée illustre l'intérêt de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour identifier la composition d'un mélange organique complexe. Toutefois, des techniques séparatives moins lourdes en équipement et en préparation d'échantillon, mais toutes aussi robustes, peuvent être utilisées pour diagnostiquer la présence de composés chimiques spécifiques. Une approche a été proposée par chromatographie par couche mince (CCM), qui pourrait être appliquée en laboratoire en France comme en Égypte ainsi que sur les sites de fouilles ou dans les réserves de collections muséales.

2.3.4. Principe de la chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique séparative planaire dans laquelle la phase stationnaire est un *coating* déposé sur une plaque, généralement d'aluminium (couche mince) et la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants [Figure 2-14]. La phase stationnaire est souvent constituée d'un gel de silice, éventuellement greffées de chaînes alkyles selon le type de chromatographie qu'on souhaite réaliser (phase normale ou inverse). Les particules déposées constituant la phase stationnaire sont d'une granulométrie comprise en général entre 5 et 17 µm. La taille de ces particules joue un rôle sur la distance nécessaire pour une élution efficace : des particules plus petites permettent une distance de migration pour une élution efficace plus petite (Siouffi *et al.*, 2007). Le dépôt des analytes est réalisé sur la plaque de phase stationnaire, sur la ligne de dépôt. La plaque est ensuite placée verticalement dans la cuve à chromatographie sur couche mince. Au préalable, un volume de phase mobile (solvant ou mélange de solvants) a été versé dans la cuve. La préparation de la phase mobile au sein de la cuve CCM doit précéder l'analyse de plusieurs minutes, afin que l'atmosphère de la cuve soit saturée d'une phase vapeur, cruciale pour la bonne reproductibilité du temps de montée du solvant. La phase mobile vient entraîner les analytes déposés sur la ligne de dépôt en les faisant monter par capillarité le long de la phase stationnaire (Jemmali, 2016). La ligne de dépôt sur la plaque de phase stationnaire doit être légèrement au-dessus du niveau du solvant dans la cuve typiquement de l'ordre du centimètre. Il faut autant que possible veiller à déposer des taches de petite taille afin d'éviter un dépôt trop inhomogène et une possible chromatographie circulaire (Siouffi *et al.*, 2007).

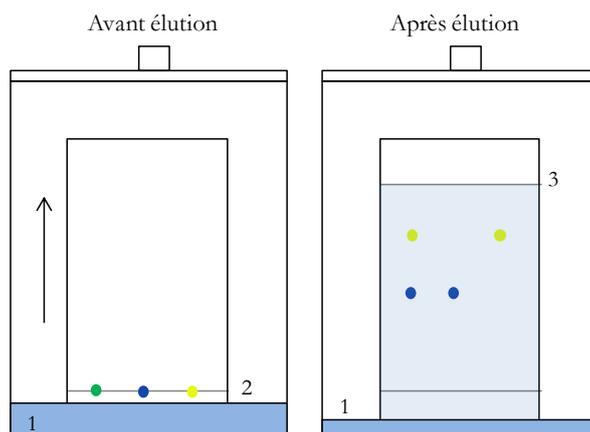


Figure 2-14 : Schéma de principe de la chromatographie sur couche mince
1 : solvant ou mélange de solvants
2 : ligne de dépôt
3 : front du solvant

En chromatographie liquide ainsi qu'en chromatographie sur couche mince, le choix de la phase stationnaire se fait en fonction de la nature et de la polarité des composés à séparer. La séparation peut ainsi avoir lieu en phase normale (phase stationnaire polaire et solvant plus apolaire) ou en phase inverse (phase stationnaire apolaire et solvant polaire). Usuellement, en CCM, ce sont des phases stationnaires en gel silice qui sont utilisées et la séparation a donc souvent lieu en phase normale. Elles sont parfois additionnées d'un indicateur UV spécifique à une longueur d'onde, permettant une meilleure révélation des taches après élution. Dans ce type de système, les molécules plutôt polaires interagissent avec la phase stationnaire et les composés fortement apolaires ne sont peu ou pas retenus. Le solvant d'élution choisi sera plutôt apolaire également. Un mélange de solvant peut être utilisé pour affiner les interactions entre les analytes et la phase mobile et améliorer la qualité de la séparation. Il existe également des protocoles en phase inverse reposant sur l'utilisation de phase stationnaire de silice greffée par des hydrocarbures à longues chaînes jusqu'à 18 atomes de carbone (Siouffi *et al.*, 2007). Dans ce cas de figure, ce sont les molécules apolaires qui sont principalement retenues par la phase stationnaire tandis que les composés plutôt polaires sont élués. On utilise généralement un solvant ou mélange de solvants relativement polaire dans cette configuration (Jemmali, 2016).

Après élution, si les composés ne sont pas colorés, une étape de révélation est nécessaire pour visualiser les taches obtenues pour chaque constituant chimique du mélange organique. Celle-ci peut être réalisée de différentes façons selon les analytes étudiés. La plaque CCM peut être placée sur une lampe UV, à longueur d'onde choisie selon les composés d'intérêt (par exemple 254 nm pour les noyaux aromatiques, 312 nm utilisable pour de nombreux composés organiques), il s'agit alors d'une révélation physique. Une révélation chimique est également possible pour faire apparaître les composés, on fait alors réagir les molécules éluées avec un produit qui va modifier leur structure chimique. Le diiode est le plus fréquemment employé, il permet la révélation des insaturations (liaisons doubles C=C). Les vapeurs de diiode sont ensuite évaporées, ce qui rend cette révélation non-destructrice. D'autres composés chimiques peuvent être utilisés tels que la ninhydrine, permettant de révéler les acides aminés ou encore le permanganate de potassium pour la détection de polysaccharides (Bhushan & Kaur, 1997 ; Rezig *et al.*, 2015).

Les matériaux organiques étudiés dans ce travail étant de natures chimiques très variées (huiles, cire d'abeille, bitume, résines...), aucun protocole de CCM n'est a priori idéal. Des tests ont pu être réalisés sur matériaux organiques de référence, en phase normale ou inverse et en utilisant différents systèmes de solvants pour élution. Ils seront détaillés et appliqués aux objets archéologiques en chapitre 4 de ce manuscrit.

Après une caractérisation globale de l'échantillon et une bonne compréhension des matériaux organiques en présence, la datation par le radiocarbone peut être envisagée. Les hétérogénéités, telles que les substances organiques susceptibles d'être imprégnées au textile archéologique, devront être identifiées et éventuellement extraites avant la datation pour pouvoir obtenir l'âge vrai de l'artéfact archéologique.

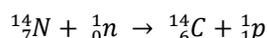
2.4. La datation par le radiocarbone

La méthode de la datation par le radiocarbone, développée par W. F. Libby et ses collaborateurs dès la fin des années 1940, repose sur la désintégration naturelle et spontanée de l'isotope ^{14}C . Cette découverte a révolutionné le monde de la chimie et de l'archéologie en rendant possible la datation absolue d'artéfacts archéologiques qu'il n'était jusqu'à présent possible de dater que d'après le contexte archéologique associé. La méthode, récompensée du prix Nobel de Chimie en 1960, a ouvert un grand nombre d'applications bien au-delà du domaine de l'archéologie : marqueur isotopique de changements environnementaux et climatiques (Hatté, 2004), marqueur de contamination radioactive (Fontugne *et al.*, 2004) et plus récemment comme outil complémentaire pour l'authentification et la naturalité des huiles essentielles (Cuchet *et al.*, 2019).

2.4.1. Principe de la datation par le radiocarbone

2.4.1.1. Le cycle du carbone 14

Le carbone 14 (^{14}C) est produit dans la stratosphère, principalement lors de l'interaction entre les neutrons cosmiques et les atomes d'azote de l'air suivant la réaction suivante (Libby, 1946 ; Anderson *et al.*, 1947) :

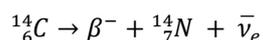


D'autres voies de fabrication, mineures en quantité, sont attestées (Delibrias, 1985). Une fois formés, les isotopes ^{14}C s'oxydent en $^{14}\text{CO}_2$ puis se répartissent dans l'atmosphère. Les proportions en différents isotopes de carbone sont présentées dans le Tableau 2-3.

Isotope	Abondance relative	Abondance en pourcentage
^{12}C (stable)	0,9889	98,89%
^{13}C (stable)	0,0111	1,11%
^{14}C (radioactif)	$1,18 \cdot 10^{-12}$	$1,18 \cdot 10^{-10} \%$

Tableau 2-3 : Abondances des différents isotopes du carbone dans un système à l'équilibre sur Terre

Après homogénéisation dans l'atmosphère, ce $^{14}\text{CO}_2$ s'intègre à chaque organisme vivant : dans les plantes à travers les différents cycles de photosynthèse puis dans les animaux et dans les êtres humains via leur alimentation. Le carbone 14 est un isotope radioactif du carbone, dont la désintégration (émission β^-), spontanée et naturelle, entraîne la formation d'un atome d'azote suivant l'équation :



Au cours de la vie d'un organisme, sa teneur en ^{14}C demeure constante car le système continue de s'alimenter à mesure que l'isotope se désintègre. Mais lorsqu'un organisme meurt, ses échanges avec son milieu sont coupés, et la teneur en ^{14}C qu'il contenait au moment de sa mort va donc progressivement décroître.

2.4.1.2. Méthode de datation par le radiocarbone et application à l'archéologie

La désintégration spontanée de ^{14}C a été exploitée afin d'établir une méthode de datation d'objets archéologiques (Libby *et al.*, 1949). En effet, la loi de désintégration radioactive du ^{14}C suit une loi exponentielle.

L'équation ci-dessous relie l'activité ^{14}C d'un objet archéologique (N) à la quantité de ^{14}C initiale au moment de la mort de l'organisme (N_0). Cette activité initiale est estimée constante et de 13.6 désintégrations par gramme de carbone et par minutes :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Il apparaît que la loi exponentielle reliant l'activité en ^{14}C d'un objet archéologique à un instant t et l'activité du carbone moderne est également fonction du temps qui s'est écoulé depuis la mort de l'organisme biologique. Le temps écoulé depuis la mort d'un organisme est donc obtenu par la relation suivante :

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

Plusieurs postulats ont été admis lors du développement de la méthode par W. F. Libby. La première concerne la valeur de demi-vie, ou période, qui correspond à la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs se sont désintégrés et égale à $\ln(2)/\lambda$. Initialement calculée à 5568 ± 30 ans, elle a depuis été corrigée à 5730 ± 40 ans (Arnold & Libby, 1951). Cependant, la période de 5568 ans a été conservée dans le calcul des âges radiocarbone, pour éviter de créer des confusions avec les premières datations réalisées dans les années 1950 (Delibrias, 1985).

La seconde hypothèse considérait que le taux de ^{14}C d'un organisme mort aujourd'hui était le même que celui d'un organisme mort il y a 4000 ou 10 000 ans.

Ces hypothèses, rapidement remises en cause, ont imposé la mise en place d'un processus de calibration pour corriger les erreurs induites.

2.4.2. Calibration des âges radiocarbone et fluctuation isotopique

En 1958, de Vries mit en évidence un rajeunissement conséquent des âges obtenus par datation ^{14}C sur des objets archéologiques d'âges attendus (de Vries, 1958). Il montra que, contrairement à ce qu'on pensait, la teneur en ^{14}C de l'atmosphère fluctuait au cours du temps, et que celle d'un organisme mort en 1950 n'était pas la même que celle d'un organisme mort 2000 ou 5000 ans plus tôt.

Ces fluctuations sont liées à plusieurs phénomènes :

- La variation de flux de protons cosmiques pénétrant dans l'atmosphère.
- La variation de l'intensité du champ magnétique terrestre.
- Les variations dans les échanges entre les différents réservoirs de carbone existant (océans par exemple).

Ce troisième phénomène est dû au fait que le renouvellement du CO_2 présent dans l'eau de mer nécessite un temps important. Le ^{14}C provenant du CO_2 se désintègre donc progressivement avant renouvellement, ce qui engendre un appauvrissement significatif en ^{14}C et donc un vieillissement artificiel des organismes marins.

À l'échelle de la planète, les différentes raisons évoquées plus haut ont créé au cours du temps un décalage significatif de l'activité moderne en ^{14}C . La méthode de datation radiocarbone produit donc un âge « radiocarbone » qui doit ensuite être converti en âge calendaire. Il est exprimé en âge radiocarbone BP, le présent étant fixé à 1950 par convention. Si pour les périodes les plus récentes le décalage entre âge radiocarbone et âge calendaire est faible, il devient significatif au-delà de 2000 BP. Le passage d'un âge radiocarbone à une distribution statistique d'âge calendaire nécessite l'utilisation d'une courbe dite « de calibration », construite et régulièrement mise à jour afin de couvrir le plus précisément possible l'ensemble de la profondeur de temps investie par la méthode (environ 50 000 ans).

Un exemple de calibration d'une datation ^{14}C est présenté Figure 2-15. La distribution gaussienne correspondant à l'âge radiocarbone, issue de la mesure, est convoluée à la courbe de calibration pour obtenir une ou plusieurs

distributions statistiques correspondant à un ou des intervalles d'âges calendaires (Quiles, 2011). Dans l'exemple cité, l'âge radiocarbone est indiqué en rouge et la densité calibrée en gris. Tous les âges radiocarbone présentés dans ce manuscrit seront calibrés à partir d'IntCal20 (Reimer *et al.*, 2020).

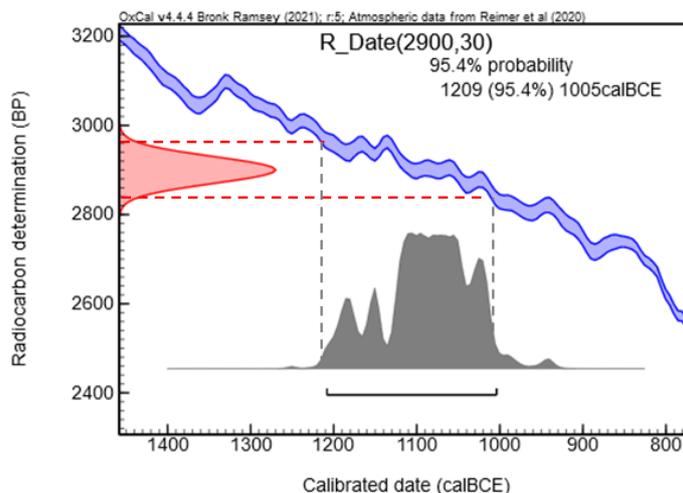


Figure 2-15 : Exemple de calibration d'une date radiocarbone (2900 ± 30 BP) pour obtenir un intervalle d'âge calendaire 1209-1005 calBCE (95.4%, 2σ) grâce à la courbe de calibration IntCal 20 (Graphe obtenu avec Oxcal 4.4)

2.4.3. Instrumentations

Plusieurs systèmes de mesure du ^{14}C ont été développés depuis 1949 : compteur à carbone solide, compteurs proportionnels à gaz ou encore spectrométrie de masse par accélérateur (Delibrias, 1985 ; Quiles, 2011). À ce jour, deux techniques de mesure restent principalement utilisées : la mesure de radioactivité par comptage à scintillateur liquide (CSL) et la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA). Quelle que soit la technique de mesure, la chaîne d'analyse de l'échantillon suit trois étapes principales :

- Le prétraitement (nettoyage de l'échantillon de ses contaminations post-mortem).
- La conversion chimique (transformation du carbone en CO_2 , C_6H_6 ou carbone graphite).
- La mesure (mesure de radioactivité ou comptage isotopique).

Un des enjeux du projet est la possibilité d'appliquer la méthodologie analytique aux textiles conservés en France et également aux objets récemment sortis de fouilles en Égypte. Il est donc nécessaire que le protocole mis en place soit compatible avec la datation par SMA, utilisée en France et notamment au LMC14 de Saclay où seront réalisées les analyses de ce projet, ainsi qu'avec la datation par CSL, utilisée en Égypte au pôle archéométrie de l'IFAO.

2.4.2.1. La méthode conventionnelle ou comptage à scintillateur liquide (CSL)

Cette méthode consiste à convertir le CO_2 obtenu par combustion de l'échantillon en acétylène (C_2H_2), puis en benzène (C_6H_6). Le choix du benzène est lié au fait que la radioactivité de cette molécule est uniquement due au ^{14}C (unique isotope radioactif présent), et que le benzène soit liquide à température ambiante, ce qui permet la mesure de sa radioactivité en mode scintillation liquide.

Physiquement, la mesure de radioactivité se déroule de la façon suivante (Delibrias, 1985 ; Quiles, 2011) : lors de la désintégration de chaque isotope ^{14}C , l'énergie dégagée est transmise aux molécules organiques contenues dans le solvant. Celles-ci vont alors émettre des photons qui sont détectées par deux photomultiplicateurs [Figure 2-16]. Deux chaînes d'acquisition en parallèle sont utilisées afin de s'assurer que l'évènement détecté (la désintégration de l'isotope ^{14}C) est bien issue de l'échantillon et pas un évènement parasite. Ainsi, un évènement ne sera enregistré que

si les deux chaînes d'acquisition le détectent (photomultiplicateurs). Les rapports $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ obtenus sont comparés à ceux d'échantillons d'âge connu (standards) et à des échantillons de benzène mort (qui ont donc une teneur nulle en ^{14}C), l'ensemble étant mesuré en parallèle afin d'identifier d'éventuelles dérives.

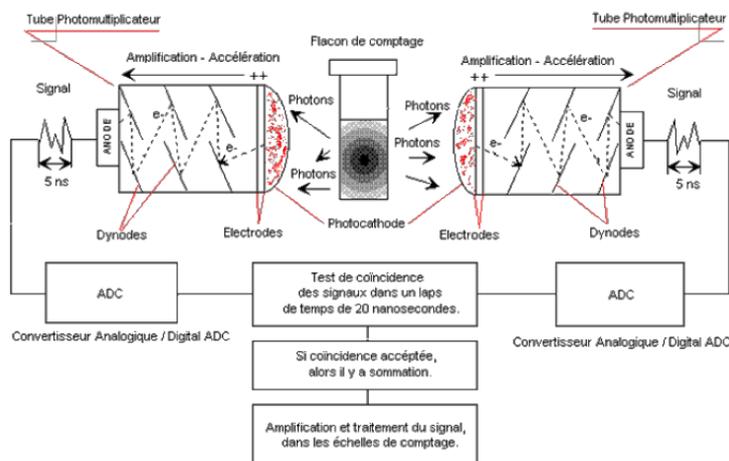


Figure 2-16 : Schéma de fonctionnement du compteur à scintillation liquide (Delque-Količ, 1995)

Ce type d'instrument de mesure est utilisé depuis les années 60. C'est notamment la méthode utilisée au pôle archéométrie de l'IFAO, unique laboratoire de datation en activité en Égypte. Cette technique nécessite des quantités de matière importantes pour permettre la production d'une quantité suffisante de benzène liquide. Pour du textile, une masse d'échantillon de l'ordre de 15 à 20 g est nécessaire. De façon générale, la méthode permet de dater des artefacts jusqu'à 40000 BP car, au-delà, l'activité résiduelle en carbone 14 devient trop faible pour permettre une détection précise.

2.4.2.2. La spectrométrie de masse par accélérateur (SMA)

Développée à partir des années 80, la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) est une technique de mesure permettant le comptage direct des différents isotopes ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C contenus au sein d'un échantillon carboné. La conversion chimique de l'échantillon repose sur trois étapes (Quiles, 2011) :

- L'obtention du CO_2 : la combustion de l'échantillon est réalisée à 850-900°C, sous un vide secondaire et en présence d'oxyde de cuivre et de fil d'argent pendant 5h.
- La graphitisation : la réduction catalytique du CO_2 en carbone graphite C, en présence de fer, sous chauffage à 600°C.
- Le pastillage : le carbone graphite mélangé au fer est comprimé en une pastille dans un godet d'aluminium de taille millimétrique. C'est cette pastille qui est ensuite placée dans le porte-échantillon de la source de l'accélérateur et destinée à la mesure isotopique.

Cette technique repose sur une comparaison des teneurs en isotopes ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C , ionisés puis séparés au sein du spectromètre de masse par accélérateur (Cottreau *et al.*, 2007). Les ions sont ensuite collectés et comptés. Les rapports obtenus sont comparés à ceux d'échantillons d'âge connu (standards) et à des échantillons ayant une teneur nulle en carbone 14 (blancs), mesurés avec chaque lot d'échantillons. La Figure 2-17 synthétise le fonctionnement de l'accélérateur qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse, la platerforme instrumentale ARTEMIS (Accélérateur pour la Recherche en science de la Terre, l'Environnement et la Muséologie Implanté à Saclay) situé au sein du LMC14.

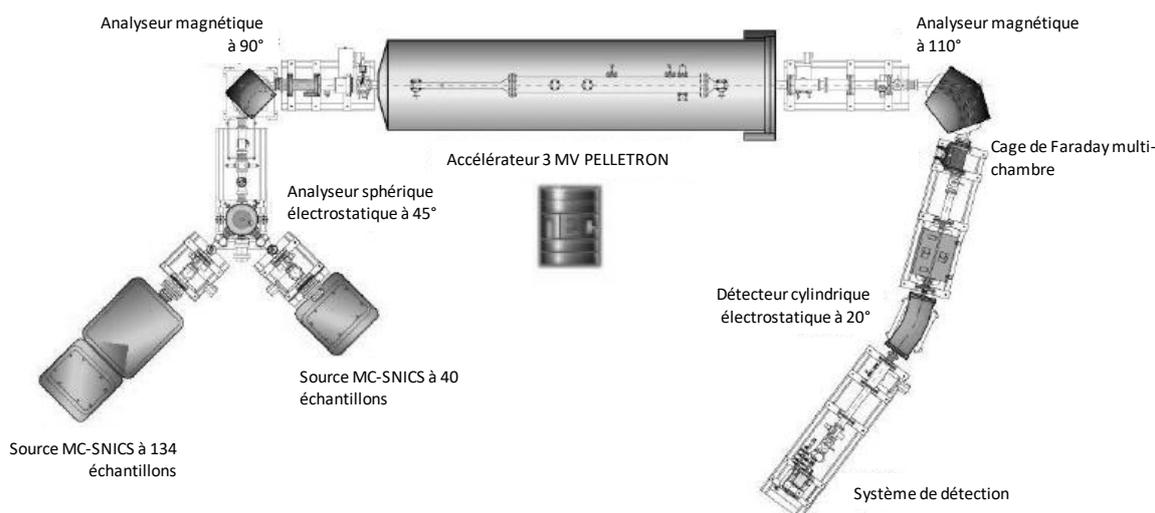


Figure 2-17 : Schéma de fonctionnement du SMA ARTEMIS (LMC14, Saclay) d'après (Cottureau *et al.*, 2007)

2.4.2.3. Point de comparaison entre les deux méthodes de mesure

Les deux méthodes de mesure par CSL ou SMA donnent des résultats éprouvés et parfaitement comparables. Les principales différences qui existent entre les deux reposent sur les spécifications physiques liées à chaque dispositif, les quantités de matière requises, la durée d'une mesure et le coût des instruments d'analyse.

En réalisant un comptage exhaustif de tous les isotopes de ^{14}C plutôt que de ne détecter que les désintégrations radioactives, la spectrométrie de masse par accélérateur permet de dater des échantillons plus petits (de l'ordre 1 mg de carbone en routine) mais également des échantillons plus anciens contenant moins d'isotopes ^{14}C , jusqu'à près de 50000 BP. Les durées d'analyse sont également nettement diminuées : la mesure d'un échantillon prend environ une demi-heure par échantillon en SMA contre plusieurs jours de comptage par CSL (Quiles, 2011). Une telle diminution des tailles d'échantillons et des durées de mesure, rendues possibles par la SMA, a ouvert la voie à la datation de nombreux artefacts archéologiques pour lesquels aucune analyse n'était envisageable auparavant, en raison du caractère trop destructif de la méthode (objets de musées, papyrus, peintures,...).

En revanche, en mesure par CSL, la teneur en ^{14}C est moyennée sur un échantillon de plusieurs grammes contre seulement quelques milligrammes de matière en SMA, et cette méthode doit être préférée si la quantité de matière est disponible pour l'analyse d'ossements ou sédiments par exemple. En SMA, pour un échantillon d'âge donné, la présence de la moindre hétérogénéité contaminante aura une influence beaucoup plus importante. Pour des échantillons de masse très faible (masse de carbone < 0.1 mg), il est nécessaire en SMA d'utiliser des standards d'acide oxalique de masse très proche de celle de l'échantillon, afin d'éviter un comportement différent au sein de l'accélérateur.

Les différents aspects présentés ci-dessus justifient le fait qu'aujourd'hui encore, les deux méthodes de mesure restent disponibles, et sont employées de façon relativement complémentaires en fonction du cas de figure étudié. Néanmoins, la SMA tend progressivement à supplanter la CSL.

Les mesures SMA ont été réalisées par le LMC14 (CNRS/CEA/IRD/IRSN/Ministère de la Culture) par Ingrid Caffy et Jean-Pascal Dumoulin et sous supervision de Lucile Beck et Emmanuelle Delqué-Kolić dans le cadre d'un partenariat qui a duré l'ensemble de la thèse. Les développements méthodologiques ont été réalisés en France avec datation sur SMA pour application ultérieure à la datation par CSL des textiles en Égypte.

2.4.4. Contamination et prétraitement

Préalablement à la mesure, qu'elle soit réalisée par CSL ou SMA, il est indispensable d'éliminer toute trace de contamination extérieure à l'échantillon, susceptible d'influencer la datation. Ces contaminations peuvent être de différents types : une contamination moderne causera un rajeunissement de l'échantillon, tandis qu'une contamination ancienne vieillira les âges obtenus. Le Tableau 2-4 récapitule les principaux types de contaminations exogènes rencontrées.

Contamination ancienne	Contamination moderne
Présence de carbone fossile (bitume, pétrole,...) imprégné dans l'échantillon	Naturelle : acides humiques et fulviques provenant du milieu d'enfouissement Artificielle : matériaux de restauration utilisés ; contamination lors de la manipulation par l'opérateur

Tableau 2-4 : Les principaux types de contaminations pour la datation C14

Georgette Délibrias a proposé en 1985 une représentation graphique traduisant l'impact d'un pourcentage donné d'une contamination ancienne ou moderne sur l'âge d'un échantillon [Figure 2-18].

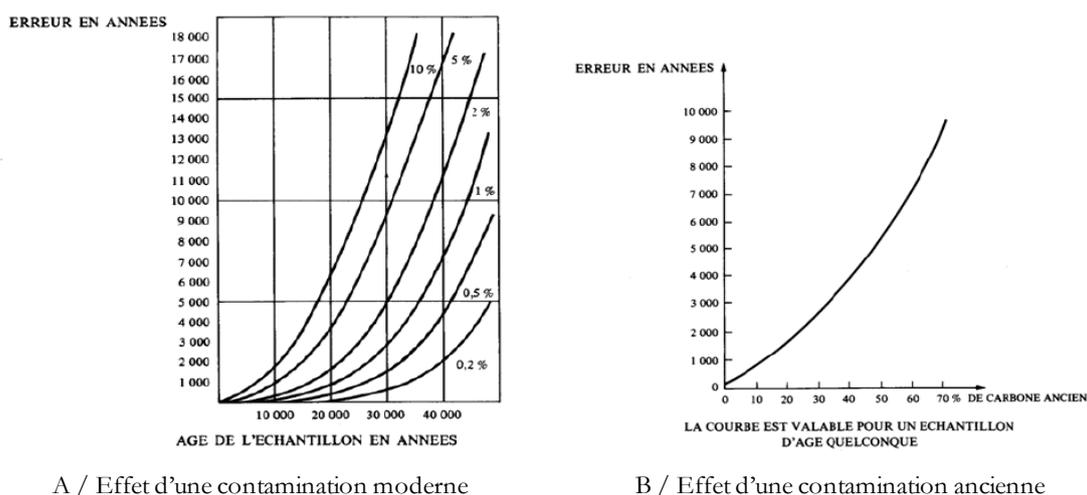


Figure 2-18 : Effet sur l'âge ¹⁴C d'un échantillon d'une teneur variable de contamination moderne ou ancienne d'après (Delibrias, 1985)

Depuis le développement de la méthode de datation par le radiocarbone, plusieurs protocoles de prétraitement ont été développés pour éliminer différents types de contaminations. Le protocole de prétraitement par nettoyage successif de l'échantillon en bains acide, basique puis acide a été développé dès 1954 (de Vries & Barendsen, 1954). Il est maintenant utilisé en routine dans les laboratoires réalisant de la datation par le radiocarbone (Brock *et al.*, 2010 ; Dumoulin *et al.*, 2017 ; Quiles *et al.*, 2017 ; Dee *et al.*, 2019). Cette méthode est préconisée pour l'élimination des contaminations post-dépositionnelles. Si la question des contaminations naturelles est relativement bien traitée, les contaminations organiques artificielles, qu'elles soient modernes ou anciennes, reste un sujet de recherche. Certains laboratoires ont, avec le temps, développé leurs propres méthodes d'extraction par solvants organiques pour éliminer les produits de restauration, reposant sur l'utilisation d'un bain à ultrasons ou d'un appareil de Soxhlet et divers solvants tels que le benzène, l'acétone, le chloroforme, le méthanol ou encore l'eau (Bruhn *et al.*, 2001 ; Brock *et al.*, 2010 ; Fuller *et al.*, 2014 ; Dee *et al.*, 2019). Des méthodes reposant sur l'utilisation de CO₂ supercritique pour extraire

les contaminants organiques imprégnés dans une matrice archéologique ont récemment été développées (King *et al.*, 2012 ; Rowe *et al.*, 2013 ; Devière *et al.*, 2019).

D'autre part, les différents échantillons dits *blancs*, c'est-à-dire dépourvus de ^{14}C , mesurés avec les lots d'échantillons à analyser, permettent de maîtriser les sources de contamination ou biais instrumentaux induits par la préparation d'échantillons ou les systèmes de mesure, en CSL comme en SMA, et assurent donc un contrôle qualité dynamique.

Actuellement, des développements par SMA tendent à minimiser les masses d'échantillons à prélever afin de réduire le caractère invasif de la méthode (Durier *et al.*, 2019 ; Moreau *et al.*, 2020). Toutefois, au-delà de la difficulté de la détection de faibles quantités d'isotopes ^{14}C , la représentativité de l'échantillon par rapport aux possibles contaminations pose aussi un véritable challenge scientifique. L'impact d'une contamination insuffisamment éliminée augmente si le volume de l'échantillon diminue, comme mentionné en paragraphe 2.4.2.3.

À l'heure actuelle, il n'existe pas de protocole de routine pour éliminer des résidus organiques (modernes ou anciens) susceptibles d'être des contaminants, ni pour estimer l'efficacité du nettoyage par caractérisation chimique. C'est le cas notamment pour les textiles qui peuvent être imprégnés de matériaux organiques exogènes, et dont la datation fournira un âge faussé pour l'objet archéologique, s'ils ne sont pas préalablement complètement nettoyés. L'objectif de ce projet n'est donc pas d'obtenir une date à tout prix, mais bien de développer des méthodes de caractérisation en dialogue avec la datation pour aboutir à l'âge juste de l'artéfact.

Afin de répondre à cet objectif et de développer ces méthodes, de nombreux échantillons ont été étudiés. Les échantillons modèles ont permis de décrire la chimie des matériaux en présence et de mettre au point la méthodologie de nettoyage avant datation tandis que les échantillons archéologiques ont permis d'évaluer l'efficacité du protocole envisagé.

2.5. Les échantillons étudiés

La question complexe qu'est la datation par le radiocarbone des textiles antiques égyptiens implique l'étude d'un grand nombre d'échantillons pour se confronter à des cas d'étude variés. Un vaste corpus d'échantillons archéologiques a été étudié. Les périodes d'étude concernées (période pharaonique) et les matériaux identifiés chez les échantillons archéologiques (textile réalisé en lin notamment) ainsi que les connaissances égyptologiques fournies par l'état de l'art ont guidé le choix des produits utilisés pour fabrication des échantillons modèles. Les travaux décrits ici se concentrent volontairement sur le cas des textiles de lin imprégnés de matériaux organiques tels que les matériaux d'embaumement ou les produits d'étanchéification.

2.5.1. Les échantillons modèles

Afin de comprendre au mieux les modes de dégradation des textiles, des matières organiques ainsi que des éventuelles interactions entre les deux, différentes séries d'échantillons modèles ont été préparés au cours de cette thèse. L'objectif de ces tests n'est pas de reproduire un échantillon similaire à un échantillon archéologique, ce qui n'est pas ou difficilement réalisable, mais plutôt de documenter la chimie des matériaux en présence et les réactions ayant lieu lors de leur dégradation afin d'être davantage préparé à l'étude des échantillons archéologiques. Ces échantillons modèles, préparés à partir de matériaux modernes et commerciaux, peuvent être classés en trois grandes catégories :

- Les toiles de lin dans différents états de dégradation
- Les matériaux organiques
- Les toiles de lins imprégnées.

2.5.1.1. Les toiles de lin dans différents états de dégradation

Ces échantillons ont été préparés à partir d'un lin commercial fourni gracieusement par l'entreprise Lemaitre-Demeestere, une entreprise française spécialisée dans le tissage du lin et labellisé « Masters of Linen », un label garantissant une traçabilité européenne (<http://lemaitre-demeestere.com/fr/>). Différents protocoles récapitulés dans le Tableau 2-5 ont été réalisés afin de documenter les voies de dégradation du lin. Les facteurs environnementaux testés ont été choisis en cohérence avec la dégradation d'un objet enfoui dans du sédiment ou une tombe : la dégradation thermique, plus ou moins intense, a été testée, ainsi que le rôle du pH à travers des tests acides ou basiques. Différentes études décrites dans la littérature ont permis de poser les bases des protocoles mis en œuvre (Ferrero *et al.*, 1998 ; Micheal *et al.*, 2004 ; Bílková, 2012 ; Mazibuko *et al.*, 2019). Les paramètres pH-température ont également été combinés. Le rôle des UV n'a pas été étudié car supposé inexistant pour un objet enfoui ou négligeable pour un objet conservé dans les réserves d'un musée. De même, les sites égyptiens étudiés dans ce travail de recherche étant estimés plutôt arides, l'influence du pourcentage d'humidité n'a pas été étudiée. Les influences microbiologiques, fongiques n'ont pas été étudiées car relevant davantage de la biologie et sortant du cadre de cette étude.

	Conditions opératoires
Chauffage doux	4 j à 150°C, 13 j à 100°C, 24 j à 100°C, 1 mois à 60°C, 6 mois à 60°C
Chauffage intense	150°C, 200°C et 250°C pendant 1h, 2h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h, 24h
Traitement acide	Immersion dans HCl à 37% pendant 1h, 2h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h, 24h
Traitement basique	Immersion dans NaOH 1M pendant 1h, 2h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h, 24h
Traitement acide suivi de chauffage	Immersion dans HCl à 37% pendant 1h, 4h et 6h suivi de chauffage à 250°C pendant 1h
Traitement basique suivi de chauffage	Immersion dans NaOH 1M pendant 1h, 4h et 6h suivi de chauffage à 250°C pendant 1h

Tableau 2-5 : Protocoles de vieillissement expérimentaux sur lin moderne testés au laboratoire

Le chauffage intense des toiles de lin a également été testé pour des températures supérieures à 250°C pour les mêmes durées que celles décrites. Le chauffage à de telles températures a mené dès 1h à la carbonisation du textile. Les échantillons n'ont pas été rassemblés dans le tableau descriptif car sortant du domaine d'étude nous intéressant ici. Les spectres par infrarouge n'ont pas été utilisés pour les traitements de données ultérieurs.

2.5.1.2. Les matériaux organiques

Cette catégorie regroupe à la fois six matières organiques modernes, représentatives des familles chimiques susceptibles d'être retrouvées au sein d'un mélange organique archéologique, que ce soit les baumes de momification ou les produits de calfatage par exemple, et les baumes modernes préparés au laboratoire à partir de recettes expérimentales. Ces baumes ont ensuite été le point de départ des protocoles d'imprégnation et d'extraction. Six matières organiques de référence ont été choisies comme représentatives de leur famille organique : la colophane, le mastic, l'huile de ricin, le bitume de Judée et la cire d'abeille [Tableau 2-6]. La gomme arabique, parfois attestée comme agent adhésif pour les bandelettes de lin dans la momification, n'est pas étudiée comme un produit de référence car elle n'intervient pas au niveau de la préservation du corps en lui-même même si elle est fréquemment identifiée (Yadav *et al.*, 2007). L'objectif de cette thèse n'a pas été d'étudier de façon exhaustive l'ensemble des essences botaniques susceptibles d'avoir été utilisées en imprégnation sur du textile (matériaux d'embaumement ou produits de calfatage principalement) mais plutôt de schématiser plusieurs « mélanges-type » à partir de familles chimiques représentatives afin de retrouver au mieux les fonctions organiques en présence par caractérisation ainsi que de suivre leur réactivité.

Nom matière organique	Famille chimique	Fournisseur
Colophane	Diterpènes	Laverdure, Paris
Mastic	Triterpènes	Sennelier, Paris
Huile de ricin	Triglycérides	Aroma-Zone, Paris
Bitume de Judée	Hydrocarbures aromatiques	Sennelier, Paris
Cire d'abeille	Esters/Alcanes/Acides	Sennelier, Paris

Tableau 2-6 : Matières organiques moderne utilisées comme références modernes et familles caractéristiques

Quatorze recettes de baumes expérimentaux ont été préparées, rassemblant en quantités variables les composés de référence présentés Tableau 2-6. Pour la préparation de chaque baume, différentes proportions ont été testées pour

chaque matériau organique brut. Le Tableau 2-7 récapitule les recettes ayant abouti à la fabrication de chaque baume. Les baumes expérimentaux ont été préparés au laboratoire dans le but de répondre à plusieurs questions : tout d'abord réaliser la caractérisation par spectroscopie infrarouge ainsi que par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse d'un mélange organique complexe, ensuite évaluer le comportement des toiles de lin à l'imprégnation de ces baumes modèles en se confrontant à différents cas de figure (compositions chimiques variables, vieillissements thermiques plus ou moins intenses) et développer la ou les méthode(s) d'extraction qui seront ultérieurement validées sur les échantillons archéologiques prélevés. Ces développements feront l'objet du chapitre 5.

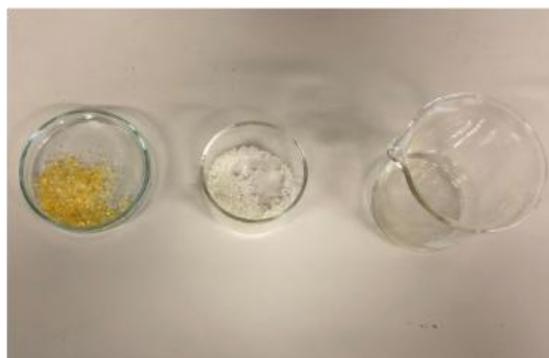
Nom baume expérimental	Composition chimique (% massique)
C-1-1	50% huile de ricin, 25% colophane, 25% cire d'abeille
C-1-2	50% huile de ricin, 50% colophane
C-1-3	25% huile de ricin, 75% colophane
C-1-4	50% huile de ricin, 40% colophane, 10% cire d'abeille
C-2-1	50% huile de ricin, 40% colophane, 10% bitume
C-2-2	60% huile de ricin, 40% bitume
C-2-3	20% huile de ricin, 70% colophane, 10% bitume
D-1-1	50% huile de ricin, 25% mastic, 25% cire d'abeille
D-1-2	50% huile de ricin, 50% mastic
D-1-3	20% huile de ricin, 75% mastic
D-1-4	50% huile de ricin, 40% mastic, 10% cire d'abeille
D-2-1	50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume
D-2-2	55% huile de ricin, 40% mastic, 5% bitume
D-2-3	59% huile de ricin, 40% mastic, 1% bitume

Tableau 2-7 : Recettes de baumes organiques expérimentaux préparés au laboratoire à partir de matériaux modernes de référence [Tableau 2-6]

Pour la préparation de chaque baume, les composés sont pesés séparément et placés dans un bécher pour chauffage progressif (aux environs de 60-70°C) jusqu'à fusion des composés et homogénéisation du mélange par agitation manuelle [Figure 2-19].



1. Broyage résine (ici colophane) dans mortier en agate



2. Pesée individuelle de chaque constituant organique (de gauche à droite : colophane, cire d'abeille, huile de ricin)



3. Chauffage sous agitation manuelle jusqu'à homogénéisation

Figure 2-19 : Descriptif des étapes de préparation d'un baume expérimental au laboratoire (ici C-1-4)

2.5.1.3. Les toiles de lin imprégnées

Dans cette catégorie sont rassemblés les échantillons de lin moderne imprégnés par différents baumes expérimentaux, vieillis ou non, nettoyés par extraction ou non. Les protocoles de nettoyage ont été développés sur ces échantillons modèles. Après extraction, certains de ces textiles ont été datés par SMA ainsi que par CSL afin d'éprouver la transposition du protocole d'extraction d'un petit échantillon datable par SMA (30 mg environ) à un échantillon plus volumineux d'une dizaine de grammes, qui pourra être daté par CSL.

L'ensemble des échantillons de lin imprégnés est présenté en Tableau 2-8 : différentes compositions chimiques ont été testées, principalement dans le but d'estimer la facilité de nettoyage d'un textile en fonction de la nature des composés chimiques imprégnés. De nombreux vieillissements thermiques ont également été testés. Certains sont réalisés sur une durée prolongée pour créer une altération moins brutale : 1 mois à 60°C en étuve, 1 et 2 mois à 100°C en four. D'autres vieillissements sont plus courts et à température élevée afin de simuler de façon accélérée les interactions susceptibles d'avoir lieu entre le lin et les constituants du baume organique [Tableau 2-8]. Les protocoles d'extraction ainsi que les datations obtenues seront présentés plus loin dans le manuscrit.

Baumes contenant du bitume (10%)	
C-2-1 50% huile de ricin, 40% colophane, 10% bitume	D-2-1 50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume
Lin + baume non vieilli	Lin + baume non vieilli
Lin + baume vieilli 1 mois à 60°C	Lin + baume vieilli 1 mois à 60°C
Lin + baume vieilli 1 mois à 100°C	Lin + baume vieilli 1 mois à 100°C
Lin + baume vieilli 2 mois à 100°C	Lin + baume vieilli 2 mois à 100°C
Lin + baume vieilli 1h à 150°C	Lin + baume vieilli 1h à 150°C
Lin + baume vieilli 1h à 200°C	Lin + baume vieilli 1h à 200°C
Lin + baume vieilli 1h à 250°C	Lin + baume vieilli 1h à 250°C
Lin + baume vieilli 4 jours à 150°C	Lin + baume vieilli 4 jours à 150°C
Baumes ne contenant pas de bitume	
C-1-1 50% huile de ricin, 25% colophane, 25% cire d'abeille	D-1-1 50% huile de ricin, 25% mastic, 25% cire d'abeille
Lin + baume non vieilli	Lin + baume non vieilli
Lin + baume vieilli 1 mois à 60°C	Lin + baume vieilli 1 mois à 60°C
C-1-4 50% huile de ricin, 40% colophane, 10% cire d'abeille	D-1-4 50% huile de ricin, 40% mastic, 10% cire d'abeille
Lin + baume non vieilli	Lin + baume non vieilli
Lin + baume vieilli 1h à 150°C	Lin + baume vieilli 1h à 150°C
Lin + baume vieilli 1h à 200°C	Lin + baume vieilli 1h à 200°C
Lin + baume vieilli 1h à 250°C	Lin + baume vieilli 1h à 250°C
Lin + baume vieilli 4 jours à 150°C	Lin + baume vieilli 4 jours à 150°C

Tableau 2-8 : Descriptif des protocoles de vieillissement sur échantillons de lin imprégnés

Les caractérisations et les extractions réalisées sur les échantillons modèles permettent de documenter la chimie des matériaux en présence. L'étude des échantillons archéologiques, égyptiens ou de collections muséales françaises, a donc pu être guidée par ces premiers tests réalisés en laboratoire.

2.5.2. Les échantillons archéologiques provenant de fouilles en Égypte

2.5.2.1. Echantillons de la tombe KV 40 de la vallée des Rois

La tombe 40 de la vallée des Rois, au sein de la vaste nécropole thébaine, est un hypogée initialement découvert par l'égyptologue français Victor Loret lors de la campagne 1898-1899. Elle a subi plusieurs pillages et incendies à différentes périodes, et c'est en 2011 que la fouille et l'étude de cette sépulture est reprise par une équipe de l'université de Bâle, dirigée conjointement par Susanne Bickel et Elina Paulin-Grothe (Bickel & Paulin-Grothe, 2014). Plus de 80 individus ont été mis au jour au sein de cette tombe, dont il a rapidement été montré qu'elle avait connu deux phases d'occupation. La première remonte à la XVIII^e dynastie (Nouvel Empire), identifiable grâce à diverses mentions royales renvoyant à Thoutmosis IV et Amenhotep III (Bickel & Paulin-Grothe, 2014 ; Meyer *et al.*, 2020). Une hypothèse serait que cette tombe ait servi de sépulture à divers membres de la famille d'Amenhotep III. Elle a ensuite été réutilisée sous la XXII^e dynastie (Troisième Période Intermédiaire), comme en attestent les cartonnages peints et sarcophages en bois polychrome (Bickel & Paulin-Grothe, 2014). Les premiers pillages et incendies de la tombe remontent à cette période.

Les échantillons provenant de ce site et étudiés dans cette thèse sont de nature variable, allant de la matière organique résiduelle de momie au textile peu imprégné. Les prélèvements, réalisés au cours de deux campagnes de fouilles en janvier 2017 (textiles et matières organiques associées aux momies) et janvier 2019 (textiles associés aux momies) par Anita Quiles et Ludovic Bellot-Gurlet, ont majoritairement suivi la stratigraphie du bandeletage des corps.

Le Tableau 2-9 rassemble les échantillons prélevés lors de la campagne de fouilles mentionnée plus haut et étudiés par spectroscopie infrarouge. Certains échantillons ont été analysés *in situ*, d'autres au pôle archéométrie de l'IFAO, et l'ensemble des échantillons a été analysés avec le spectromètre infrarouge Nicolet iS5. Le type d'échantillon a été renseigné et il est donc possible de constater la diversité des fragments prélevés : du textile peu imprégné, du textile fortement imprégné, des mélanges de produits organiques liés à l'embaumement ou encore de l'adipocire, matière cireuse provenant de l'hydrolyse des graisses du corps humain [Tableau 2-9].

La complexe chronologie de cette tombe, due à son utilisation diachronique, a motivé l'intégration d'un large panel d'échantillons au corpus de la thèse. Leur étude permet de documenter la variabilité des textiles imprégnés rencontrés sur site. Leur datation, qui fait partie intégrante du projet de Susanne Bickel et dépasse le cadre de cette thèse, permettrait d'en savoir davantage sur les phases d'occupation de la tombe et le type de personnes qui y ont été inhumés.

N° momie	N°échantillon	Caractéristiques
34	34#16	Textile imprégné
	34#17	Textile imprégné
	34#18	Textile imprégné
	34#191	Textile imprégné
	34#32	Textile imprégné
	34#33	Textile imprégné
42	42#35	Textile peu imprégné
	42#36	Textile peu imprégné
	42#37	Textile imprégné
	42#54	Adipocire
43	43#5	Textile peu imprégné
61	61#14	Textile imprégné
	61#15	Textile peu imprégné
228	228#22	Textile imprégné
238	238#7	Textile peu imprégné
	238#10	Textile peu imprégné
	238#12	Adipocire
	238#30	Textile peu imprégné
	238#31	Textile imprégné
	238#32	Textile imprégné
	238#33	Textile imprégné
	238#34	Textile imprégné
283	283#18	Textile imprégné
284	284#20	Textile peu imprégné
	284#21	Baume organique
	284#41	Adipocire
	284#44	Textile imprégné
302	302#48	Textile imprégné
310	310#391	Textile peu imprégné
	310#392	Textile avec adipocire
316	316#26	Textile imprégné
	316#27	Textile imprégné
	316#28	Textile imprégné
	316#29	Textile imprégné
	316#50	Adipocire
319	319#27	Adipocire
	319#28	Textile peu imprégné
512	512#13	Textile peu imprégné

Tableau 2-9 : Liste décrivant les échantillons étudiés provenant de la tombe KV 40

2.5.2.2. Les échantillons issus de la nécropole d'Assassif

L'étude du site archéologique de l'Assassif est une mission IFAO/Université de Strasbourg dirigée par Frédéric Colin. Après des prospections en 2016 et 2017, la fouille archéologique a débuté en 2018. Le secteur du temple funéraire de Padiaménopé, au sein de la nécropole thébaine, a livré un certain nombre d'échantillons textiles, retrouvés en position primaire ou secondaire au mobilier excavé, c'est-à-dire associés directement à un contexte archéologique (textile funéraire provenant d'un sarcophage) ou appartenant clairement à un niveau stratigraphique. L'étude des textiles, complémentaire aux datations réalisées sur divers échantillons prélevés ainsi qu'aux études de céramiques, vise à étoffer les connaissances liées aux périodes d'occupation du site. Les études menées ont dans un premier temps permis d'identifier une première occupation au début de la XVIII^e dynastie (Nouvel Empire) ainsi qu'une construction monumentale en deux temps (Colin *et al.*, 2019). La poursuite des études a montré plusieurs phases de construction au cours de la XXVI^e dynastie (Basse Époque), traduisant une réutilisation du mausolée jusqu'à la période romaine (Colin *et al.*, 2020). La diachronie présentée par ce site ainsi que la découverte de textiles en bon état de préservation et bien contextualisés, a fait du site de l'Assassif un cas d'étude idéal à intégrer à cette thèse.

Sur ce site également, les textiles rencontrés sont de diverses natures. Certains échantillons présentent les caractéristiques de lin dégradé sans imprégnation, d'autres sont recouverts de matières organiques complexes. La majorité des textiles ayant été retrouvée dans le sédiment égyptien, ils sont fréquemment encore imprégnés de résidus inorganiques de type carbonate. Parfois, les échantillons prélevés possèdent des zones de nature différente (par exemple, de la résine imprégnée sur une fibre). Ceci justifie par exemple la numérotation 29_1 ou 29_2 utilisée dans le tableau ci-dessous pour identifier les prélèvements associés à deux zones distinctes de l'échantillon 29 [Tableau 2-10]. Parmi les échantillons suivants, certains ont été identifiés comme étant faits de laine animale et n'ont pas été étudiés par la suite car susceptibles d'être datés de périodes modernes, compte tenu de la stratigraphie à laquelle ils sont associés.

N°échantillon	Nature de l'échantillon	Unité stratigraphique	Localisation	Stratigraphie	Datation estimée
2018_21_1	Lin imprégné	1090-03	Tissu recouvrant le défunt dans le sarcophage 1090	Position primaire	1 ^{ère} moitié de la 18 ^e dynastie
2018_21_2	Lin non imprégné	1090_03	Tissu recouvrant le défunt dans le sarcophage 1090	Position primaire	1 ^{ère} moitié de la 18 ^e dynastie
2018_25	Lin non imprégné	1090_02	Tissu recouvrant le défunt dans le sarcophage 1090	Position primaire	1 ^{ère} moitié de la 18 ^e dynastie
2018_26	Lin non imprégné	1008-02	Sondage B	Dépôt de sédiments sur chemin moderne	Date moderne possible
2018_27_1	Lin non imprégné	1038-5	Pente nord du ravin d'accès à TT33	Position secondaire (remblai)	Entre la 18 ^e dynastie et la Basse Epoque
2018_27_2	Lin imprégné	1038-5	Pente nord du ravin d'accès à TT33	Position secondaire (remblai)	Entre la 18 ^e dynastie et la Basse Epoque
2018_28	Lin non imprégné	1000-01	Ensemble du secteur 1	Hors contexte	Toutes dates possibles
2018_29_1	Lin imprégné	1006-06	Extrémité nord du pylône	Position secondaire (fosse)	TAQ 7 ^e siècle AEC
2018_29_2	Lin non imprégné	1006-06	Extrémité nord du pylône	Position secondaire (fosse)	TAQ 7 ^e siècle AEC
2018_30_1	Lin imprégné	1083 (ex. 1054-03)	Sondage B, dans l'axe de l'entrée du pylône	Position secondaire (dépotoir)	TAQ époque romaine
2018_30_2	Lin non imprégné	1083 (ex. 1054-03)	Sondage B, dans l'axe de l'entrée du pylône	Position secondaire (dépotoir)	TAQ époque romaine
2018_32	Lin non imprégné	1019-02	Ensemble du secteur 1	Couche de sédiment	Date moderne possible
2018_33	Laine	1052-01	Bordure du sondage B	Position secondaire (déblai moderne)	Date moderne possible
2018_34	Lin non imprégné	1103-07	Sondage B	Position secondaire (remblai)	Entre la Basse Epoque et la période romaine
2018_35	Lin non imprégné	1006-03	Extrémité nord du pylône	Position secondaire (fosse)	TAQ 7 ^e siècle AEC
2018_36_1	Laine	1088-02	Pente nord du ravin d'accès à TT33	Position secondaire (fosse)	TPQ 7e siècle AEC
2018_36_2	Carbonates	1088-02	Pente nord du ravin d'accès à TT33	Position secondaire (déblai)	TPQ 7e siècle AEC
2018_37	Laine	1043-05	Sondage B	Dépôt sur dépotoir moderne	Date moderne possible
2018_38	Lin non imprégné	1006-03	Extrémité nord du pylône	Position secondaire (fosse)	TAQ 7 ^e siècle AEC
2018_39	Lin imprégné	1006-12	Extrémité nord du pylône	Position secondaire (fosse)	TAQ 7 ^e siècle AEC

Tableau 2-10 : Liste décrivant les échantillons étudiés provenant de la nécropole d'Assassif (F. Colin)

2.5.3. Les échantillons archéologiques provenant de collections muséales françaises

2.5.3.1. Le Département des Antiquités égyptiennes (D. A. E) du musée du Louvre

Trois types d'études ont été menés sur les textiles du Département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre, sous la supervision de Roberta Cortopassi :

- Une session de prélèvement de textiles dans différents états d'imprégnation afin de tester et ajuster la méthodologie d'extraction pour permettre leur datation.
- Une session d'analyses ATR-IR de textiles propres dégradés, directement dans les réserves du D. A. E. sans réaliser de prélèvements invasifs.
- Deux matériaux organiques bruts prélevés pour diagnostic chimique et caractérisation.

Les trois lots d'échantillons étudiés sont présentés ci-après.

Les textiles prélevés pour extraction

23 fragments de lin, dans des états d'imprégnation variés, ont été prélevés [Tableau 2-11]. Ces objets archéologiques sont tous issus de fouilles en Égypte mais, ayant intégré les collections du musée depuis parfois plus d'un siècle, peu d'informations restent disponibles sur leurs contextes de découverte. Ces textiles ont un rôle d'échantillons méthodologiques : prélevés en petite quantité en France, ils sont caractérisés, extraits et datés par SMA afin d'éprouver le protocole de nettoyage. Ils permettront à l'avenir une transposition du protocole d'extraction pour les textiles sortis de fouilles actuelles en Égypte.

N° prélèvement	N° inventaire ou individu	Descriptif visuel	Contexte archéologique
ML_20_01	443414	Corde sûrement imprégnée plutôt foncée	Fouilles de Gournah (Caillaud). Bandelettes, corde, tissu habillement et/ou funéraire.
ML_20_02		Corde sûrement imprégnée plutôt claire	
ML_20_03		Tissu rouge (identifier teinture)	
ML_20_04		Corde rouge (identifier teinture)	
ML_20_05		Textile tissé imprégné	
ML_20_06		Textile tissé imprégné (rembourage). Zone qui sent la momie	
ML_20_07		Fibre végétale type roseau pour datation	
ML_20_08	372659	Textile imprégné collé à résine noire	Pas de datation. Période pharaonique
ML_20_09		Résine noire	
ML_20_10		Ecailles matière organique sur textile	
ML_20_11		Textile imprégné maille grossière	
ML_20_12		Textile imprégné maille fine	
ML_20_13	372660	Textile propre pour datation	Pas de datation. Période pharaonique
ML_20_14		Textile très imprégné	
ML_20_15		Stuc pour IR et C14	
ML_20_16		Textile très fin et noir	
ML_20_17		Ruban imprégné	
ML_20_18	372638	Textile fin noir	Pas de datation. Période pharaonique
ML_20_19		Textile propre	
ML_20_20		Ruban avec strati	
ML_20_21	AF13810	Ruban imprégné	Pas de datation. Période pharaonique
ML_20_22		Ruban beige altéré	
ML_20_23		Ruban blanc peu altéré	

Tableau 2-11 : Liste présentant les échantillons prélevés dans les collections textiles du Département des Antiquités égyptiennes (Musée du Louvre)

Les textiles analysés in situ dans les réserves

13 échantillons associés à 8 objets textiles différents ont été analysés par spectrométrie infrarouge dans les réserves du Louvre. Ces objets n’ont pour la plupart pas de contexte archéologique mais n’ont pas pour objectif d’être datés. Ils ont au contraire été sélectionnés non imprégnés afin de documenter la variabilité des signatures infrarouge correspondant à des échantillons de lins anciens conservés en collection muséale [Tableau 2-12].

N° échantillon	N° inventaire ou individu	Descriptif visuel	Contexte archéologique et datation
ML_20_24	AF11233	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_25	AF11237	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_26	AF11237	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_27	AF11239	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_28	AF11246	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_29	AF11246	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_30	AF11310	Toile de lin	XXII ^e dynastie
ML_20_31	AF11304	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_32	AF11304	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_33	AF11304	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_34	AF11288	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_35	AF11288	Toile de lin	Pas d'information
ML_20_36	E13595	Toile de lin	Pas d'information

Tableau 2-12 : Liste regroupant les échantillons analysés sur site dans les réserves du D Département des Antiquités égyptiennes (Musée du Louvre)

Les échantillons de matière organique brute prélevés pour caractérisation et datation

Deux échantillons de matière organique brute, sans textile, ont été échantillonnés dans les réserves du D. A. E. pour caractérisation et datation.

Le premier est un fragment du baume organique enveloppant la momie de Padiimenipet, appartenant aux collections de la Bibliothèque Nationale de France (BNF) mais actuellement conservée au musée du Louvre. L'échantillon de baume étudié provient d'un fragment décroché naturellement de l'entrejambe de la momie [Figure 2-20]. Padiimenipet est un jeune homme issu d'une famille noble égyptienne de la période romaine, mort à l'âge de 21 ans en 116 de notre ère (Aubert & Cortopassi, 1998 ; Herbin, 2002). La famille de cet individu est également bien documentée car les baumes utilisés pour l'embaumement de son père Sôter I et sa mère Cléopâtra Candace ont également été analysés (Harrell & Lewan, 2002). Cette momie a été exhumée en région thébaine et ramenée d'Égypte par l'égyptologue Frédéric Caillaud au cours de la première moitié du XX^e siècle.

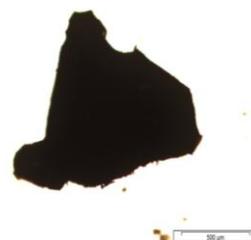
L'échantillon de baume a été prélevé afin de permettre de diagnostiquer la présence de composés hydrocarbonés fossiles tels que le bitume, par le développement d'une méthodologie reposant sur des techniques analytiques portables et de laboratoire, dans l'objectif de pouvoir identifier ce type de composé dès l'échantillonnage sur le site de fouilles.

Les études moléculaires déjà menées par le passé sur ce baume organique ont identifié la présence de divers composés organiques, notamment du bitume, de la résine diterpénique fortement dégradée par un traitement thermique ainsi que de la cire d'abeille (Connan, 2005). La présence simultanée de bitume et de résine, souvent confondus sur critère visuel lorsqu'ils sont retrouvés en contexte archéologique, a motivé le choix de cet échantillon pour les développements réalisés. Ainsi, l'échantillon de baume de Padiimenipet permettra un développement analytique ciblé sur les familles chimiques spécifiques auxquelles appartiennent le bitume et les résines afin de

répondre le plus simplement possible à la question de la présence d'hydrocarbures aromatiques dans un mélange organique complexe.



A / Momie de Padiimenipet, conservée dans les réserves du D. A. E.



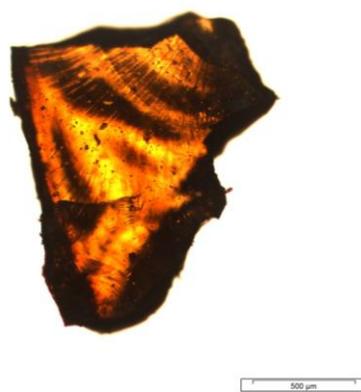
B / Fragment du baume étudié sous microscope optique (x5)

Figure 2-20 : Description de la momie de Padiimenipet ainsi que de l'échantillon de baume organique prélevé, Département des Antiquités égyptiennes (Musée du Louvre)

Le second échantillon est une résine brute associée à l'un des textiles prélevés pour extraction (n° inventaire : 372660) [Figure 2-21]. Les résultats obtenus suite à sa caractérisation et sa datation ont été ensuite confrontés à ceux du baume décrit plus haut. Cette résine a pu être utilisée au cours de ce projet comme témoin de matière organique archéologique dégradée ne contenant pas de bitume.



A / Sachet de résine



B / Fragment de résine observé au microscope optique (x5)

Figure 2-21 : Description de l'échantillon de résine archéologique prélevée dans les réserves du Département des Antiquités égyptiennes (Musée du Louvre)

2.5.3.2. Les échantillons prélevés sur une momie égyptienne du musée des Confluences

Une campagne de prélèvements a été menée sur l'une des momies égyptiennes conservée au musée des Confluences sous la supervision de Didier Berthet, conservateur du patrimoine au musée, et avec l'autorisation d'Annie Perraud, docteur en égyptologie et paléanthropologue (L2AP Lyon) dont un projet de recherche est axé sur les momies conservées dans les collections de ce musée. Il s'agit d'une momie embaumée d'enfant originaire du site de Rôda en Égypte (n° 90001626). Une première étude réalisée en 2014, ayant pour objectif de dater cette momie, a posé la question des hydrocarbures fossiles présents dans les baumes de momification comme source de contamination pour la datation (Quiles *et al.*, 2014). L'étude de l'époque avait conclu à la présence de matières fossiles contaminantes dans le baume de cette momie et au besoin d'un protocole d'extraction par solvant préalable. La Figure 2-22 rapporte les résultats obtenus lors de cette première étude. Ultérieurement, la caractérisation du baume de cette momie par GC-MS a confirmé la présence de bitume (Mezzatesta, 2019).

7 fragments de textile ont été prélevés afin de s'intéresser à la fois à la composition des matières organiques imprégnées ainsi qu'à la datation des textiles après extraction des contaminants [Tableau 2-13, Figure 2-23]. De façon similaire aux textiles prélevés au musée du Louvre, ces échantillons sont méthodologiques et permettent de se confronter au cas où la présence de bitume dans un baume est avérée.

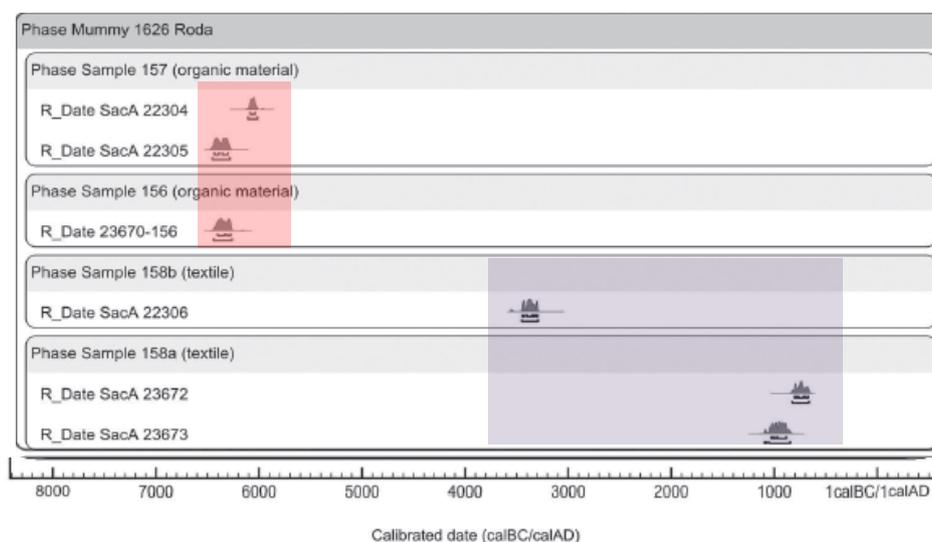


Figure 2-22 : Densités calibrées à 2σ obtenues pour plusieurs prélèvements réalisés sur la momie n°90001626 en 2014 (Quiles *et al.*, 2014). Les datations réalisées sur matière organique (zone rouge) sont nettement plus vieilles que celles réalisées sur textile (zone violette)

N° prélèvement	Zone de prélèvement	Nature de l'échantillon
MC_21_01	Tempe droite	textile propre
MC_21_02	Arrière crane	textile imprégné
MC_21_03	Cou gauche	textile imprégné
MC_21_04	Tempe gauche	textile propre
MC_21_05	Sachet annexe	textile imprégné
MC_21_06	Sachet annexe	textile noir
ML_21_07	Incision abdomen	rembourrage textile

Tableau 2-13 : Liste récapitulant les échantillons prélevés en 2021 sur la momie n°90001626 du musée des Confluences



Figure 2-23 : Positions des prélèvements réalisés sur la momie n°90001626 (Musée des Confluences). Les prélèvements 05 et 06 sont des fragments décrochés associés à la momie

2.6. Conclusions et approche analytique envisagée

Les nombreux enjeux de cette thèse ont défini les contours de l'approche analytique utilisée. La diversité des objets étudiés (échantillons modèles pour élaboration des protocoles, échantillons archéologiques issus de sites archéologiques ou de collections muséales) a dicté un besoin de travailler dans différents environnements, que ce soit en laboratoire en France ou en Égypte, sur site de fouilles ou dans les réserves des collections muséales, et donc d'adapter la stratégie analytique. La prédominance du lin utilisé comme textile à l'époque pharaonique ainsi que l'abondance de matériel disponible dans cette catégorie a limité le cadre de cette étude aux échantillons de lin, plus ou moins dégradés, imprégnés ou non. L'échantillonnage a été réalisé de façon diachronique, avec des artefacts associés au Nouvel Empire et à la Troisième Période Intermédiaire ainsi que des textiles provenant de collections muséales et parfois associés à des périodes beaucoup plus récentes autour du changement d'ère. D'autre part, si ce manuscrit concentre en grande majorité des textiles associés aux rituels funéraires, l'étude menée ne se limite pas à ce type d'objets et englobe également le cas des textiles et cordages enduits de produits d'étanchéification.

La question principale posée par le projet de recherche est la suivante : comment savoir si les matières organiques imprégnées sur les textiles antiques égyptiens sont des contaminants pour la datation par le radiocarbone et, si oui, comment les extraire. Pour répondre à cette question centrale, il a été nécessaire de s'intéresser aux mécanismes de dégradation du lin afin de comprendre comment les états d'altération du lin peuvent influencer son spectre FT-IR. Il a également fallu étudier le baume organique seul par des techniques analytiques combinées afin de permettre l'identification d'hydrocarbures fossiles au sein d'un mélange complexe en amont de la datation.

Le graphique de la Figure 2-24 présente de façon synthétique les objectifs de ce projet de thèse et introduit la suite du manuscrit. Les textiles propres dégradés et les textiles imprégnés de matière organique ont été différenciés grâce à un diagnostic basé sur le traitement des spectres ATR-IR. Dans le cas d'un échantillon de lin propre, la spectroscopie infrarouge (ATR-IR) a permis de documenter son état de dégradation. Cette étude fait l'objet du chapitre 3. Un développement analytique, présenté dans le chapitre 4, a permis l'étude des baumes organiques par combinaison de plusieurs techniques analytiques utilisables sur site (ATR-IR portable, CCM) comme au laboratoire (extractions, GC-MS et concentration par SPE) afin d'identifier les hydrocarbures fossiles éventuellement présents. À la lumière de ces deux premières approches, un protocole d'extraction a pu être proposé pour le nettoyage des textiles imprégnés, suivi de la caractérisation et datation du textile nettoyé d'une part et de la caractérisation par ATR-IR et CCM des résidus extraits d'autre part. Ce volet fait l'objet du chapitre 5. La confrontation des protocoles proposés aux corpus archéologiques permettra de conclure sur une méthodologie combinée de caractérisation et d'extraction à utiliser en amont de la datation ^{14}C des textiles.

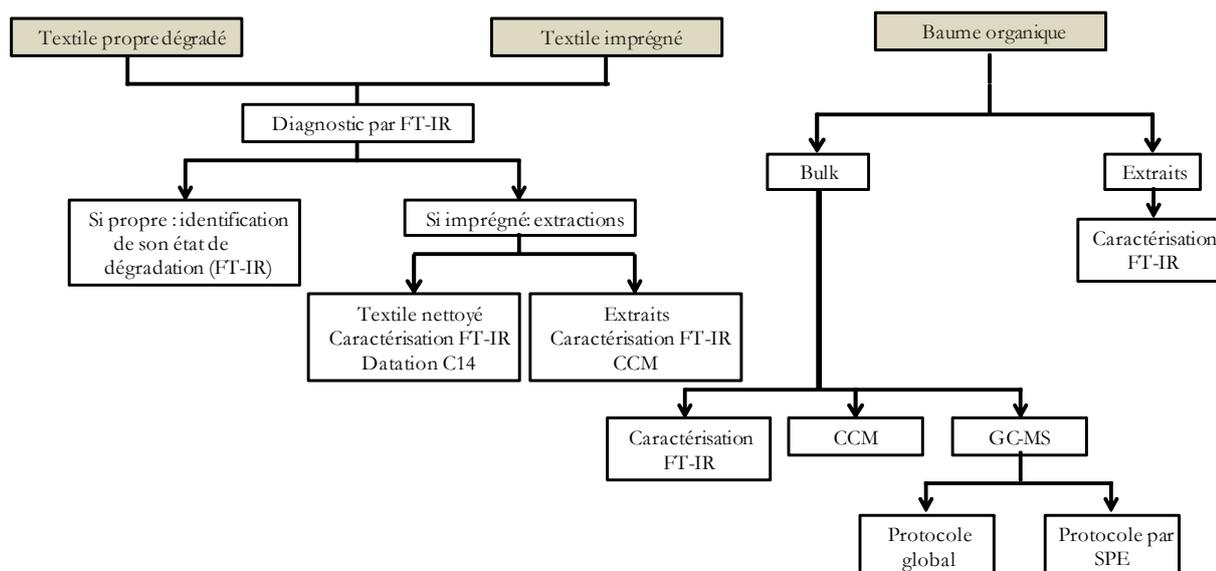


Figure 2-24 : Méthodologie analytique globale envisagée combinant analyses au laboratoire et diagnostic sur site

Chapitre 2 - Bibliographie

- Anderson, E. C., Libby, W. F., Weinhouse, S., Reid, A. F., Kirshenbaum, A. D., Grosse, A. V., 1947. Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Phys. Rev.*, 72, 10 : 931-936. DOI : 10.1103/PhysRev.72.931.
- Arnold, J. R., Libby, W. F., 1951. Radiocarbon Dates. *Science*, 113, 2927 : 111-120.
- Aubert, M.-F., Cortopassi, R., 1998. *Portraits de l'Égypte romaine, catalogue de l'exposition, Paris, Musée du Louvre, 5 octobre 1998 - 4 janvier 1999*. Réunion des Musées Nationaux.
- Azémard, C., 2014. Photodégradation des résines naturelles : application au domaine artistique. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse.
- Azémard, C., Ménager, M., Sarakha, M., Vieillescazes, C., 2020. Photoreactivity of Oil and Alcoholic Diterpenic Varnishes: Key Role of the Polymerization Process. *ChemistrySelect*, 5, 27 : 8106-8117. DOI : 10.1002/slct.202001873.
- Azémard, C., Vieillescazes, C., Ménager, M., 2014. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal*, 112 : 137-149. DOI : 10.1016/j.microc.2013.09.020.
- Bhushan, R., Kaur, S., 1997. TLC Separation of Some Common Sugars on Silica Gel Plates Impregnated with Transition Metal Ions. *Biomedical Chromatography*, 11, 1 : 59-60. DOI : 10.1002/(SICI)1099-0801(199701)11:1<59::AID-BMC632>3.0.CO;2-Q.
- Bickel, S., Paulin-Grothe, E., 2014. KV 40 : a burial place for the royal entourage. *Egyptian Archaeology*, 45 : 21-24.
- Bílková, L., 2012. Application of infrared spectroscopy and thermal analysis to the examination of the degradation of cotton fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1 : 35-39. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.018.
- Brock, F., Higham, T., Ditchfield, P., Ramsey, C. B., 2010. Current Pretreatment Methods for AMS Radiocarbon Dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU). *Radiocarbon*, 52, 1 : 103-112. DOI : 10.1017/S0033822200045069.
- Bruhn, F., Duhr, A., Grootes, P. M., Mintrop, A., Nadeau, M.-J., 2001. Chemical Removal of Conservation Substances by "Soxhlet"-Type Extraction. *Radiocarbon*, 43, 2A : 229-237. DOI : 10.1017/S0033822200038054.
- Buffeteau, T., De Sousa Meneses, D., Dussauze, M., Tassaing, T., 2020. Spectroscopie infrarouge. *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*. Editions des archives contemporaines.
- Coletti, F., Romani, M., Ceres, G., Zammit, U., Guidi, M. C., 2021. Evaluation of microscopy techniques and ATR-FTIR spectroscopy on textile fibers from the Vesuvian area: A pilot study on degradation processes that prevent the characterization of bast fibers. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 36 : 102794. DOI : 10.1016/j.jasrep.2021.102794.
- Colin, F., Clapuyt, G., Dupuis, C., Gavazzi, B., Hartenstein, C., Marchand, S., Mi, F., Nannucci, S., Smets, H., 2020. Assassif. *Bulletin archéologique des Écoles françaises à l'étranger*. DOI : <https://doi.org/10.4000/baefe.985>.
- Colin, F., Gavazzi, B., Hartenstein, C., Marchand, S., Quiles, A., 2019. Le temple funéraire de Padiaménopé dans l'environnement de l'Assassif. *Rapport d'activité 2017-2018, supplément 118*. Bulletin de l'Institut Français d'Archéologie Orientale. Le Caire.
- Connan, J., 2005. La momification dans l'Égypte ancienne : le bitume et les autres ingrédients organiques des baumes de momies. *Encyclopédie religieuse de l'Univers végétal: croyances phytoreligieuses de l'Égypte ancienne, volume III*. Orientalia Monspeliensia XV. Sydney H. Aufrère, Montpellier.

Cottureau, E., Arnold, M., Moreau, C., Baqué, D., Bavay, D., Caffy, I., Comby, C., Dumoulin, J.-P., Hain, S., Perron, M., Salomon, J., Setti, V., 2007. Artemis, the New ^{14}C AMS at LMC14 in Saclay, France. *Radiocarbon*, 49, 2 : 291-299. DOI : 10.1017/S0033822200042211.

Cuchet, A., Jame, P., Anchisi, A., Schiets, F., Oberlin, C., Lefèvre, J.-C., Carénini, E., Casabianca, H., 2019. Authentication of the naturalness of wintergreen (*Gaultheria* genus) essential oils by gas chromatography, isotope ratio mass spectrometry and radiocarbon assessment. *Industrial Crops and Products*, 142 : 111873. DOI : 10.1016/j.indcrop.2019.111873.

Daher, C., 2012. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Daher, C., Pimenta, V., Bellot-Gurlet, L., 2014. Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach. *Talanta*, 129 : 336-345. DOI : 10.1016/j.talanta.2014.05.059.

Dalibart, M., Servant, L., 2000. *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur P2845.

Dec, M. W., Palstra, S. W. L., Aerts-Bijma, A. T., Bleeker, M. O., de Bruijn, S., Ghebru, F., Jansen, H. G., Kuitens, M., Paul, D., Richie, R. R., Spriensma, J. J., Scifo, A., van Zonneveld, D., Verstappen-Dumoulin, B. M. A. A., Wietzes-Land, P., Meijer, H. A. J., 2019. Radiocarbon dating at Groningen: new and updated chemical pretreatment procedures. *Radiocarbon* : 1-12. DOI : 10.1017/RDC.2019.101.

Delibrias, G., 1985. Le carbone 14. *Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, applications*. Collection CEA, dir. E. Roth et B. Poty, Masson.

Delque-Količ, E., 1995. Méthodes d'extraction du carbone des poteries pour leur datation par le radiocarbone. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon I, Lyon.

Deviese, T., Ribechini, E., Querci, D., Higham, T., 2019. Assessing the efficiency of supercritical fluid extraction for the decontamination of archaeological bones prior to radiocarbon dating. *The Analyst*. 144 : 6128-6135 DOI : 10.1039/C9AN00859D.

de Vries, H., 1958. Variation in concentration of radiocarbon with time and location on earth. *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen*, B, 61 : 1-9.

de Vries, H.L., Barendsen, G. W., 1954. Measurements of Age by the Carbon-14 Technique. *Nature*, 174, 4442 : 1138-1141. DOI : 10.1038/1741138a0.

Dumoulin, J.-P., Comby-Zerbino, C., Delque-Količ, E., Moreau, C., Caffy, I., Hain, S., Perron, M., Thellier, B., Setti, V., Berthier, B., Beck, L., 2017. Status report on sample preparation protocols developed at the LMC14 laboratory, Saclay, France: from sample collection to ^{14}C AMS measurement. *Radiocarbon*, 59, 3 : 713-726. DOI : 10.1017/RDC.2016.116.

Durier, M. G., Bruguière, P., Hatté, C., Vaiedelich, S., Gauthier, C., Thil, F., Tisnérat-Laborde, N., 2019. Radiocarbon Dating of Legacy Music Instrument Collections: Example of Traditional Indian Vina from the Musée De La Musique, Paris. *Radiocarbon*, 61, 5 : 1357-1366. DOI : 10.1017/RDC.2019.71.

Ferrero, F., Testore, F., Malucelli, G., Tonin, C., 1998. Thermal degradation of linen textiles : the effects of ageing and cleaning. *The Journal of the Textile Institute*, 89, Part 1 : 562-569. DOI : 10.1080/00405009808658642.

Fontugne, M., Maro, D., Baron, Y., Hatté, C., Hebert, D., Douville, E., 2004. ^{14}C Sources and Distribution in the Vicinity of La Hague Nuclear Reprocessing Plant: Part I—Terrestrial Environment. *Radiocarbon*, 46, 2 : 827-830. DOI : 10.1017/S0033822200035852.

Fuller, B. T., Fahrni, S. M., Harris, J. M., Farrell, A. B., Coltrain, J. B., Gerhart, L. M., Ward, J. K., Taylor, R. E., Southon, J. R., 2014. Ultrafiltration for asphalt removal from bone collagen for radiocarbon dating and isotopic analysis of Pleistocene fauna at the tar pits of Rancho La Brea, Los Angeles, California. *Quaternary Geochronology*, 22 : 85-98. DOI : 10.1016/j.quageo.2014.03.002.

Harrell, J. A., Lewan, M. D., 2002. Sources of mummy bitumen in ancient Egypt and Palestine. *Archaeometry*, 44, 2 : 285-293. DOI : 10.1111/1475-4754.t01-1-00060.

Hatté, C., 2004. Les isotopes du carbone ¹⁴C et ¹³C dans la matière organique des Loess de l'Europe du Nord-Ouest: applications paléoclimatiques. Thèse de doctorat. Université Paris XI, Orsay.

Herbin, F. R., 2002. *Padiamenipet fils de Sôter. Histoire d'une famille dans l'Égypte romaine*. Solo. Réunion des Musées Nationaux.

Jemali, Z., 2016. Développements méthodologiques en TLC/MALDITOF MS et GC/MS pour l'analyse des composés terpénoïdes présents dans les résines végétales. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, Orléans.

King, J. W., Phomakay, J., Guevara, O., Srinivas, K., 2012. Supercritical Fluid Extraction (SFE) for the Removal of Lipid and Interfering Compounds Prior to Radiocarbon Dating of Archaeological Artifacts. *Syringe Pump Application Note AN30*.

Libby, W. F., 1946. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review*, 69, 11-12 : 671-672. DOI : 10.1103/PhysRev.69.671.2.

Libby, W. F., Anderson, E. C., Arnold, J. R., 1949. Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon. *Science*, 109, 2827 : 227. DOI : 10.1126/science.109.2827.227.

Mancini, D., Percot, A., Bellot-Gurlet, L., Colombari, P., Carnazza, P., 2021. On-site contactless surface analysis of modern paintings from Galleria Nazionale (Rome) by reflectance FTIR and Raman spectroscopies. *Talanta*, 227 : 122159. DOI : 10.1016/j.talanta.2021.122159.

Marković, M., Mezzatesta, E., Porcier, S., Vieillescazes, C., Mathe, C., 2020. Chemical characterization of embalming materials of four ibis mummies from the Musée des Confluences, Lyon. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34 : 102624. DOI : 10.1016/j.jasrep.2020.102624.

Mazibuko, M., Ndumo, J., Low, M., Ming, D., Harding, K., 2019. Investigating the natural degradation of textiles under controllable and uncontrollable environmental conditions. *The 2nd International Conference on Sustainable Materials Processing and Manufacturing, SMPM 2019, 8-10 March 2019, Sun City, South Africa*, 35 : 719-724. DOI : 10.1016/j.promfg.2019.06.014.

Ménager, M., Azémard, C., Vieillescazes, C., 2014. Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS. *Microchemical Journal*, 114 : 32-41. DOI : 10.1016/j.microc.2013.11.018.

Ménager, M., Perraud, A., Vieillescazes, C., 2013. Analyse de baumes issus de tête momifiée (Thèbes). *ArcheoSciences*, 37 : 7-18. DOI : 10.4000/archeosciences.3950.

Meyer, S., Frater, N., Seiler, R., Bickel, S., Böni, T., Eppenberger, P., Rühli, F., 2020. Multidisciplinary studies of heavily fragmented and commingled ancient Egyptian human remains found in KV 40 (Valley of the Kings, Luxor, Egypt): A pragmatic workflow and first results. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 29 : 102069. DOI : 10.1016/j.jasrep.2019.102069.

Mezzatesta, E., 2019. Caractérisation moléculaire de baumes de momies humaines d'Égypte ancienne. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse, Avignon.

Mezzatesta, E., Perraud, A., Vieillescazes, C., Mathe, C., 2021a. GC-MS and PCA analyses of diterpenoids degradation state in 21 human mummies of Ancient Egypt dating from New Kingdom to Graeco-Roman Period. *Journal of Cultural Heritage*, 47 : 43-49. DOI : 10.1016/j.culher.2020.09.008.

2021b. Analysis of balms taken from Egyptian human mummies using Solid Phase Extraction and GC-MS. *Journal of Separation Science*, 44, 4 : 850-859. DOI : 10.1002/jssc.202000746.

Micheal, M. N., Tera, F. M., Othman, E. M., 2004. Degradation measurements of linen fabrics. *Polymer-plastics technology and engineering*, 43, 5 : 1377-1386.

Moreau, C., Messenger, C., Berthier, B., Hain, S., Thellier, B., Dumoulin, J.-P., Caffy, I., Sieudat, M., Delqué-Količ, E., Mussard, S., Perron, M., Setti, V., Beck, L., 2020. ARTEMIS, the ^{14}C AMS facility of the LMC14 national laboratory: a status report on quality control and microsample procedures. *Radiocarbon*, 62, 6 : 1755-1770. DOI : 10.1017/RDC.2020.73.

Pavaux, L. F. et Cl., Faliu, L., Lignereux, Y., Barrat, J., Rech, J., Sautet, J. Y., 1979. Etude en microscopie optique des poils (Pili) de la faune pyrénéenne sauvage en vue de leur détermination. *Anatomia, Histologia, Embryologia*, 8, 4 : 307-317. DOI : 10.1111/j.1439-0264.1979.tb00817.x.

Quiles, A., 2011. Construction d'une chronologie absolue pour la 18e dynastie de l'Égypte ancienne par la méthode du carbone 14 en Spectrométrie de Masse par Accélérateur. Thèse de doctorat. Université Diderot, Paris.

Quiles, A., Delque-Kolic, E., Bellot-Gurlet, L., Comby-Zerbino, C., Ménager, M., Paris, C., Souprayen, C., Vieillescazes, C., Andreu-Lanoë, G., Madrigal, K., 2014. Embalming as a Source of Contamination for Radiocarbon dating of Egyptian Mummies: On a New Chemical Protocol to Extract Bitumen. *ArcheoSciences*, 38 : 135-149. DOI : 10.4000/archeosciences.4222.

Quiles, A., Sabri Kamal, N., Abd'el Fatah, M., Mounir, N., 2017. The IFAO radiocarbon laboratory: a status report. *Radiocarbon*, 59, 4 : 1157-1169. DOI : 10.1017/RDC.2017.35.

Reimer, P. J., Austin, W. E. N., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Butzin, M., Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hajdas, I., Heaton, T. J., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kromer, B., Manning, S. W., Muscheler, R., Palmer, J. G., Pearson, C., van der Plicht, J., Reimer, R. W., Richards, D. A., Scott, E. M., Southon, J. R., Turney, C. S. M., Wacker, L., Adolphi, F., Büntgen, U., Capano, M., Fahrni, S. M., Fogtmann-Schulz, A., Friedrich, R., Köhler, P., Kudsk, S., Miyake, F., Olsen, J., Reinig, F., Sakamoto, M., Sookdeo, A., Talamo, S., 2020. The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, 62, 4 : 725-757. DOI : 10.1017/RDC.2020.41.

Rezic, I., Mudronja, D., Obranovic, M., Rezic, T., Skaric, K., 2015. Application of thin-layer chromatography, X-ray fluorescence spectrometry, and Fourier transformed infrared spectroscopy in the analysis of binding media present on mummies of St. Giovanni Olini (1200 AD) and St. Nicolosa Bursa (1500 AD). *Journal of Planar Chromatography - Modern TLC*, 28, 3 : 205-212. DOI : <https://doi.org/10.1556/1006.2015.28.3.2>.

Robinet, L., Heu-Thao, S., Radepont, M., Bonnot-Diconne, C., 2020. Non-invasive analysis of gilt leather gold varnish and protective layer by infrared reflection-absorption spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 110 : 103133. DOI : 10.1016/j.vibspec.2020.103133.

Rosi, F., Burnstock, A., Van den Berg, K. J., Miliani, C., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2009. A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71, 5 : 1655-1662. DOI : 10.1016/j.saa.2008.06.011.

Rouch, M., 2017. Influence d'un vieillissement hygrothermique sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques d'un composite bio-sourcé : polyester insaturé-fibres de lin. Journées Nationales sur les Composites 2017. Ecole des Ponts ParisTech.

Rowe, M. W., Phomakay, J., Lay, J. O., Guevara, O., Srinivas, K., Hollis, W. K., Steelman, K. L., Guilderson, T., Stafford, T. W., Chapman, S. L., King, J. W., 2013. Application of supercritical carbon dioxide-co-solvent mixtures for removal of organic material from archeological artifacts for radiocarbon dating. *Special Issue – 10th International Symposium on Supercritical Fluids*, 79 : 314-323. DOI : 10.1016/j.supflu.2013.01.002.

Siouffi, A. M., Dauphin, C., Pradeau, D., 2007. Chromatographie planaire. Partie 1. *Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives*, base documentaire : TIB385DUO, ref. article : p1473.

Stacey, R. J., Dyer, J., Mussell, C., Lluveras-Tenorio, A., Colombini, M. P., Duce, C., La Nasa, J., Cantisani, E., Prati, S., Sciuotto, G., Mazzeo, R., Sotiropoulou, S., Rosi, F., Miliani, C., Cartechini, L., Mazurek, J., Schilling, M., 2018. Ancient encaustic: An experimental exploration of technology, ageing behaviour and approaches to analytical investigation. *Microchemical Journal*, 138 : 472-487. DOI : 10.1016/j.microc.2018.01.040.

Szymanski, H. A., 1967. *Raman spectroscopy - Theory and Practice*. Plenum Press, New York.

Tranchant, J., 1996. Chromatographie en phase gazeuse. *Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives*, base documentaire : TIB385DUO, ref. article : p1485.

Wojcieszak, M., 2014. La soie, « modèle » de polymères fibreux : analyse vibrationnelle et nano/micromécanique, de la fibre au composite. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Yadav, M. P., Manuel Igartuburu, J., Yan, Y., Nothnagel, E. A., 2007. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 21, 2 : 297-308. DOI : 10.1016/j.foodhyd.2006.05.001.

Descripteurs spectroscopiques des états de dégradation du lin

Le lin est un matériau organique complexe qui, même lorsqu'il est dépourvu de toute matière organique exogène (baume...), est constitué de structures chimiques variées. Ces macromolécules vont se comporter de façon différente lors de leur dégradation. Ces modifications de la composition moléculaire et de l'organisation des macromolécules constitutives du lin induisent des variations de la signature infrarouge du matériau avec l'état de dégradation et selon le facteur principal à l'origine de la dégradation (altération thermique, environnements acides ou basiques ou encore combinaison de ces facteurs). En prenant en compte différents facteurs de dégradation, tels que la dégradation thermique ainsi que l'hydrolyse acide ou basique, nous essaierons de tirer des spectres infrarouges des marqueurs simples permettant de suivre l'altération du lin et de documenter la variabilité spectroscopique des lins dégradés tout en les distinguant des textiles imprégnés de matière organique.

3.1. Composition chimique et cristallinité du lin

3.1.1. Morphologie de la plante

Le lin, *Linum usitatissimum* L. pour sa variété la plus représentée, est une plante à floraison annuelle. La fibre textile obtenue à partir du lin provient de la tige de la plante, ce qui en fait une fibre libérienne, dont les fibres proviennent de l'écorce, à l'instar du chanvre, du jute ou de la ramie (Edwards *et al.*, 1997). La morphologie de la tige peut être comprise par observation de sa section. Elle se décompose en quatre principales zones concentriques [Figure 3-1] :

- L'épiderme, couche protectrice extérieure constituée d'une unique couche de cellules.
- Le parenchyme cortical, écorce extérieure permettant la respiration de la plante.
- Le phloème, zone contenant les faisceaux de fibres.
- Le xylème, zone intérieure formée de bois et permettant la circulation dans la plante de la sève brute.

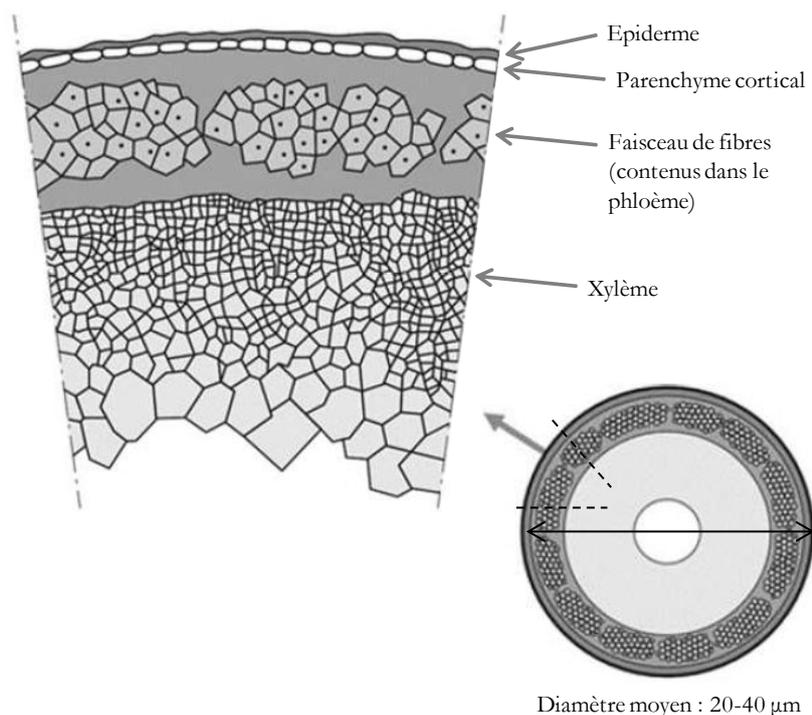


Figure 3-1 : Schémas présentant la section d'une tige de lin et les différentes structures qui la constituent (Day, 2004 ; Thuault *et al.*, 2011 ; Page, 2017)

3.1.2. Composition moléculaire de la fibre de lin

La fibre de lin, extraite du phloème, est constituée en majorité de cellulose, ainsi que d'hémicelluloses, de pectines et de lignine. Cette dernière est éliminée lors des traitements de rouissage (opération consistant à séparer la fibre textile de l'enveloppe ligneuse par macération dans l'eau généralement) et teillage (opération visant également à séparer la fibre textile de son écorce ligneuse, cette fois par broyage et battage mécanique) pour obtenir la fibre textile. Les proportions de ces différents composés peuvent varier légèrement selon la source prise en compte (Edwards *et al.*, 1997 ; Page, 2017) mais les teneurs suggérées par P. Garside et P. Wyeth indiquent 64,1 % de cellulose, 16,7 % d'hémicelluloses, 1,8 % de pectines et 2 % de lignine (Garside & Wyeth, 2003). Le pourcentage restant rassemble de très faibles quantités de différents composés (cires ou pigments notamment). Il est possible de confronter ces proportions à celles proposées par le même article pour la fibre de coton : 82,7 % de cellulose, 5,7 % d'hémicelluloses et de pectines, et pas de lignine. Si le coton est très majoritairement constitué de cellulose, le lin contient une teneur en hémicelluloses non négligeable. Cette différence sera discutée plus loin dans ce chapitre.

La cellulose est le bio-polymère le plus abondant sur Terre. Son unité monomère, appelée la cellobiose représentée en Figure 3-2, est constituée de deux molécules de glucose liées par une liaison $\beta(1\rightarrow4)$ (Joly, 2003 ; Page, 2017). Pour une fibre de lin, le degré de polymérisation typiquement rencontré (c'est-à-dire le nombre d'unités monomères constituant le polymère) est de plus ou moins 9000 mais il peut être significativement supérieur pour d'autres fibres, à 10000 pour le coton et jusqu'à 26500 pour certaines algues (Joly, 2003).

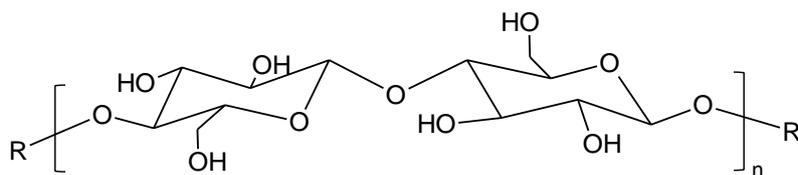


Figure 3-2 : Unité monomère de la cellulose : cellobiose (Le Roux, 2003)

Les extrémités du polymère sont documentées : l'une est dite « non-réductrice », possédant quatre fonctions hydroxyles tandis que la seconde, dite « réductrice » possède un aldéhyde en plus des quatre hydroxyles [Figure 3-3].

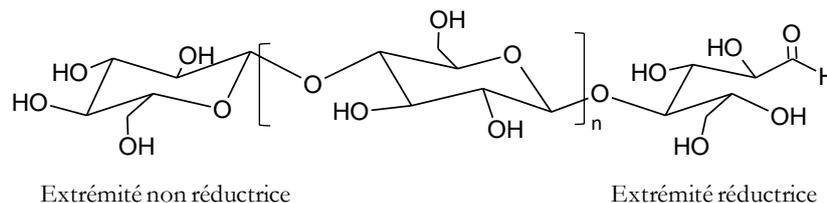


Figure 3-3 : Structure moléculaire du polymère de cellulose ainsi que les deux extrémités identifiées (Joly, 2003)

Les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, permises par la présence de nombreux groupement hydroxyles [Figure 3-3], donnent une grande résistance mécanique à la cellulose (Spinu, 2010 ; Chambon, 2011) en multipliant les interactions entre les chaînes de polymère.

Les hémicelluloses sont des polysaccharides à faible poids moléculaire, avec des degrés de polymérisation allant de 100 à 300 (Joly, 2003 ; Wertz, 2011). Elles sont principalement composées de glucose mais aussi de xylose, mannose, arabinose ou encore galactose et possèdent une structure moléculaire pouvant rassembler plusieurs squelettes de sucres [Figure 3-4]. Du fait de leur petite taille et de leur importante ramification, elles sont plutôt désorganisées et donc généralement amorphes (Wan *et al.*, 2010 ; Page, 2017). La taille de ces macromolécules en fait également des matériaux plutôt hydrophiles (Bledzki & Gassan, 1999 ; Page, 2017).

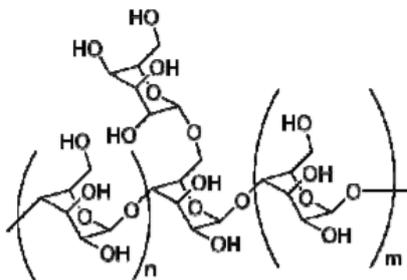


Figure 3-4 : Structure moléculaire des galactomannanes, hémicelluloses dérivées du D-mannose et du D-galactose (Wertz, 2011)

Les pectines sont également des polysaccharides, présentes en très faible quantité dans la fibre de lin. Leur rôle au sein des parois végétales est celui d'un liant entre les cellules (Page, 2017). Hydrophiles, elles peuvent être extraites à l'eau. Elles sont de ce fait éliminées lors du rouissage du lin, macération humide visant à désolidariser l'écorce du reste de la tige.

La lignine est une macromolécule de type phénolique [Figure 3-5]. Il s'agit du deuxième constituant le plus abondant dans le bois. Dans le lin, sa teneur est très faible. Elle consiste en l'assemblage de molécules de squelettes phénylpropane substituées de façon variable (Joly, 2003). La lignine est obtenue à partir de trois principaux précurseurs (l'alcool *trans*-coniférylique, l'alcool *trans*-sinapylique et l'alcool *trans*-*p*-coumarylique), ce qui explique la complexité et le désordre des macromolécules obtenues. La lignine est en majorité éliminée mécaniquement lors du teillage du lin.

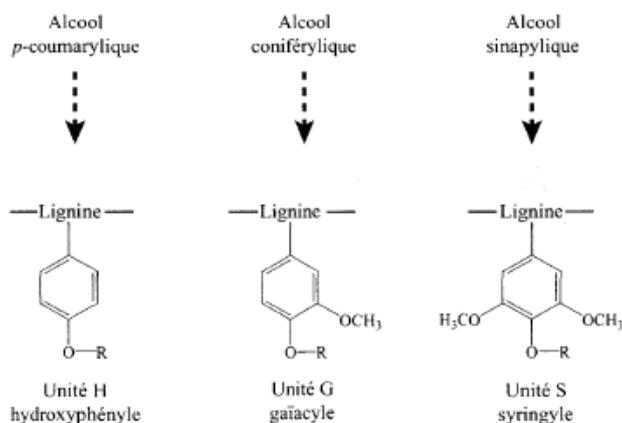


Figure 3-5 : Types de structures moléculaires de la lignine obtenues à partir de ses trois précurseurs (Day, 2004)

3.1.3. Cristallinité de la cellulose

Après élimination au cours de sa préparation (rouissage, teillage) des pectines et de la lignine, la fibre textile de lin est majoritairement composée de cellulose et d'hémicelluloses. Le matériau reste toutefois difficile à appréhender. En effet, si les hémicelluloses sont principalement amorphes du fait du désordre permis par leur petite taille, la cellulose est un polymère semi-cristallin. Elle possède donc des zones cristallines très organisées et rigides, de faible réactivité, et des zones amorphes, beaucoup plus réactives [Figure 3-6] (Desrosiers, 2009 ; Chambon, 2011 ; Claisse, 2012). De plus, la cellulose peut être organisée en différences allomorphies : elle possède quatre structures cristallines distinctes, nommée I à IV (Claisse, 2012). Ces structures ont pu être décrites par le passé par diffraction des rayons X (DRX) ainsi que par spectroscopie infrarouge (FT-IR) et également par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ¹³C.

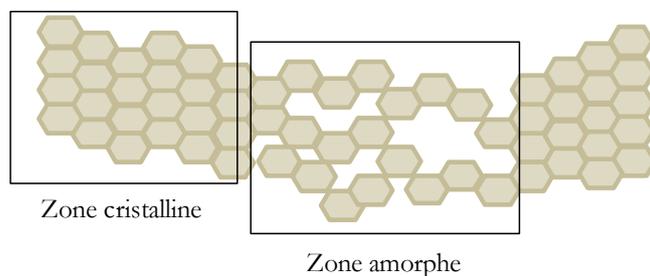


Figure 3-6 : Représentation schématique de la structure de la cellulose en illustrant les zones amorphes et cristallines (Claisse, 2012)

La cellulose I, dite native, est une structure cristalline caractérisée par une orientation parallèle des chaînes moléculaires [Figure 3-7]. Elle est la forme de cellulose la plus abondante sur Terre (Pérez & Samain, 2010). Elle est constituée de deux sous-structures distinctes, I_α (maille triclinique à une chaîne) et I_β (maille monoclinique à deux chaînes parallèles) dans des proportions variant selon l'origine du végétal. Dans des fibres telles que le lin, la sous-structure I_β est généralement prédominante (Spinu, 2010 ; Claisse, 2012). La cellulose I est dite plutôt métastable (Pérez & Samain, 2010).

La cellulose II, dite « régénérée » ou appelée « rayonne », est rare à l'état naturel (Jallabert, 2014). Elle peut être obtenue par mercérification (c'est-à-dire par traitement alcalin) de la cellulose I. Elle est constituée d'une maille monoclinique à deux chaînes antiparallèles [Figure 3-7]. Cette configuration permet de maximiser le nombre de

liaisons hydrogènes intermoléculaires (Claisse, 2012). Ce paramètre confère à la cellulose II une stabilité thermodynamique supérieure à celle de la cellulose I (Pérez & Samain, 2010 ; Spinu, 2010). D'autres allomorphies sont documentées (III et IV) mais elles nécessitent un protocole d'obtention sophistiqué non observé naturellement et ne seront pas étudiées ici.

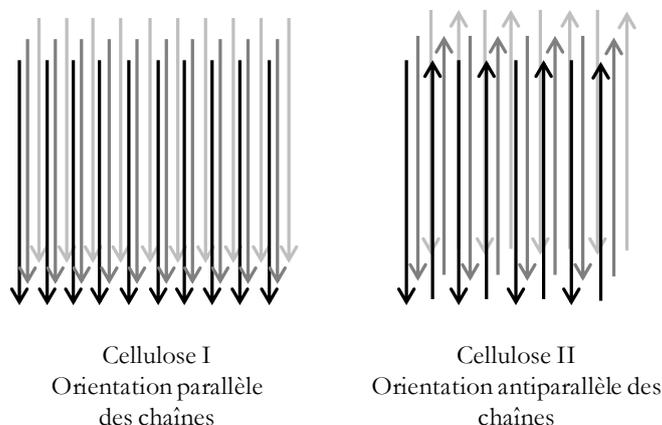


Figure 3-7 : Schéma représentant l'orientation des chaînes de cellulose (Claisse, 2012)

La fibre obtenue à partir du lin est donc constituée d'un mélange de macromolécules, principalement de cellulose, cristalline et amorphe, ainsi que d'hémicelluloses. Des traces de lignine résiduelle peuvent être observées, ainsi que de faibles quantités de pectines. De plus, des molécules d'eau sont présentes au sein de la maille de cellulose (Nakamura *et al.*, 1981) et ont une influence sur la caractérisation physico-chimique du textile.

3.2. Les mécanismes de dégradation des constituants du lin

Le textile obtenu à partir du lin est un matériau naturel d'une certaine stabilité et résistance, grâce auxquelles il peut être retrouvé dans les milieux particulièrement arides que sont les sites de fouilles archéologiques égyptiens. Toutefois, certaines conditions environnementales impactent significativement sa bonne préservation. De nombreuses études documentent l'état d'altération des lins dégradés, archéologiques ou ayant subi un vieillissement artificiel. Ce paragraphe synthétise les mécanismes de dégradation documentés pour les différents constituants du lin, à travers différentes techniques d'analyse ainsi que leurs conséquences sur les propriétés du lin.

3.2.1. Les mécanismes de dégradation de la cellulose

3.2.1.1. L'hydrolyse en milieu acide

La cellulose, riche en fonctions hydroxyles facilement protonables, est sensible au traitement en milieu acide. Si seuls certains acides bien choisis, minéraux pour la plupart, permettent la dissolution de la cellulose, la présence d'acide dégrade la cellulose d'une manière générale (Li, 2019). Le mécanisme de dégradation, proposé par L. T. Fan et ses collaborateurs en 1987 (Fan, 1987), est décrit en Figure 3-8. Il peut suivre deux voies différentes :

- La protonation d'une fonction éther oxyde, menant à la rupture de liaison hydrogène intra et intermoléculaire.
- La rupture de la liaison 1,4 β -glycosidique, pont entre les deux molécules de glucose constitutives de la cellobiose, conduisant au raccourcissement des chaînes du polymère.

Ce processus hydrolytique mène à la formation d'hydrocellulose puis, si l'hydrolyse est prolongée, à celle d'oligomères et de glucose. Ces résultats ont pu être confirmés lors de l'analyse de textiles archéologiques ainsi que

lors de tests sur lin moderne par traitement acide (Edwards *et al.*, 1996 ; Micheal *et al.*, 2004). Ceci a pour conséquence une diminution de degré de polymérisation et de fait l'obtention d'un matériau relativement friable.

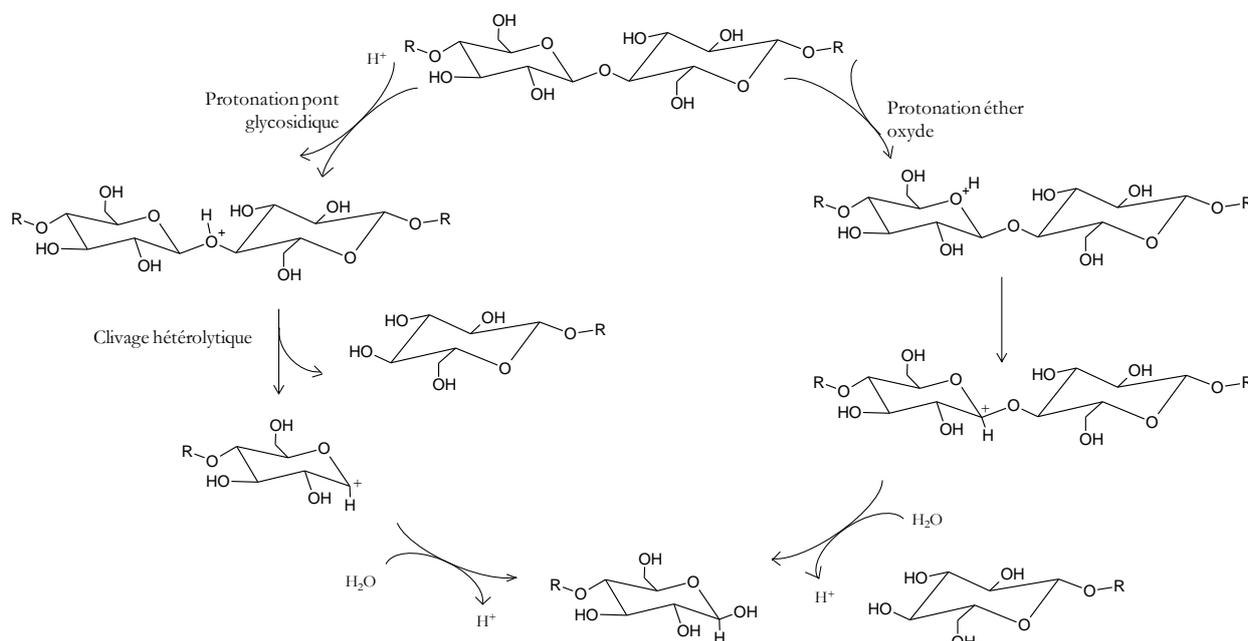


Figure 3-8 : Mécanismes d'hydrolyse acide de la cellulose (Fan *et al.*, 1987 ; Li, 2019)

L'hydrolyse acide de cellulose et de matériaux cellulosiques peut être suivie par différentes approches analytiques et a dépolymérisation causée par ce traitement est observée par l'augmentation du nombre d'oligomères saccharidiques (Alves *et al.*, 2016). L'hydrolyse du pont glycosidique est également susceptible d'avoir lieu en milieu humide non acidifié, avec seulement l'autoprotolyse de l'eau. La spectroscopie infrarouge, notamment en mode réflectance totale atténuée (ATR), est l'une des techniques analytiques permettant la caractérisation de la cellulose et le suivi de sa dégradation (Pizzo *et al.*, 2015 ; Peets *et al.*, 2017 ; Ji *et al.*, 2020). Toutefois, il est difficile de documenter les effets dus à ce type de protocole à l'échelle moléculaire car la spectroscopie infrarouge ainsi que les analyses vibrationnelles en général, permettent de suivre l'évolution globale de la structure macromoléculaire davantage que la rupture d'une liaison (Lojewska *et al.*, 2005). De plus, l'absorption importante des liaisons OH en spectroscopie infrarouge peut être contraignante si elle n'est pas maîtrisée. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, l'hydrolyse acide sera comparée à plusieurs autres protocoles de dégradation (oxydation par traitement thermique, hydrolyse basique, combinaison de facteurs) afin d'expliquer au mieux les évolutions causées lors de chaque traitement.

3.2.1.2. L'hydrolyse en milieu basique

En milieu basique, c'est le groupe terminal réducteur de la cellulose qui subit diverses isomérisations, conduisant à la migration d'une fonction carbonyle le long de la chaîne carbonée, puis la β -élimination qui s'ensuit peut conduire à l'élimination d'une molécule d'hexose et le groupe terminal suivant peut, à son tour, subir les réactions décrites. I. Pavasars et ses collaborateurs décrivent de ce fait la dégradation en milieu alcalin de la cellulose comme une dépolymérisation de type « peeling off » (Pavasars *et al.*, 2003). Des structures moléculaires sont formées telles que l'acide métrasaccharinique et l'acide isosaccharinique.

3.2.1.3. La dégradation par oxydation

Dans un milieu chargé en oxygène, l'oxydation est la principale voie de dégradation de la cellulose. Plusieurs mécanismes sont documentés. Leurs différences viennent de plusieurs sites possibles pouvant subir l'oxydation sur la macromolécule de cellulose. La cellulose possédant plusieurs fonctions hydroxyles, chacune peut subir une oxydation plus ou moins poussée en aldéhyde, cétone ou acide carboxylique [Figure 3-9].

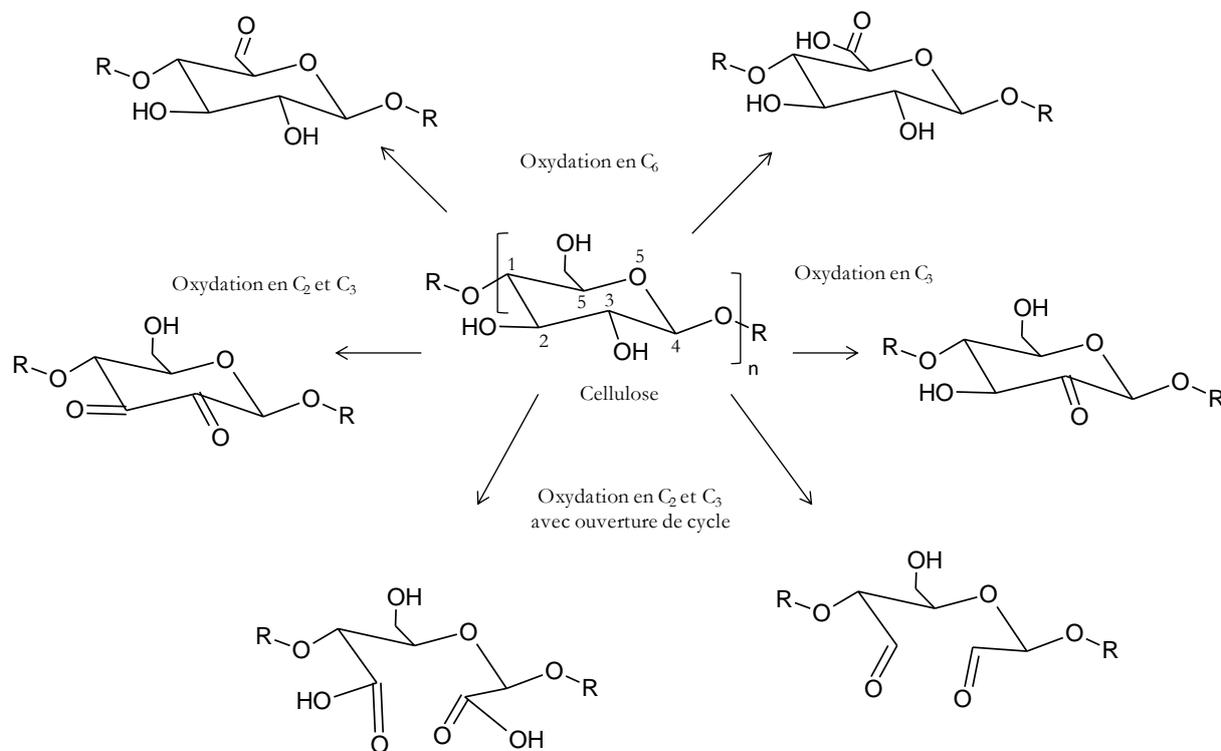


Figure 3-9 : Mécanismes d'oxydation de la cellulose (Le Roux, 2003 ; Li, 2019)

L'oxydation de la cellulose est documentée comme étant favorisée par un environnement basique (Alves *et al.*, 2016 ; Li, 2019). Dans la littérature, l'oxydation sélective de la cellulose en position C₂ et C₃ par le périodate de sodium conduit à la formation de deux aldéhydes qui se traduit en spectroscopie infrarouge par la poussée significative d'une bande vibrationnelle entre 1740 et 1730 cm⁻¹, attribuée à la vibration des liaisons carbonyles en général et aldéhydes en particulier (Calvini *et al.*, 2006). Lors d'une oxydation à température ambiante, la poussée de cette bande est modérée tandis que lors du chauffage de l'échantillon, elle devient particulièrement intense. La suroxydation par un acide chloreux sans chauffage, a conduit dans cette étude à la poussée plus importante encore de la bande vibrationnelle à 1735 cm⁻¹, témoignant de la conversion des aldéhydes formés en acides carboxyliques qui est soulignée par un abaissement de la fréquence de vibration de la fonction C=O.

Bien qu'il soit possible de réaliser une oxydation de la cellulose en utilisant des oxydants chimiques (tels que le périodate de sodium mentionné plus haut, mais également le chlorite de sodium ou le permanganate de potassium utilisé dans l'étude de M. Sefain et ses collaborateurs (Sefain *et al.*, 1995)), l'oxydation naturelle de la cellulose est souvent induite par un traitement thermique modéré. L'utilisation d'agents oxydants peut favoriser l'oxydation d'une fonction hydroxyle spécifique, tandis que le traitement thermique de la cellulose aura tendance à oxyder l'ensemble des fonctions chimiques qui peuvent l'être (Li, 2019). On aura donc, lors d'un traitement thermique, deux bandes principales dans la zone vibrationnelle des liaisons C=O : à 1730 cm⁻¹, due aux fonctions carboxyles, totalement oxydées, et à 1620 cm⁻¹, due aux fonctions carbonyles, partiellement oxydées (Cardamone, 1989 ; Ferrero *et al.*, 1998 ;

Elamin *et al.*, 2018 ; Uring, 2019). Le chauffage d'échantillons cellulotiques tels que le coton ou le lin cause également un jaunissement suivi d'un noircissement du textile (Kerr *et al.*, 1989 ; Elamin *et al.*, 2018).

Les analyses thermiques telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont permis de suivre la décomposition jusqu'à haute température de la cellulose et la meilleure compréhension de son mécanisme de dégradation. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu, dont les mécanismes complets sont décrits dans la littérature (Arseneau, 1971 ; Yang *et al.*, 2007 ; Khelfa, 2009) :

- 1) A basse température (de 200 à 280°C) : déshydratation de la cellulose. Formation d'une cellulose déshydratée, aussi appelée déhydrocellulose ou anhydrocellulose, ainsi que de liaisons covalentes inter et intra chaînes.
- 2) A 280°C : dépolymérisation de la cellulose, formation de lévoglucosane et de cellobiosane.
- 3) Décomposition des intermédiaires formés (déhydrocellulose, lévoglucosane).
- 4) Pyrolyse de la cellulose (en milieu anoxique) entre 315 et 400°C.

Dans le cadre de ce projet et concernant les états de dégradation susceptibles d'être rencontrés sur site, il est important de noter l'évolution de la cellulose brute vers une variété d'états d'oxydation, conduisant d'une manière générale à un raccourcissement des chaînes du polymère, à un changement de couleur dans le cas d'une oxydation ainsi qu'à des variations significatives en spectroscopie infrarouge des bandes vibrationnelles des fonctions carbonyles et carboxyles. Le chauffage poussé des fibres cellulotiques aboutit à la carbonisation du matériau, pour des températures à partir de 250°C (Margariti, 2020). Toutefois, si le coton est constitué en très grande majorité de cellulose et peut lui être assimilé, le lin contient une proportion non négligeable d'hémicelluloses ainsi que des traces de lignine résiduelles dont la dégradation doit également être documentée.

3.2.2. Les mécanismes de dégradation des hémicelluloses et de la lignine

Les autres macromolécules constitutives du lin et éventuellement présentes en faible quantité peuvent également être dégradées dans des conditions similaires à la cellulose.

3.2.2.1. Hydrolyse acide et basique des hémicelluloses et de la lignine

Les macromolécules d'hémicelluloses sont sensibles aux attaques chimiques et peuvent être dégradées par traitement acide (Roudier *et al.*, 2010). On documente l'utilisation d'une hydrolyse acide pour l'extraction des hémicelluloses de composés cellulotiques (Jarrige, 1961) La lignine, elle, n'est pas dégradée par les traitements acides mais par les hydrolyses basiques (Rogge, 2010)

3.2.2.2. Oxydation des hémicelluloses et de la lignine

Les hémicelluloses sont particulièrement instables thermiquement. Les études thermiques menées témoignent d'une dégradation totale des hémicelluloses entre 220 et 315°C, pour une plage de température assez nettement inférieure à celle de la pyrolyse de la cellulose se produisant entre 315 et 400°C (Yang *et al.*, 2007). Toutefois, comme les hémicelluloses sont des macromolécules de différentes compositions chimiques (glucose, xylose, mannose, arabinose...), leurs façons de se dégrader peuvent également varier légèrement. Plus la structure moléculaire de l'oligomère est complexe, plus la température de dégradation thermique sera élevée (Khelfa, 2009).

La lignine possède des propriétés différentes. Sa dégradation thermique est complexe, car elle se déroule sur une gamme de température allant de 160 à 900°C (Yang et al., 2007). L'oxydation de ce constituant de la biomasse est cependant beaucoup moins bien documentée que celle de la cellulose. Du point de vue de son mécanisme, la décomposition thermique reposerait sur une rupture radicalaire suivie d'une recombinaison intramoléculaire (Khelfa, 2009) mais nous ne rentrerons pas dans le détail de ces processus dans ce manuscrit.

3.2.3. Retour sur le lin comme textile composite et sa dégradation

Comme détaillé dans les paragraphes précédents, la cellulose, les hémicelluloses et la lignine ont des comportements bien différents en fonction des conditions environnementales auxquelles ils sont soumis (température, milieu plutôt acide ou plutôt basique). Au sein de la fibre de lin, ces macromolécules se retrouvent mélangées, en proportions variables, et les états de dégradation spécifiques à chaque composé font de l'identification des états de dégradation du lin un défi. À titre d'exemple, les hémicelluloses sont des constituants relativement peu stables thermiquement dont on peut supposer qu'elles se conservent peu lors du vieillissement thermique artificiel du lin. Une des bandes vibrationnelles caractéristiques des hémicelluloses en spectroscopie infrarouge est celle visible à 1730 cm^{-1} dans le spectre du lin brut. Cependant, l'oxydation de la cellulose par dégradation thermique forme des fonctions acides carboxyliques et leur présence va être matérialisée en spectroscopie infrarouge par la poussée d'une bande vibrationnelle autour de 1730 cm^{-1} . Ainsi, le vieillissement thermique artificiel de lin moderne ne verra pas la diminution de la bande à 1730 cm^{-1} mais bien au contraire, une augmentation significative de son intensité [Figure 3-10]. Il est donc difficile, dans cet exemple précis, d'utiliser l'évolution de ces bandes vibrationnelles de la zone des C=O pour suivre la dégradation des hémicelluloses. Les paragraphes expérimentaux de ce chapitre (3.3 et 3.4) détailleront les protocoles mis en place pour caractériser au mieux les voies de dégradation du lin moderne afin de documenter par la suite l'altération des échantillons de lin archéologiques retrouvés sur les fouilles archéologiques.

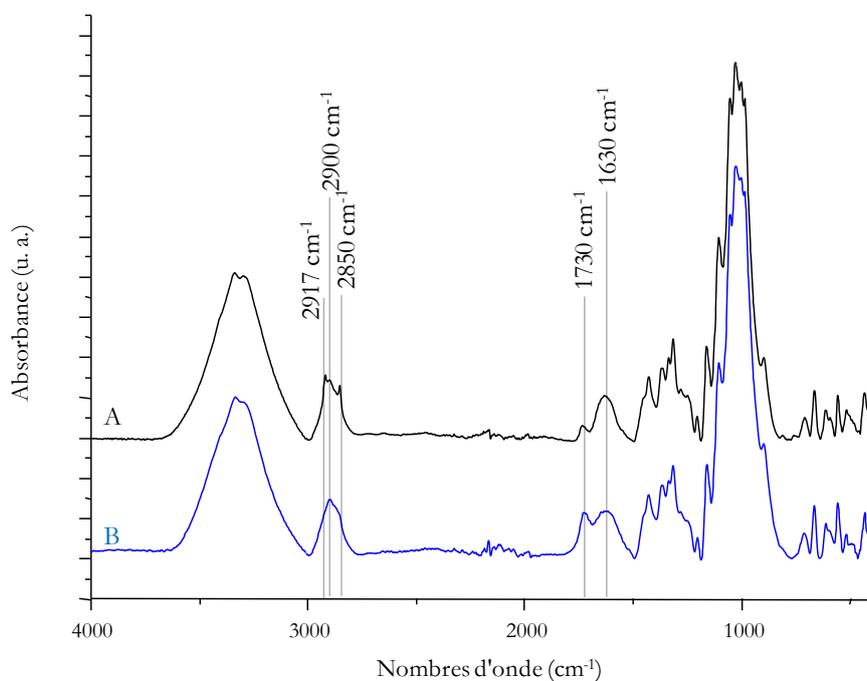


Figure 3-10 : Spectres ATR-IR de deux échantillons de lin de référence
A/Brut
B/Chauffé 6h à 200°C

3.2.4 Les modifications structurales et de cristallinité au cours de la dégradation du lin

Au-delà des modifications moléculaires intervenant au niveau de la cellulose et des hémicelluloses lors du traitement du lin par des conditions environnementales particulières (traitement thermique, acide, basique), il existe des changements dans l'organisation des macromolécules qui ne se traduisent pas par des évolutions de fonctions chimiques. Ces changements dans l'organisation macromoléculaire et dans la cristallinité des molécules sont plus délicats à identifier qu'une modification moléculaire franche telle qu'une oxydation seule car aucun changement fonctionnel n'est observable par les techniques de caractérisation. Ces changements de structures peuvent être observés pour des conditions environnementales qui n'induisent pas une modification moléculaire, ainsi ils permettent de rendre compte de façon fine d'une altération même légère subie par le matériau, en suivant uniquement l'évolution de l'organisation des molécules.

3.2.4.1. Le degré de polymérisation

La diminution du degré de polymérisation (DP) de la cellulose avec la dégradation des matériaux cellulosiques est une tendance fréquemment observée dans la littérature. Elle traduit à l'échelle macromoléculaire la constatation macroscopique d'une fragilisation de la fibre, qui devient plus friable et moins résistante à la contrainte mécanique. Ce degré de polymérisation peut être mesuré par mesure de viscosité (Elamin *et al.*, 2018 ; Uring, 2019). Si les échantillons de textiles cellulosiques dégradés présentent généralement une diminution de leur degré de polymérisation avec l'altération, certains facteurs jouent un rôle sur la vitesse de dépolymérisation, tels que certaines attaques fongiques et l'hydrolyse acide du matériau (Area & Cheradame, 2011 ; Elamin *et al.*, 2018 ; Uring, 2019). Le rôle de l'hydrolyse basique dans la dépolymérisation de la cellulose a également été identifié : le traitement alcalin de la cellulose donne lieu à un raccourcissement des chaînes de type « peeling off » (Pavasars *et al.*, 2003)

Dans les dégradations hydrolytiques mentionnées, au-delà du pH du milieu, la présence d'eau joue un rôle prépondérant dans la dégradation par dépolymérisation, ce qui peut en partie expliquer la rareté du textile en tant qu'artéfact retrouvé sur les sites archéologiques de climat non désertique. Lors de l'enfouissement en milieu clos, les composés organiques volatiles (ou COV) produits par la dégradation initiale du matériau cellulosique ou d'autres composés organiques présents causent une acidification de l'air et, en conséquence, une accélération de la dégradation (Calvini *et al.*, 2007). M. Spinu a, de son côté, évalué l'influence d'une hydrolyse acide sur le DP d'une cellulose microcristalline en page 97 de son manuscrit de thèse (Spinu, 2010). L'irradiation et le traitement thermique, tels que mis en œuvre dans ses travaux de thèse, contribuent également à diminuer le DP de la cellulose.

3.2.4.2. La cristallinité

La dégradation des constituants du lin joue également un rôle important sur la cristallinité du matériau. Les hémicelluloses sont reconnues comme étant plutôt de structure amorphe, du fait de leur faible poids moléculaire qui permet donc un minimum de liaisons hydrogènes stabilisantes et donc une possibilité importante de désorganisation des chaînes (El Fehri, 2016). La cellulose possède, elle, plusieurs structures cristallines ainsi qu'une structure amorphe, comme détaillé en partie 3.1.3. Dans ce paragraphe, c'est le lien entre dégradation et changement d'allomorphie cristalline qui va être documenté, ainsi que les techniques analytiques utilisées pour suivre ces évolutions structurales.

Il est globalement admis qu'au sein d'une fibre cellulosique, les phases amorphes se dégradent préférentiellement par rapport aux zones cristallines, qui sont stabilisées entre autre par de nombreuses liaisons hydrogènes inter- et

intramoléculaires qui confèrent une grande organisation entre macromolécules (Colom *et al.*, 2003 ; Bílková, 2012 ; Elamin *et al.*, 2018). En effet, dans ces zones amorphes les molécules de cellulose sont plus disponibles pour réagir et gonflent plus facilement que dans les zones de haute cristallinité et vont plus facilement être hydrolysées. Ainsi, l'hydrolyse du coton a été documentée comme créant une augmentation du pourcentage de phase cristalline suite à la dégradation de la phase amorphe (Bílková, 2012). Cependant, la dégradation du lin a plutôt tendance à diminuer la cristallinité de la cellulose qui le compose. M. N. Micheal et ses collaborateurs (Micheal *et al.*, 2004) ont étudié la dégradation de lin moderne par différents traitements (thermique, UV et acide). Ils sont arrivés à la conclusion que les trois protocoles de dégradation testés causaient une augmentation du pourcentage de phase amorphe dans le matériau ainsi qu'une diminution du degré de polymérisation de la cellulose qui a été identifiée grâce à une diminution de résistance à la contrainte mécanique (Micheal *et al.*, 2004). Le traitement alcalin d'un polymère cellulosique principalement constitué de cellulose cristalline I, également appelé mercerisation, permet de convertir la cellulose I en cellulose II (Nelson & O'Connor, 1964b ; Kljun *et al.*, 2011 ; Claisse, 2012).

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique analytique principalement utilisée pour estimer le degré de cristallinité de la cellulose depuis le début du 20^e siècle (Nishiyama *et al.*, 2003 ; Micheal *et al.*, 2004 ; Ahvenainen *et al.*, 2016). Depuis les années 1960, elle est utilisée de façon croissante en combinaison avec la spectroscopie infrarouge (Nelson & O'Connor, 1964b ; Nelson & O'Connor, 1964a ; Wan *et al.*, 2010 ; Ciolacu *et al.*, 2011 ; El-Gaoudy *et al.*, 2011 ; Kljun *et al.*, 2011 ; Elamin *et al.*, 2018). De plus en plus, la spectroscopie infrarouge remplace la DRX pour faire parler la structure des matériaux cellulosiques (O'Connor *et al.*, 1958 ; Hurtubise & Krassig, 1960 ; Proniewicz *et al.*, 2001 ; Colom *et al.*, 2003 ; Carrillo *et al.*, 2004 ; Spiridon *et al.*, 2011 ; Kavkler *et al.*, 2011a ; Kavkler *et al.*, 2011b ; Librando *et al.*, 2011 ; Bílková, 2012). Si la spectroscopie infrarouge est aussi fréquemment employée, c'est que le changement de cristallinité de la cellulose induit des variations dans les modes de vibration infrarouge des liaisons chimiques présentes. Ici, c'est l'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour suivre ces évolutions cristallines des échantillons de lin modèles et archéologiques qui a été étudiée. Certains décalages de bandes sont utilisés comme critères pour identifier le passage d'une allomorphie à une autre. La Figure 3-11 illustre quelques unes des bandes les plus pertinentes pour l'étude de la cristallinité de matériaux cellulosiques en spectroscopie infrarouge.

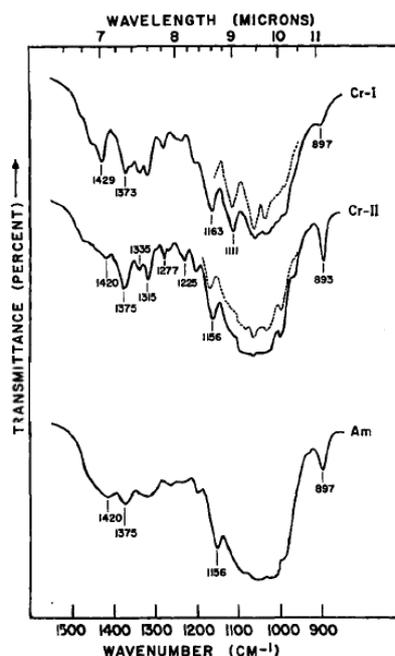


Figure 3-11 : Spectres infrarouge en transmission de celluloses d'allomorphies différentes. Cr-I : cellulose I ou native ; Cr-II : cellulose II ou régénérée et Am : cellulose amorphe (Nelson & O'Connor, 1964b)

La Figure 3-11 permet d'introduire les bandes principales étudiées pour suivre la cristallinité de la cellulose ainsi que les rapports d'intensité les plus souvent étudiés. M. Nelson et R. O'Connor ont réalisé, dans les années 1960, de nombreux travaux autour du suivi de la cristallinité de la cellulose par spectroscopie infrarouge et leurs travaux continuent d'être des références dans ce domaine de recherche (O'Connor *et al.*, 1958 ; Nelson & O'Connor, 1964b ; Nelson & O'Connor, 1964a). Ils identifient quatre bandes clés en spectroscopie infrarouge qui évoluent avec la cristallinité des matériaux, notamment la cristallinité I et II (Nelson & O'Connor, 1964b). Les cristallinités III et IV, non trouvées dans la nature ou très occasionnellement, ne sont pas explicitées outre mesure par la littérature et ne seront pas détaillées ici. Les bandes clés sont les suivantes (Nelson & O'Connor, 1964b ; Uring, 2019) :

- **1429 cm^{-1}** : Cette bande est intense dans le cas de la cellulose I, décalée à 1420 cm^{-1} pour la cellulose II et pour la cellulose amorphe. Elle correspond à la vibration de déformation de CH_2 .
- **1163 cm^{-1}** : La cellulose I possède une bande à cette fréquence, légèrement décalée à 1156 cm^{-1} pour la cellulose II et la cellulose amorphe. Cette bande correspond à la vibration d'élongation asymétrique de C-O-C.
- **1111 cm^{-1}** : Cette bande est intense chez la cellulose I et apparaît seulement sous forme d'un épaulement pour la cellulose II et amorphe. Elle est liée à la vibration d'élongation asymétrique de C-O-C du cycle pyranose.
- **893 cm^{-1}** : Cette bande est fine et intense pour la cellulose II, tandis qu'elle est décalée à 897 cm^{-1} , peu intense et large pour la cellulose I ainsi que pour la cellulose amorphe. Cette bande est associée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison glycosidique C-O-C.

De ces évolutions de bandes infrarouges a naturellement découlé l'étude de deux rapports d'intensité d'absorbance mesurées pour des fréquences données : le LOI (indice d'ordre latéral) et le TCI (indice de cristallinité totale). Le LOI est décrit comme un indice corrélé uniquement à la teneur en cellulose I, tandis que le TCI traduit la cristallinité liée aux celluloses I et II (Colom *et al.*, 2003). Il existe toutefois dans la littérature un flou autour des fréquences exactes des bandes à prendre en considération ainsi que des changements dans la terminologie utilisée pour les rapports étudiés qui rendent compliquée l'utilisation de ces indices. La principale source d'incompréhension vient du

fait que les fréquences indiquées dans la littérature comme correspondant à une structure cristalline de cellulose I ou II ou de cellulose amorphe ne sont généralement pas notées de façon identique. Par exemple, lorsque M. Nelson et R. O'Connor identifient la bande à 1430 cm^{-1} comme caractéristique de la cellulose I tandis qu'à 1420 cm^{-1} , elle devient indicatrice de cellulose II, cela signifie que le LOI, qui est supposé traduire la teneur en cellulose I, n'a de sens qu'en notant précisément la fréquence à 1430 cm^{-1} , même si le maximum local pour le matériau étudié est décalé de quelques unités. On peut constater dans le tableau ci-dessous qu'en fonction des études les fréquences auxquelles sont mesurées les intensités du numérateur du LOI sont relativement variables, allant de 1420 à 1430 cm^{-1} . Les changements de cristallinité sont donc globalement minimisés car le rapport varie moins qu'il ne devrait. Le Tableau 3-1 présente une synthèse succincte des indices utilisés dans quelques articles de la littérature et illustre l'absence de consensus autour des fréquences clefs : par exemple, le LOI est alternativement nommé « indice de cristallinité » dans certaines publications ou encore exprimé comme caractéristique des liaisons hydrogènes. La même observation a pu être faite pour les autres rapports présentés dans la littérature. Si aucune de ces dénominations ne sont fausses, il en résulte une grande confusion lors de la recherche d'un indice global, traduisant les évolutions cristallines au sein de tout type d'échantillon cellulosique. La synthèse bibliographique présentée dans le Tableau 3-1 permet de souligner le fait que les indices ont été adaptés spécifiquement aux études menées, ce qui explique leur diversité, afin de répondre aux questions spécifiques posées par les échantillons. Il conviendra de systématiquement redéfinir les indices de cristallinité employés pour l'étude d'un matériau cellulosique.

Article	Indice de cristallinité	Liaisons H	LOI	TCI	Autres rapports	Références citées dans l'article
(O'Connor <i>et al.</i> , 1958)	1428/900					
(Hurtubise & Krassig, 1960)	1428/900					(O'Connor <i>et al.</i> , 1958)
(Nelson & O'Connor, 1964a)	1372/2900 (celluloses I et II)		1428/900			(O'Connor <i>et al.</i> , 1958 ; Hurtubise & Krassig, 1960)
(Kato & Cameron, 1999)	1372-1375/2900	1429/898				(O'Connor <i>et al.</i> , 1958 ; Nelson & O'Connor, 1964a)
(Colom & Carrillo, 2002)			1420/893	1376/2902	1278/1263	(Nelson & O'Connor, 1964a ; Nelson & O'Connor, 1964b)
(Colom <i>et al.</i> , 2003)			1426/898	1377/2922		(O'Connor <i>et al.</i> , 1958 ; Nelson & O'Connor, 1964b ; Nelson & O'Connor, 1964a)
(Carrillo <i>et al.</i> , 2004)			1420/893 (cellulose II)	1375/2902		(Nelson & O'Connor, 1964b ; Nelson & O'Connor, 1964a)
(Kljun <i>et al.</i> , 2011)			1430/893			(O'Connor <i>et al.</i> , 1958 ; Hurtubise & Krassig, 1960 ; Colom & Carrillo, 2002 ; Carrillo <i>et al.</i> , 2004)
(Spiridon <i>et al.</i> , 2011)	1730/897		1430/897			(O'Connor <i>et al.</i> , 1958 ; Hurtubise & Krassig, 1960)
(Bílková, 2012)	1427/895 (cellulose I)					(Nelson & O'Connor, 1964a)
(Fatriasari <i>et al.</i> , 2015)			1427/895			(Oh <i>et al.</i> , 2005)
(Uring, 2019)			1428/900	1370/2900	1280/900; 1315/1295-1348	(Nelson & O'Connor, 1964a ; Yousef, 1991 ; Fengel, 1992 ; Kato & Cameron, 1999)

Tableau 3-1 : Exemples des indices utilisés dans la littérature pour suivre la cristallinité de la cellulose par spectroscopie infrarouge

L'influence de différentes conditions environnementales de dégradation sur la cristallinité d'une fibre cellulosique telle que le lin n'est pas triviale. Il existe de grandes différences entre les divers processus d'altération que le lin peut subir. Ces processus peuvent avoir des répercussions variées sur le spectre infrarouge obtenu. Bien que de nombreux travaux documentent la dégradation de la cellulose ou ses modifications structurales suite à des attaques acides, alcalines ou thermiques, le lin en tant que matériau composite principalement constitué de cellulose et d'hémicelluloses continue donc de poser question.

L'état de l'art présenté dans ce paragraphe 3.2, décrivant les mécanismes d'altération de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, permet d'appréhender les évolutions spectroscopiques qu'il sera possible de rencontrer sur échantillons modèles ou archéologiques. Les différentes voies d'altération documentées (milieu acide ou basique, oxydation,...) ont motivé l'élaboration de protocoles expérimentaux de dégradation qui ont été réalisés au laboratoire sur lin moderne. Toutefois, l'objectif de cette étude n'est pas d'étudier et de décrire de façon exhaustive les mécanismes de dégradation susceptibles de concerner le lin mais plutôt de regarder de quelle façon les conditions environnementales rencontrées par un lin archéologique vont influencer son spectre infrarouge. La spectroscopie infrarouge sera utilisée pour suivre les réactions intervenant sur les chaînes cellulosiques et se traduisant par des évolutions de bandes vibrationnelles. Cette même technique sera également utilisée pour suivre l'évolution globale du caractère cristallin des échantillons. Néanmoins, cette dernière étude sera prudente. Seule l'évolution d'un rapport d'intensité défini ultérieurement sera suivie afin de traduire les tendances plutôt amorphes ou plutôt cristallines des échantillons.

Dans le cadre de ce projet, un regard nouveau est nécessaire pour suivre la variabilité spectroscopique du lin dégradé par opposition à un lin imprégné de diverses matières organiques exogènes. Le paragraphe suivant aura donc pour objectif de présenter des protocoles de vieillissement de lin et de coton mis en place au laboratoire, les résultats obtenus lors de la caractérisation par spectroscopie infrarouge de ces échantillons modèles, ceci afin d'introduire les résultats obtenus pour la caractérisation des échantillons de lins archéologiques et de proposer une discussion autour de l'état d'altération rencontré pour ces textiles provenant de fouilles archéologiques récentes ou de collections muséales.

3.3. Voies de dégradation des échantillons de lin moderne altérés au laboratoire

Les protocoles de dégradation artificielle présentés au chapitre 2 sur le lin moderne de référence ont été mis en œuvre au laboratoire MONARIS pour suivre visuellement, par spectroscopie infrarouge et par analyse thermogravimétrique (ATG) les mécanismes de dégradation du lin moderne utilisé comme référence et présenté en section 2.5.1.1. Les signatures obtenues par spectroscopie infrarouge pour les échantillons modèles dégradés ont ensuite été traitées afin d'identifier le type et d'estimer le degré de la dégradation subie. Différentes approches ont été envisagées pour ce traitement : l'étude des rapports d'intensité à fréquences fixées et l'étude des rapports d'aires des bandes vibrationnelles pertinentes. La méthode de traitement employée pour chaque approche est détaillée en annexe (3-2 et 3-3).

3.3.1. La dégradation du lin moderne par altération thermique

3.3.1.1. Traitement thermique modéré (< 150°C)

Les premiers tests d'altération thermique du lin moderne présentés ici consistent en un chauffage modéré de l'échantillon, réalisé à l'étuve à relativement basse température (de 60°C à 150°C) pendant des durées prolongées (de 4 jours à 6 mois). Les spectres enregistrés avec le spectromètre infrarouge en mode ATR Alpha sont présentés en Figure 3-12. Trois zones vibrationnelles particulières sont soulignées : le massif de vibrations des liaisons CH, entre 3000 et 2700 cm^{-1} , la zone vibrationnelle des liaisons C=O ou C=C entre 1800 et 1500 cm^{-1} et enfin, entre 1200 et 800 cm^{-1} , le massif des liaisons C-O-C, fonctions glycosidiques caractéristiques des matériaux cellulosiques. Ce dernier massif étant le plus intense d'un spectre de lin, il est utilisé pour la normalisation des spectres : les spectres sont représentés avec une intensité identique pour ce point le plus haut de ce massif, autour de 1030 cm^{-1} , afin de permettre la comparaison quantitative des autres bandes vibrationnelles.

Les spectres de la Figure 3-12 permettent de mettre en évidence la relative stabilité thermique du lin : pour un chauffage court (1 mois) à basse température (60°C), aucune évolution n'est observable par comparaison avec le lin non vieilli. Pour des températures plus élevées, telles que 100 et 150°C comme testé ici, quelques jours suffisent pour observer la poussée significative de la bande située à 1730 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison C=O des carboxyles, indiquant une oxydation marquée du matériau (ici au bout de 3 et 4 jours respectivement). En ce qui concerne le massif de vibrations des liaisons CH, entre 3000 et 2700 cm^{-1} , on peut constater une diminution de la bande de vibration à 2917 cm^{-1} par rapport à sa voisine située à 2900 cm^{-1} , aboutissant à un « arrondissement » visuel du massif.

Pour des temps d'exposition à la chaleur plus longs (24 jours à 100°C et 6 mois à 60°C), les spectres obtenus traduisent la même évolution : la poussée et l'élargissement de la bande vibrationnelle à 1730 cm^{-1} avec un léger décalage vers les basses fréquences, peu visible pour ces conditions de vieillissement, ainsi que la modification des rapports entre l'intensité des différentes contributions constituant le massif de vibrations des liaisons CH conduisant à un massif plus arrondi centré à 2900 cm^{-1} .

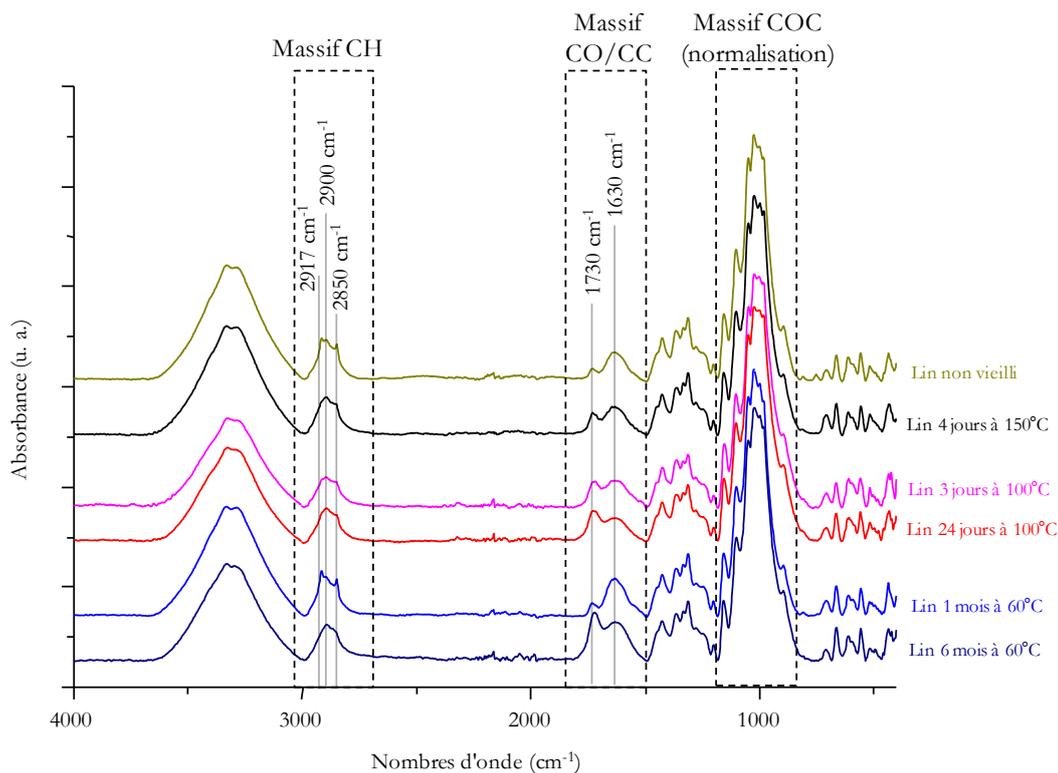


Figure 3-12 : Spectres ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence chauffés à différentes températures (60°C, 100°C, 150°C) pendant différentes durées et spectre de lin de référence sans chauffage

3.3.1.2. Traitement thermique intense (> 150°C)

La dégradation thermique intense des échantillons de lin moderne a été réalisée au laboratoire selon les protocoles décrits en chapitre 2 (paragraphe 2.5.1.1). La Figure 3-13 présente des photographies prises à la Dino Lite de plusieurs échantillons après chauffage à différentes températures et pendant différentes durées. Elles permettent de suivre l'évolution avec le chauffage de l'aspect visuel (coloration du textile) ainsi que de la texture des fibres. Si un léger brunissement est observable à partir de 2h à 200°C, il faut chauffer au moins 2h à 250°C pour obtenir un noircissement de l'échantillon ainsi qu'une perte de souplesse du matériau.



Figure 3-13 : Photographies (Dino-Lite) des échantillons de lin moderne chauffés à 150, 200 et 250°C pendant 1, 2 et 4h et mention qualitative de la texture observée après traitement.

Les signatures infrarouges enregistrées par ATR-IR pour des vieillissements à 150, 200 et 250°C sont présentées en Figure 3-14, Figure 3-15 et Figure 3-16 respectivement. Comme pour les échantillons ayant subi un traitement thermique modérés, ce sont les trois mêmes zones vibrationnelles qui rassemblent les principales modifications du spectre infrarouge lors du traitement thermique intense.

Le chauffage des échantillons à 150 et 200°C, pour des durées croissantes allant de 1h à 24h, traduit la même évolution que celle observée lors du chauffage modéré des fragments de lin moderne. D'une part, on peut observer une modification des rapports d'intensité entre les bandes du massif de vibrations des liaisons CH, avec la diminution de la contribution à 2917 cm^{-1} relativement à celle à 2900 cm^{-1} . Il est également possible de constater des modifications dans la zone vibrationnelle entre 1800 et 1600 cm^{-1} avec l'augmentation importante de l'intensité de la bande vibrationnelle à 1730 cm^{-1} et son décalage progressif vers 1720 cm^{-1} [Figure 3-14, Figure 3-15]. En revanche, le chauffage des échantillons à 250°C montre un comportement différent [Figure 3-16]. S'il conduit à une oxydation

similaire à celle observée dans les deux cas précédents (150 et 200°C) pour des durées inférieures à 5h, au-delà plusieurs bandes caractéristiques de matériaux organiques (liaisons O-H, C-H, ou encore C-O-C) diminuent sensiblement en intensité tandis qu'augmentent les bandes vibrationnelles des C=O des lactones α - β -insaturées formées (1710 cm^{-1}) et celles des liaisons C=C (1580 cm^{-1}), indiquant la carbonisation progressive du lin (Gómez-Serrano *et al.*, 1999). Sur cette même figure, il est également possible de constater que, pour les durées de traitement les plus longues à 250°C (7h et 24h), l'allure du spectre devient très différente des précédents : à mesure que le lin est carbonisé, la morphologie du spectre perd toute similitude avec les échantillons dégradés pendant des durées plus faibles. Les deux spectres obtenus pour 7h et 24h n'ont d'ailleurs pas été normalisés et la ligne de base n'a pas été soustraite car le matériau obtenu est devenu trop différent du lin brut pour que de tels traitements de spectres aient du sens.

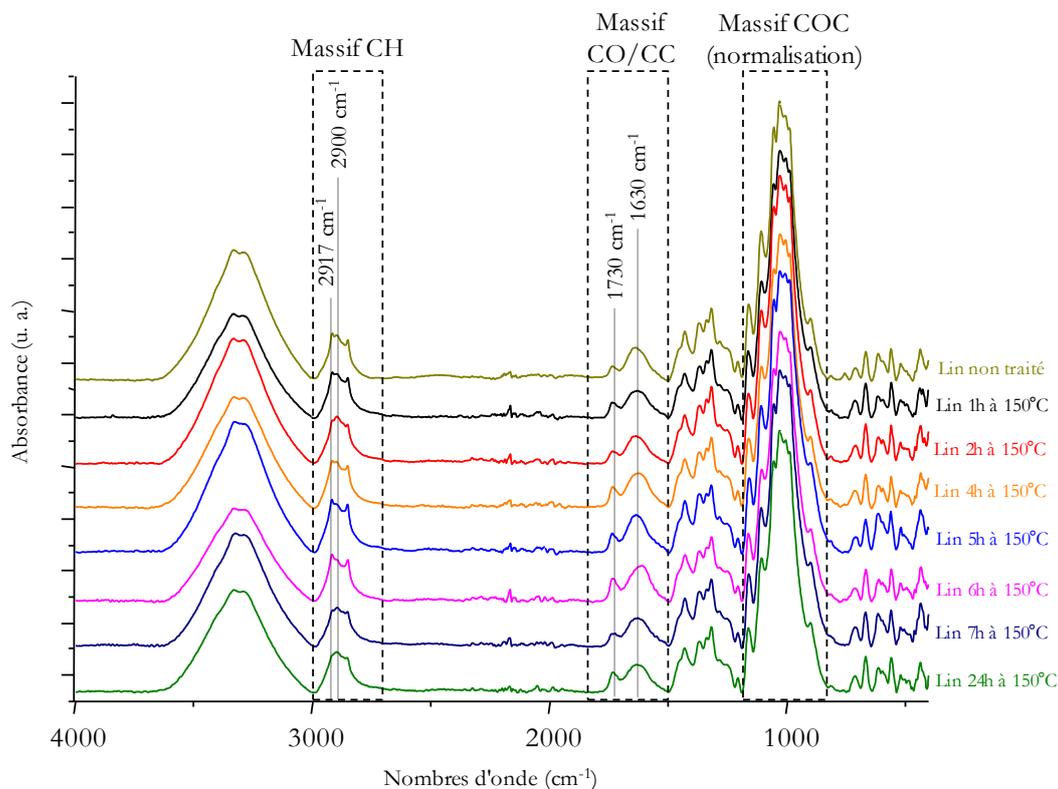


Figure 3-14 : Spectres ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence à 150°C pendant 1, 2, 4, 5, 6, 7 et 24h ainsi que de lin de référence non chauffé.

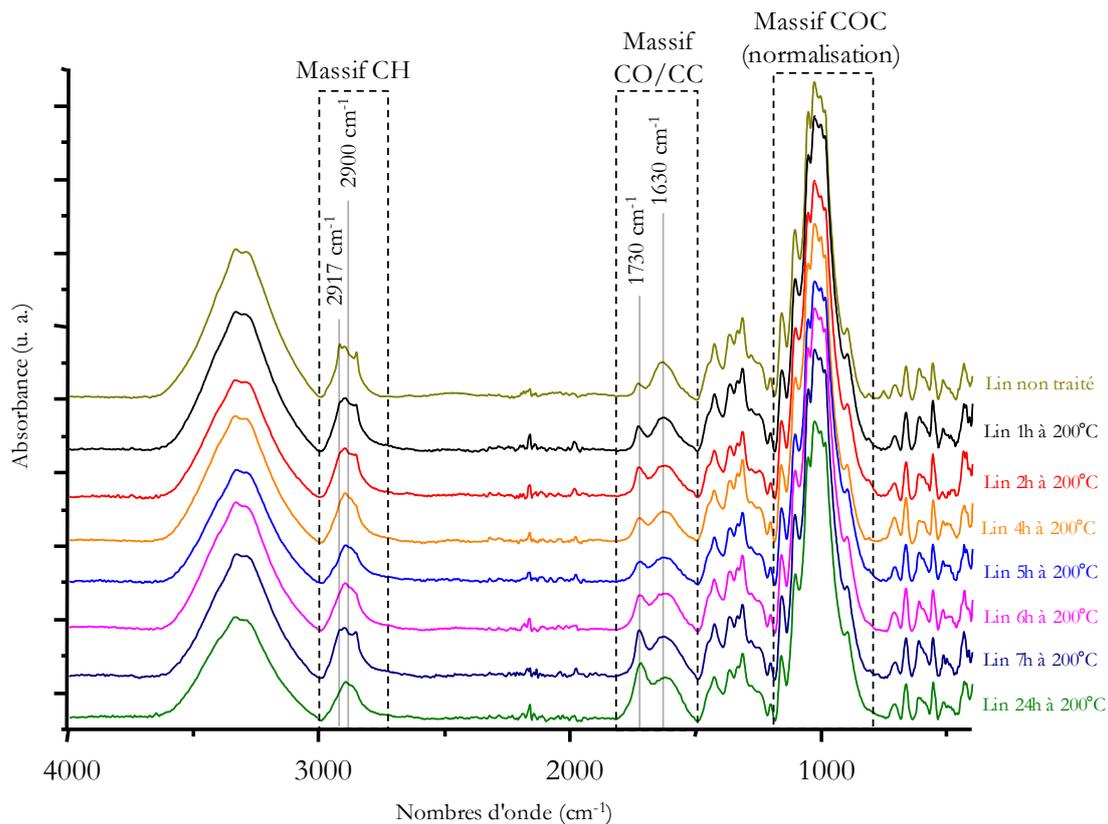


Figure 3-15 : Spectres ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence à 200°C pendant 1, 2, 4, 5, 6, 7 et 24h ainsi que de lin de référence non chauffé.

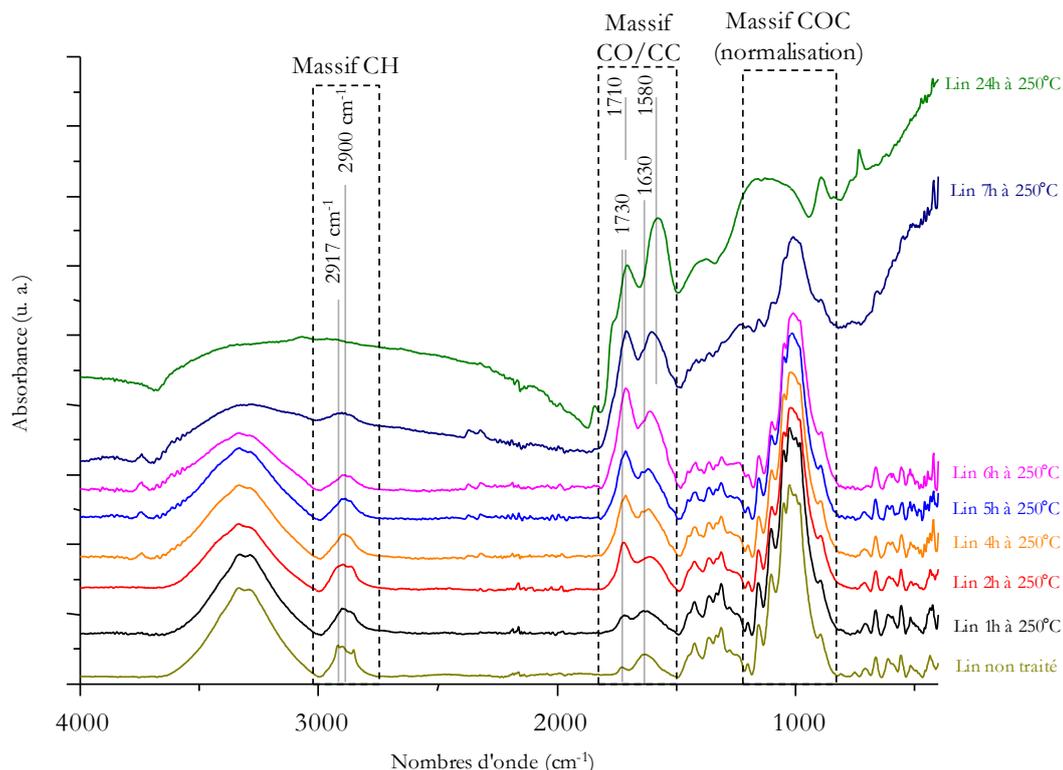


Figure 3-16 : Spectres ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence à 250°C pendant 1, 2, 4, 5, 6, 7 et 24h ainsi que lin de référence non chauffé

3.3.1.3. Composition chimique d'un lin ayant subi une dégradation thermique

Les traitements thermiques sur le lin moderne utilisé comme référence permettent, grâce aux signatures obtenues par spectroscopie infrarouge confrontées à la littérature disponible, de documenter l'évolution des constituants du lin lors de son chauffage. Afin d'estimer le rôle joué par les différents constituants moléculaires du lin, celui-ci a été comparé à des matériaux cellulosiques de composition légèrement différentes : une référence de coton, possédant une teneur plus importante que le lin en cellulose et plus faible en hémicelluloses, ainsi qu'un standard de cellulose C3 (IAEA-CH-3, utilisé pour la calibration des valeurs isotopiques de $\delta^{13}\text{C}$ avec un $\delta^{13}\text{C} = -24,72 \text{ ‰ VPDB}$). Ce standard, destiné à l'analyse isotopique, ne voit pas ses caractéristiques documentées, telles que son degré de polymérisation ou sa cristallinité. Il permet toutefois une comparaison spectroscopique avec le lin et le coton de référence. La Figure 3-17 présente les signatures enregistrées par spectroscopie infrarouge sur ces trois matériaux. Il est ainsi possible de constater que la cellulose C3 possède un massif de vibration des liaisons C-H relativement arrondi et centré autour de 2900 cm^{-1} ainsi qu'une bande vibrationnelle entre 1635 et 1630 cm^{-1} , correspondant à l'adsorption d'eau dans la structure du polymère. La teneur résiduelle en eau adsorbée a été estimée par ATG (analyse thermogravimétrique) réalisée sur le lin de référence [Annexe 3-1]. Elle est estimée à environ 10% massique de la fibre, ce qui est peu différent des valeurs documentées dans la littérature pour la teneur en eau de la tige de lin, environ 8% massique (Thuault *et al.*, 2011)

Le massif vibrationnel des liaisons C=O du coton ressemble beaucoup à celui de la cellulose, seul un épaulement est visible à 1730 cm^{-1} . Dans le spectre du lin, cet épaulement devient une bande beaucoup plus importante. D'autre

part, il est également intéressant de noter l'évolution du massif de vibration des liaisons C-H : les bandes vibrationnelles à 2917 et 2850 cm^{-1} , encadrant la contribution centrale à 2900 cm^{-1} , sont peu marquées dans le spectre du coton et beaucoup plus nettes dans le spectre du lin [Figure 3-17]. Des études thermiques ont également été menées sur le coton brut de référence et sont présentées en Annexe 3-2.

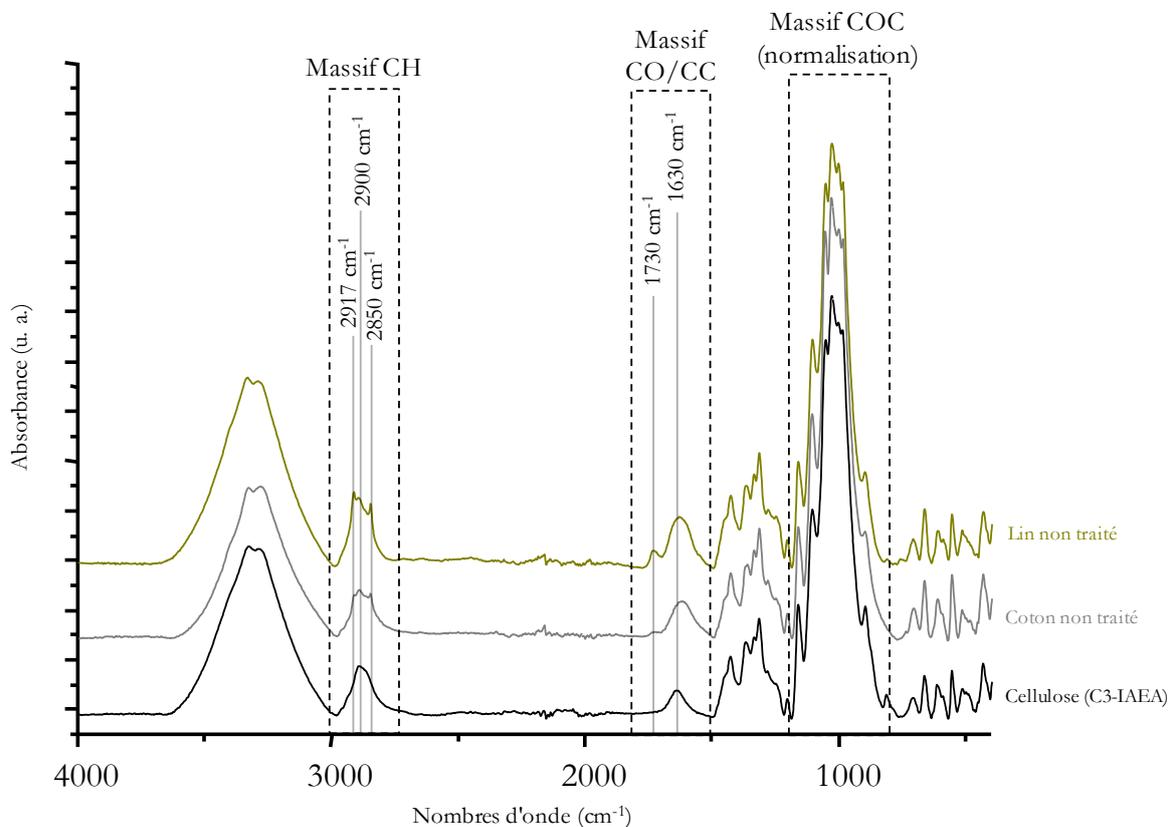


Figure 3-17 : Spectres ATR-IR (Alpha) de lin moderne non vieilli comparé au coton moderne non vieilli et à la cellulose C3

Les évolutions de spectres observées en Figure 3-17 documentent la contribution de la cellulose dans le spectre infrarouge de lin et de coton non vieillis. La Figure 3-18, tirée de la littérature, nous permet de comparer le spectre infrarouge de la cellulose avec ceux d'hémicelluloses et de lignine (Yang *et al.*, 2007).

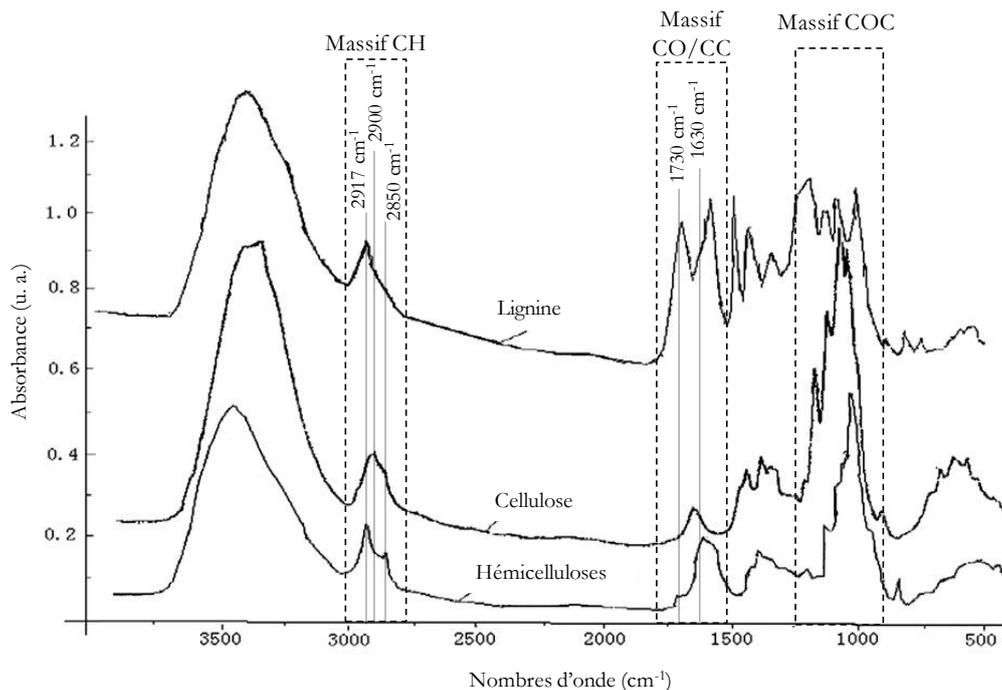


Figure 3-18 : Spectres FTIR de lignine, cellulose et hémicelluloses commerciales (Yang *et al.*, 2007)

La Figure 3-18 permet de compléter les hypothèses émises à partir de la Figure 3-17 : le massif de vibrations des liaisons C-H du lin et du coton est composé de la contribution centrale à 2900 cm^{-1} , due à la cellulose, et des deux contributions à 2917 et 2850 cm^{-1} , provenant vraisemblablement des hémicelluloses. Ceci est cohérent avec le fait que les bandes 2917 et 2850 cm^{-1} sont moins intenses dans le coton que dans le lin, le coton contenant bien moins d'hémicelluloses que le lin : $16,7\%$ de d'hémicelluloses dans le lin contre $5,7\%$ d'hémicelluloses et pectines dans le coton (Garside & Wyeth, 2003). En ce qui concerne la comparaison de la zone vibrationnelle des liaisons C=O et C=C, il est possible de constater qu'une bande peu intense est présente autour de 1730 cm^{-1} dans le spectre des hémicelluloses. Ce paramètre est lui aussi cohérent avec l'évolution de la bande vibrationnelle à la même fréquence observée dans le lin et le coton mais pratiquement absente de la cellulose [Figure 3-17]. Une bande peut également être observée autour de 1730 cm^{-1} dans le spectre de lignine. Toutefois, on peut raisonnablement supposer que la bande à 1730 cm^{-1} dans le spectre du lin n'est pas due à la lignine dans la mesure où le lin ne présente aucune bande entre 1610 et 1600 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du noyau benzène de la lignine et très intense dans son spectre de référence (Yang *et al.*, 2007). On peut imaginer que quelques traces résiduelles de lignine soient présentes dans le lin mais qu'elles n'influencent pas significativement son spectre infrarouge.

Les expériences réalisées sur lin moderne de référence, ainsi que la comparaison avec les spectres des différents matériaux organiques constitutifs du lin, ont permis d'approfondir l'interprétation des modifications moléculaires induites par la dégradation thermique de ce textile. Lors du chauffage du lin, l'évolution du massif vibrationnel des liaisons C-H semble indiquer une diminution puis une disparition des hémicelluloses présentes dans le matériau. Ce phénomène pourrait également être visible en observant le massif de vibration des liaisons C=O/C=C et notamment la diminution de la bande vibrationnelle à 1730 cm^{-1} , or c'est l'inverse qui se produit : cette bande devient beaucoup plus intense par rapport au reste du spectre à mesure que l'altération se poursuit. Ceci peut s'expliquer par le fait que

L'oxydation graduelle de la cellulose avec le chauffage induit la poussée de cette bande avec la formation de nombreuses fonctions carboxyles, puis des lactones, et supplante la diminution des marqueurs d'hémicelluloses.

La disparition préférentielle des hémicelluloses lors du chauffage du lin est directement liée au fait que les hémicelluloses sont beaucoup plus sensibles à la température : H. Yang et ses collaborateurs (Yang *et al.*, 2007) rapportent qu'en analyse thermogravimétrique, le départ des hémicelluloses a lieu entre 220 et 315°C tandis que la cellulose est éliminée entre 315 et 400°C. Même si de telles températures n'ont pas ou peu été atteintes durant cette expérience, les durées d'exposition nettement supérieures à une analyse ATG (de l'ordre d'une heure pour la totalité de la rampe thermique) justifient l'observation d'un tel comportement moléculaire.

3.3.2. La dégradation du lin moderne par altération acide ou basique

La dégradation par traitement acide ou basique des échantillons de lin moderne a été réalisée au laboratoire selon les protocoles décrits en chapitre 2 (paragraphe 2.5.1.1.). Les Figure 3-19 et Figure 3-20 présentent les photographies prises à la Dino Lite des échantillons traités par HCl 37% (Figure 3-19) ou par NaOH 1M (Figure 3-20) pendant des durées croissantes. Ces photographies rendent compte d'une évolution macroscopique très différente lors du traitement acide ou basique d'un échantillon de lin par rapport à son traitement thermique. Dans le cas du traitement acide, c'est l'intégrité du matériau qui est atteinte avec un textile rendu friable dès les durées de traitement les plus faibles (1h) et finissant par se disloquer totalement [Figure 3-19]. Cette évolution est cohérente avec l'hydrolyse des chaînes de polymères et la diminution du degré de polymérisation attestées par la littérature. En revanche, lors du traitement basique du lin, le textile reste intègre même pour les durées les plus longues de traitement et son tissage reste visible. L'hydroxyde de sodium joue un rôle sur la texture du matériau : celui-ci devient rapidement rêche au toucher [Figure 3-20].

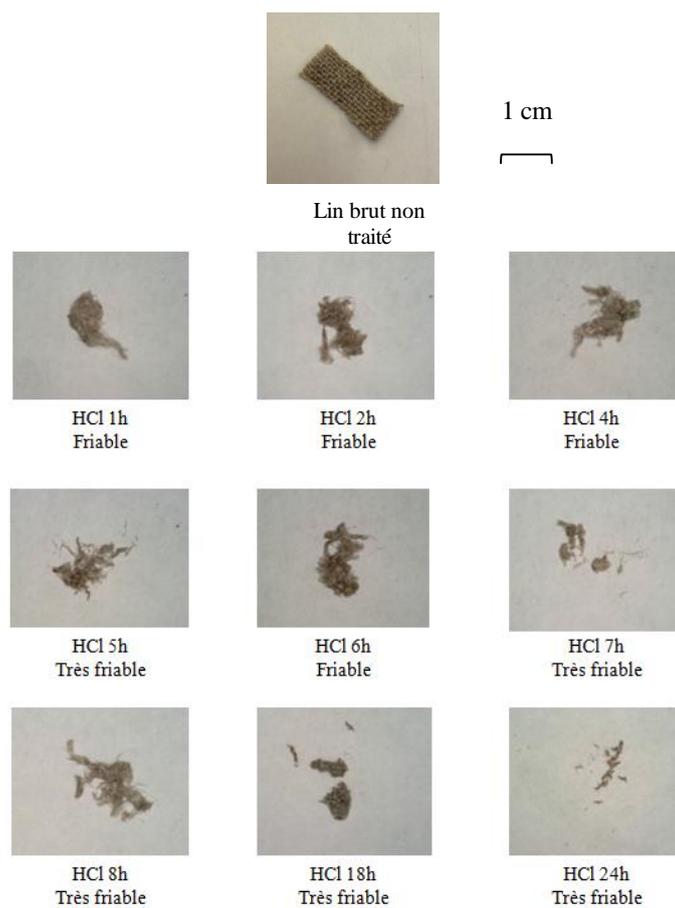


Figure 3-19 : Photographies (Dino-Lite) des échantillons de lin de référence traités par immersion dans HCl 37% pendant 1 à 24h et mention qualitative de la texture observée après traitement.

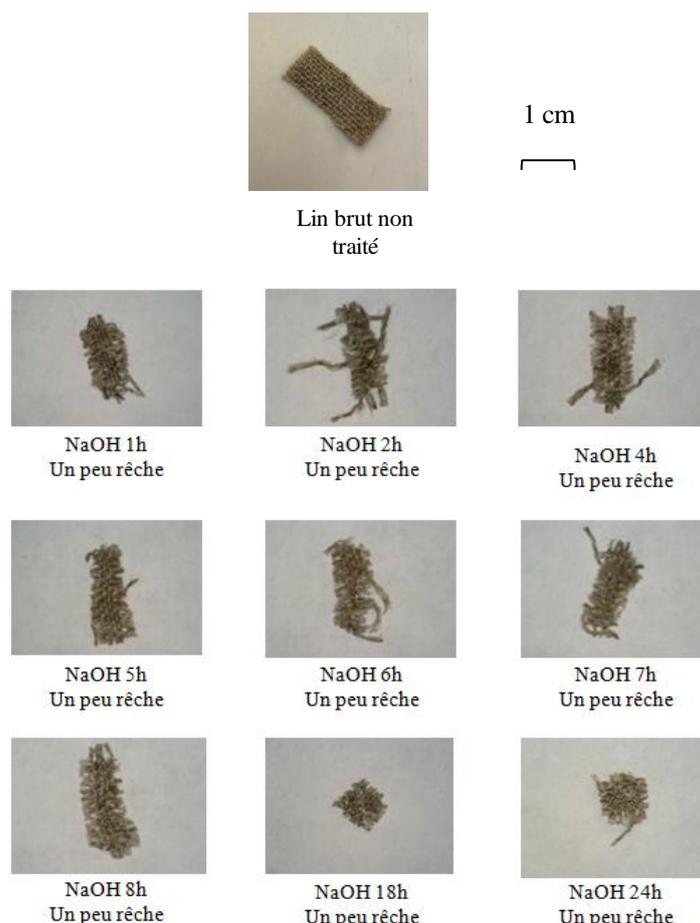


Figure 3-20 : Photographies (Dino-Lite) des échantillons de lin de référence traités par immersion dans NaOH 1M pendant 1 à 24h et mention qualitative de la texture observée après traitement.

Les analyses de l'ensemble de ces textiles ont été réalisées par spectroscopie infrarouge. Les spectres ATR-IR enregistrés pour les échantillons de lin moderne traités à l'acide sont présentés en Figure 3-21. Bien que peu d'évolutions soient notables au niveau du massif de vibration des liaisons C-H, le massif situé dans la zone vibrationnelle des liaisons C=O et C=C se déforme significativement avec la diminution de la bande vibrationnelle à 1630 cm^{-1} en même temps que l'augmentation de la bande voisine à 1730 cm^{-1} . Si une évolution de rapports d'intensité similaire a pu être observée lors du traitement thermique des échantillons de lin moderne, ici le profil du massif entre 1730 et 1630 cm^{-1} est bien différent. De plus, le massif vibrationnel des liaisons C-H n'évolue pas du tout de façon similaire au cours du traitement thermique du lin. Ces aspects indiquent une modification chimique différente de l'oxydation.

L'hydrolyse de la cellulose, impliquant la diminution de son degré de polymérisation et documentée dans la littérature (Area & Cheradame, 2011 ; Elamin *et al.*, 2018) explique ces évolutions. À l'échelle macroscopique, l'effritement progressif du textile témoigne d'une diminution de longueurs de chaînes polymériques. La couleur du textile est également un indice : il reste beige naturel plutôt que de brunir puis noircir comme dans le cas d'une oxydation. À l'échelle spectroscopique, l'évolution du rapport de bandes entre 1730 et 1630 cm^{-1} va également dans le sens de cette interprétation : la fragmentation du polymère induit une augmentation du nombre de chaînes et donc une

augmentation du nombre de groupes terminaux de ces macromolécules. L'extrémité réductrice de la cellulose possédant une fonction acide carboxylique [voir Figure 3-3], une augmentation de la présence de cette fonction se manifeste par la poussée de la bande à 1730 cm^{-1} [Figure 3-21]. Cette bande est peu intense et son évolution n'est sensible que comparativement à la bande voisine située à 1630 cm^{-1} , qui tend à diminuer et est influencée par l'absorption d'eau sur l'échantillon. Il est possible de constater que le massif de vibration des liaisons CH varie peu avec la durée de traitement acide. Les bandes vibrationnelles situées à 2917 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} ont été supposées dues aux hémicelluloses suite au traitement thermique des échantillons. Cette hypothèse est remise en cause compte tenu du fait que dans le cas de l'hydrolyse acide réalisée ici, ces deux bandes ne voient pas de diminution alors que le traitement acide d'un échantillon cellulosique est attesté dans la littérature comme conduisant à la dégradation des hémicelluloses (Jarrige, 1961 ; Carrillo *et al.*, 2004).

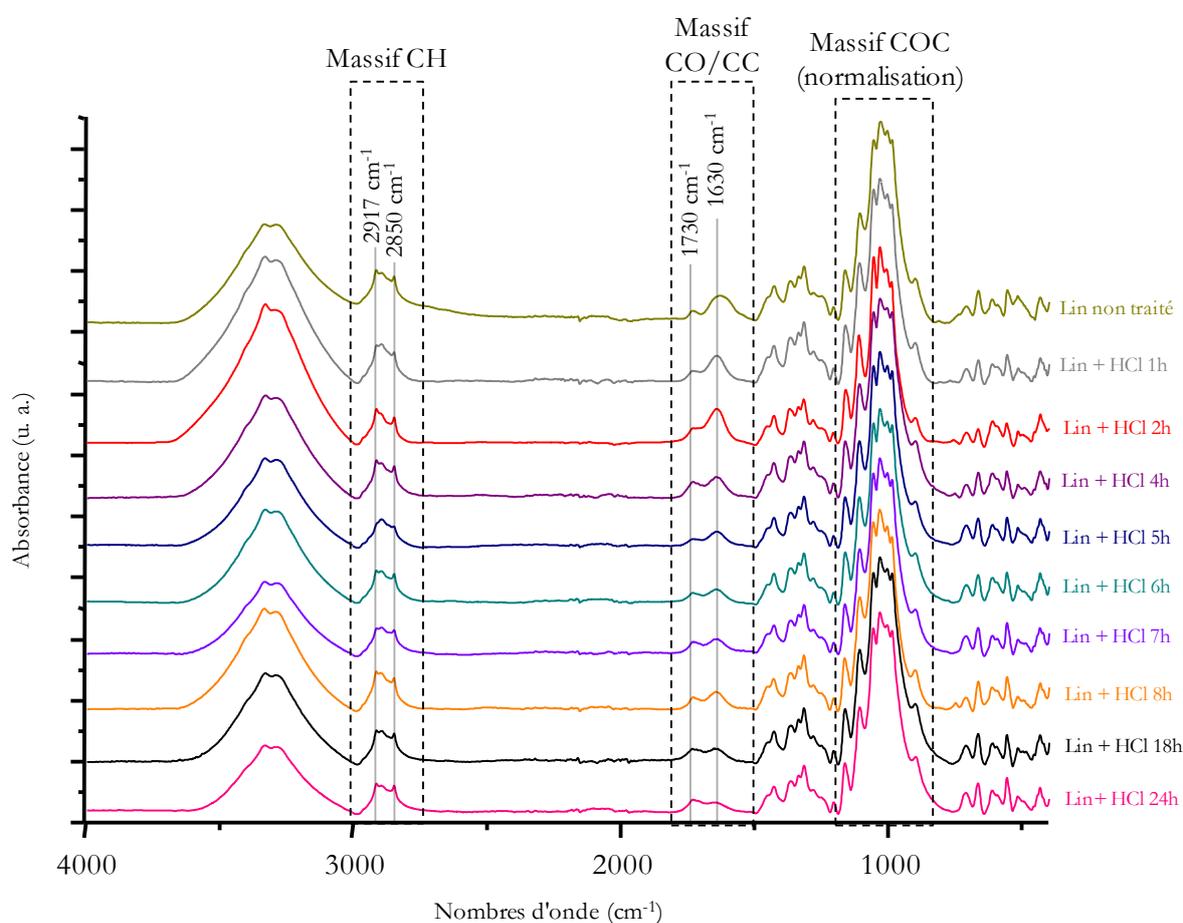


Figure 3-21 : Spectres ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence traités par HCl 37% pendant 1 à 24h et lin de référence non traité

Les spectres ATR-IR enregistrés pour les échantillons de lin moderne traités par NaOH sont présentés en Figure 3-22. Cette fois encore, peu de modifications sont observables au niveau du massif vibrationnel des liaisons C-H. En revanche, la zone vibrationnelle entre 1730 et 1630 cm^{-1} voit la progressive diminution de la bande située à 1730 cm^{-1} . Compte tenu des résultats précédemment exposés pour le chauffage du lin, comme les bandes à 2917 ,

2900 et 2850 cm^{-1} ne voient pas leurs intensités relatives évoluer, la diminution de la bande à 1730 cm^{-1} n'est vraisemblablement pas imputable à une dégradation des hémicelluloses.

À l'échelle macroscopique, la bonne préservation du textile soumis à un traitement basique n'indique pas de diminution du degré de polymérisation de la cellulose, donc de ruptures de chaînes. Les évolutions observées sur le spectre ne sont donc pas liées à une augmentation du nombre de groupes terminaux. La seule modification macroscopique constatée est un changement de texture. La dissolution des substances non cellulosiques par traitement basique des fibres cellulosiques est documentée dans la littérature (Rogge, 2010 ; Dallel, 2012). Si les spectres infrarouges semblent indiquer que les hémicelluloses restent présentes, il est vraisemblable que ce traitement ait éliminé les pectines.

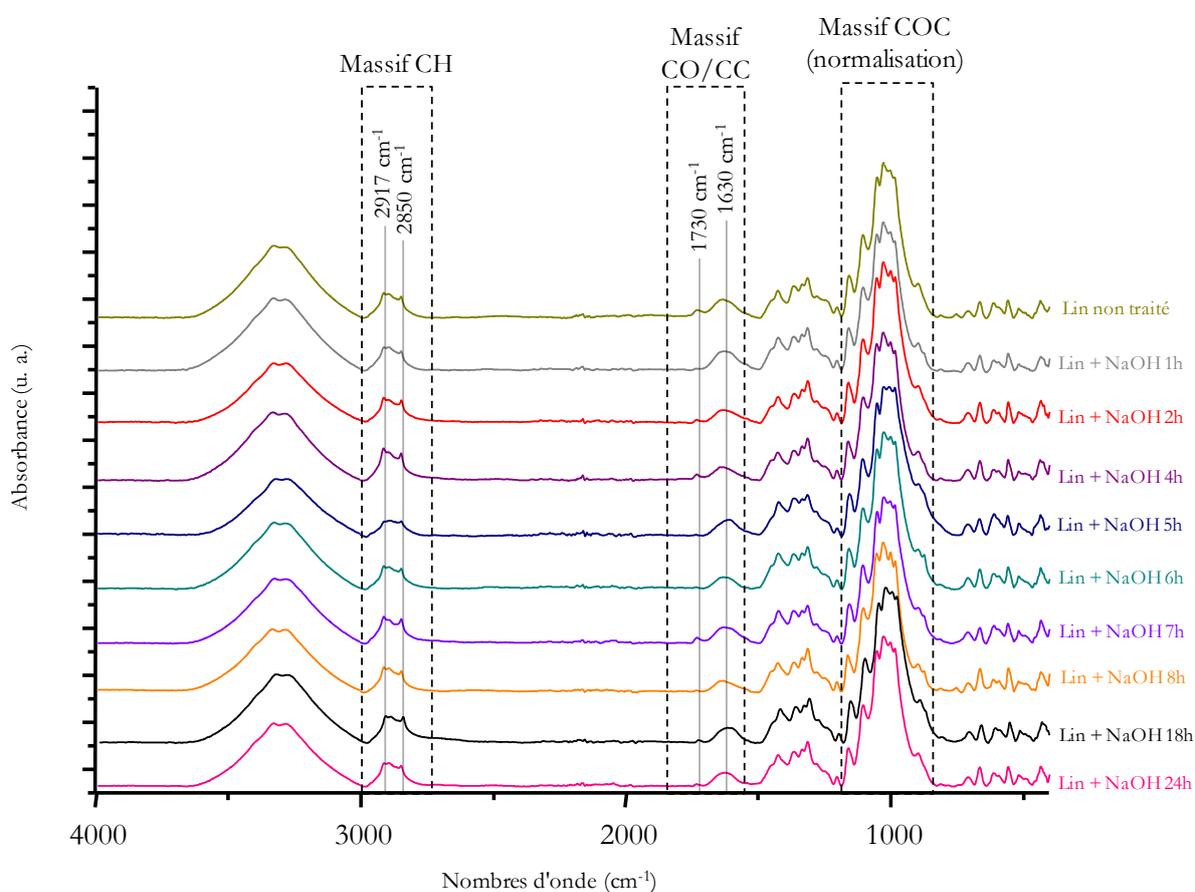


Figure 3-22 : Spectre ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence traités par NaOH 1M pendant 1 à 24h et lin de référence non traité

3.3.3. La dégradation du lin moderne par altération acide ou basique suivie d'un traitement thermique

La dégradation par traitement acide ou basique suivi de traitements thermiques des échantillons de lin moderne a été réalisée au laboratoire selon les protocoles décrits en chapitre 2. La Figure 3-23 présente les

photographies prises à la Dino-Lite des échantillons traités par immersion dans HCl 37% ou dans NaOH 1M puis chauffés 1h à 250°C. Après altération, l'ensemble des échantillons est visiblement noirci. La morphologie du textile évolue de façon très similaire aux traitements acide ou basique seuls décrits en paragraphe 3.3.2 : les échantillons traités par acide puis chauffés apparaissent disloqués et friables tandis que les fragments de lin traités par base puis chauffés préservent leur intégrité et leur tissage.

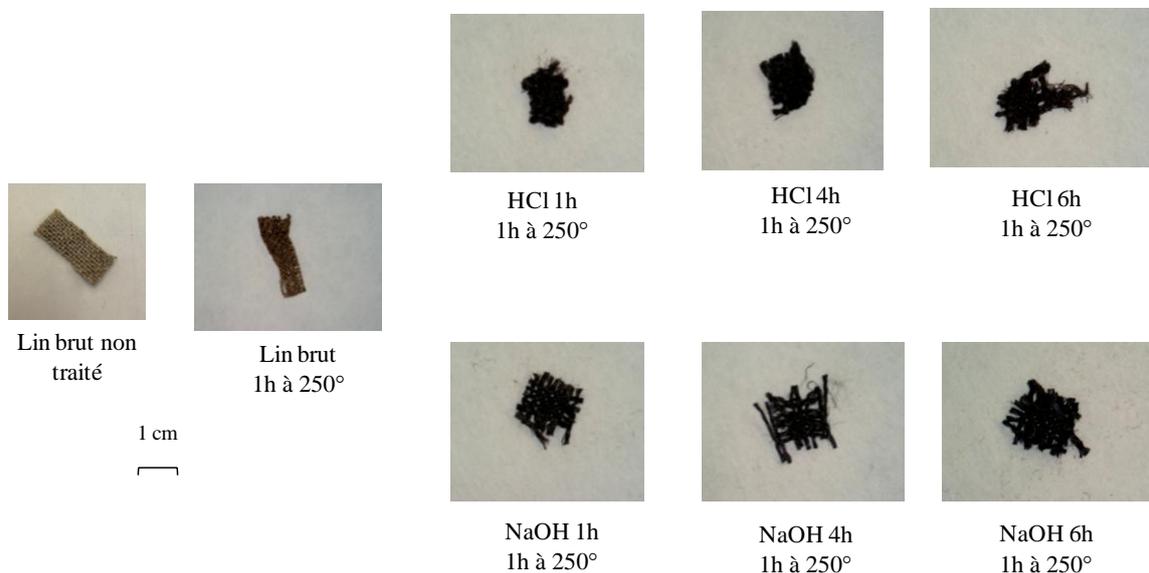


Figure 3-23 : Photographies (Dino-Lite) des échantillons de lin de référence traités par acide ou base puis chauffés 1h à 250°C

Les spectres ATR-IR obtenus pour ces échantillons sont présentés en Figure 3-24. Ils mettent en évidence des comportements moléculaires assez différents. Le traitement acide suivi du chauffage du lin induit une oxydation importante doublée d'une hydrolyse de la cellulose. Ces phénomènes se matérialisent en spectroscopie infrarouge par la poussée notable de la bande vibrationnelle à 1730 cm^{-1} , supérieure à celle obtenue lors du seul chauffage ou traitement acide du lin. De son côté, le massif vibrationnel des liaisons C-H possède le même profil que celui du lin chauffé 1h à 250°C sans traitement chimique préalable. Ce cas de figure semble donc correspondre à une oxydation et une hydrolyse de la cellulose ainsi qu'à une dégradation des hémicelluloses.

Le traitement basique suivi du chauffage du lin met une évidence une évolution bien différente du matériau [Figure 3-24]. Dès une heure de traitement basique suivi du traitement thermique à 250°C , le spectre infrarouge indique une poussée importante des bandes à 1730 et 1580 cm^{-1} , témoignages d'une carbonisation progressive de l'échantillon (Gómez-Serrano *et al.*, 1999), qui augmente avec le temps d'exposition à la base. La zone vibrationnelle située entre la zone vibrationnelle des liaisons C=O et le massif de vibration des liaisons C-O-C change également drastiquement avec ce traitement. On observe un changement de morphologie de la bande vibrationnelle initialement située à 1428 cm^{-1} : elle est élargie et décalée vers 1420 cm^{-1} lors du traitement basique suivi du chauffage du lin. Par ailleurs, ni le chauffage, ni le traitement acide, ni la succession des deux traitements n'avaient provoqué ce changement sur cette bande. Ce phénomène traduit, en plus de la carbonisation, un changement dans l'état cristallin de la cellulose. L'évolution d'une bande fine située à 1428 cm^{-1} en une bande élargie à 1420 cm^{-1} est décrite dans la littérature comme due à une transformation de cellulose I vers deux types de structures très différentes et pourtant difficile à

distinguer en spectroscopie infrarouge : la cellulose cristalline II et la cellulose amorphe (Nelson & O'Connor, 1964b). Il est fréquemment rapporté que le traitement basique de cellulose cristalline I forme de la cellulose cristalline II (Spinu, 2010 ; Claisse, 2012). Toutefois, la carbonisation constatée du lin après traitement basique est un indice quant au caractère plutôt amorphe du lin après traitement, les phases amorphes étant plus facilement dégradées que les phases cristallines (Colom *et al.*, 2003 ; Elamin *et al.*, 2018). De plus, en spectroscopie infrarouge, un élargissement de bande vibrationnelle est signature d'une diminution dans l'organisation moléculaire, tandis qu'une bande très fine indique généralement un composé très cristallin possédant une structure organisée. Malgré la difficulté qu'il existe à identifier formellement le type de structure cristalline de la cellulose obtenu avec ce traitement, le changement de caractère cristallin est clairement observable et il s'oriente de façon vraisemblable vers une augmentation de la quantité de cellulose amorphe dans l'échantillon.

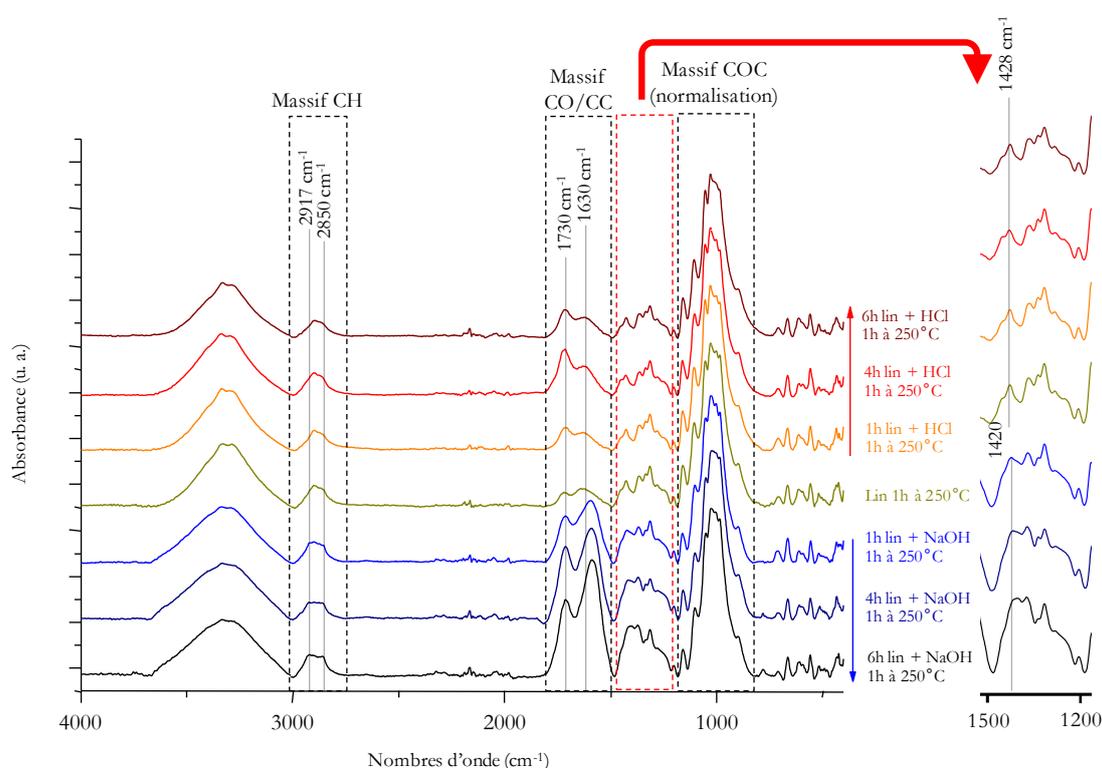


Figure 3-24 : Spectres ATR-IR (Alpha) de fragments de lin de référence traités par HCl 37% ou NaOH 1M pendant 1h, 4h et 6h puis traités 1h à 250°C, et lin uniquement chauffé 1h à 250°C, avec zoom entre 1500 et 1200 cm^{-1}

3.3.4. Représenter et suivre le degré d'altération d'un échantillon de lin moderne

Les résultats présentés au cours des paragraphes précédents et rassemblant les spectres obtenus suite aux différents protocoles de dégradation de lin moderne permettent d'identifier les zones vibrationnelles montrant la plus grande variabilité. Il s'agit du massif de vibration des liaisons C-H, entre 3000 et 2700 cm^{-1} , et de la zone vibrationnelle rassemblant les liaisons C=O et C=C entre 1800 et 1500 cm^{-1} . La littérature a déjà présenté une exploitation de l'évolution de la zone vibrationnelle des liaisons C=O/C=C, en tirant un rapport d'aires entre les bandes à 1730 cm^{-1} et 1630-1620 cm^{-1} pour suivre l'état d'oxydation de la cellulose (Ferrero *et al.*, 1998 ; Lojewska *et al.*, 2005). Ici, l'évolution des bandes de vibration C=O/C=C a été confrontée à celle du massif de vibration des

liaisons C-H afin de traduire plus exhaustivement les différents mécanismes de dégradation. Deux approches ont été développées pour quantifier le degré d'altération des fragments de lin. La première repose sur l'étude des rapports d'intensité d'absorbance pour quelques fréquences précises, évoluant de façon importante lors de la dégradation des échantillons de lin. La deuxième approche vise à étudier les rapports d'aires de bandes infrarouges les plus variables et une dernière s'intéresse au suivi de la cristallinité au sein du matériau. La description des méthodes de mesure utilisées pour ces deux approches est présentée en annexe [Annexes 3-3 et 3-4].

3.3.4.1. Évolution des rapports d'intensité d'absorbance

La Figure 3-25 présente l'évolution du rapport d'intensité des bandes vibrationnelles à 2900 et 2917 cm^{-1} (I_{2900}/I_{2917}) en fonction de l'évolution du rapport d'intensité des bandes vibrationnelles à 1730 et 1630 cm^{-1} (I_{1730}/I_{1630}). Les dix spectres enregistrés sur lin moderne brut, présentés au chapitre 2 pour éprouver l'hétérogénéité du lin, sont représentés dans ce graphique afin de traduire avec ces deux paramètres cette variabilité naturelle du matériau. Pour les autres échantillons, seul un spectre est utilisé après avoir vérifié sa représentativité par mesure de deux autres spectres. Il est possible de constater que les points correspondant au lin de référence brut se placent en bas à gauche du diagramme de la Figure 3-25 à l'écart de l'ensemble des échantillons traités thermiquement.

La Figure 3-25 permet de traduire graphiquement les tendances évoquées précédemment : le traitement thermique fait augmenter les rapports d'intensité I_{2900}/I_{2917} et I_{1730}/I_{1630} , ce qui s'observe graphiquement par le décalage des groupes de points vers des valeurs d'abscisse et d'ordonnées plus grandes à mesure que le chauffage est plus intense. Il est intéressant de noter que l'échantillon chauffé 24h à 200°C appartient au nuage de point des échantillons chauffés à 250°C tandis que l'échantillon traité pendant 1h à 250°C est rattaché au groupe des échantillons chauffés à 200°C. Il est ainsi possible d'introduire une notion cinétique aux dégradations thermiques réalisées : une altération similaire peut être obtenue par chauffage relativement long (quelques heures) à 200°C et par chauffage bref (1h) à une température plus importante (250°C). La Figure 3-25 permet également de constater que les échantillons dégradés sont beaucoup plus dispersés suivant le rapport d'intensité I_{1730}/I_{1630} que le rapport I_{2900}/I_{2917} . Ceci est dû à l'évolution graduelle du lin en matériau oxydé puis carbonisé, tandis que le massif de vibration des liaisons CH évolue moins intensément. Pour la Figure 3-25 comme par la suite, les ellipses tracées sur les graphiques sont purement représentatives : elles visent à aider l'identification des groupes d'échantillons, et n'ont aucune valeur statistique.

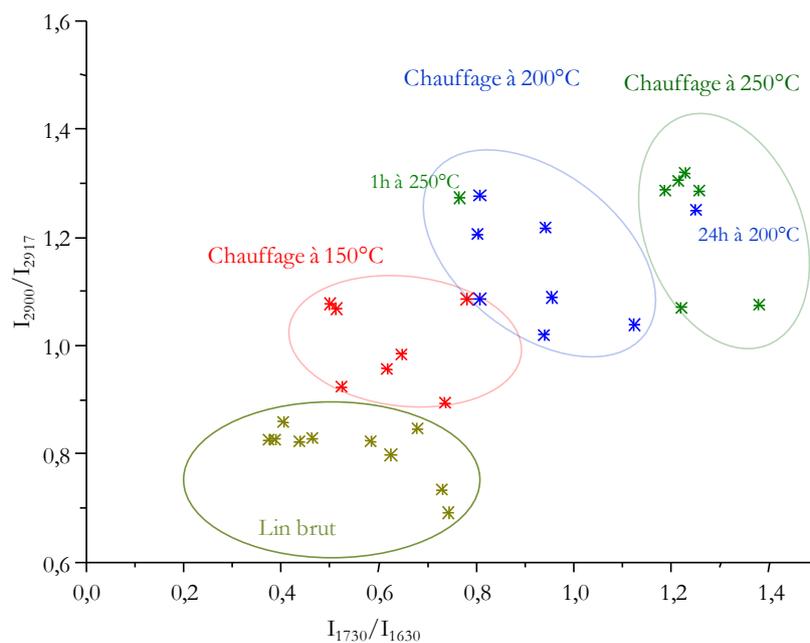


Figure 3-25 : Représentation de l'évolution avec le chauffage du rapport d'intensité des bandes 2900/2917 en fonction du rapport d'intensité des bandes 1730/1630 pour des fragments de lin de référence chauffés à 150°C, 200°C et 250°C pendant des durées de 1h à 24h

Les évolutions spectroscopiques liées aux traitements acide et basique sont présentées en Figure 3-26. Le graphique obtenu témoigne de positions relatives similaires entre le groupe de lins non traités et les groupes des traitements acides et des traitements thermiques de la Figure 3-25. Le traitement basique, en revanche, se distingue nettement des autres échantillons : la diminution importante de l'intensité de la bande à 1730 cm^{-1} induit un décalage des points liés au traitement basique vers la gauche du graphique, pour les plus petites valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} .

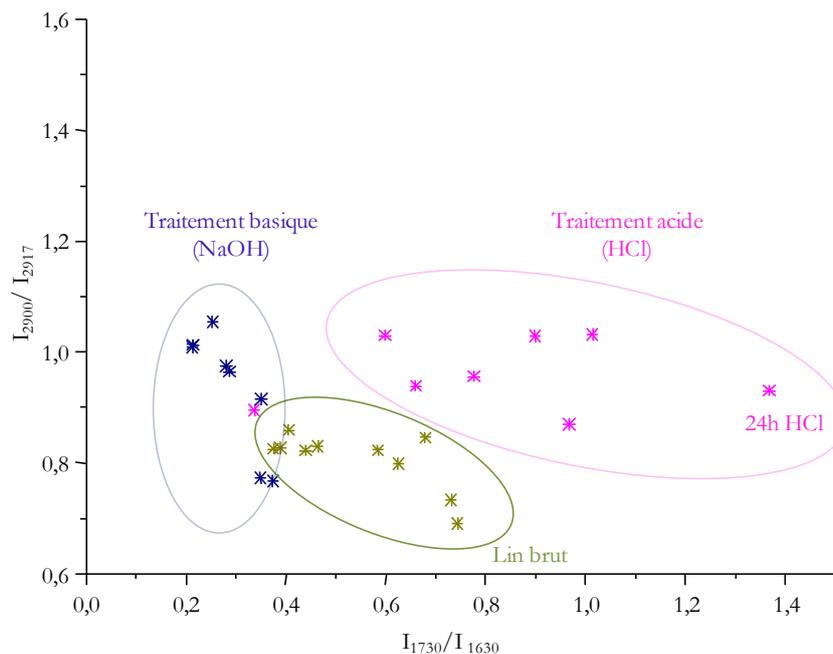


Figure 3-26 : Représentation de l'évolution avec les traitements acide (HCl 37% pendant 1 à 24h), basique (NaOH 1M pendant 1 à 24h), ou sans traitement du rapport d'intensité des bandes 2900/2917 cm^{-1} en fonction du rapport d'intensité des bandes 1730/1630 cm^{-1} de lin de référence

La représentation en deux dimensions selon les rapports d'intensité I_{2900}/I_{2917} et I_{1730}/I_{1630} de l'ensemble des échantillons de lin moderne dégradés artificiellement est insuffisante pour une distinction claire de toutes les voies de dégradation [Figure 3-27]. En effet, si les spectres de lin brut moderne, les échantillons traités par base ainsi que les échantillons fortement dégradés et dépolymérisés (chauffage à 250°C ou traitement acide puis chauffage) se distinguent, les rapports d'intensité mesurés sur les spectres enregistrés par spectroscopie infrarouge pour les autres échantillons (traitement acide, chauffage à 150°C ou 200°C et traitement basique suivi de chauffage) sont trop similaires pour permettre une discrimination performante. Une seconde approche, visant à comparer les rapports d'aires, a donc été testée.

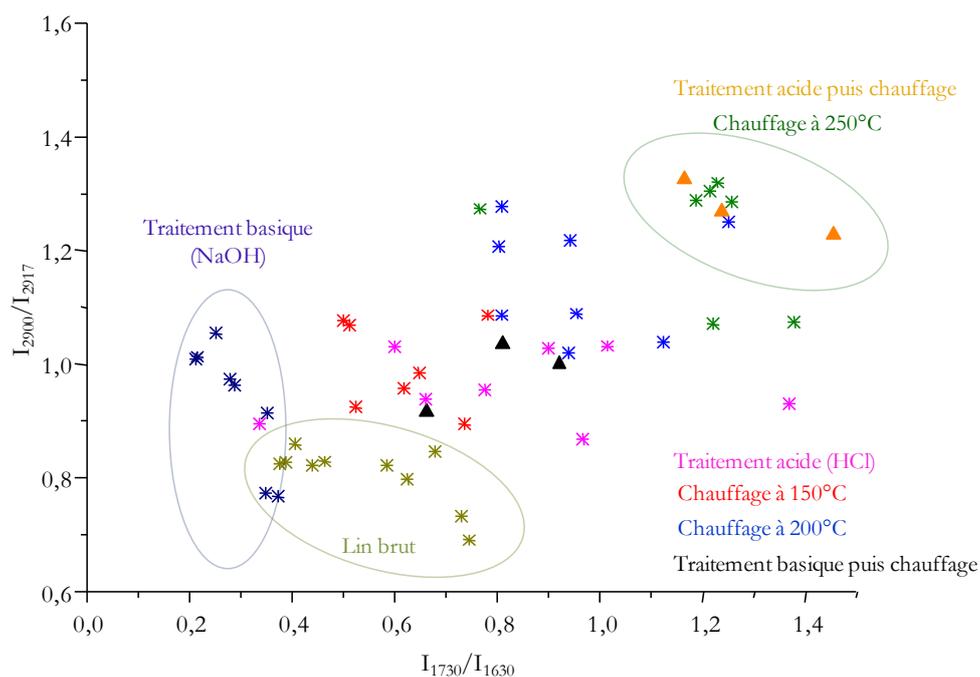


Figure 3-27 : Représentation pour l'ensemble des protocoles d'altération (Figure 3-25, Figure 3-26 et traitement HCl 37% ou NaOH 1M de 1h, 4h ou 6h suivi de 1h à 250°C) du rapport d'intensité des bandes 2900/2917 cm^{-1} en fonction du rapport d'intensité des bandes 1730/1630 cm^{-1} de lin de référence

3.3.4.2. Évolution des rapports d'aires

La seconde approche envisagée pour représenter l'évolution de l'altération artificielle du lin moderne consiste à comparer les rapports d'aires des bandes vibrationnelles rassemblant le maximum de variabilité. Cette fois-ci, au lieu d'utiliser uniquement les intensités de certaines fréquences bien choisies, c'est l'intégrale des intensités entre deux fréquences définissant un massif vibrationnel qui est mesurée. Ceci permet d'avoir une information plus complète que dans le seul cas des mesures d'intensité, car la mesure d'aire englobe également des données liées à l'élargissement des bandes. Comme détaillé lors de l'étude des rapports d'intensité, les principales évolutions de bandes lors de la dégradation du lin sont constatées pour le massif vibrationnel des liaisons CH (intégration entre 3000 et 2730 cm^{-1}) et la zone vibrationnelle correspondant aux vibrations des bandes C=O et C=C (intégration entre 1800 et 1500 cm^{-1}). Le rapport des aires de ces deux zones du spectre sera mesuré, il traduira l'évolution des fonctions organiques réactives C=O et C=C. Afin de normaliser les aires mesurées à la quantité de signal obtenu pour chaque spectre en fonction du contact avec l'échantillon, l'aire du massif vibrationnel CH sera également comparée à l'aire du massif de vibration des liaisons C-O-C (intégration entre 1200 et 800 cm^{-1}).

La Figure 3-28 représente l'évolution avec le chauffage à différentes températures du lin moderne du rapport d'aires CH/CO en fonction du rapport d'aires CH/COC. Il est possible de constater que le chauffage des échantillons provoque, dans un premier temps, une diminution du rapport CH/COC, liée à la dégradation des hémicelluloses qui se manifestent entre autre dans le massif vibrationnel des liaisons CH, puis pour des traitements thermiques plus intenses une diminution graduelle du rapport CH/CO, liée à l'augmentation en intensité du massif vibrationnel des liaisons C=O/C=C à mesure que l'état du textile se rapproche d'une carbonisation. A la différence des évolutions observées lors de la représentation des rapports d'intensité, ici il est possible de constater une forte similitude entre

les échantillons traités à 150 et à 200°C : ceci est dû à une séparation incomplète par le rapport d'aire CH/CO. De même, le fragment de lin chauffé 1h à 250°C appartient ici également au groupe d'échantillons chauffés à 200°C.

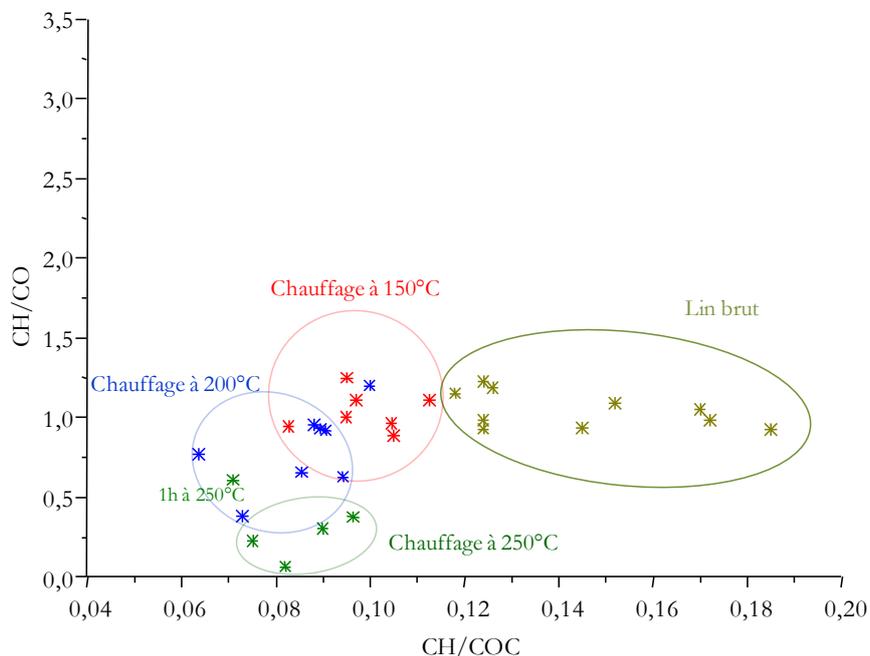


Figure 3-28 : Représentation de l'évolution avec le chauffage (de 150° à 150°C et de 1h à 24h) du rapport d'aires des bandes CH/CO en fonction du rapport d'aires des bandes CH/COC de lin de référence

La Figure 3-29 représente l'évolution avec le traitement acide ou basique du lin moderne du rapport d'aires CH/CO en fonction du rapport d'aires CH/COC. Il est possible de constater que les lins bruts non traités occupent cette fois-ci les valeurs les plus faibles en ordonnées ainsi que les plus élevées en abscisse. Les lins traités par acide correspondent à des valeurs de rapports similaires aux échantillons chauffés à 150°C et présentés en Figure 3-28. En ce qui concerne les échantillons traités par base, plusieurs des points obtenus ne sont pas distinguables des échantillons traités par acide. En revanche, il est possible d'observer que pour deux durées prolongées de traitement basique (6h et 7h), le rapport d'aires CH/CO est significativement plus important.

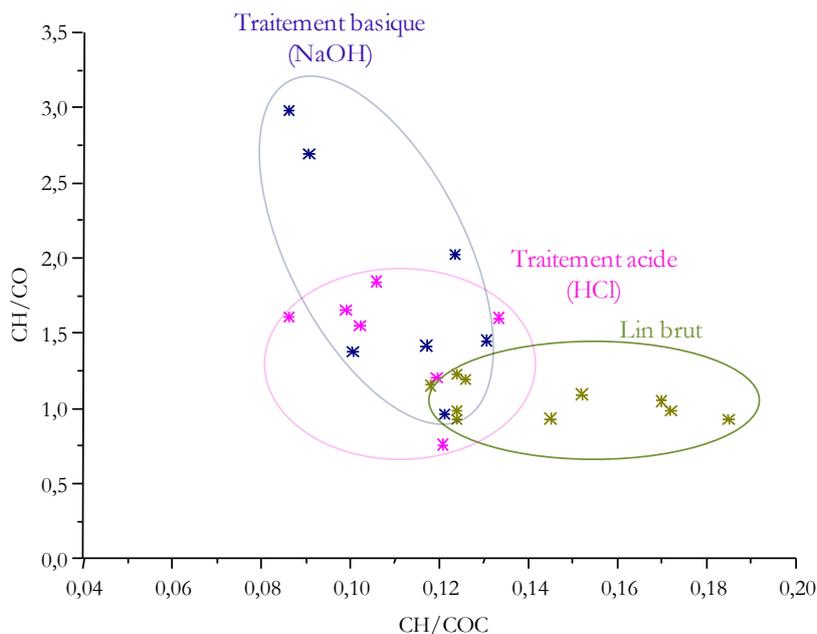


Figure 3-29 : Représentation de l'évolution avec le traitement acide (HCl 37%) ou basique (NaOH 1M) du rapport d'aires des bandes CH/CO en fonction du rapport d'aires des bandes CH/COC de lin de référence

L'évolution des rapports d'aires de l'ensemble des échantillons de lin moderne altérés artificiellement est rassemblée en Figure 3-30. Plusieurs phénomènes peuvent être observés. Tout d'abord, la distribution de points correspondant aux échantillons bruts de lin moderne indique une variabilité cinq fois plus grande avec le rapport CH/CO (écart-type de 0,11) qu'avec le rapport CH/COC (écart-type de 0,02), malgré l'effet visuel lié aux différences d'échelle en abscisse et en ordonnée. Cette dispersion traduit l'hétérogénéité du matériau, liée à la présence plus ou moins importante des hémicelluloses et visible notamment par l'augmentation légère de l'intensité de la bande à 1730 cm^{-1} . Ce caractère hétérogène se répercute également en moindre mesure sur le massif de vibration des liaisons CH. Il est également possible de constater l'évolution des rapports d'aires avec les différents paramètres d'altération. L'oxydation par chauffage plus ou moins intense se manifeste sur une diminution en intensité du massif de vibration des liaisons CH et une augmentation des bandes présentes dans la zone vibrationnelle des C=O/C=C. Ce phénomène se répercute sur les aires par une diminution des rapports CH/CO et CH/COC, diminution moins marquée pour ce dernier. Cette évolution peut être observée pour tous les échantillons chauffés ainsi que les échantillons traités par acide ou base puis chauffés. En ce qui concerne le traitement acide, la dégradation de l'échantillon est due à l'hydrolyse de la cellulose et non à son oxydation. En effet, si à première vue la distribution de points associés aux spectres de lins traités par acide est relativement proche des échantillons oxydés par chauffage, il est possible de constater que les échantillons traités par acide présentent des rapports CH/CO et CH/COC légèrement supérieurs aux fragments chauffés, ce qui témoigne de la préservation des hémicelluloses dans ce protocole, manifeste au niveau du massif de vibration des liaisons CH. Les échantillons traités par base sont, avec cette représentation, relativement similaires à ceux traités par acide dans la mesure où leur quantité d'hémicelluloses n'est pas modifiée. La diminution de la bande vibrationnelle à 1730 cm^{-1} , constatée pour certains échantillons lors du traitement basique, se traduit par la dispersion des points vers les hautes valeurs de rapports CH/CO.

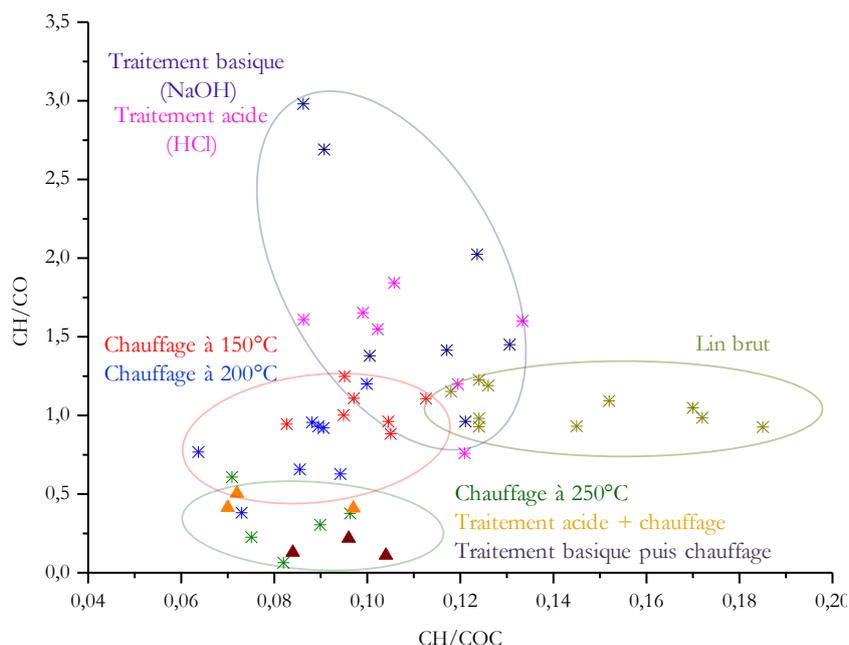


Figure 3-30 : Représentation pour l'ensemble des protocoles de dégradation de l'évolution du rapport d'aires des bandes CH/CO en fonction du rapport d'aires des bandes CH/COC de lin de référence

3.3.4.3. Discussion autour des représentations graphiques proposées

Deux approches, reposant respectivement sur l'étude du rapport d'intensité entre des bandes de fréquences fixées et l'étude du rapport entre les aires de bandes vibrationnelles bien définies, ont été envisagées pour représenter l'altération artificielle d'un échantillon de lin. Elles ont été élaborées de façon à traduire au mieux les variations de spectre induites par les différents traitements testés (chauffage de l'échantillon, traitement acide, basique et traitement acide ou basique suivi du chauffage). Les principales zones du spectre infrarouge impactées par l'altération d'un fragment de lin sont le massif vibrationnel des liaisons CH ainsi que la zone vibrationnelle associée aux liaisons C=O et C=C. Le massif de vibration des liaisons C-O-C est relativement invariant dans l'ensemble du domaine de dégradation, il est seulement impacté par la carbonisation de l'échantillon qui élimine progressivement les atomes d'oxygène et hydrogène appartenant à la cellulose.

Les deux approches montrent une bonne efficacité pour traduire quantitativement les évolutions spectroscopiques lors de la dégradation progressive de l'échantillon de lin : en effet, dans le cas du traitement thermique du lin par exemple, les groupes de points obtenus permettent de diagnostiquer l'étendue de la dégradation subie. Il existe des chevauchements, pour certains points, dus au fait que certains états d'altération peuvent être expliqués par plusieurs couples de paramètres (durée ; température). Pour les textiles traités par acide et base, les tendances sont moins franches mais le suivi progressif d'un échantillon traité de plus en plus longtemps reste possible. Toutefois, le diagnostic se complique nettement lorsque les échantillons dégradés de façons très différentes sont représentés sur le même graphique. L'hétérogénéité du lin, faible d'un point de vue spectroscopique et moléculaire, mène tout de même à une dispersion non négligeable des points obtenus pour chaque duplicata d'expérience. Ce sont donc des nuages de points relativement larges et se recouvrant parfois qui sont obtenus lorsque les protocoles d'altération sont comparés [Figure 3-27, Figure 3-30]. De plus, des phénomènes chimiques différents peuvent conduire à des spectres

infrarouges trop peu différents pour que la représentation fasse une distinction claire entre les deux. C'est le cas pour le traitement thermique à 150°C et le traitement acide, qu'il est possible de distinguer par observation globale des spectres mais qui deviennent très similaires lors de la comparaison des rapports proposés d'intensité ou d'aires [Figure 3-27, Figure 3-30]. A contrario, les spectres obtenus suite au traitement acide ou basique suivi du chauffage de l'échantillon de lin moderne sont très différents mais ils ne sont pas différenciés par la comparaison des rapports d'aires.

À la lumière des résultats obtenus au cours de cette étude et malgré les limites des systèmes de représentation proposés, il est possible de noter que le massif vibrationnel des liaisons CH permet un diagnostic de dégradation beaucoup plus efficace que le massif vibrationnel regroupant les liaisons C=O et C=C. En effet, ce dernier est une zone vibrationnelle complexe dans laquelle la poussée des bandes peut avoir des significations très différentes (oxydation ou hydrolyse pour une poussée de la bande à 1730 cm^{-1} , traitement basique pour diminution de cette même bande, augmentation de l'intensité de la bande entre 1580 et 1590 cm^{-1} lors de la carbonisation). Le massif vibrationnel des liaisons CH traduit des évolutions plus évidentes à suivre : aucun des protocoles d'altération testé ici ne témoigne de l'augmentation en intensité d'une de ces bandes (2917, 2900, 2850 cm^{-1}). Seule une teneur locale en hémicelluloses plus importante (et pour d'autres matériaux cellulosiques, en lignine) semble conduire à une augmentation des bandes à 2917 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} . Les seules évolutions constatées de ce massif suite aux différents protocoles de dégradation sont une diminution des bandes à 2917 et 2850 cm^{-1} lors de la dégradation des hémicelluloses (par traitement thermique) ou une absence d'évolution du massif dans les autres cas (traitement acide ou basique). Les tests de vieillissement réalisés sur coton de référence, contenant beaucoup moins d'hémicelluloses, ont permis d'avancer l'hypothèse émise ici et à plusieurs reprises que les bandes vibrationnelles situées à 2917 et 2850 cm^{-1} sont, au moins en partie, dues aux hémicelluloses [Annexe 3-2]. En effet, les bandes à 2917 et 2850 cm^{-1} sur le coton non chauffé sont plus faibles que dans le lin et disparaissent rapidement avec le chauffage des échantillons.

3.3.4.4. Quel apport pour une approche par analyse multivariée ?

Consécutivement aux représentations réalisées par comparaison des rapports d'intensité et des rapports d'aires, une approche par Analyse en Composantes Principales (ACP) est envisagée afin de prendre en compte un plus grand nombre de paramètres en même temps. L'analyse en composantes principales vise à discriminer des échantillons auxquels est associé un nombre de variables p supérieur à deux, rendant impossible une représentation en deux dimensions. Cette analyse multivariée consiste à construire un nouveau repère dont les axes sont des combinaisons linéaires des p variables. Ces axes sont appelés composantes principales. La première composante principale est construite de manière à exprimer la plus grande variance pour les échantillons étudiés. La deuxième composante est prise de manière à être orthogonale à la première et à exprimer la plus grande variance dans ce plan. De façon itérative, on doit construire autant de composantes principales que de variables décrivant initialement le système. On représente ensuite les deux premières composantes principales, représentant une grande majorité de la variance du système, dans un espace à deux dimensions (Jolliffe, 2005).

Ici, l'objectif est d'étudier la prise en compte simultanée de tous les paramètres précédemment définis, intensités d'absorbance et des aires de bandes vibrationnelles préalablement utilisées. Les variables choisies sont les deux aires

de bandes étudiées correspondant aux massifs CH et CO. La bande COC est intégrée à l'étude par le biais de la normalisation qu'elle permet pour le rapport d'aire CH/COC. Concernant les intensités d'absorbance, trois d'entre elles ont été utilisées : l'intensité à 2900 cm^{-1} , correspondant au massif CH, ainsi que la bande à 1730 cm^{-1} pour suivre l'oxydation et celle à 1590 cm^{-1} pour suivre la carbonisation des échantillons. Toutefois, la première étape consiste à regarder quelles sont les variables utilisées corrélées afin d'identifier le nombre minimum de variables nécessaires à intégrer au calcul pour représenter les échantillons. Grâce à un calcul développé sous le langage de programmation R par Antoine Geoffroy, doctorant au laboratoire, le cercle de corrélation des variables sur les composantes principales est obtenu pour l'ensemble des échantillons modèles [Figure 3-31].

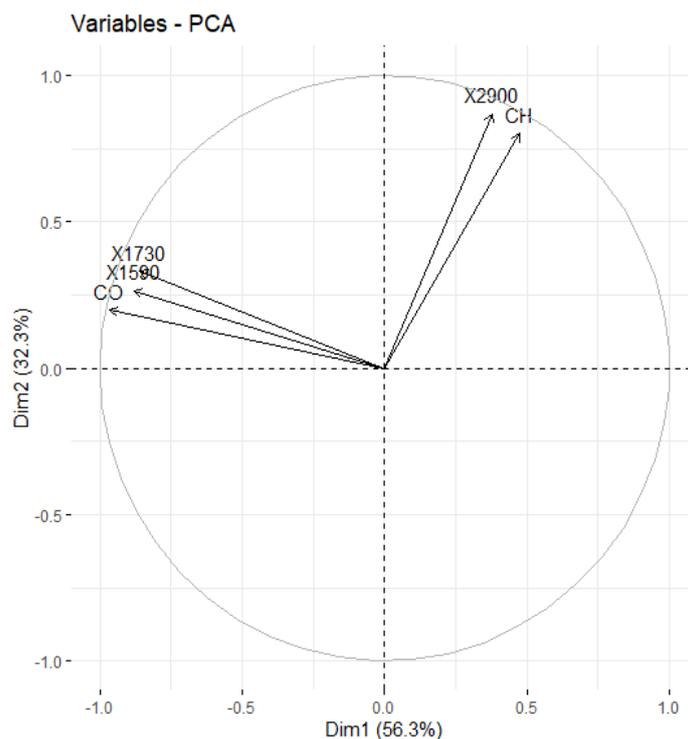


Figure 3-31 : Cercle de corrélation ACP des 5 variables utilisées (Dim 1 et 2 : composantes principales 1 et 2)

Il est possible de constater que, comme attendu d'après la variabilité observée pour les spectres, seulement deux variables suffisent à exprimer plus de 80% de la variance du système : en effet, les trois variables associées à la zone vibrationnelle des liaisons C=O et C=C (aire « CO » entre 1800 et 1500 cm^{-1} , intensités à 1590 et à 1730 cm^{-1}) apparaissent étroitement corrélées. De même, les variables associées au massif de vibration des liaisons CH (aire du massif CH entre 3000 et 2800 cm^{-1} et intensité de la bande à 2900 cm^{-1}) sont fortement corrélées. Il est par ailleurs possible de constater que les deux groupes de variables corrélées sont orthogonales entre elles, ce qui traduit le fait que la variance du système s'exprime intégralement à travers le suivi de ces deux zones vibrationnelles. Les protocoles d'altération développés au laboratoire étant sensiblement plus intenses que l'altération naturelle d'un textile archéologique, provenant de fouilles ou conservé en musée, nous sommes ainsi en mesure de dire que les choix faits précédemment concernant l'utilisation de rapports d'intensité ou de rapports d'aires sont suffisants pour décrire l'évolution spectroscopique du lin modèle dégradé, donc par extension des lins archéologiques.

3.3.4.5. Évolution de la cristallinité

S'il est complexe de discriminer efficacement les différents états d'altération du lin par représentation graphique découlant des spectres infrarouge, c'est parce que des modifications spectrales à l'origine des spectres de lin dégradé peuvent correspondre à une évolution moléculaire franche (oxydation par exemple) mais également à des changements de comportement macromoléculaire (tels que des variations de cristallinité). Si les paragraphes précédents s'intéressent aux modifications fonctionnelles constatées au sein du matériau composite qu'est le lin (oxydation ou hydrolyse de la cellulose, dégradation des hémicelluloses), les modifications structurales au sein d'un même polymère sont également à prendre en considération car elles se répercutent sur le spectre infrarouge obtenu, bien qu'elles soient plus subtiles à identifier. Des modifications importantes de cristallinité peuvent être attendues à l'issue des protocoles de dégradation expérimentaux sur lin moderne aussi bien que sur les textiles archéologiques étudiés. Par exemple, un environnement basique influence peu la structure chimique du lin mais est documenté dans la littérature comme susceptible de modifier sa cristallinité, comme détaillé en section 3.2 de ce chapitre. Le paragraphe 3.2.4.2 présente les différentes fréquences d'intérêt utilisées dans la littérature pour suivre la cristallinité d'un matériau cellulosique en spectroscopie infrarouge.

Dans cette partie, le choix a été fait de confronter deux nouveaux rapports d'intensité pour suivre le comportement cristallin des échantillons de lin dégradés, rapports tirés des comportements spectroscopiques de chaque structure (cellulose I, II et amorphe) proposés par M. Nelson et R. O'Connor dans les années 1960 (Nelson & O'Connor, 1964b). Le rapport d'intensité I_{1430}/I_{1420} a d'abord été calculé : il est supérieur à 1 pour les échantillons correspondant principalement à de la cellulose I et inférieur à 1 pour les échantillons correspondant soit à de la cellulose II, soit à de la cellulose amorphe. Comme ce rapport ne suffit pas à discriminer la cellulose amorphe de la cellulose II, un second rapport d'intensité est étudié, I_{897}/I_{893} . Lorsque le rapport I_{897}/I_{893} est supérieur à 1, l'échantillon étudié est principalement constitué de cellulose I ou amorphe, en revanche ce rapport sera inférieur à 1 pour les échantillons majoritairement constitués de cellulose II. La confrontation de ces deux rapports permet la représentation en deux dimensions des caractéristiques cristallines :

- Pour $I_{1430}/I_{1420} > 1$ et $I_{897}/I_{893} > 1$: plutôt cellulose I.
- Pour $I_{1430}/I_{1420} < 1$ et $I_{897}/I_{893} > 1$: plutôt cellulose amorphe.
- Pour $I_{1430}/I_{1420} < 1$ et $I_{897}/I_{893} < 1$: plutôt cellulose II.

La Figure 3-32 présente les résultats obtenus pour les échantillons de lin moderne dégradés artificiellement. Elle permet d'estimer le caractère plutôt amorphe ou plutôt cristallin (I) de la cellulose contenue dans les échantillons. La littérature mentionne un taux de cristallinité pour la cellulose du lin et du coton proche de 70% (Biganska, 2002). Il s'agit donc d'une tendance liée à une évolution plutôt qu'une identification de structure amorphe ou cristalline formelle. On peut constater grâce à la Figure 3-32 que si les échantillons sont bien dispersés suivant le rapport I_{1430}/I_{1420} , ils sont au contraire très proches en ce qui concerne le rapport I_{897}/I_{893} .

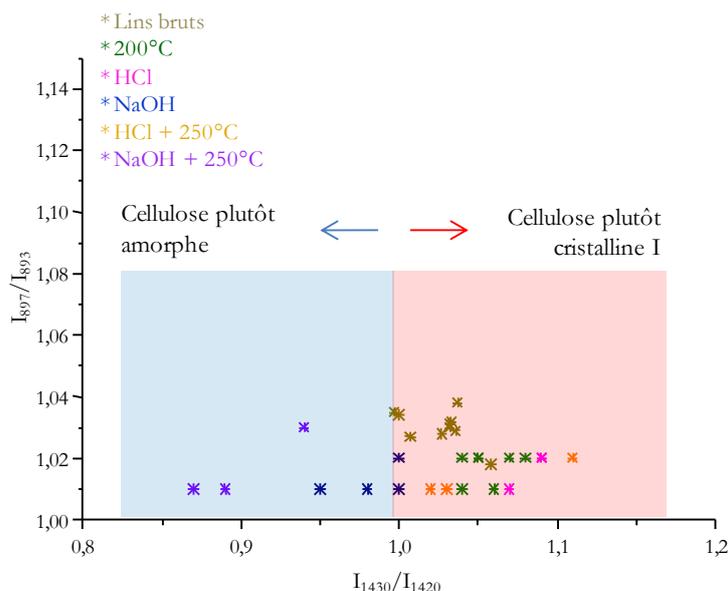


Figure 3-32 : Rapport d'intensité I_{897}/I_{893} en fonction du rapport d'intensité I_{1430}/I_{1420} pour le suivi de la cristallinité des échantillons modèles

Les échantillons de lin moderne traités par acide, base, chauffage à 200°C, ainsi que par acide ou base suivi de chauffage à 250°C montrent un comportement cristallin assez différent. Les échantillons de lin brut non dégradé, de lin chauffé à 200°C, traité par acide ou encore traité par acide puis chauffé à 250°C présentent des rapports I_{1430}/I_{1420} et I_{897}/I_{893} tous les deux supérieurs à 1 indiquant une structure plutôt de type cellulose cristalline I. En revanche, les échantillons traités par base ainsi que ceux traités par base suivi du chauffage à 250°C traduisent une évolution vers structure plus amorphe. Il semble donc que le traitement basique du lin induise une augmentation des phases amorphes, ce qui a ensuite pour conséquence de mener à une dégradation très poussée lors du chauffage (carbonisation) alors qu'un traitement analogue sur le lin immergé dans l'acide ne conduit qu'à une oxydation intense du matériau et une dégradation des hémicelluloses, sans carbonisation. Ce phénomène, déjà présenté brièvement au paragraphe 3.3.3 autour des échantillons traités par acide ou base puis chauffés, est vraisemblablement dû au fait que les phases amorphes sont beaucoup plus facilement dégradées que les phases cristallines (Colom *et al.*, 2003 ; Elamin *et al.*, 2018). Dans le cas de ces échantillons modèles, un facteur supplémentaire à prendre en compte est la présence d'hémicelluloses. Si le traitement thermique les élimine, les traitements acide et basique semblent les dégrader en moindre mesure. Toutefois, les rapports étudiés ciblent spécifiquement la cristallinité de la cellulose : si les échantillons traités par base indiquent une structure cristalline amorphe, ce n'est pas le cas des échantillons traités par acide. Ceci indique bien que le caractère amorphe des hémicelluloses n'influence pas les rapports utilisés pour caractériser la cristallinité de la cellulose dans le lin.

La méthodologie présentée dans cette partie, englobant l'observation macroscopique des textiles, les comparaisons des spectres infrarouges obtenus puis la confrontation de différentes approches pour quantifier et discriminer les différentes voies de dégradation afin de documenter les évolutions chimiques et structurales ayant lieu au sein de chaque échantillon, a permis d'améliorer la compréhension des différents états de dégradation du lin, à travers plusieurs protocoles expérimentaux sur lin moderne impliquant le chauffage comme le traitement acide ou basique de l'échantillon.

Les traitements réalisés sur lin moderne ont permis de documenter l'évolution de la composition chimique du lin soumis à différentes conditions de dégradation expérimentales. Ces travaux vont permettre d'appréhender au mieux le comportement de deux corpus d'échantillons archéologiques.

3.4. États de dégradation des échantillons de lin archéologiques

Deux corpus d'échantillons archéologiques sont étudiés dans cette partie : les textiles conservés dans les collections du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre, prélevés ou analysés *in situ* dans les réserves, ainsi qu'une partie des échantillons prélevés sur le site de la nécropole d'Assassif et conservés au pôle archéométrie de l'IFAO, identifiés comme étant composés de lins dégradés sans imprégnation organique. Les échantillons provenant du Louvre ont été caractérisés en France avec le spectromètre infrarouge Alpha tandis que les échantillons provenant d'Assassif ont été analysés en Égypte avec le spectromètre infrarouge Nicolet iS5. Ces deux appareils ont été présentés en chapitre 2 de ce manuscrit.

3.4.1. Les textiles provenant du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre

Huit échantillons sont utilisés dans cette étude. Il s'agit des échantillons 19, 22, 23, 30, 31, 33, 34 et 35 présentés au chapitre 2. Les spectres infrarouges enregistrés pour ces fragments de lin sont présentés en Figure 3-33.

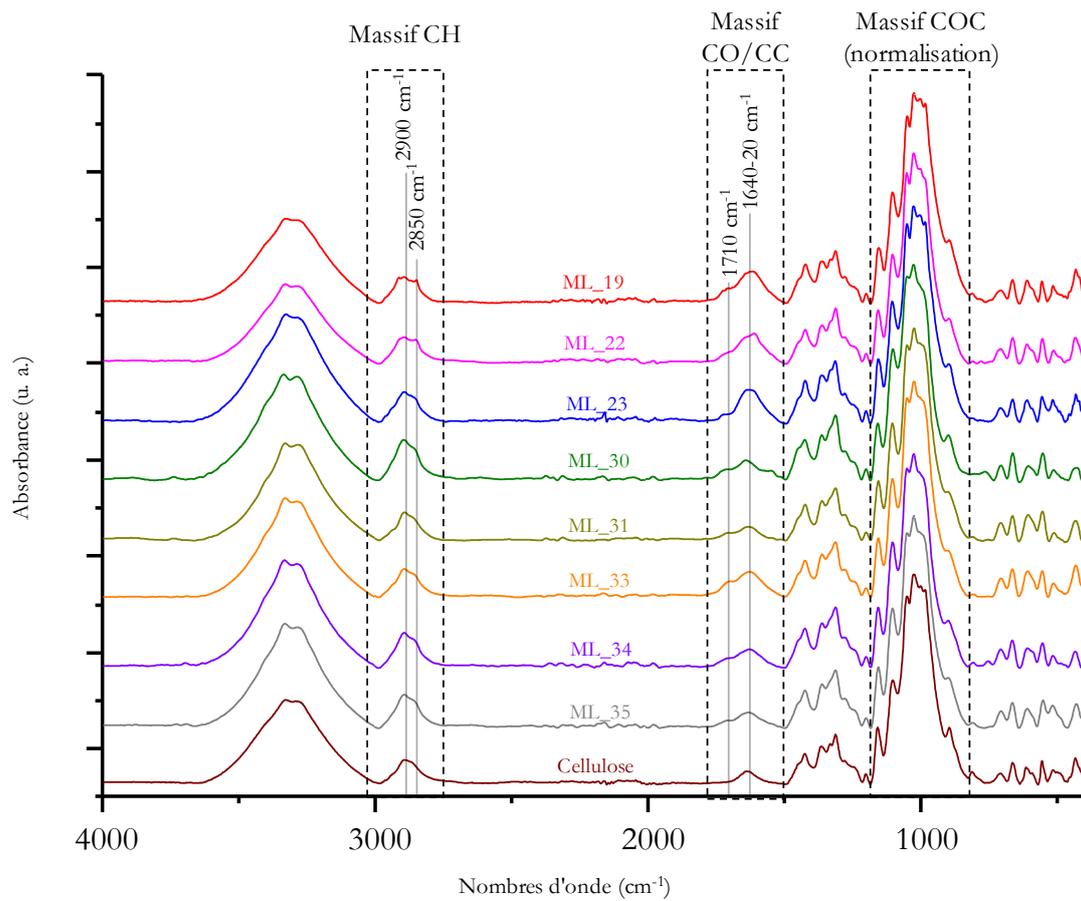


Figure 3-33 : Spectres ATR-IR (Alpha) des échantillons de lins archéologiques provenant du Département des Antiquités Égyptiennes, musée du Louvre

Malgré la grande similarité apparente à première vue entre tous ces spectres, quelques différences peuvent être identifiées. À l'instar des échantillons modèles, ici aussi le massif vibrationnel des liaisons CH et la zone entre 1800 et 1500 cm^{-1} correspondant à la vibration des liaisons C=O et C=C rassemblent les principales variations d'un spectre à l'autre. Les échantillons 19 et 22 présentent un massif CH pourvu d'une contribution à 2850 cm^{-1} , ainsi qu'un épaulement assez faible vers 2917 cm^{-1} . Ce constat semble indiquer la présence résiduelle d'hémicelluloses, tandis que les six autres échantillons possèdent un massif CH centré sur 2900 cm^{-1} avec diminution nette des contributions à 2917 et 2850 cm^{-1} , laissant supposer une dégradation totale des hémicelluloses. La comparaison de ces six spectres avec la cellulose de référence montre des compositions chimiques très similaires : massif de vibration des liaisons C=O/C=C, de morphologie similaire avec une bande principale entre 1640 et 1620 cm^{-1} liée à l'eau adsorbée ainsi qu'aux fonctions carbonyles, et un épaulement plus ou moins marqué à 1710 cm^{-1} . Ces échantillons décrivent le cas d'une dégradation naturelle des hémicelluloses, sans traitement thermique intense avec une possible oxydation ou hydrolyse légère de la cellulose identifiable par l'épaulement à 1710 cm^{-1} mais trop peu marquée pour qu'une différenciation claire entre ces deux voies de dégradation soit possible.

3.4.2. Les textiles provenant de la nécropole de l'Assassif

Dix échantillons sont utilisés pour cette étude. Ils sont identifiés parmi l'ensemble des échantillons prélevés dans la nécropole de l'Assassif comme étant faits de lin sans imprégnation de matériaux organiques exogènes. Les spectres infrarouges enregistrés pour ces textiles archéologiques sont présentés en Figure 3-34.

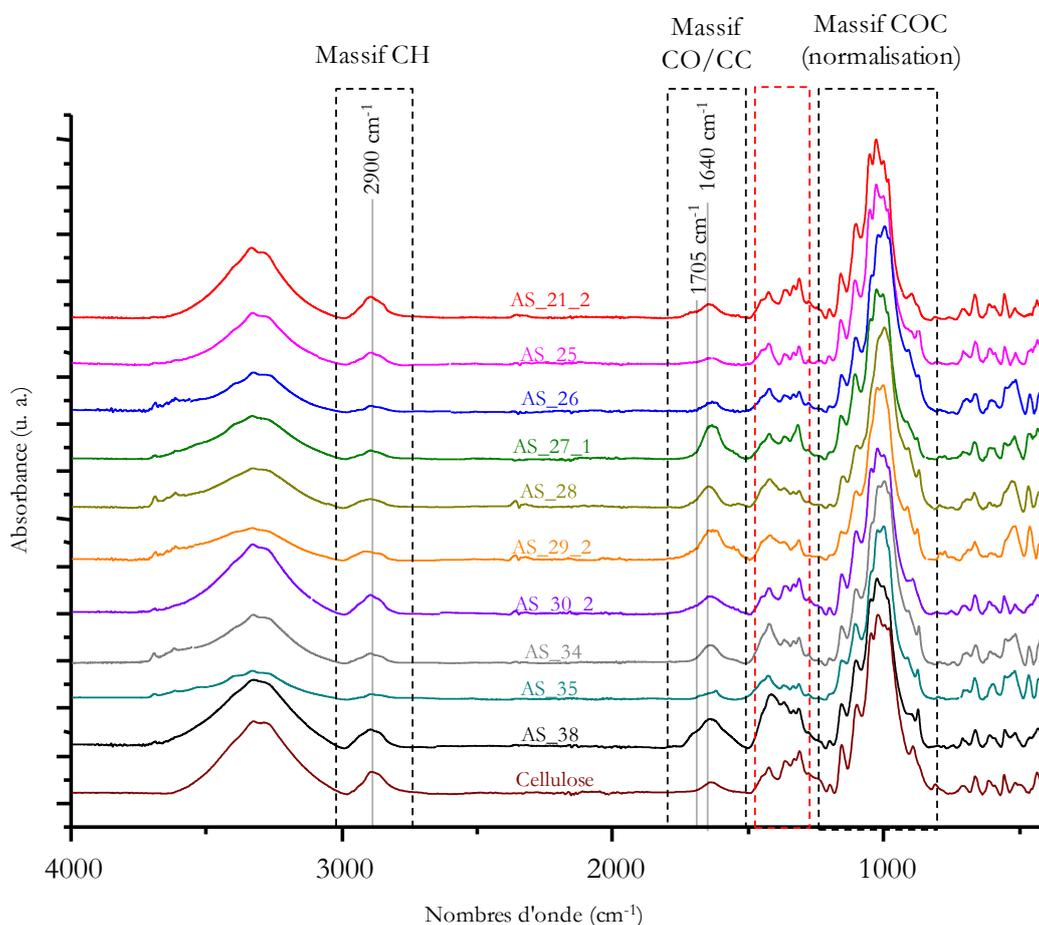


Figure 3-34 : Spectres ATR-IR (iS5) des échantillons de lin dégradé provenant de la nécropole de l'Assassif, Égypte

Les spectres infrarouges enregistrés pour ces échantillons sont de profil beaucoup plus variés que ceux conservés au musée du Louvre [Figure 3-33, Figure 3-34]. On peut notamment constater qu'après normalisation des spectres en intensité d'absorbance sur le massif de vibration des liaisons C-O-C, des intensités très différentes sont obtenues pour le reste du spectre. Les échantillons 26, 34 et 35 montrent des bandes vibrationnelles particulièrement peu intenses. Malgré ces constatations, il est possible d'observer que le massif vibrationnel des liaisons CH reste centré sur la bande à 2900 cm^{-1} , avec absence de contributions significatives à 2917 et 2850 cm^{-1} . Dans le cas des spectres des échantillons 28 et 29_2, le massif CH est relativement élargi vers les hautes et les basses fréquences. Pour l'ensemble des spectres, la comparaison avec le spectre de cellulose permet de suggérer, une fois encore, que les hémicelluloses ont été dégradées. Le massif de vibration des liaisons C=O et C=C est centré sur 1640 cm^{-1} pour l'ensemble des échantillons. Seul l'échantillon 38 présente un épaulement autour de 1705 cm^{-1} , indiquant une certaine oxydation ou hydrolyse de la cellulose. Pour l'ensemble des autres échantillons, les spectres obtenus permettent d'identifier une composition chimique identique à la cellulose. Il existe toutefois des modifications dans la zone vibrationnelle 1500-1200 cm^{-1} , encadrée en rouge en Figure 3-34. Ces modifications spectrales seront étudiées dans le paragraphe 3.4.4 de cette partie.

3.4.3. Diagnostic d'altération des échantillons archéologiques

Les trois approches envisagées sur les échantillons modèles sont appliquées aux échantillons archéologiques. Elles ont pour objectif d'expliquer les états d'altération rencontrés sur ces échantillons anciens à la lumière des connaissances rassemblées autour des échantillons modèles.

3.4.3.1. Représentation des rapports d'intensité d'absorbance

Les rapports d'intensité d'absorbance mesurés pour les textiles archéologiques provenant du site de l'Assassif et du musée du Louvre sont représentés graphiquement et comparés aux lins modernes ayant subi un traitement acide ou basique ainsi qu'au lin brut et à la cellulose [Figure 3-35]. Une comparaison avec les représentations proposées suite au chauffage des échantillons permet de constater que le chauffage n'est pas un mode de dégradation qui explique les signatures spectroscopiques obtenues pour les échantillons archéologiques, compte tenu des valeurs importantes de rapports I_{1730}/I_{1630} et I_{2900}/I_{2917} mesurées en Figure 3-27. C'est pourquoi la Figure 3-35 compare uniquement les textiles archéologiques avec les échantillons modèles ayant été traités par acide ou par base. Il apparaît que les dégradations acide ou basique expliquent relativement bien l'état d'altération dans lequel ces textiles sont retrouvés. Il est intéressant de constater que, comme supposé à l'observation des spectres, les échantillons du musée du Louvre présentent un état d'altération nettement plus homogène que ceux de l'Assassif. D'autre part, la comparaison de ces échantillons avec la cellulose permet d'observer que les échantillons de l'Assassif sont plus similaires à ce polymère que ceux du Louvre qui possèdent en moyenne un rapport I_{1730}/I_{1630} plus grand et un rapport I_{2900}/I_{2917} plus petit que celui de la cellulose.

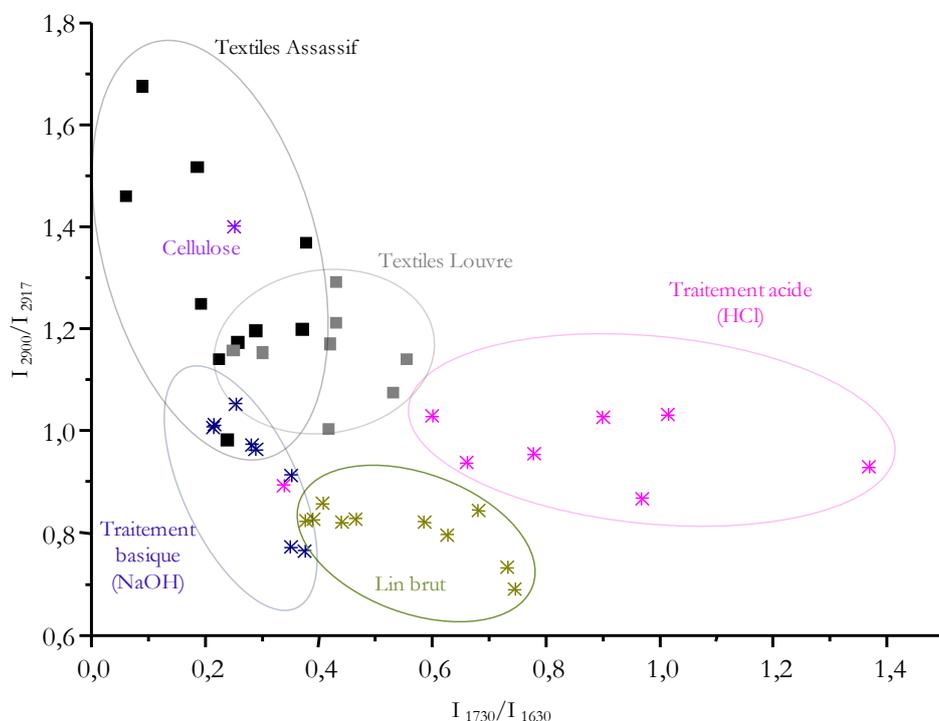


Figure 3-35 : Évolution des rapports d'intensités des textiles de l'Assassif et du Louvre comparés aux lins modernes traités par acide ou base et à la cellulose C3

3.4.3.2. Représentation des rapports d'aires

Les rapports d'aires de bandes mesurés pour les textiles archéologiques provenant du site de l'Assassif et du musée du Louvre sont représentés graphiquement et comparés à l'ensemble des lins modernes ayant subi un protocole de dégradation artificiel (chauffage, acide, base, acide ou base suivi de chauffage) ainsi qu'au lin brut et à la cellulose [Figure 3-36]. Ainsi, il est possible d'observer la dispersion des échantillons archéologiques par rapport aux échantillons modèles préparés au laboratoire. La dispersion des échantillons modèles suivait la tendance proposée au paragraphe 3.3.4.2, avec les lins traités par acide et par base présentant des rapports CH/CO plus grands que les lins bruts et les lins traités par chauffage, précédé ou non d'immersion dans l'acide ou la base, évoluant vers des rapports CH/CO les plus faibles, sans évolution très significative du rapport CH/CO dans chacun des cas [Figure 3-30]. Toutefois, ici, les échantillons provenant de l'Assassif présentent au contraire une variabilité importante du rapport CH/CO, liée vraisemblablement à la diversité des intensités constatées à l'observation des spectres. D'autre part, ces échantillons sont ici très différents de la cellulose et semblent pour certains correspondre aux échantillons de lin chauffé, avec leurs valeurs de rapport CH/CO relativement faibles. Par comparaison visuelle des spectres infrarouges des lins chauffés et des échantillons de l'Assassif, il est possible de dire qu'une telle correspondance n'est pas cohérente, les échantillons de l'Assassif ne possédant pas de bande vibrationnelle entre 1730 et 1710 cm^{-1} qui indiquerait une oxydation ou hydrolyse de la cellulose. Les échantillons de textile du Louvre sont dispersés de façon plus prévisible, indiquant des échantillons modérément altérés de façon similaire à un traitement acide ou un léger chauffage. Il apparaît donc que la représentation par le rapport d'aires n'est probablement pas celle qui explique le mieux la dégradation des textiles archéologiques.

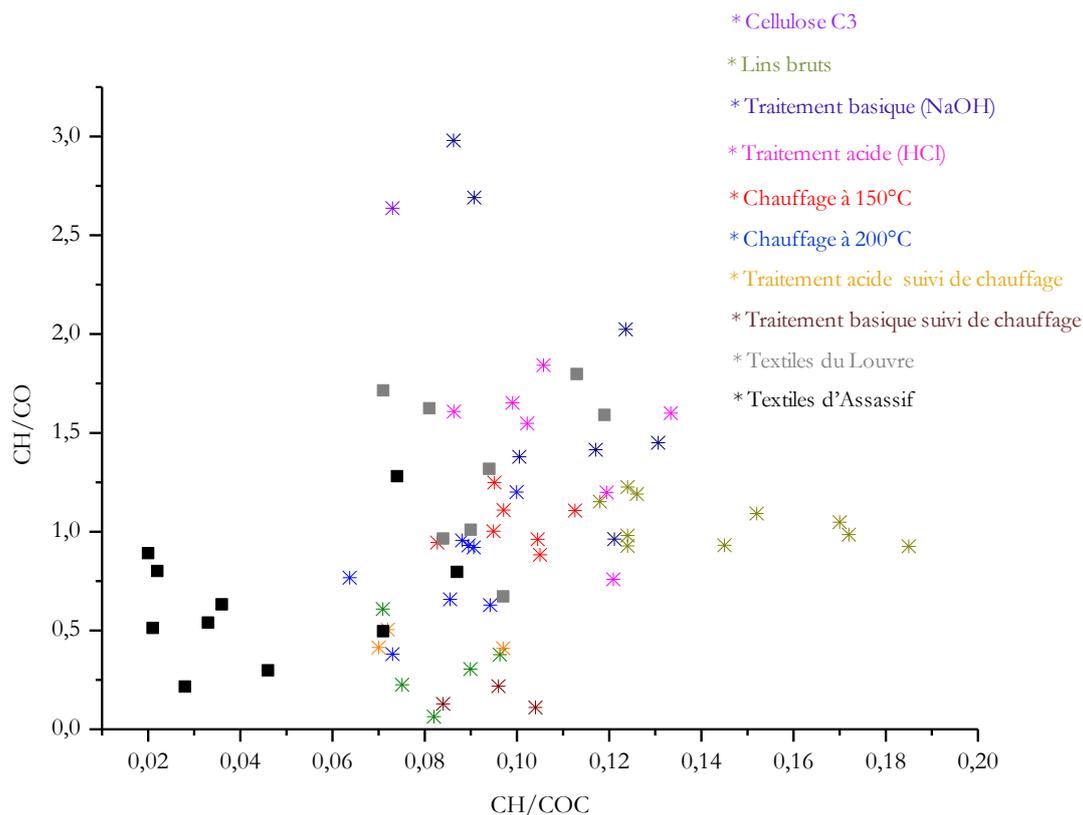


Figure 3-36 : Évolutions des rapports d'aires des textiles d'Assassif et du Louvre comparés à l'ensemble des lins modèles dégradés

3.4.3.3. Discussion autour des résultats obtenus

Les représentations graphiques testées pour représenter l'altération des textiles archéologiques fournissent toutes les deux des résultats encourageants. Elles se basent sur des méthodes complémentaires de traitement, la première reposant sur la comparaison de rapports d'intensité d'absorbance et la seconde sur celle de rapports d'aires de bandes. Les performances de ces représentations pour expliquer l'altération des échantillons modèles artificiellement dégradés ont été décrites en paragraphe 3.3.4.3. À ce stade de l'étude, il est possible de conclure que les représentations ont des qualités comparables et connaissent des limites bien définies : certains types d'altération sont confondus quand ils auraient du être différenciés.

La représentation graphique se basant sur les rapports d'intensité I_{1730}/I_{1630} et I_{2900}/I_{2917} permet de suivre l'altération, tant de façon quantitative que typologique. Comme les rapports d'intensité traduisent l'évolution morphologique d'un massif vibrationnel, cette approche permet de suivre de façon fine l'altération subie par les textiles archéologiques du Louvre comme ceux de l'Assassif [Figure 3-35]. De plus, la représentation graphique obtenue permet une interprétation quant au mode de dégradation des textiles similaire aux hypothèses faites suite à l'observation des spectres infrarouges.

La représentation graphique se basant sur les rapports d'aires CH/CO et CH/COC est moins performante. La donnée initiale étant l'aire totale d'une bande ou d'un massif vibrationnel, elle permet d'intégrer à l'étude une information spectroscopique plus vaste (l'ensemble du massif et pas uniquement deux fréquences bien choisies) mais

décrit de ce fait moins précisément l'évolution morphologique du massif telle que la diminution ou la poussée d'une bande. Si les évolutions observées sont importantes (par exemple, carbonisation avec poussée de la bande à 1590 cm^{-1}), la mesure d'aires aura du sens, mais pour des modifications fines du profil d'un massif, la mesure d'aire est trop globale pour donner une information précise. Appliquée aux corpus d'échantillons archéologiques, elle explique difficilement l'altération rencontrée pour les échantillons provenant du site de l'Assassif.

3.4.4. Structure cristalline des échantillons archéologiques

Comme détaillé au paragraphe 3.3.4.5 suivant l'évolution de la cristallinité de la cellulose au sein des échantillons de lin modèle dégradés artificiellement, plusieurs approches reposant sur la mesure de rapports d'intensité d'absorbance en spectroscopie infrarouge permettent d'évaluer les modifications structurales ayant lieu avec la dégradation au sein d'un matériau cellulosique. La méthodologie proposée lors de l'étude de ces échantillons consiste à comparer deux rapports d'intensité, I_{1430}/I_{1420} et I_{897}/I_{893} , caractéristiques de certaines structures cristallines de la cellulose décrites en début de ce chapitre. La Figure 3-37 représente l'évolution de ces rapports pour les échantillons archéologiques étudiés ici, à savoir les textiles provenant du musée du Louvre et ceux prélevés sur le site de l'Assassif. En confrontant cette dispersion avec les résultats obtenus pour les échantillons modèles et présentés en Figure 3-32, il est possible de constater plusieurs phénomènes. Premièrement, les textiles provenant du musée du Louvre apparaissent essentiellement constitués de cellulose de structure cristalline I. Il est intéressant d'observer que des textiles archéologiques, sortis de fouilles puis conservés dans une réserve muséale, ont gardé une structure de cellulose cristalline I similaire à un lin moderne. Deuxièmement, les textiles provenant du site de l'Assassif possèdent des structures cristallines très variables d'un échantillon à l'autre : cinq fragments semblent faits d'une majorité de cellulose cristalline I tandis que les quatre autres semblent constitués de davantage de cellulose amorphe. Par ailleurs, les fragments de textiles provenant du site de l'Assassif présentent une dispersion relativement importante dans le sens du rapport I_{897}/I_{893} , atteignant des valeurs jusqu'à 1,13 pour certains échantillons contre 1,05 au maximum pour les textiles du musée du Louvre et 1,03 au maximum pour les échantillons modèles [Figure 3-32]. Il est possible de suggérer que cette différence significative selon le rapport I_{897}/I_{893} soit liée au milieu de vieillissement des échantillons. En effet, les textiles provenant du site de l'Assassif ont été enfouis directement dans les sédiments du sol égyptien. Les textiles du musée du Louvre sont sortis de fouilles depuis plusieurs décennies et sont conservés dans l'atmosphère maîtrisée des réserves du musée.

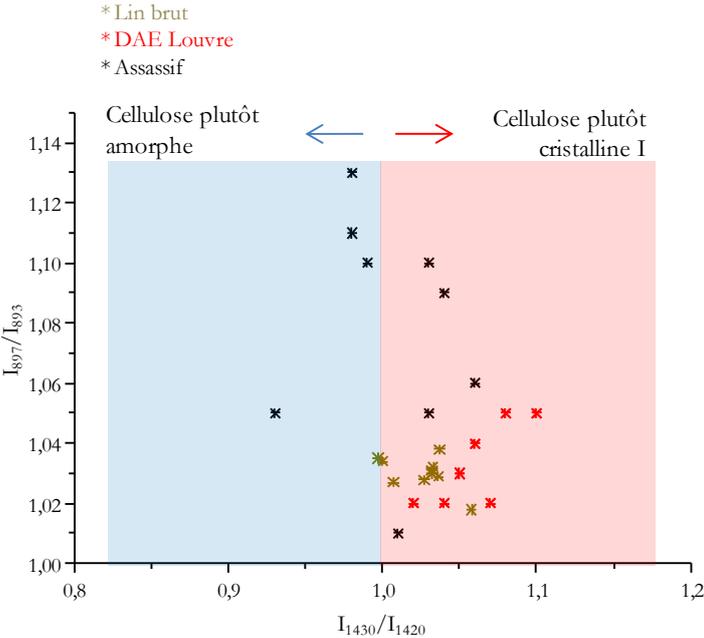


Figure 3-37 : Rapport d'intensité I_{897}/I_{893} en fonction du rapport d'intensité I_{1430}/I_{1420} pour le suivi de la cristallinité des échantillons archéologiques du D. A. E du Louvre et de l'Assassif

3.5. Conclusion

Ce chapitre interroge l'évolution de la structure chimique du lin lors de sa dégradation. Plusieurs mécanismes d'altération (thermique, acide, basique) ont été testés au laboratoire sur lin moderne au moyen de plusieurs protocoles expérimentaux, décrits au chapitre 2. Ils ont eu pour objectif de décrire l'évolution visuelle et spectroscopique du textile. Il est ainsi possible de vérifier que les différents protocoles mis en place conduisent, visuellement comme spectroscopiquement, à des états de dégradation bien distincts. L'étude menée ici vise également à proposer une méthode de représentation et de diagnostic de l'état d'altération des échantillons de lin modèles. Deux approches sont comparées. La première utilise deux rapports d'intensité d'absorbance (I_{1730}/I_{1630} et I_{2900}/I_{2917}) associés aux deux zones vibrationnelles où la variabilité est la plus importante, le massif de vibration des liaisons CH et le massif associé à la vibration des liaisons C=O et C=C. La seconde compare trois rapports d'aires de bandes, les massifs CH, CO et COC. Ces deux approches ont des efficacités comparables pour les échantillons modèles mais discriminent difficilement des modes d'altération parfois très différents pour lesquels les différences spectroscopiques peuvent être très légères.

Ce chapitre a également permis d'approfondir la compréhension des spectres infrarouges de lin. Les protocoles expérimentaux de dégradation ont permis de suivre l'évolution macroscopique et spectroscopique d'échantillons de lin subissant des altérations très différentes et plus ou moins poussées. Il a ainsi été possible de constater que de nombreux phénomènes (oxydation ou hydrolyse de la cellulose, carbonisation) viennent influencer le profil du massif de vibration des bandes C=O et C=C. En revanche, le massif de vibration des liaisons CH ne voit son profil modifié que lors de la dégradation des hémicelluloses. Les protocoles de dégradation testés ont permis de constater que le massif CH ne voit dans aucun scénario ses bandes augmenter sous l'effet de l'altération. Cette information est capitale pour la suite de ce travail car elle permet de borner l'étendue des modifications spectrales liées à l'altération du lin pour, par la suite, différencier les spécificités spectrales signant la présence de composés organiques exogènes. La caractérisation des matériaux organiques retrouvés en contexte archéologiques et susceptibles d'être imprégnés aux échantillons textiles fera l'objet du chapitre 4.

Les méthodologies de traitement de spectres infrarouges ont été appliquées aux échantillons archéologiques. Si l'approche par rapports d'intensité permet de comparer leur état de dégradation avec celui des échantillons modèles artificiellement dégradés, l'utilisation des rapports d'aires s'avère trop peu efficace pour discriminer efficacement les différentes voies de dégradation. Ces deux approches ont été comparées et discutées. Il a également été possible de discuter les états cristallins de la cellulose dans les échantillons archéologiques. Deux comportements bien distincts ont été obtenus : les échantillons provenant de textiles conservés dans les réserves du Département des Antiquités Égyptiennes du Louvre possèdent une cellulose qui apparaît majoritairement de structure cristalline I, native, tandis que les textiles provenant du site égyptien de l'Assassif sont pour certains principalement constitués une cellulose de structure cristalline I, pour d'autres composés d'une cellulose plus amorphe.

Si cette étude a été menée sur des échantillons de lin, moderne comme archéologiques, une approche analogue pourrait permettre de travailler sur des textiles cellulosiques de nature différente, tels que les fibres permettant la fabrication de cordage et de textiles techniques de l'industrie nautique de l'Égypte ancienne.

Bibliographie chapitre 3

Ahvenainen, P., Kontro, I., Svedström, K., 2016. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*, 23 : 1073-1086. DOI : 10.1007/s10570-016-0881-6.

Alves, A. P. P., de Oliveira, L. P. Z., Castro, A. A. N., Neumann, R., de Oliveira, L. F. C., Edwards, H. G. M., Sant'Ana, A. C., 2016. The structure of different cellulosic fibres characterized by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 86 : 324-330. DOI : 10.1016/j.vibspec.2016.08.007.

Area, M., Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation: Recent findings and research methods. *BioResources*, 6 : 5307-5337.

Arseneau, D. F., 1971. Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose. *Canadian Journal of Chemistry*, 49, 4 : 632-638. DOI : 10.1139/v71-101.

Biganska, O., 2002. Etude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-méthylmorpholine-N-oxyle. Thèse de doctorat. Mines de Paris, Paris.

Bílková, L., 2012. Application of infrared spectroscopy and thermal analysis to the examination of the degradation of cotton fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1 : 35-39. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.018.

Bledzki, A. K., Gassan, J., 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 2 : 221-274. DOI : 10.1016/S0079-6700(98)00018-5.

Calvini, P., Gorassini, A., Luciano, G., Franceschi, E., 2006. FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: Evidence for a cluster mechanism of oxidation. *Vibrational Spectroscopy*, 40, 2 : 177-183. DOI : 10.1016/j.vibspec.2005.08.004.

Calvini, P., Gorassini, A., Merlani, A. L., 2007. Autocatalytic Degradation of Cellulose Paper in Sealed Vessels. *Restaurator*, 28, 1 : 47-54. DOI : 10.1515/REST.2007.47.

Cardamone, J. M., 1989. Nondestructive evaluation of ageing in cotton textiles by Fourier Transform Reflection Absorption Infrared spectroscopy. *Historic Textile and Paper Materials II*. ACS Symposium Series. Zeronian and Needles.

Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J. J., Saurina, J., 2004. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40, 9 : 2229-2234. DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003.

Chambon, F., 2011. Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon I, Lyon.

Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V. I., 2011. Amorphous cellulose - Structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 : 13-21.

Claisse, N., 2012. Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, Grenoble.

Colom, X., Carrillo, F., 2002. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *European Polymer Journal*, 38, 11 : 2225-2230. DOI : 10.1016/S0014-3057(02)00132-5.

Colom, X., Carrillo, F., Nogués, F., Garriga, P., 2003. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 3 : 543-549. DOI : 10.1016/S0141-3910(03)00051-X.

Dallel, M., 2012. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.) : caractérisation physico-chimique de la fibre au fil. Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace, Mulhouse.

Day, A., 2004. La lignification des fibres périphloémiennes du lin : approches cytochimique, chimique et moléculaire. Thèse de doctorat. Lille 1, Lille.

Desrosiers, D., 2009. Modélisation du transfert de chaleur et d'humidité dans une membrane de cellulose. Thèse de master. Université du Québec à Montréal.

Edwards, H. G. M., Ellis, E., Farwell, D. W., Janaway, R. C., 1996. Preliminary Study of the Application of Fourier Transform Raman Spectroscopy to the Analysis of Degraded Archaeological Linen Textiles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 9 : 663-669. DOI : 10.1002/(SICI)1097-4555(199609)27:9<663::AID-JRS11>3.0.CO;2-E.

Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., Webster, D., 1997. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy - VII*, 53, 13 : 2383-2392. DOI : 10.1016/S1386-1425(97)00178-9.

El Fehri, K., 2016. Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa. Thèse de doctorat. Université de Lyon - Ecole nationale d'ingénieurs de Sfax.

Elamin, A., Takatori, K., Matsuda, Y., Tsukada, M., Kirino, F., 2018. Fungal biodeterioration of artificial aged linen textile: evaluation by microscopic, spectroscopic and viscometric methods. *Mediterranean archaeology & archaeometry*, 18, 3 : 103-120. DOI : 10.5281/zenodo.1461623.

El-Gaoudy, H., Kourkoumelis, N., Varella, E., Kovala-Demertzi, D., 2011. The effect of thermal aging and color pigments on the Egyptian linen properties evaluated by physicochemical methods. *Applied Physics A*, 105, 2 : 497-507. DOI : 10.1007/s00339-011-6507-9.

Fan, L., Gharpuray, M. M., Lee, Y.-H., 1987. Nature of Cellulosic Material. In Fan, L., Gharpuray, M. M., Lee, Y.-H. (dir.). *Cellulose Hydrolysis*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. DOI : 10.1007/978-3-642-72575-3_2.

Fatriasari, W., Syafii, W., Wistara, N., Syamsu, K., Prasetya, B., Heris Anita, S., Risanto, L., 2015. Fiber Disruption of Betung Bamboo (*Dendrocalamus asper*) by Combined Fungal and Microwave Pretreatment. *Biotropia*, 22, 2 : 81-94. DOI : 10.11598/btb.2015.22.2.363.

Fengel, D., 1992. Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra. *Holzforschung*, 46, 4 : 283-288. DOI : 10.1515/hfsg.1992.46.4.283.

Ferrero, F., Testore, F., Malucelli, G., Tonin, C., 1998. Thermal degradation of linen textiles : the effects of ageing and cleaning. *The Journal of the Textile Institute*, 89, Part 1 : 562-569. DOI : 10.1080/00405009808658642.

Garside, P., Wyeth, P., 2003. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy - Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance. *Studies in Conservation*, 48, 4 : 269-275. DOI : 10.1179/sic.2003.48.4.269.

- Gómez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Durán-Valle, C. J., Pastor-Villegas, J., 1999. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon*, 37, 10 : 1517-1528. DOI : 10.1016/S0008-6223(99)00025-1.
- Hurtubise, F. G., Krassig, Hans., 1960. Classification of Fine Structural Characteristics in Cellulose by Infrared Spectroscopy. Use of Potassium Bromide Pellet Technique. *Analytical Chemistry*, 32, 2 : 177-181. DOI : 10.1021/ac60158a010.
- Jallabert, B., 2014. Etude du comportement sous pression mécanique uniaxiale de la cellulose et de l'amidon (natif et amorphe) : influence de la température et du taux d'hydratation. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.
- Jarrige, R., 1961. Analyse des constituants glucidiques des plantes fourragères. *Annales de biologie animale, biochimie, biophysique*, 1, 2 : 163-212.
- Ji, B., Cai, Z., Sun, G., Yan, K., 2020. Hydroxyl Changing Mechanism of Cotton Cellulose during Alkaline Treatment Characterized by ATR-FTIR in Combination with Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *AATCC Journal of Research*, 7, 5 : 1-8. DOI : 10.14504/ajr.7.5.1.
- Jolliffe, I., 2005. Principal Component Analysis. *Encyclopedia of Statistics in Behavioral Science*. American Cancer Society. DOI : <https://doi.org/10.1002/0470013192.bsa501>.
- Joly, N., 2003. Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose. Thèse de doctorat. Université de Limoges, Limoges.
- Kato, K. L., Cameron, R. E., 1999. Structure-property relationships in thermally aged cellulose fibers and paper. *Journal of applied polymer science*, 74, 6 : 1465-1477. DOI : 10.1002/(SICI)1097-4628(19991107)74:6<1465::AID-APP20>3.0.CO;2-3
- Kavkler, K., Gunde-Cimerman, N., Zalar, P., Demšar, A., 2011a. FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 4 : 574-580. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.016.
- Kavkler, K., Šmit, Ž., Jezeršek, D., Eichert, D., Demšar, A., 2011b. Investigation of biodeteriorated historical textiles by conventional and synchrotron radiation FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 6 : 1081-1086. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.011.
- Kerr, N., Jennings, T., Méthé, E., 1989. Long-Term Stability of Cellulosic Textiles. *Historic Textile and Paper Materials II*. ACS Symposium Series 410. American Chemical Society. DOI : 10.1021/bk-1989-0410.ch010.
- Khelfa, A., 2009. Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine, Metz.
- Kljun, A., Benians, T. A. S., Goubet, F., Meulewaeter, F., Knox, J. P., Blackburn, R. S., 2011. Comparative Analysis of Crystallinity Changes in Cellulose I Polymers Using ATR-FTIR, X-ray Diffraction, and Carbohydrate-Binding Module Probes. *Biomacromolecules*, 12, 11 : 4121-4126. DOI : 10.1021/bm201176m.
- Le Roux, J., 2003. Modification des fibres cellulosiques - Amélioration des propriétés hydrophiles des pâtes bisulfites. Thèse de doctorat. Bordeaux I, Bordeaux.
- Li, J., 2019. Methodological developments in imaging and new physico-chemical understanding of archaeological flax-based textiles from the ancient East (3rd and 2nd millennium BC). Thèse de doctorat. Université Paris Saclay.
- Librando, V., Minniti, Z., Lorusso, S., 2011. Ancient and modern paper characterization by FTIR and Micro-Raman spectroscopy. *Conservation Science in Cultural Heritage*, 11, 1 : 249-268. DOI : 10.6092/issn.1973-9494/2700.
- Lojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., Proniewicz, L. M., 2005. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 3 : 512-520. DOI : 10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.012.

- Lucas, A., Harris, J. R., 1962. *Ancient Egyptian Materials and Industries ... Fourth Edition, Revised and Enlarged by J.R. Harris.* Edward Arnold.
- Margariti, C., 2020. The Effects of Artificial Incomplete Burning on the Morphology and Dimensions of Cellulosic and Proteinaceous Textiles and Fibres. *Studies in Conservation*, 65, 7 : 388-398. DOI : 10.1080/00393630.2019.1709307.
- Micheal, M. N., Tera, F. M., Othman, E. M., 2004. Degradation measurements of linen fabrics. *Polymer-plastics technology and engineering*, 43, 5 : 1377-1386.
- Nakamura, K., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., 1981. Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. *Textile Research Journal*, 51, 9 : 607-613. DOI : 10.1177/004051758105100909.
- Nelson, M. L., O'Connor, R. T., 1964a. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 3 : 1325-1341. DOI : 10.1002/app.1964.070080323.
- 1964b. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 3 : 1311-1324. DOI : 10.1002/app.1964.070080322.
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Langan, P., 2003. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 47 : 14300-14306. DOI : 10.1021/ja037055w.
- O'Connor, R. T., DuPré, E. F., Mitcham, D., 1958. Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons: Part I: Physical and Crystalline Modifications and Oxidation. *Textile Research Journal*, 28, 5 : 382-392. DOI : 10.1177/004051755802800503.
- Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., Park, W. H., Youk, J. H., 2005. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340, 15 : 2376-2391. DOI : 10.1016/j.carres.2005.08.007.
- Page, J., 2017. Formulation et caractérisation d'un composite cimentaire biofibré pour des procédés de construction préfabriquée. Thèse de doctorat. Université de Caen, Caen.
- Pavasars, I., Hagberg, J., Borén, H., Allard, B., 2003. Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics. *Journal of Polymers and the Environment*, 11, 2 : 39-47. DOI : 10.1023/A:1024267704794.
- Peets, P., Leito, I., Pelt, J., Vahur, S., 2017. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173 : 175-181. DOI : 10.1016/j.saa.2016.09.007.
- Pérez, S., Samain, D., 2010. Structure and engineering of celluloses. *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, 64 : 25-116.
- Pizzo, B., Pecoraro, E., Alves, A., Macchioni, N., Rodrigues, J. C., 2015. Quantitative evaluation by attenuated total reflectance infrared (ATR-FTIR) spectroscopy of the chemical composition of decayed wood preserved in waterlogged conditions. *Talanta*, 131 : 14-20. DOI : 10.1016/j.talanta.2014.07.062.
- Proniewicz, L. M., Paluszkiwicz, C., Weselucha-Birczyńska, A., Majcherczyk, H., Barański, A., Konieczna, A., 2001. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 596, 1 : 163-169. DOI : 10.1016/S0022-2860(01)00706-2.
- Rogge, E., 2010. Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (Esparto grass) en vue d'applications textiles. Thèse de master. Université de Haute Alsace (Mulhouse) et UGent (Gent).

Roudier, A., Charlet, K., Moreno, F., Toussaint, E., Généau-Sbartai, C., Commereuc, S., Verney, V., Béakou, A., 2010. Caractérisation des propriétés biochimiques et hygroscopiques d'une fibre de lin. *Matériaux 2010 (18-22 octobre 2010)*. Nantes, France.

Sefain, M. Z., Fadl, M. H., El-Wakil, N. A., Abd El-Salam, M. S., 1995. Thermal behaviour of linen and chemically treated linen fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 50, 2 : 195-198. DOI : 10.1016/0141-3910(95)00149-2.

Spinu, M., 2010. Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Spiridon, I., Teaca, C.-A., Bodirlau, R., 2011. Structural changes evidences by FTIR spectroscopy in cellulosic materials after pre-treatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis. *BioResources*, 6, 1 : 400-413.

Thuault, A., Eve, S., Bazin, J., Charlet, K., Destaing, F., Gomina, M., Bréard, J., 2011. Morphologie, biocomposition et comportement mécanique des fibres de lin. *Matériaux & Techniques*, 99 : 275-280. DOI : 10.1051/mattech/2011011.

Uring, P., 2019. Altération des textiles de fibres naturelles en environnement intérieur : le rôle des polluants atmosphériques. Thèse de doctorat. Université Paris-Est Créteil.

Wan, J., Wang, Y., Xiao, Q., 2010. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. *Bioresourve Technology*, 101, 12 : 4577-4583. DOI : 10.1016/j.biortech.2010.01.026.

Wertz, J.-L., 2011. Les hémicelluloses - Note de synthèse. Document ValBiom. ValBiom, Gembloux.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 12 : 1781-1788. DOI : 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

Yousef, M. A., 1991. Oxidation of Hydroxyethyl Cellulose with Sodium Hypochlorite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 30, 4 : 413-423. DOI : 10.1080/03602559108021004.

CHAPITRE

4

Caractérisation physico-chimique de matériaux organiques employés dans l'Égypte ancienne

Les études physico-chimiques et moléculaires visant à la caractérisation des mélanges organiques complexes ont été un champ de recherche majeur en archéométrie depuis le début des années 1980, ceci en raison du développement de techniques analytiques hautement performantes telles que la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, l'analyse isotopique et la spectroscopie infrarouge, qui ont considérablement contribué à lever le voile sur la composition de nombreuses matières organiques complexes, identifiées en contextes archéologiques mais difficiles à analyser auparavant. Les substances organiques associées à l'embaumement font partie de ces mélanges complexes étudiés depuis une quarantaine d'années. Documenter les matériaux utilisés pour la conservation des corps dans l'Égypte ancienne permet d'approfondir les connaissances liées aux sociétés anciennes, leurs rituels, leur commerce et leurs connaissances technologiques. L'objectif de ce projet n'est pas la caractérisation exhaustive des onguents imprégnés aux textiles antiques égyptiens. Ici, l'analyse physico-chimique des matériaux organiques est réalisée dans un but de diagnostic : détecter la présence de composés susceptibles d'être des « contaminations » susceptibles d'induire des vieillissement des âges radiocarbone – c'est-à-dire des matériaux contenant du carbone fossile ou des produits organiques anciens comme c'est parfois le cas pour les cires – afin mettre en œuvre des prétraitements organiques afin de les éliminer préalablement à la datation du textile (voir Chapitre 5 de ce manuscrit). En dernier recours, l'identification de matières organiques exogènes susceptibles d'être « contaminantes » permettra de guider l'échantillonnage afin d'éviter le prélèvement pour datation d'artéfact contaminé. Les choix analytiques réalisés au cours de ce projet et en particulier dans ce chapitre sont vus à travers ce prisme de la datation ainsi que du travail sur artéfacts récemment sortis de fouilles en Égypte. Ainsi, les méthodes utilisées auront pour objectif d'être peu invasives et faciles à implémenter *in situ* (ATR-IR, CCM) tandis que la GC-MS, technique analytique reine pour la description moléculaire d'un composé organique mais actuellement non disponible ou envisageable pour une utilisation *in situ* en Égypte, sera uniquement utilisée en France pour valider la méthodologie archéométrique élaborée sur les échantillons modèles et muséaux.

4.1. Les matériaux organiques imprégnant les textiles dans l'Égypte ancienne

4.1.1. La momification dans l'Égypte ancienne

4.1.1.1. Définition générale

La momification est le terme donné à l'action de préserver artificiellement un corps après la mort. Par extension, il est possible de distinguer la momification naturelle, intentionnelle ou non, causée par différents facteurs environnementaux (par exemple : sécheresse en Égypte, froid dans les Alpes dans le cas de la momie d'Ötzi (Mayer *et al.*, 1997), humidité en milieu anoxique pour les « Hommes des tourbières » de l'Europe du Nord (Evershed, 1992)) de la momification artificielle, utilisée à travers une vaste période de l'Histoire de l'Égypte, de l'Ancien Empire (~2700-2600 AEC) jusqu'à l'arrivée de l'islam en Égypte (641 EC) (David, 2000). En Égypte, il est globalement admis que la momification naturelle, intentionnelle ou non, prédomine jusqu'au début de l'Égypte dynastique (Baumann, 1960 ; David, 2000), même si quelques études indiquent dès la période prédynastique l'usage de produits organiques à des fins rituelles ou de préservation (Jones *et al.*, 2014 ; Jones *et al.*, 2018).

La momification, au sens où nous l'entendons dans cette thèse, est une « méthode de préservation intentionnelle et qui rassemble plusieurs techniques sophistiquées, utilisées séparément ou de manière combinée, impliquant l'usage de produits chimiques », selon la définition proposée par A. R. David (David, 2000). La littérature rapporte fréquemment que le terme « momie » vient du perse *mumia* (cire) ou de l'arabe *mumiya* qui voudrait dire poix ou bitume, par métonymie avec les matériaux utilisés pour la conservation des corps (Budge, 2011). Le terme « momie » a alimenté de nombreuses controverses quant à la nature des matériaux utilisés pour l'embaumement (David, 2000).

4.1.1.2. Sources textuelles et fonction rituelle

Les Égyptiens n'ont pas laissé de description contemporaine du processus d'embaumement tel qu'ils l'appliquaient. Les quelques sources textuelles disponibles proviennent principalement d'auteurs grecs : Hérodote et ses « Histoires » ou « Enquêtes », Diodore de Sicile avec sa « Bibliothèque historique » mais aussi plus tardivement Pline l'Ancien, Plutarque ou Porphyre (Baumann, 1960 ; Grimal, 1994).

Hérodote présente trois protocoles, de prix variable en lien avec la place dans la société de l'individu embaumé (Baumann, 1960) : pour le protocole le plus onéreux, la préparation du corps débute par un retrait du cerveau par perforation du crâne via les narines, puis un rinçage du cerveau par diverses substances non précisées. Le corps est ensuite éviscéré, au moyen d'une incision sur le côté de l'abdomen. La panse vidée est rincée avec du vin de palme et des substances aromatiques. Le corps est ensuite rempli de myrrhe, cassia et diverses épices avant d'être refermé et mis à déshydrater pendant 70 jours dans du natron, mélange de carbonates de sodium. La dépouille est ensuite rincée, enveloppée dans un tissu et recouverte de « gomme ». Le deuxième protocole, moins cher, consiste à injecter de l'huile de cèdre dans les intestins avant une déshydratation identique dans le natron. Le corps est ensuite vidé de l'huile de conifère qui élimine l'estomac et les intestins. Selon le protocole le plus économique, seule une « purge » des intestins est réalisée. Diodore de Sicile décrit également les protocoles d'embaumement. Sa description est relativement proche de celle d'Hérodote, il identifie également trois types de protocoles du plus onéreux au plus économique. Il rapporte le traitement du corps par « huile de cèdre puis myrrhe, cannelle et d'autres épices qui préservent et parfument le corps » (Baumann, 1960 ; Budge, 2011). Pline l'Ancien, de son côté, fait référence à

l'utilisation de « cedrium » (Baumann, 1960), identifiée comme de l'huile essentielle extraite du cèdre ou en mélange avec le genévrier (Sarret *et al.*, 2017).

Les informations transmises par ces sources détaillent davantage les étapes suivies lors de la préparation du corps pour l'au-delà que la nature et l'origine des produits employés et concernent principalement les protocoles de momification en usage de la fin de l'Égypte dynastique à la période romaine (~ 600 AEC – 300 EC).

4.1.1.3. Évolution de la momification durant l'Égypte pharaonique

Les matériaux utilisés pour l'embaumement et les pratiques associées évoluent tout au long de l'Égypte dynastique. Selon les opérations effectuées qui sont visibles sur la dépouille, il est possible d'émettre des hypothèses quant à sa datation. A. R. David propose une chronologie de l'évolution de ces pratiques (David, 2000), récapitulée ici. Durant l'Ancien Empire, l'habitude de placer les corps en position fœtale, déjà utilisé au Prédynastique, est progressivement abandonnée pour laisser place à un positionnement allongé de la dépouille. Les tentatives de préservation des corps sont alors généralement peu efficaces : le corps est enveloppé dans du lin imprégné de résine mais se dégrade progressivement sous la couche textile, aboutissant à un squelette. À partir de la 4^e dynastie (~ 2600 AEC – 2500 AEC d'après la chronologie proposée par (Tallet *et al.*, 2019)) et pour la famille royale, il est possible d'observer une momification performante reposant sur l'éviscération du corps et sa déshydratation dans un milieu salin.

À partir du Moyen Empire, on observe une utilisation plus générale de la momification, qui s'étend aux classes moyennes. Les corps présentent toutefois une conservation assez mauvaise, due à une absence d'éviscération systématique via l'abdomen mais parfois partiellement réalisée via l'anus. Le dessèchement du corps est souvent incomplet, conduisant à sa putréfaction. De plus, il est vraisemblable que l'excérébration ait été utilisée depuis cette époque. Après une systématisation de l'éviscération au cours du Nouvel Empire, c'est au cours de la Troisième Période Intermédiaire que la momification devient véritablement une méthode sophistiquée : la texture de la peau est conservée et le corps est garni de rembourrages afin de garder un aspect réaliste. Les viscères retirés sont emballés, embaumés, et réintroduits dans le corps plutôt que d'être conservés en vases canopes, réceptacles destinés à recueillir certains organes du défunt (le foie, l'estomac, les intestins et les poumons). Des yeux artificiels sont utilisés et la peau est teintée, en rouge pour les hommes et en jaune pour les femmes. Plus tard, à l'époque ptolémaïque, la momification devient omniprésente et est davantage liée à un critère social que religieux. Avec cette généralisation, un déclin dans la qualité de la pratique commence à apparaître. Le corps est rempli de textiles imprégnés de résine, de boue, de céramiques cassées, de résine fondue ou encore de bitume. L'éviscération et l'excérébration ne sont plus systématiques. Les savoir-faire associés à l'embaumement continuent de décliner au cours de la période romaine avant de se raréfier avec l'époque chrétienne et de disparaître complètement avec l'arrivée de l'islam en Égypte. Les protocoles évoqués sont décrits ici de façon générale : ils varient de façon plus fine avec les régions et les cultes locaux.

4.1.1.4. Les matériaux organiques usuellement associés à l'embaumement

Si les matériaux précis et les essences botaniques retrouvées varient au cours de l'Égypte ancienne, la principale fonction recherchée dans l'ensemble des substances organiques employées est d'empêcher la dégradation du corps. Lorsque la momification se développe, le deuxième rôle que jouent les matériaux d'embaumement est la

préservation de l'esthétique du corps, particulièrement entre la fin du Nouvel Empire et la Troisième Période Intermédiaire où les momies vont être préparées de sorte à ressembler le plus possible au défunt. Il est donc possible de distinguer cinq familles principales de constituants organiques utilisés pour l'embaumement des corps :

- Les **produits antiseptiques**, dont font partie les résines végétales quelle que soit leur famille chimique. Les résines végétales, qu'elles soient directement des exsudats ou distillées, sont visqueuses et difficiles à étaler. Elles sont donc rarement utilisées seules.
- Les **liants**, qui permettent de donner une texture souple et facile à étaler au baume. Ce sont généralement les corps gras, graisses animales comme huiles végétales.
- Les **matériaux hydrophobes**, qui permettent la bonne déshydratation du corps et donc limitant sa putréfaction. Cette catégorie est hybride car elle inclut des composés minéraux et des composés organiques. Côté minéral, on peut notamment rapporter l'utilisation du natron, mélange de carbonate et bicarbonate de calcium, sulfate de calcium et chlorure de calcium (Josset, 1996). Côté organique, on peut retrouver des matériaux tels que le bitume ou encore des goudrons ou des poix.
- Les **produits esthétiques**, qui permettent de laisser à la peau un maximum de souplesse. La cire d'abeille est attestée avoir été utilisée pour ses vertus cosmétiques.
- Les **produits aromatiques**, tels que les épices : myrrhe, cassia, oignon ou encore henné sont mentionnés dans la littérature. Selon Hérodote, toutes sortes d'épices ont pu être utilisées, sauf l'oliban (Baumann, 1960).

La chimie des matériaux employés ainsi que les développements analytiques liés à leur détection seront détaillés en section 4.2 de ce chapitre. Toutefois, les matériaux liés à l'embaumement ne sont pas les seuls à être retrouvés au contact des textiles dans l'Égypte ancienne. On peut notamment mentionner l'utilisation de textiles imprégnés de matières organiques pour des fonctions techniques, liées à l'industrie nautique par exemple.

4.1.2. Les matériaux organiques associés aux usages techniques

4.1.2.1. Les Égyptiens et la navigation

Moins fréquemment étudiés que les bandelettes de momies, les textiles et cordages employés pour la construction de bateaux sont régulièrement enduits de matières organiques hydrophobes ayant pour objectif d'étanchéfier l'embarcation pour les textiles, ou d'assurer leur durabilité pour les cordages. Les études de ce type d'artéfacts sont relativement récentes, et au 20^e siècle les seuls navires étudiés étaient des vaisseaux à représentation rituelle et funéraire, tels que la barque solaire de Khéops, exhumée en 1954 à Gizeh (Mark, 2009), ou la découverte fabuleuse faite en 1991 d'un complexe de quatorze barques solaires datant des 1^{ère} et 2^{ème} dynasties et désignées comme « bateaux d'Abydos » (Ward, 2003) ou plus récemment, la découverte d'une barque funéraire datée du règne de Den (1^{ère} dynastie) à Abou Rawash (Tristant *et al.*, 2014). A ces dernières découvertes s'ajoutent les travaux récents sur les ports anciens, qu'il s'agisse du site de Gurob dans le Fayoum (dir. M. Yoyotte) ou encore du bord de la mer Rouge avec les sites d'Ayn Soukhna (dir. C. Somaglino) et du Ouadi el-Jarf (dir. P. Tallet). Les artéfacts mis au jour sur ces sites, tels que des restes d'embarcations démontées, ont permis de mieux appréhender les pratiques et usages liés aux déplacements maritimes depuis le début de l'Ancien Empire (règne de Snéfrou). Plusieurs raisons peuvent expliquer l'intérêt tardif pour l'étude des navires égyptiens : l'exhumation préférentielle d'artéfacts funéraires, préservés dans des conditions particulièrement protectrices (absence d'humidité, de lumière, de changement climatique), la mauvaise préservation des matériaux utilisés pour leur construction, tel que le papyrus à l'origine des

barques les plus anciennes de l'histoire de l'Égypte (Carlini & Vivielle, 1927), ainsi qu'une conception égyptologique longtemps centré sur le Nil, l'eau primordiale qui alimente le pays, qui fournit un axe de communication et fertilise ses terres grâce à ses crues. C. Desroches-Noblecourt le synthétise ainsi : « La mer n'intéresse pas les Égyptiens » (Desroches-Noblecourt, 2003). Si le Nil est doté d'une symbolique forte en plus de sa fonction fluviale, cela ne signifie pas pour autant que les Égyptiens n'ont aucun intérêt maritime, ne serait-ce que d'un point de vue commercial. C'est le point de vue que défendent A. Carlini et J.-B. A. Vivielle dans leur commentaire sur les recherches de C. Boreux : « Tout le monde est actuellement convaincu de l'importance de la marine sur le développement des civilisations et de leurs histoires » (Carlini & Vivielle, 1927). Une dynamique de recherche forte est aussi portée sur l'étude de sites portuaires, à l'initiative en particulier des équipes de l'UMR 8167 Orient & Méditerranée, actuellement dirigée par P. Tallet. Les recherches menées sur les rives de la Mer Rouge ont permis l'identification de quatre sites : Mersa Gaouasis, Ayn Soukhna, El-Markha et Ouadi el Jarf dans l'ordre chronologique de leurs découvertes. Le site du Ouadi el-Jarf est la plus ancienne installation portuaire de l'Égypte ancienne connue à ce jour, occupé au début de la IV^e dynastie. L'ampleur et la complexité des sites portuaires (neuf galeries-magasins découvertes à Ayn Soukhna, une trentaine à Ouadi el Jarf) renouvellent nos connaissances sur les relations que les Égyptiens entretenaient avec la mer Rouge et au-delà, mais aussi sur toute l'organisation étatique (Tallet, 2009 ; Tallet, 2012 ; Tallet, 2015).

4.1.2.2. Les matériaux d'étanchéification

Si les matériaux utilisés pour l'imperméabilisation des édifices nautiques égyptiens sont peu documentés, il existe une littérature décrivant les substances employées dans différents contextes aquatiques (fluvial ou marin). Des études menées sur les matériaux organiques retrouvés dans des épaves entre la Malaisie et l'Indonésie documentent l'utilisation de résine dammar, autochtone (Burger *et al.*, 2009 ; Burger *et al.*, 2010). Les recherches réalisées sur plusieurs échantillons archéologiques provenant de la côte atlantique française (lac de Sanguinet) indiquent la présence répétées de poix, c'est-à-dire de résine diterpénique ayant subi une méthylation par traitement thermique en présence de bois (Connan *et al.*, 2002). Une étude plus récente (Bailly *et al.*, 2016) s'intéresse à un panel de fragments organiques prélevés sur des sites de production de goudrons végétaux du Moyen Âge et les compare avec des caractérisations plus anciennes menées sur des résidus organiques issus d'épaves datant de la période gallo-romaine à la fin de l'Ancien Régime. Un usage des résines de *Pinaceae* est mis en évidence, principalement sous deux formes : résine, exsudat directement obtenu à partir de l'arbre, ou goudron préparé par la distillation du bois de résineux. Les travaux de recherche de L. Bailly rassemblent un vaste corpus d'épaves d'Europe occidentale datant du IV^e siècle AEC jusqu'au XVIII^e siècle de notre ère (Bailly, 2015). Les échantillons étudiés sont aussi bien des fragments de matière organique brute que des cordages imprégnés de diverses substances pour étanchéification. Bien que les contextes de ces échantillons soient très différents de celui qui nous intéresse ici, il est toutefois possible de noter pour ces périodes et cet espace géographique la large prédominance de goudrons dérivant de résines de conifère ainsi que de possibles mélanges goudron/résine pour le calfatage des navires. Par ailleurs, l'utilisation du bitume pour le calfatage des bateaux est attestée en Mésopotamie plusieurs millénaires avant notre ère (Connan *et al.*, 2005). Cet usage est vraisemblablement lié à une disponibilité de bitume au Moyen Orient, sur la mer Morte (Rullkötter & Nissenbaum, 1988 ; Connan *et al.*, 1992), en Égypte (Harrell & Lewan, 2002), au Liban (Connan & Nissenbaum, 2004), en Turquie (Connan *et al.*, 2006 ; Connan *et al.*, 2018b) et au Yémen (Connan *et al.*, 2018a). Il semble toutefois que le bitume ait rarement été employé comme matériau de calfatage en dehors du Moyen Orient, ou à des périodes

beaucoup plus tardives. Il n'existe pas ou peu d'études réalisées sur les résidus organiques, textiles ou cordages issus de contexte aquatique ou maritime en Égypte. Les principales études menées sur des objets imperméabilisés concernent le poissage des amphores égyptiennes de la période romaine (Colombini *et al.*, 2005 ; Modugno & Ribechini, 2009). Même si les questions posées par ces artefacts sont différentes, dans ce cas d'étude encore l'abondance de dérivés résiniques, plus précisément de poix de résine diterpénique, a pu être constatée.

4.1.3. La question des textiles imprégnés en vue de leur datation

L'état de l'art synthétique des paragraphes 4.1.1 et 4.1.2 liés aux rituels d'embaumement et aux usages nautiques des textiles n'a pas pour objectif de présenter de façon exhaustive l'ensemble des matériaux organiques, quelle que soit leur origine végétale ou animale, utilisés à travers l'Égypte ancienne et susceptibles d'être retrouvés en contact avec un textile. Son but est plutôt de mettre l'accent sur deux observations qui semblent contradictoires mais sont malgré tout vraies toutes les deux :

- Chimiquement, les échantillons organiques sont souvent tous similaires : les substances organiques amorphes retrouvées en contexte archéologique en Égypte appartiennent à un nombre limité de familles organiques qui correspondent à autant de familles chimiques (gommes, résines diterpéniques, résines triterpéniques, bitume, cires, corps gras). Les paragraphes 4.1.1 et 4.1.2 ont permis de voir, par exemple, que les résines végétales sont abondamment utilisées pour la momification aussi bien que pour l'étanchéification d'objets nautiques et le poissage des amphores à des périodes plus tardives. Bien que la valeur rituelle et l'essence botanique précise soient différentes selon le cas de figure étudié, le rôle fonctionnel de la résine (adhésif antibactérien développant des propriétés hydrophobes suite à son chauffage) reste le même ainsi que la chimie qui lui est liée.
- Toutefois, chaque échantillon archéologique est différent et complexe. La constatation faite au point précédent est donc nuancée par le fait que la composition chimique d'un échantillon est spécifique à chaque échantillon, hétérogène, parfois en contradiction avec les sources historiques, et les matériaux sont parfois dans des états de dégradation très variés dus à la spécificité de leur enfouissement. De plus, l'étude analytique des matériaux organiques provenant de contextes archéologiques est une discipline relativement récente qui a, pour le moment, fourni trop peu de données pour une compréhension globale de la dégradation des substances organiques amorphes dans des contextes variés.

En ce qui concerne de manière plus spécifique la question de la datation des textiles archéologiques, il s'agira dans un premier temps de caractériser le textile afin d'estimer s'il est imprégné ou non de substances organiques exogènes, ensuite de déterminer si les substances imprégnées peuvent être des contaminants pour la datation ^{14}C et de procéder à leur extraction. Cette méthodologie fera l'objet du chapitre 5 de ce manuscrit. Dans le cadre de ce chapitre concernant la caractérisation des matériaux organiques, l'accent sera porté sur les substances susceptibles de fausser la datation telles que le bitume et par extension les hydrocarbures aromatiques.

4.2. Chimie des matériaux organiques d'intérêt et état de l'art archéométrique

Dans cette partie sera présentée la chimie des familles de matériaux organiques attestées dans l'Égypte ancienne, en contexte funéraire comme associés à des fonctions techniques. Un état de l'art récapitulatif des études archéométriques documentées dans la littérature autour de la caractérisation physico-chimique de ces matériaux retrouvés en contexte archéologiques sera également réalisé.

4.2.1. Les corps gras : graisses animales et huiles végétales

La matière grasse, qu'il s'agisse de graisses d'origine animale ou plutôt d'huiles végétales, est souvent l'élément constitutif le plus important en proportion des mélanges organiques, qu'ils soient alimentaires, cosmétiques, liés à une fonction technique particulière ou encore utilisés à des fins rituelles. Les graisses d'origine animale ont selon toute vraisemblance été utilisées en Égypte, principalement celles de chèvre et de brebis (Clark, 2006). L'usage de façon préférentielle de certaines graisses aurait permis d'indiquer le désir du défunt de s'en remettre aux soins de la divinité associée à l'animal employé dans l'au-delà (Dunand & Lichtenberg, 2005). Les huiles végétales ont également été fréquemment utilisées dans l'Égypte ancienne comme base fluide pour les mélanges organiques, et un grand nombre de plantes a été cultivé pour son huile : le ricin, l'amande, la coloquinte, le pavot, le radis, le carthame, le sésame parmi les principales espèces identifiées (Clark, 2006). Au-delà de la fonction rituelle dictant spécifiquement l'utilisation d'un corps gras particulier, lors de l'embaumement d'un corps par exemple, le choix entre graisse animale et huile végétale peut être dicté par l'état physique du composé : la graisse est solide à température ambiante tandis que l'huile est liquide dans les mêmes conditions (Bailly, 2015). Cette différence est liée à leur chimie : les graisses animales sont principalement constituées d'acides gras saturés tandis que les huiles végétales possèdent également une teneur importante d'acides gras insaturés, tel que l'acide oléique [Figure 4-1]. À l'état naturel, les corps gras se présentent sous la forme de triglycérides (ou triacylglycérols, TAG), c'est-à-dire un ester constitué de glycérol et d'acides gras [Figure 4-2].

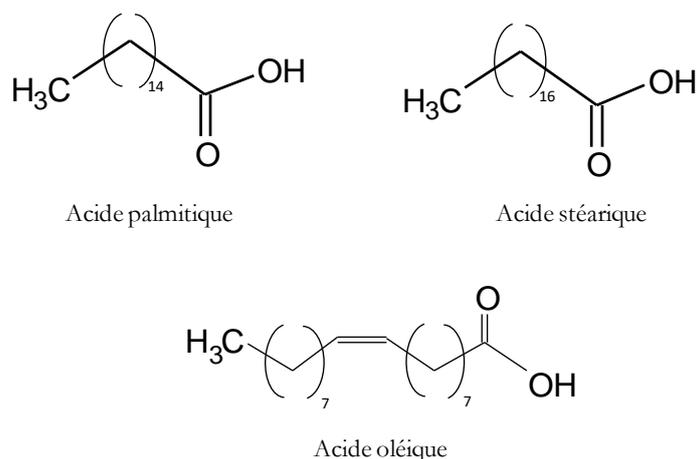


Figure 4-1 : Structures moléculaires des principaux acides rencontrés dans les graisses animales (acides palmitique et stéarique) et dans les huiles végétales (acide oléique)

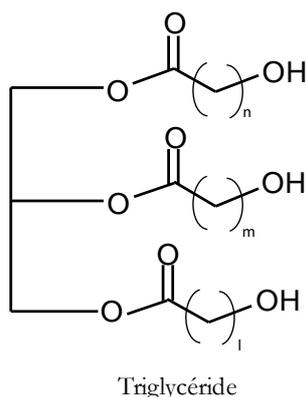


Figure 4-2 : Structure moléculaire générique d'un triglycéride (n, m, l peuvent être différents comme identiques)

Les acides gras sont des molécules très abondamment retrouvées lors de l'étude d'artéfacts archéologiques, dans des états de dégradation divers (Evershed *et al.*, 2002 ; Clark, 2006). Par exemple, les acides gras insaturés subissent fréquemment une rupture oxydante de la liaison double, conduisant à la formation de diacides (Clark, 2006). De nombreuses études de matériaux organiques utilisés lors des rituels d'embaumement dans l'Égypte ancienne par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) attestent la présence de ces molécules (Mejanelle *et al.*, 1997 ; Weser *et al.*, 1998 ; Buckley *et al.*, 1999 ; Buckley & Evershed, 2001 ; Connan, 2005 ; Lucejko *et al.*, 2012 ; Ménager *et al.*, 2013 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Lucejko *et al.*, 2017 ; Jones *et al.*, 2018 ; Marković *et al.*, 2020 ; Mezzatesta *et al.*, 2021b ; Mezzatesta *et al.*, 2021a ; Fulcher *et al.*, 2021). Bien que la spectroscopie infrarouge des corps gras permette la caractérisation d'un échantillon moderne grâce à la présence d'une bande vibrationnelle vers 1742 cm^{-1} , la technique n'est généralement pas la plus adéquate pour une observation des corps gras dans un échantillon archéologique étant donné l'oxydation et la dégradation de ceux-ci. La difficulté de détection des corps gras par spectroscopie infrarouge est également due au fait qu'ils sont mélangés à plusieurs autres composés organiques de familles chimiques variées dans les baumes, lesquels montrent parfois des caractéristiques vibrationnelles très voisines de la bande identifiée à 1742 cm^{-1} ; c'est le cas des résines et des cires notamment.

Il est très rare que l'origine du corps gras utilisé soit investiguée dans la littérature, compte tenu de la difficulté à les discriminer et de la complexité des mélanges en présence. Les premiers exemples de traitements mortuaires du corps en Égypte indiquent la présence d'huile végétale (Jones *et al.*, 2018). Dans certains cas, la détection d'acide ricinoléique, marqueur caractéristique de l'huile de ricin, permet son identification formelle. Les graisses provenant du corps humain peuvent être difficiles à différencier des graisses animales. En effet, certains acides gras peuvent provenir de matières grasses du corps humain comme d'animaux ($C_{14:0}$, $C_{16:0}$, $C_{16:1}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$), mais l'origine humaine de ces graisses peut être attestée si elles sont accompagnées de dérivés hydroxylés, oxydés ou estérifiés d'acides gras, formés lors de la saponification de ces graisses en adipocire (Forbes *et al.*, 2004 ; Byard *et al.*, 2019). Pour différencier l'origine des graisses, la littérature propose l'étude du rapport entre les teneurs en acides palmitique et stéarique $C_{16:0}/C_{18:0}$, où plus précisément les rapports isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ correspondant à chacun de ces deux acides (Evershed *et al.*, 2002 ; Clark, 2006), mais elle apparaît parfois biaisée par les compositions chimiques des autres constituants du baume organique, notamment la cire d'abeille, dont l'hydrolyse libère des quantités importantes d'acide palmitique (Regert *et al.*, 2005 ; Marković *et al.*, 2020).

4.2.2. La cire d'abeille

La domestication des abeilles (*Apis mellifera*) est attestée en Égypte depuis la V^e dynastie (Clark, 2006), et l'exploitation des matériaux tels que le miel et la cire d'abeille s'est développée à cette époque. Créées dans la mythologie égyptienne à partir des larmes de Ra ou jaillies du corps du dieu taureau Apis, les abeilles sont associées à une idée de résurrection (Clark, 2006). La cire d'abeille est utilisée en tant qu'onguent aux multiples fonctions : à des fins cosmétiques, pour le traitement des plaies, et naturellement associée aux rituels d'embaumement compte tenu de la valeur symbolique forte liée aux abeilles. La cire d'abeille présente une texture crémeuse, elle est nourrissante et permet l'hydratation de la peau du défunt après traitement au natron tout en formant une pellicule hydrophobe protégeant la dépouille. La présence de cire d'abeille est très fréquemment identifiée au sein des baumes de momification, pour des périodes allant de l'Ancien Empire (~2700 à ~2200 AEC) à la XXX^e dynastie (380-342 AEC) (Lucejko *et al.*, 2017 ; Mezzatesta, 2019).

La cire d'abeille est constituée de plusieurs familles de composés moléculaires : 14% d'hydrocarbures, 57% d'esters d'acide palmitique mono ou poly fonctionnalisés et éventuellement hydroxylés, 12% d'acides libres et 1% d'alcools libres (Colombini & Modugno, 2009). En contexte archéologique, l'hydrolyse des échantillons de cire d'abeille peut induire une quantité importante d'acide palmitique C_{16:0} (Regert *et al.*, 2005 ; Marković *et al.*, 2020) et des alcools à longue chaîne carbonée, susceptibles de s'oxyder en acides gras avec le temps (Mezzatesta, 2019). La détection d'acides gras à chaîne carbonée paire de 26 à 34 atomes de carbone permet l'identification de cire d'abeille dans un mélange complexe. En chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, l'analyse de la cire d'abeille n'est pas triviale. La présence de molécules de haut poids moléculaire, peu volatiles, rend difficile sa séparation même après dérivation. L'échantillon contenant de la cire d'abeille est donc fréquemment saponifié en amont de l'analyse, afin de séparer les esters de haut poids moléculaire en leurs acides et alcools constitutifs (Colombini *et al.*, 2003 ; Marković *et al.*, 2020). Il est toutefois envisageable de s'affranchir de cette étape, principalement utile pour confirmation de la présence de cire, selon la composition globale de l'échantillon archéologique (Regert *et al.*, 2003 ; Regert, 2004). En spectroscopie infrarouge, il est possible de diagnostiquer la présence de cire par l'observation d'une bande vibrationnelle située autour de 1735 cm⁻¹, avant confirmation par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Colombini *et al.*, 2003).

4.2.3. Les résines végétales et leurs dérivés

Les résines végétales sont abondamment retrouvées lors de l'étude d'artéfacts archéologiques et peuvent être associées à des fonctions variées (vernis, étanchéification, adhésif, poissage...) depuis la Préhistoire (Mills & White, 1989 ; Regert *et al.*, 1998 ; Serpico, 2000). On définit une résine végétale comme un exsudat sécrété dans les parties internes ou en surface des plantes, pouvant être constitué de terpènes ou de composés phénoliques (Rageot, 2015). Dans le cadre de cette thèse, seules les résines de nature terpénique seront étudiées. La composition moléculaire des résines peut être influencée par plusieurs facteurs (Modugno & Ribechini, 2009) :

- L'origine botanique du végétal.
- Les éventuelles modifications anthropiques (par exemple un traitement thermique lors de la formulation).
- La dégradation naturelle.

Il est possible de distinguer deux grandes familles chimiques au sein des résines terpéniques : les résines diterpéniques et les résines triterpéniques.

Les résines diterpéniques sont principalement sécrétées par les gymnospermes, végétaux à graines nues (Langenheim, 2003). Parmi les familles appartenant aux gymnospermes et produisant une résine, on peut citer les Pinacées, rassemblant les genres *Pinus* (pin), *Picea* (épicéa), *Larix* (mélèze), *Abies* (sapin) et *Cedrus* (cèdre), et les Cupressacées, rassemblant les genres *Juniperus* (genévrier) et *Tetraclinis* (cyprès). Parmi les résines diterpéniques les plus abondamment rencontrées, on notera notamment la colophane, distillat de résine de Pinacées (*Pinus*), dont la composition moléculaire est dérivée des squelettes diterpéniques abiétane et pimarane [Figure 4-3]. Ce sont des acides dérivant de ces molécules, dans différents états de dégradation, qui sont retrouvés en contexte archéologique. Les diterpènes de faible poids moléculaire (monoterpènes et sesquiterpènes), constituant la fraction d'huile essentielle volatile, ne sont généralement pas identifiés. Parmi les molécules les plus abondamment détectées, on peut mentionner les acides pimarique, palustrique, déhydroabiétique (DHA), abiétique. Après dégradation, il est possible de détecter des composés tels que le 3-hydroxy-DHA, le 7-hydroxy-DHA, le 7-oxo-15-hydroxy-DHA, l'acide déhydro-déhydroabiétique (DH-DHA) et le 7-oxo-DHA, allant jusqu'à la formation de rétène lors d'une dégradation intense (Azémard, 2014 ; Mezzatesta, 2019). La formation de poix à partir d'une résine diterpénique, telle que la colophane, est identifiable à la présence d'ester déhydroabiétate de méthyle (DHAM), obtenu lors de la distillation du bois de conifère par la réaction entre le méthanol du bois et le DHA de la résine (Izzo *et al.*, 2013 ; Mezzatesta, 2019).

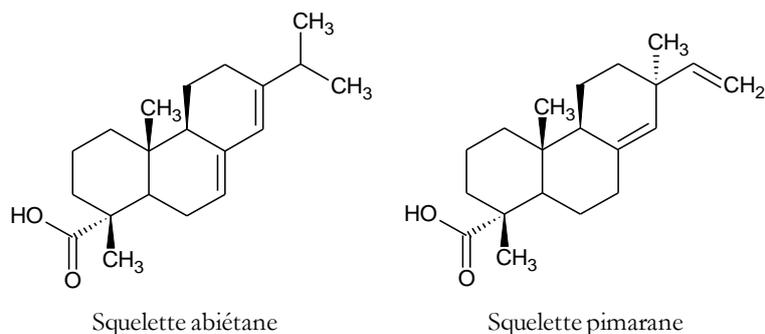


Figure 4-3 : Structure moléculaire des squelettes diterpéniques abiétane et pimarane constitutifs de la colophane

Les résines triterpéniques sont sécrétées par les angiospermes, végétaux à fleurs. Plusieurs familles sécrètent une résine au sein des angiospermes (Langenheim, 2003), on notera principalement les Burseracées, rassemblant les genres *Boswellia* (donnant l'oliban), *Commiphora* (la myrrhe) et *Canarium* (l'élémi) et les Anacardiées, avec le genre *Pistacia* permettant d'obtenir la résine mastic. C'est cette dernière qui sera particulièrement étudiée dans le cadre de cette thèse. La résine mastic est constituée d'un ensemble de molécules caractéristiques des triterpénoïdes (lanostérol, β -amyrine...) ainsi que des dérivés plus ou moins dégradés des squelettes oléanane et euphane, tels que les acide moronique, oléanique, masticadiénoïque et isomasticadiénoïque [Figure 4-4]. Lors de son vieillissement, la résine mastic devient difficile à distinguer des autres résines triterpéniques, telles que le dammar. Sa dégradation conduit à la formation de composés type lactone ou résidus oxydés (Dietemann *et al.*, 2009 ; Azémard, 2014).

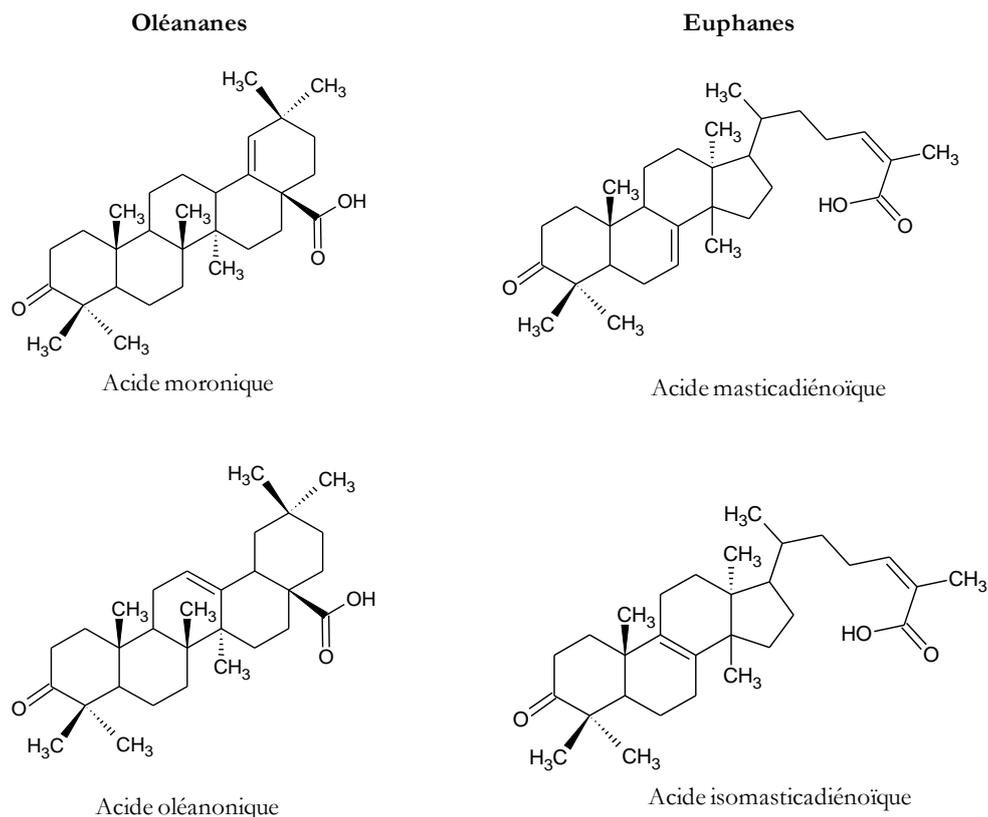


Figure 4-4 : Structures moléculaires des squelettes triterpéniques oléanane et euphane constitutifs de la résine mastic

L'utilisation de ces deux familles de résines, diterpéniques et triterpéniques, est attestée dans l'Égypte ancienne et, pour des usages extrêmement variés comme mentionné succinctement en début du paragraphe 4.2.3 : vernis (Edwards *et al.*, 2004 ; Fulcher *et al.*, 2021), produits rituels liés à l'embaumement (Klys *et al.*, 1999 ; Colombini *et al.*, 2000 ; Buckley & Evershed, 2001 ; Tchaplà *et al.*, 2004 ; Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Lucejko *et al.*, 2012 ; Clark *et al.*, 2013 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Langlois & Pagès-Camagna, 2016 ; Lucejko *et al.*, 2017 ; Mezzatesta *et al.*, 2021c) ou encore poissage des amphores (Stern *et al.*, 2003 ; La Nasa *et al.*, 2019). Lors de l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse des baumes de momification, la littérature rapporte une utilisation qui semble majoritaire de résine diterpénique issue du pin parfois travaillée en poix (Colombini *et al.*, 2000 ; Buckley & Evershed, 2001 ; Tchaplà *et al.*, 2004 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Langlois & Pagès-Camagna, 2016 ; Mezzatesta *et al.*, 2021c), tandis que l'utilisation de résine triterpénique telle que la résine mastic du *Pistacia* est plus rare et vraisemblablement réservée à des élites (Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Clark *et al.*, 2013). Certaines études attestent aussi de l'utilisation parfois simultanée de poix, de résine de conifère et de résine mastic (Lucejko *et al.*, 2012).

Lors d'une analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, la distinction entre résine diterpénique et résine triterpénique est non équivoque : les marqueurs moléculaires identifiés correspondent à des structures organiques très différentes. De plus, les triterpènes possédant des squelettes carbonés nettement plus lourds que les diterpènes, leur volatilité est très différente après dérivation et une dizaine de minutes sépare l'éluion des deux familles avec une même méthode séparative. En spectroscopie infrarouge, les deux résines possèdent plusieurs marqueurs vibrationnels permettant leur différenciation. La plus éloquente est la bande correspondant à la vibration des liaisons C=O, positionnée entre 1697 et 1693 cm^{-1} pour les résines diterpéniques et nettement décalée

entre 1710 et 1703 cm^{-1} pour les résines triterpéniques (Daher, 2012 ; Azémard *et al.*, 2014). Après dégradation, l'élargissement des bandes vibrationnelles localisées entre 1710 et 1690 cm^{-1} rend plus délicate leur identification sur ce simple critère. Il est alors possible d'étudier d'autres bandes, telles que l'épaulement localisé à 3080 cm^{-1} chez les résines diterpéniques et absent des résines triterpéniques, correspondant à la vibration de la liaison vinyle $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (Daher *et al.*, 2010 ; Daher *et al.*, 2014). Les résines diterpéniques dégradées présentent également une bande vibrationnelle plus ou moins large autour de 1610 cm^{-1} , correspondant à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$ des composés aromatiques tels que le rétène formés lors de leur dégradation (Colombini *et al.*, 2003).

4.2.4. Les gommages végétales

Les gommages végétales sont des exsudats qui, à la différence des résines, ne sont pas constitués de terpènes mais de polysaccharides fortement ramifiés issus de monomères de D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose et acide D-glucuronique [Figure 4-5]. Elles sont principalement produites par des végétaux de type angiospermes, notamment issues de la famille des Fabacées pour la gomme arabique, sécrétée par l'acacia et de la famille des Rosacées pour les gommages indigènes et adragante, obtenues à partir du merisier et de l'astragale respectivement (Langenheim, 2003). Mentionnées chez Hérodote comme ayant été employées pour coller les bandelettes de lin enveloppant le défunt (Baumann, 1960 ; Clark, 2006), leur présence est identifiée dans de nombreux cas en contexte funéraire pour les périodes les plus anciennes (Jones *et al.*, 2014) aussi bien que pour des momies plus tardives jusqu'à la période gréco-romaine (Langlois & Pagès-Camagna, 2016). Certaines analyses par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse documentent une présence très fréquente de gomme végétale, vraisemblablement arabe, mélangée à d'autres produits organiques tels qu'un corps gras, une résine (diterpénique comme triterpénique), plus occasionnellement de la cire d'abeille et du bitume (Mezzatesta, 2019).

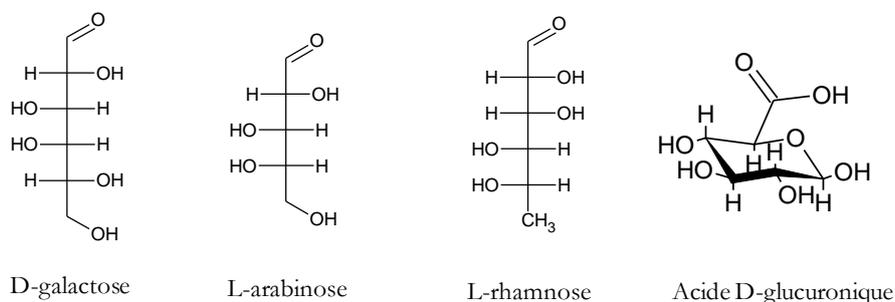


Figure 4-5 : Structures moléculaires des monomères constitutifs de la gomme arabique

L'analyse des gommages végétales en contexte archéologique peut être réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Jones *et al.*, 2014 ; Langlois & Pagès-Camagna, 2016) mais sa détection est souvent plus efficace par spectroscopie infrarouge (Daher *et al.*, 2010 ; Ali *et al.*, 2018). En effet, les bandes vibrationnelles obtenues pour une gomme, telle que la gomme arabique, présentent un profil bien différent des résines terpéniques : les massifs vibrationnels des liaisons O-H et C-H sont plus arrondis et un massif vibrationnel est présent entre 1200 et 800 cm^{-1} , correspondant à la vibration des liaisons glycosidiques C-O-C du polysaccharide. De tels critères permettent généralement une identification simplifiée de la présence de gomme végétale dans un échantillon archéologique. Une approche par régression linéaire multivariée (méthode SIMPLISMA) a été récemment proposée

pour identifier à partir du spectre infrarouge les différents composants d'un baume organique (Mezzatesta *et al.*, 2021a).

4.2.5. Le bitume

Le bitume est un matériau naturel constitué d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, produit par la dégradation de résidus de biomasse. Bien que son utilisation en tant qu'adhésif, mortier, agent imperméabilisant, soit attestée en Mésopotamie dès le Paléolithique moyen (Boëda *et al.*, 1996 ; Connan, 1999), qu'il soit exporté à travers la Palestine et l'Égypte à partir du IV^e-III^e millénaire avec notre ère (Ourisson & Connan, 1993) et qu'il ait fréquemment été identifié associé à divers contextes dans l'Égypte ancienne (Rullkötter & Nissenbaum, 1988 ; Connan & Dessort, 1989 ; Connan *et al.*, 1992 ; Maurer *et al.*, 2002 ; Harrell & Lewan, 2002 ; Aufderheide *et al.*, 2004), le bitume est un matériau dont l'utilisation est souvent controversée. Il existe plusieurs raisons à cela :

- La confusion liée à la terminologie employée. Les termes « asphalte », « poix », « goudron » et « bitume » sont souvent encore aujourd'hui considérés comme des synonymes alors qu'ils désignent des matériaux bien distincts. Dans le lexique de la pétrologie, l'asphalte est généralement constitué d'une roche calcaire imprégnée d'hydrocarbures (Lombardi, 2007). Le goudron est d'une manière générale un produit issu de la distillation des matières organiques : il peut être d'origine végétale, tel que le brai de bouleau, *birch bark tar* (Dudd & Evershed, 1999), et est dans ce cas constitué d'acides gras et terpéniques correspondant au végétal utilisé. Le goudron peut aussi être d'origine pétrolière : le goudron de houille est un produit de distillation de houille (roche carbonée sédimentaire). Dans ce cas, sa composition est très riche en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) mais également en hétérocycles et en phénols. La poix, assimilable à du goudron de pin, est une matière obtenue par la distillation d'une résine végétale, usuellement une résine diterpénique produite par un conifère. Le bitume archéologique, ou naturel c'est-à-dire un produit pétrolier non raffiné, tel qu'étudié ici est un résidu organique défonctionnalisé, constitué d'hydrocarbures aromatiques et saturés, issu de la dégradation de la biomasse (Connan, 2005).
- La couleur noire fréquemment observée pour les artefacts organiques provenant d'Égypte ancienne car recherchée pour des raisons symboliques. Elle est associée au dieu Osiris et à l'au-delà, elle est donc souvent retrouvée sur les momies ou sur les sarcophages (Fulcher *et al.*, 2021), ce qui a longtemps conduit à penser que ces objets étaient enduits de bitume. Bien qu'il soit désormais avéré que l'usage de bitume en contexte funéraire a eu cours pendant l'Égypte ancienne, des études ont permis de montrer que tout baume de momification ne correspond pas nécessairement à du bitume mais que le noircissement apparent peut être dû à l'oxydation naturelle ou au traitement thermique des résines employées (Clark, 2006).

Si la question de la présence ou de l'absence du bitume est importante, c'est lorsqu'il s'agit de dater par la méthode du radiocarbone des artefacts imprégnés de ce matériau. Le bitume étant un produit issu de la dégradation de la biomasse avec le temps, les composés organiques ne contiennent pas ou très peu d'isotopes ¹⁴C. La présence de bitume des artefacts égyptiens datés par le radiocarbone conduit donc à un vieillissement significatif des âges obtenus, comme cela a pu être observé au cours de plusieurs études (Aufderheide *et al.*, 2004 ; Rowe *et al.*, 2013 ; Quiles *et al.*, 2014).

La grande majorité du bitume est composée de macromolécules non identifiables, seule la fraction d'hydrocarbures saturés, constituant 5% massique de l'ensemble, peut permettre de l'identifier (Connan, 2005). La fraction d'hydrocarbures saturés est composée en majorité d'alcane plus ou moins ramifiés, mais également d'hydrocarbures cycliques saturés, tels que les stérane, provenant du réarrangement catalytique des stérols, ainsi que des hopanes, hydrocarbures tetracycliques d'origine bactérienne (Mezzatesta, 2019). Des exemples de structures moléculaires pour ces deux dernières familles sont présentés en Figure 4-6.

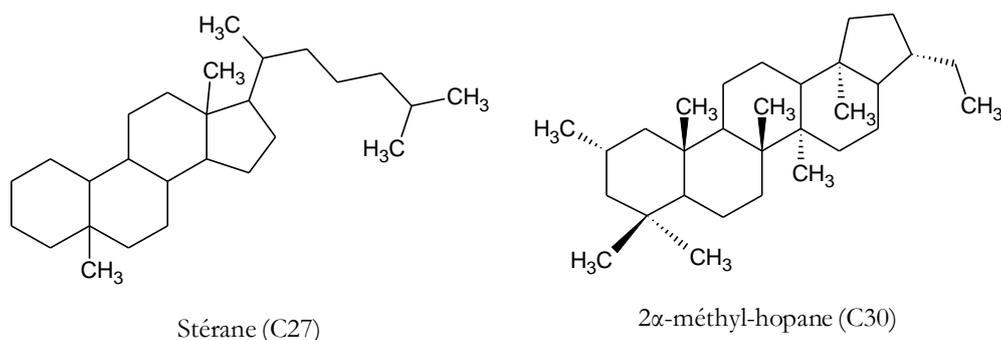


Figure 4-6 : Structure moléculaire d'un stérane et d'un hopane tels qu'on peut les trouver dans un bitume archéologique

Compte tenu de la faible quantité de marqueurs moléculaires permettant son identification formelle, la détection de bitume au sein d'un échantillon de baume organique n'est pas triviale et repose sur un choix de méthodes analytiques ciblant spécifiquement les hydrocarbures. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) permet la détection efficace de ce composé lorsque des protocoles particuliers sont mis en œuvre, tels qu'une séparation des hydrocarbures du reste du baume par précipitation des asphaltènes puis par chromatographie sur colonne préparative (Connan *et al.*, 1992 ; Connan, 1999 ; Connan, 2005 ; Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Charrié-Duhaut *et al.*, 2009 ; Lucejko *et al.*, 2017 ; Fulcher & Budka, 2020 ; Fulcher *et al.*, 2021). Un protocole récent documente l'utilisation de la SPE (*Solid Phase Extraction*) préalablement à la dérivation et à l'injection en GC-MS, permettant une séparation des familles chimiques constituant le baume ainsi que la concentration des marqueurs organiques présents dans chacune des fractions (Mezzatesta *et al.*, 2021d). Plusieurs études s'intéressent également à la détection de métaux présents dans le bitume au moyen de l'analyse élémentaire, telles que l'EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) permettant la détection de complexes du vanadium (Dutoit *et al.*, 2020) ou l'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) pour la détection de molybdène, vanadium et nickel (Yatsishina *et al.*, 2019).

Le bitume a été identifié dans de nombreux baumes de momies égyptiennes, notamment pour des périodes allant de la Troisième Période Intermédiaire (TPI) à la période gréco-romaine (Proefke & Rinehart, 1992 ; Maurer *et al.*, 2002 ; Harrell & Lewan, 2002 ; Mezzatesta, 2019), sur des baumes associés à des momies de la TPI à la période hellénistique (Colombini *et al.*, 2000 ; Lucejko *et al.*, 2017) et sur des momies et objets funéraires de la période ptolémaïque et gréco-romaine (Rullkötter & Nissenbaum, 1988 ; Nissenbaum, 1992 ; Harrell & Lewan, 2002 ; Aufderheide *et al.*, 2004). Compte tenu de la difficulté de détection du bitume et plus généralement du manque de représentativité à travers l'espace et le temps des analyses menées sur baumes organiques égyptiens, il est délicat de suivre de façon

formelle l'évolution chimique des produits d'embaumement ainsi que l'usage de bitume pour la conservation des corps à travers l'Égypte ancienne.

Comme synthétisé au cours de ce paragraphe par une revue de la bibliographie disponible, l'identification exhaustive des matériaux organiques présents au sein d'un « baume » organique (que l'on définit ici comme un mélange de composés organiques de différentes familles chimiques confectionné par l'Homme et associé à des usages variés, tels que la momification ou le calfatage) est un enjeu permanent, reposant sur la détection de plusieurs composés organiques de nature chimique diverse, dans des états de dégradation et des proportions variés. Dans le cadre de ce projet, l'accent sera porté sur la détection des différentes familles chimiques potentiellement utilisées (résines di- et triterpéniques, gommes, corps gras, cires, hydrocarbures) afin de développer un criblage facile à mettre en œuvre sur les sites de fouilles ou des réserves muséales pour identifier la présence éventuelle d'hydrocarbures fossiles. Cette approche s'appuiera sur l'utilisation de spectroscopie infrarouge, de chromatographie sur couche mince, de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ainsi que de datation par le radiocarbone. Dans un premier temps, l'étude visera à tester et évaluer les protocoles analytiques par la caractérisation des baumes expérimentaux préparés au laboratoire avant d'être appliquée à des matières organiques archéologiques provenant du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre.

4.3. Caractérisation par stratégie analytique intégrée de baumes organiques expérimentaux

Plusieurs baumes organiques expérimentaux, visant à simuler les matières organiques rencontrées en contexte archéologique, ont été préparés au laboratoire selon un protocole décrit au chapitre 2 (paragraphe 2.5.1.2). La caractérisation individuelle de chaque matière organique de référence par spectroscopie infrarouge (IR), chromatographique gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), chromatographie sur couche mince (CCM) et par datation ^{14}C est présentée en annexe [Annexes 4-1 à 4-5]. Comme détaillé en paragraphe 4.3, la détection du bitume représente un challenge analytique et repose souvent sur des techniques instrumentales invasives et complexes. Ce travail étant vu à travers le prisme de la datation radiocarbone des textiles égyptiens, c'est la détection du bitume, fossile donc « mort » du point de vue de son activité en ^{14}C , qui sera privilégiée par la suite. Ce paragraphe 4.3 présente donc le cas d'étude de quatre baumes expérimentaux préparés au laboratoire : deux d'entre eux ne contenant pas de bitume et les deux autres en contenant. La comparaison entre ces baumes permettra de mettre en évidence des critères pour l'identification du bitume.

4.3.1. Étude de deux baumes expérimentaux ne contenant pas de bitume

4.3.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR-IR)

Deux baumes ne contenant pas de bitume ont été préparés et caractérisés : les recettes C-1-4 (50% d'huile de ricin, 40% de colophane et 10% de cire d'abeille, w/w) et D-1-4 (50% d'huile de ricin, 40% de résine mastic et 10% de cire d'abeille, w/w). Leur confection est décrite en chapitre 2 de ce manuscrit (paragraphe 2.5.1.2) [Figure 4-7]. On a vérifié par observation visuelle l'homogénéité des mélanges. La seule différence entre ces deux baumes est la nature de la résine utilisée : le baume C-1-4 est réalisé avec de la colophane, résine diterpénique, tandis que le baume D-1-4 est réalisé avec de la résine mastic, triterpénique. Les spectres infrarouges enregistrés pour ces deux baumes sont comparés aux résines utilisées en Figure 4-8. Les marqueurs caractéristiques des deux résines ont été

mis en évidence : les bandes vibrationnelles à 3080 et 2650 cm^{-1} du massif vibrationnel des liaisons CH ainsi que la bande des liaisons carbonyles entre 1695 et 1690 cm^{-1} , indiquant la présence d'une résine diterpénique dans le baume C-1-4 et la bande vibrationnelle entre 1705 et 1700 cm^{-1} indiquant la présence de résine triterpénique dans le baume D-1-4.



Figure 4-7 : Photographies des baumes sans bitume C-1-4 (à gauche) et D-1-4 (à droite) sur lame de microscope

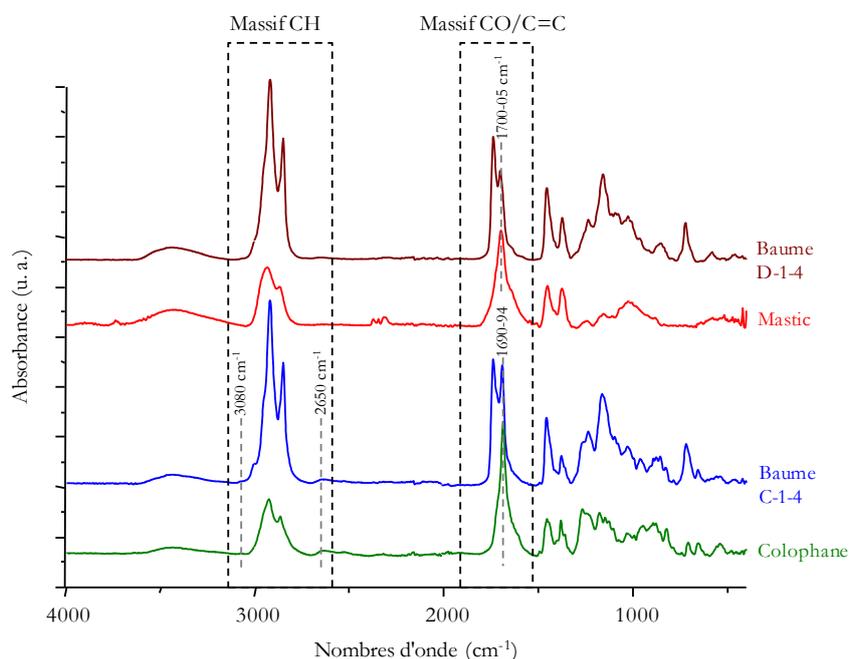


Figure 4-8 : Spectres ATR-IR (Alpha) des baumes C-1-4 (50% huile de ricin, 40% colophane, 10% cire d'abeille (w/w)) et D-1-4 (50% huile de ricin, 40% résine mastic, 10% cire d'abeille (w/w)) comparés aux résines de référence colophane et mastic

4.3.1.2. Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

L'analyse par GC-MS des deux baumes ne contenant pas de bitume, présentés plus haut en Figure 4-7, est réalisée par extraction globale selon le protocole décrit en annexe du chapitre 2. Les chromatogrammes obtenus sont rassemblés en Figure 4-9 et Figure 4-10. Les deux baumes présentent des chromatogrammes très différents et principalement influencés par la nature chimique de la résine employée : le chromatogramme du baume C-1-4 affiche les caractéristiques d'une résine diterpénique avec la détection de nombreux dérivés pimariques et abiétiques (acides pimarique, sandaracopimarique, isopimarique, palustrique, déhydroabiétique, abiétique, néoabiétique, et les composés dégradés 3-hydroxy-DHA et 7-hydroxy-DHA). Le chromatogramme du baume D-1-4 présente les caractéristiques d'une résine triterpénique avec la détection de dérivés oléananes (oléandièn-3-one, acide moronique, acide oléanonique et aldéhyde oléanonique) ainsi que le lanostérol et la β -amyrine. Certains alcanes et quelques alcools à

nombre pair d'atomes de carbone (C_{24} à C_{28}) sont détectés et ils proviennent probablement de la cire d'abeille (Regert *et al.*, 2001). Des quantités assez faibles d'acide palmitique ($C_{16:0}$) sont aussi identifiées, cet acide peut provenir de l'huile de ricin comme de la dégradation de la cire d'abeille lors du chauffage du mélange (entre 50 et 60°C pour homogénéisation du mélange).

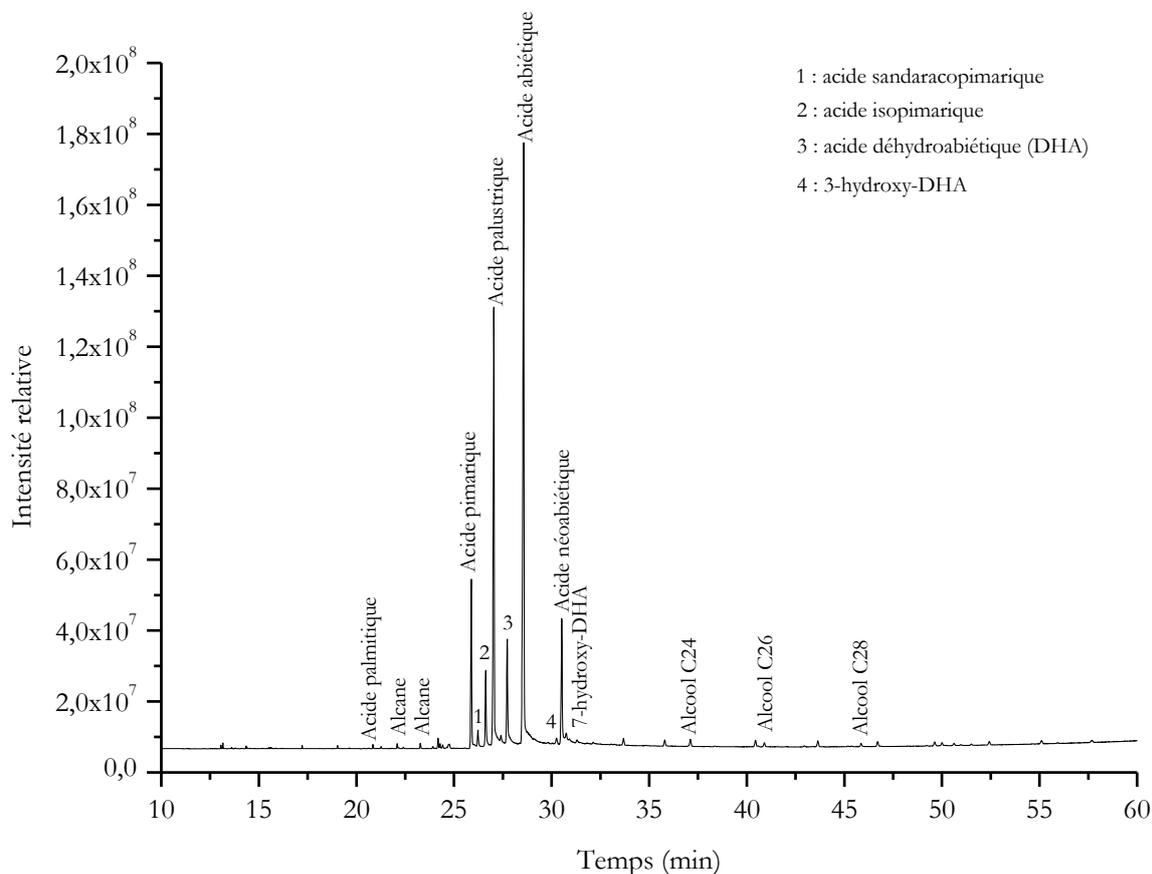


Figure 4-9 : Chromatogramme TIC (GC-MS) du baume sans bitume C-1-4 (50% huile de ricin, 40% colophane, 10% cire d'abeille (w/w))

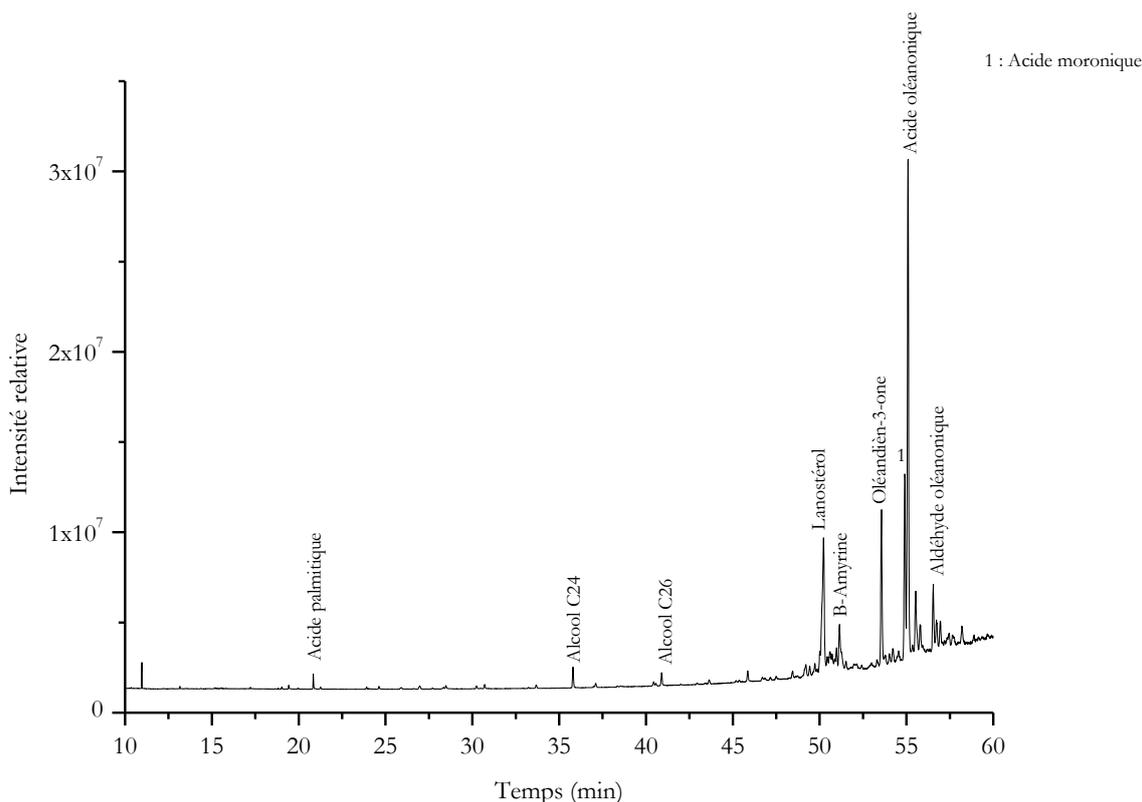


Figure 4-10 : Chromatogramme TIC (GC-MS) du baume sans bitume D-1-4 (50% huile de ricin, 40% résine mastic, 10% cire d'abeille (w/w))

4.3.2. Étude de deux baumes expérimentaux contenant du bitume

4.3.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR-IR)

Deux baumes contenant du bitume ont été préparés et caractérisés : les recettes C-2-1 (50% d'huile de ricin, 40% de colophane et 10% de bitume, w/w) et D-2-1 (50% d'huile de ricin, 40% de résine mastic et 10% de bitume, w/w). Leur confection est décrite en chapitre 2 de ce manuscrit (paragraphe 2.5.1.2) [Figure 4-11]. On a vérifié par observation visuelle l'homogénéité des mélanges. Ces deux baumes, dont cette fois encore seule la nature de la résine diffère, contiennent 10% massique de bitume. Les spectres de ces baumes sont comparés au spectre du bitume de référence en Figure 4-12. Il est possible d'observer que le bitume possède peu de bandes vibrationnelles différentes de celles des résines : que ce soit le massif d'élongation des liaisons CH ou les bandes de leur déformation entre 1500 et 1200 cm^{-1} , aucune variation notable n'est observable. La seule différence pour le bitume est la présence d'une bande vibrationnelle à 1602 cm^{-1} , correspondant à l'élongation des liaisons C=C aromatiques qu'il contient. Un épaulement apparaît à cette fréquence dans les baumes expérimentaux C-2-1 et D-2-1, cependant cette évolution est très légère et rend difficilement compte de façon franche de la présence de bitume.



Figure 4-11 : Photographies des baumes avec bitume (C-2-1 à gauche et D-2-1 à droite) sur lame de microscope

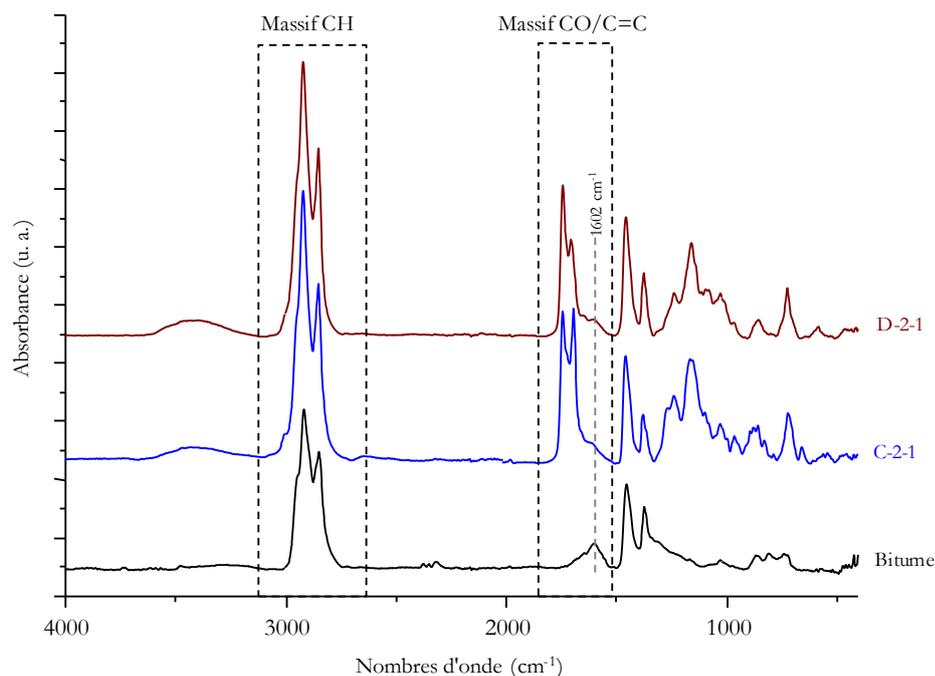


Figure 4-12 : Spectres ATR-IR (Alpha) des baumes C-2-1 (50% d'huile de ricin, 40% de colophane et 10% de bitume, w/w) et D-2-1 (50% d'huile de ricin, 40% de résine mastic et 10% de bitume, w/w) comparés au bitume de référence

4.3.2.2. Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

L'analyse par GC-MS des deux baumes contenant du bitume [Figure 4-11] est réalisée par extraction globale selon le protocole décrit en annexe du chapitre 2. Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure 4-13 et Figure 4-14. De façon similaire aux baumes ne contenant pas de bitume, étudiés en paragraphe 4.3.1, les chromatogrammes obtenus présentent principalement les caractéristiques liées à la résine employée dans la confection du baume. Les principaux composés détectés dans le baume C-2-1 en Figure 4-13 sont des marqueurs de résine diterpénique (acides pimarique, sandaracopimarique, isopimarique, palustrique, déhydroabiétique, abiétique, néoabiétique, et les composés dégradés 3-hydroxy-DHA et 7-hydroxy-DHA) ainsi que quelques corps gras (acide gras C₉, C_{18:0} et l'acide dicarboxylique C₈). L'analyse du baume D-2-1 permet également la détection de résidus de résine triterpénique : lanostérol, β-amyrine, oléandien-3-one, acides moronique et oléanonique ainsi qu'aldhyde oléanonique [Figure 4-14].

Ainsi, le protocole d'extraction global utilisé pour la préparation d'échantillons suivi de leur analyse par GC-MS ne permettent pas l'identification du bitume, présent à 10% massique dans chacun des deux baumes.

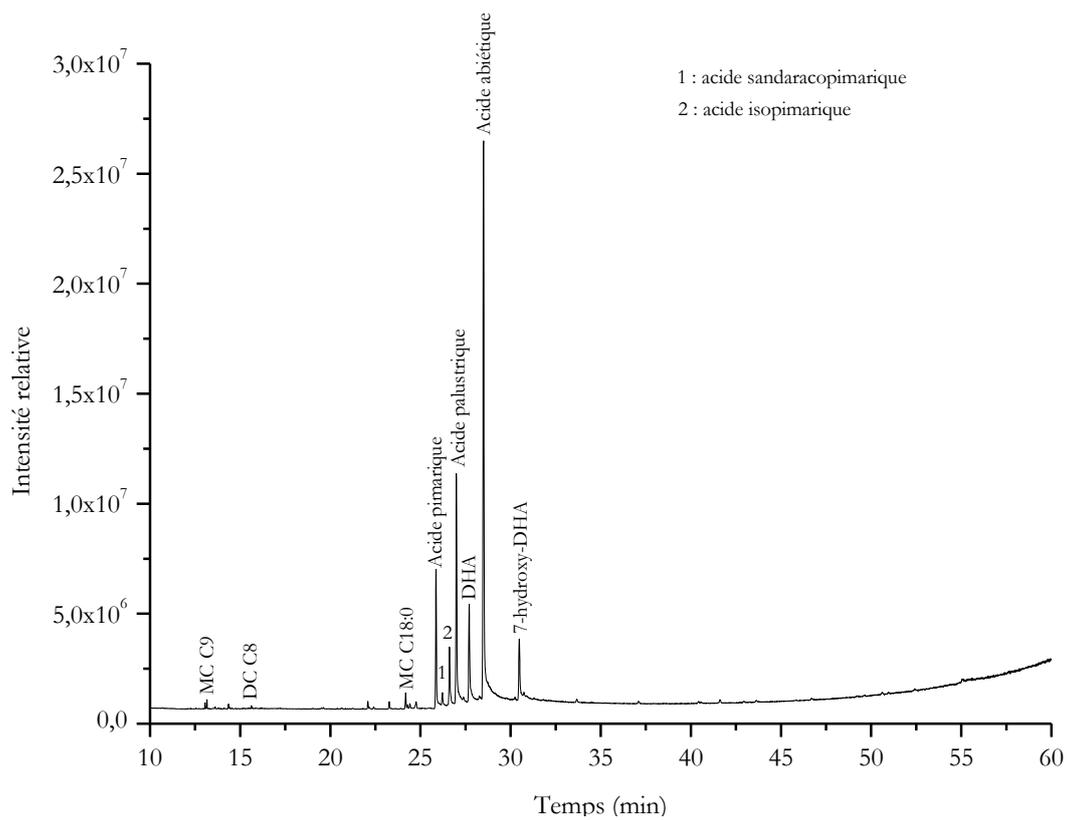


Figure 4-13 : Chromatogramme TIC du baume avec bitume C-2-1 (50% huile de ricin, 40% colophane, 10% bitume, w/w)

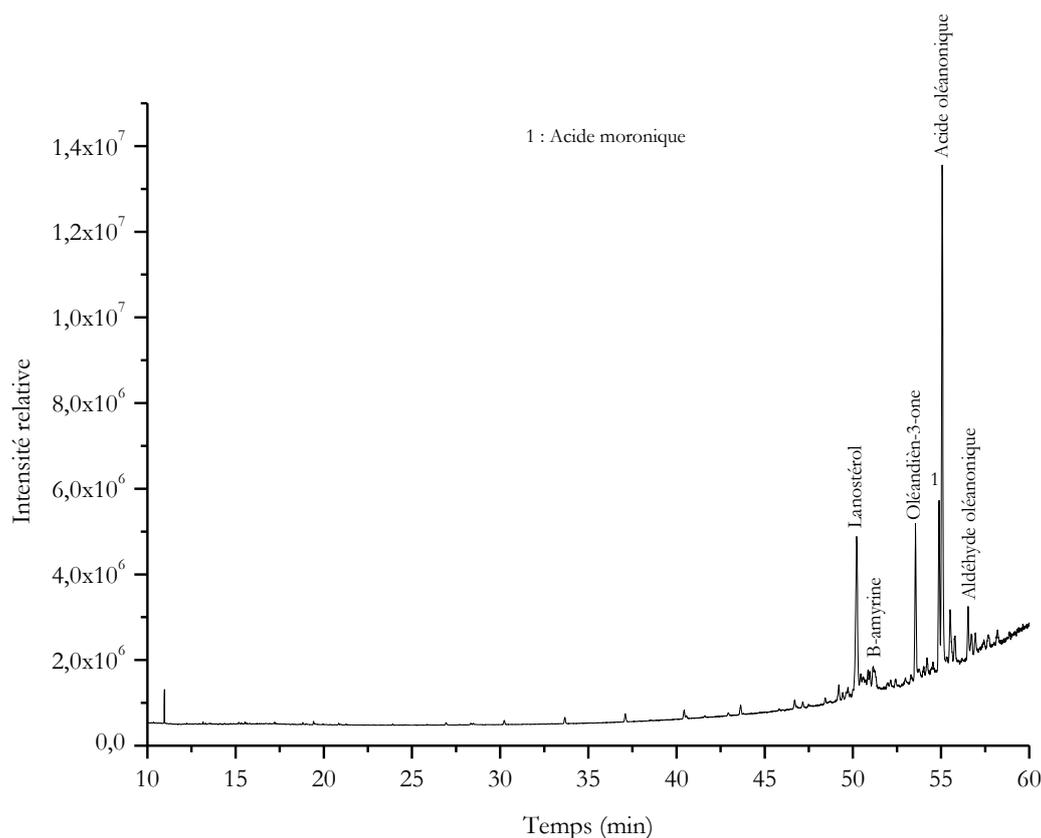


Figure 4-14 : Chromatogramme TIC du baume avec bitume D-2-1 (50% huile de ricin, 40% résine mastic, 10% bitume, w/w)

Le Tableau 4-1 récapitule les marqueurs détectés et les composés identifiés pour chacun des baumes expérimentaux étudiés, par ATR-IR comme par GC-MS en extraction globale. On peut ainsi constater que la nature chimique de la résine est toujours identifiée, la présence de corps gras généralement constatée. La cire d'abeille est identifiée par GC-MS, tandis que les hydrocarbures du bitume ne sont pas détectés avec ce protocole de GC-MS alors que leur présence est suspectée par spectroscopie infrarouge.

	ATR-IR	GC-MS
C-1-4 (50% huile de ricin, 40% colophane, 10% cire d'abeille w/w)	Résine diterpénique (bande $\approx 1690\text{ cm}^{-1}$) Corps gras (bande 1742 cm^{-1})	Résine diterpénique (pimaranes et abiétanes) Cire d'abeille (alcanes, alcools et MC $C_{16:0}$) Corps gras (MC $C_{16:0}$)
D-1-4 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% cire d'abeille w/w)	Résine triterpénique (bande $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$) Corps gras (bande 1742 cm^{-1})	Résine triterpénique (oléananes) Cire d'abeille (alcools et MC $C_{16:0}$) Corps gras (MC $C_{16:0}$)
C-2-1 (50% huile de ricin, 40% colophane, 10% bitume w/w)	Résine diterpénique (bande $\approx 1690\text{ cm}^{-1}$) Corps gras (bande 1742 cm^{-1}) Hydrocarbures (épaulement à 1602 cm^{-1})	Résine diterpénique (pimaranes et abiétanes) Corps gras dégradé (MC $C_{9:0}$, DC $C_{8:0}$, MC $C_{16:0}$)
D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume w/w)	Résine triterpénique (bande $\approx 1700\text{ cm}^{-1}$) Corps gras (bande 1742 cm^{-1}) Hydrocarbures (épaulement à 1602 cm^{-1})	Résine triterpénique (oléananes)

Tableau 4-1 : Synthèse des composés et marqueurs détectés en ATR-IR et GC-MS extraction globale pour les quatre baumes expérimentaux (C-1-4, D-1-4, C-2-1 et D-2-1)

4.3.3. Développement d'un protocole pour la détection de bitume dans les baumes par chromatographie sur couche mince (CCM)

Les paragraphes précédents (4.3.1 et 4.3.2) présentent la caractérisation physico-chimique des quatre baumes expérimentaux étudiés selon deux méthodes analytiques : la spectroscopie infrarouge (ATR-IR), peu invasive et utilisable sur site mais ne permettant pas formellement l'identification de bitume dans un mélange organique complexe, et la GC-MS, reposant sur un dispositif instrumental et une préparation d'échantillons complexes mais permettant d'identifier la majorité des marqueurs moléculaires présents, à l'exception de ceux du bitume lors de la seule extraction globale. En se reposant sur l'approche par ATR-IR et par GC-MS en extraction globale testée pour les baumes expérimentaux dans les paragraphes 4.3.1 et 4.3.2, on peut constater que c'est ici la spectroscopie infrarouge qui permet le mieux l'identification des hydrocarbures du bitume. Toutefois, cette détection reste liée à une bande de faible intensité et peut être cachée par les signaux issus de divers produits, tels que la dégradation de la résine diterpénique conduisant à la formation d'une bande vibrationnelle autour de 1610 cm^{-1} et décrite de façon plus complète au paragraphe 4.4.3 de ce chapitre ainsi que dans la littérature (Izzo *et al.*, 2013).

Compte tenu de ces limites et dans le but de permettre un diagnostic simple et applicable *in situ* (fouilles archéologiques comme réserves muséales) pour détecter la présence de bitume dans un baume, une approche par chromatographie sur couche mince (CCM) a été développée, en s'appuyant sur la littérature et notamment sur les travaux réalisés par I. Rezić et ses collaborateurs pour caractériser les familles chimiques constituant les produits d'embaumement de momies médiévales italiennes (Rezić *et al.*, 2015). L'élaboration de ce protocole a fait l'objet d'un stage de BTS de deux mois à l'automne 2020, réalisé par Mélissa Ellong que j'ai encadrée.

4.3.3.1. Matériaux organiques de référence

Le protocole de CCM est dans un premier temps développé sur les matériaux organiques modernes utilisés comme références : la résine colophane, la résine mastic, la cire d'abeille et le bitume. L'huile de ricin, représentative des corps gras utilisés dans les baumes, n'est pas utilisée car un corps gras étant présent dans l'immense majorité des baumes sa détection ne représente pas un enjeu particulier. Le Tableau 4-2 présente les différentes phases stationnaires et les solvants d'élution testés pour la séparation des quatre composés de référence mentionnés ci-dessus. En plus de 312 nm, la longueur d'onde 254 nm a également été testée pour la révélation et a produit des taches d'élution similaires.

Échantillons	Plaquette de CCM (phase stationnaire)	Solvants d'élution
Colophane	Phase normale (Silice)	Hexane
Mastic	Phase inverse (Silice greffée)	Toluène
Bitume		Acétone
Cire d'abeille		Méthanol
		Chloroforme
		Diéthyléther

Tableau 4-2 : Phases stationnaires (fournies par Merck, phase normale numéro de référence 16835 et phase inverse numéro de référence 105560) par et solvants d'élution testés pour la séparation par CCM des matières organiques de référence (concentration fixée à 100 mg/mL dans CHCl_3 et révélation à 312 nm)

Les plaques CCM obtenues après élution des composés de référence en phase normale par les six solvants d'élution mentionnés en Tableau 4-2 sont présentées en Figure 4-15. Il est possible d'observer des éluions extrêmement variées selon le solvant employé : l'hexane n'élue aucun des composés organiques, le chloroforme et le toluène éluent uniquement le bitume et en partie la cire d'abeille tandis que l'acétone et l'éther diéthylique éluent totalement tous les composés. Seul le méthanol semble être un bon compromis : il n'élue pas le bitume, trop apolaire, et élue modérément les autres composés (colophane, mastic et cire) qui comportent des molécules de polarités variées [Figure 4-15].

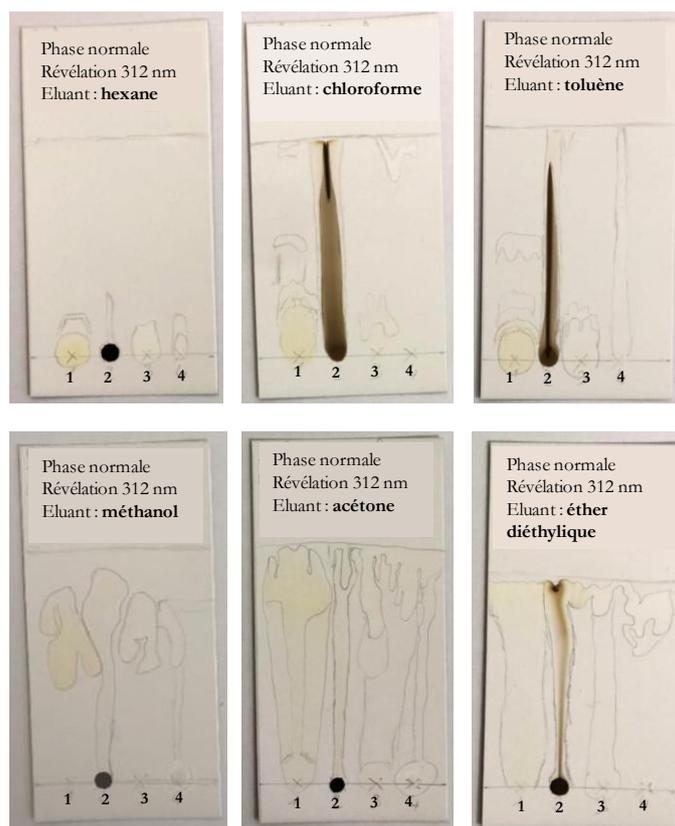


Figure 4-15 : Plaques CCM après élution des 4 composés de référence (1 : colophane, 2 : bitume, 3 : mastic, 4 : cire d'abeille) à 100 mg/mL dans CHCl_3 , élués en phase normale par hexane, chloroforme, toluène, méthanol, acétone et éther diéthylique puis révélés à 312 nm

Un protocole analogue est testé pour les mêmes solvants et composés en phase inverse. Les plaques CCM obtenues sont présentées en Figure 4-16.



Figure 4-16 : Plaques CCM après élution des 4 composés de référence (1 : colophane, 2 : bitume, 3 : mastic, 4 : cire d'abeille) à 100 mg/mL dans CHCl_3 , élués en phase inverse par hexane, chloroforme, toluène, méthanol, acétone et éther diéthylique puis révélés à 312 nm

Les résultats obtenus pour la CCM en phase inverse des composés de référence, présentés en Figure 4-16, indiquent une qualité de séparation inférieure à celle obtenue en phase normale. Compte tenu du fait que, à part le bitume, tous les composés sont constitués de molécules de polarités variées, la plupart des solvants donne des taches d'élution très longues, ne permettant pas une comparaison efficace. Ici encore, c'est le méthanol qui semble donner la séparation la plus claire mais les résultats sont moins concluants que pour le protocole en phase normale.

4.3.3.2. Baumes expérimentaux avec et sans bitume

Le protocole permettant la meilleure séparation des composés de référence étant l'élution par méthanol en phase normale, il est appliqué à deux des baumes expérimentaux décrits précédemment : le baume D-1-4 (50% d'huile de ricin, 40% de mastic et 10% de cire d'abeille, w/w) ne contenant pas de bitume, et le baume D-2-1 (50% d'huile de ricin, 40% de mastic et 10% de bitume, w/w). Les plaques CCM obtenues après révélation sont présentées en Figure 4-17. L'élution obtenue pour le baume D-1-4 est assez complexe et ne permet pas aisément une identification des composés présents. En revanche, la plaque CCM obtenue pour le baume D-2-1 permet une séparation très efficace entre le bitume, tache sombre non élue compte tenu de sa nature très apolaire, et les autres constituants du baume élués. Ce protocole semble donc tout à fait performant pour identifier la présence d'hydrocarbures aromatiques tels que ceux du bitume au sein d'un baume organique. Cette méthodologie séparative de diagnostic sera ensuite appliquée à plusieurs échantillons archéologiques (paragraphe 4.4).

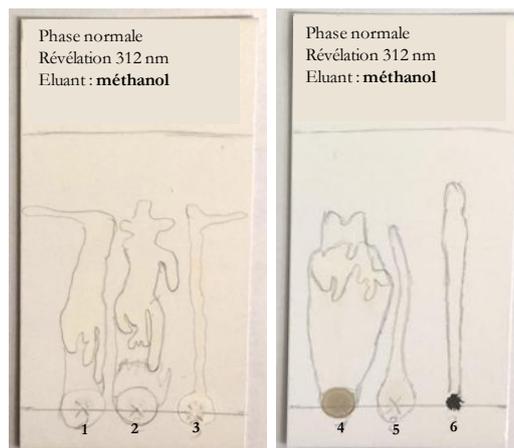


Figure 4-17 : Plaques CCM après élution comparative de deux baumes (D-1-4, sans bitume à gauche et D-2-1, avec bitume à droite) avec les composés de référence. Dépôt 1 : D-1-4, dépôt 2 et 5 : mastic, dépôt 3 : cire d'abeille, dépôt 4 : D-2-1, dépôt 6 : bitume, concentration 100 mg/mL dans CHCl₃, élution par méthanol en phase normale et révélation à 312 nm

4.3.4. Datation par le radiocarbone de textiles imprégnés de baumes expérimentaux contenant du bitume

Après caractérisation des baumes expérimentaux préparés au laboratoire, la réalisation d'échantillons modèles consiste à présent à imprégner ces mélanges sur des fragments de lin de référence afin de s'intéresser à l'impact d'un baume bitumineux sur la datation de ces échantillons de textile imprégnés et de se rapprocher au mieux des échantillons archéologiques que l'on cherchera, à terme, à étudier. Dans ce but, deux échantillons de textile imprégnés ont été produits à partir des baumes D-2-1 et C-2-1 contenant 10% massique de bitume. Le premier est constitué de 10 mg de baume D-2-1 imprégné sur un fragment de lin de référence de 50 mg, conduisant à une contamination globale de 2% massique par le bitume. Le second est réalisé à partir de 5 mg de baume C-2-1 imprégné sur un fragment de lin de référence de 50 mg, conduisant à une contamination globale de 1% massique par le bitume. Les deux échantillons sont datés selon le protocole décrit en chapitre 2 et comparés au lin moderne de référence seul. Le Tableau 4-3 présente les résultats obtenus. Les mesures réalisées permettent de rendre compte de la contamination causée par le bitume : si 1% massique de bitume induit sur le fragment de lin un pourcentage de carbone moderne (pMC⁵) de 101,52 très proche de celui du lin moderne de référence (102,67) et indiquant donc un âge moderne pour le fragment de lin imprégné par C-2-1, il est possible d'observer que 2% massique de bitume induisent un vieillissement nettement plus important. Le pMC obtenu étant de 97,36, il correspond à un âge estimé d'environ 215 BP. L'influence du bitume sur la date ¹⁴C, même lorsqu'il est présent en très faible quantité, peut ainsi être vérifiée.

N°SacA	Nom échantillon	Nature	Contamination fossile (w/w)	mg C	δ ¹³ C (‰)	pMC	Erreur pMC
57771	Lin moderne de référence	Textile	0	1,23	-26,9	102,67	0,24
57826	D-2-1 imprégné sur lin de référence	Textile imprégné	2%	1,17	-25,5	97,36	0,25
60457	C-2-1 imprégné sur lin de référence	Textile imprégné	1%	0,95	-29,7	101,52	0,25

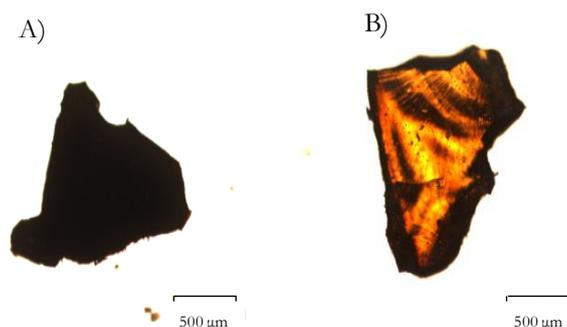
Tableau 4-3 : Résultats de datation par le radiocarbone du lin moderne de référence ainsi que de deux fragments de lin moderne imprégnés des baumes D-2-1 et C-2-1

⁵ Le pMC ou pourcentage de carbone moderne est défini comme la valeur normalisée et standardisée pour la quantité de l'isotope ¹⁴C dans un échantillon, calculée en fonction de la quantité normalisée et standardisée d'isotope ¹⁴C du matériau de référence acide oxalique SRM 4990c, selon la norme ISO 16620 (<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:16620:2:ed-1:1:fr>). La teneur de référence de 100 pMC était celle de 1950, qui correspond au présent tel que défini en datation par le radiocarbone

4.4. Caractérisation par stratégie analytique intégrée de baumes organiques archéologiques

4.4.1. Échantillons étudiés et enjeux de l'étude

Les deux échantillons étudiés ont été présentés en chapitre 2 de ce manuscrit et proviennent du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre [Figure 4-18]. Le premier échantillon est un fragment du baume de la momie gréco-romaine de Padiimenipet, datée de 116 de notre ère par les inscriptions figurant sur le sarcophage (Aubert & Cortopassi, 1998 ; Herbin, 2002). Une étude menée par l'équipe de J. Connan (Connan, 2005) a mené à l'identification de nombreux composés de natures chimiques variées : résine diterpénique fortement dégradée (poix), cire d'abeille, matières grasses ainsi que bitume. La présence avérée de bitume fait de cet échantillon un candidat idéal pour l'application de la méthodologie de caractérisation et de diagnostic développée en paragraphe 4.3. Le même protocole est également appliqué à un second échantillon archéologique (n°372660), d'aspect orange translucide non contemporain de la momie, ne contenant vraisemblablement pas de composés fossiles. En effet, l'utilisation de bitume est généralement soupçonnée du fait de la teinte noire qu'il donne aux baumes. Une approche globale, combinant spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, chromatographie sur couche mince et datation par le radiocarbone, est mise en œuvre pour diagnostiquer la présence de composés fossiles dans le baume de Padiimenipet et proposer de nouveaux outils analytiques pour ce type de criblage dès le site de fouilles (Ferrant *et al.*, soumis).



**Figure 4-18 : Photographies au microscope optique (x5) des deux échantillons archéologiques conservés au Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre
A) Baume de Padiimenipet ; B) Échantillon archéologique n°372660**

4.4.2. Datation par le radiocarbone

Le baume de Padiimenipet est daté par la méthode du radiocarbone en spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) selon le protocole de préparation et de mesure décrit au chapitre 2. Pour tous ces échantillons, un lavage acide est utilisé pour tout prétraitement pour plusieurs raisons : tout d'abord une très faible quantité de baume est disponible, ainsi on évite au maximum les pertes de matières qui pourraient être superflues, ensuite les contaminations par acides humique et fulvique sont peu probables car les échantillons ne proviennent pas de fouilles récentes mais de collections muséales. Trois aliquotes de baume sont datés après ce prétraitement pour évaluer la nature hétérogène du matériau, un quatrième fragment est daté sans prétraitement afin d'estimer l'influence du lavage acide sur la date obtenue. L'échantillon archéologique n°372660 est également daté, après le même prétraitement acide. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4-19.

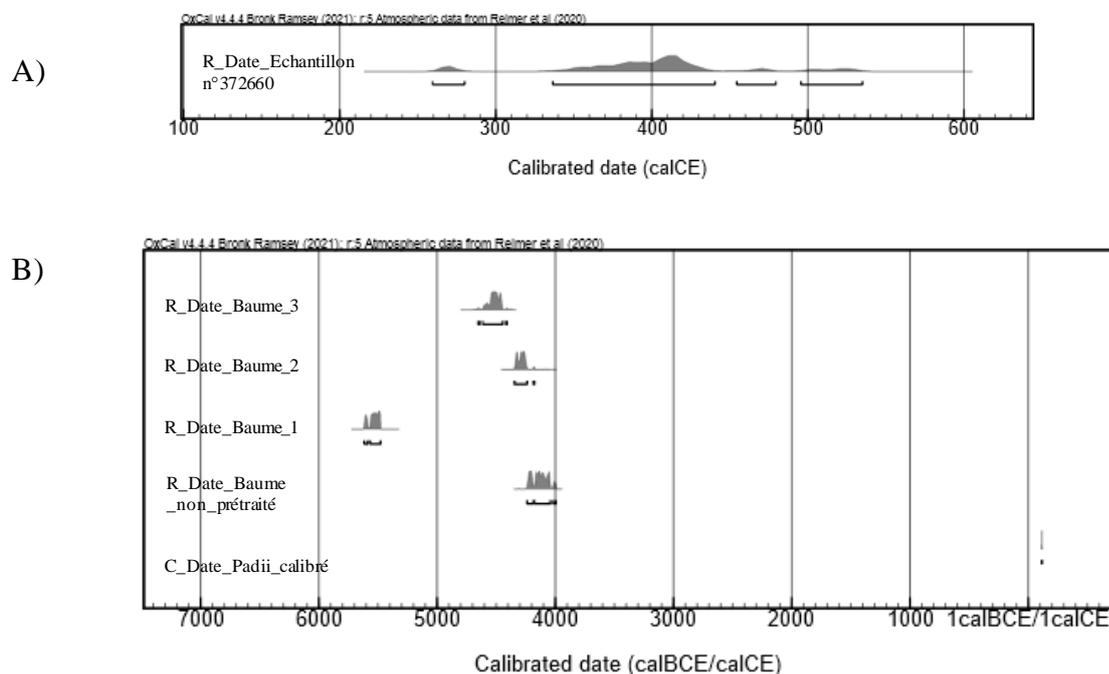


Figure 4-19 : Résultats de datation ^{14}C

A) Distribution calibrée pour l'échantillon archéologique n°372660

B) Distributions calibrées des âges radiocarbone obtenus pour les quatre fragments de baume comparés à l'âge calendaire simulé de la momie

Les résultats obtenus par datation ^{14}C des aliquotes de baume donnent plusieurs informations différentes. Tout d'abord, une forte variabilité est constatée pour les âges radiocarbone mesurés pour les trois duplicatas de baume : des âges allant de 6585 ± 35 BP à 5425 ± 30 BP sont obtenus pour des fragments voisins ayant subi le même prétraitement acide [Figure 4-19, A]. La nature très hétérogène du baume est ainsi mise en évidence [Figure 4-19, B].

Dans un second temps, la datation du baume sans prétraitement acide a été réalisée. Le lavage acide étant susceptible de causer une dissolution du résidu résinique présent dans le baume, la datation de ce fragment de baume sans prétraitement vise à observer si le traitement acide cause une concentration en hydrocarbures fossiles et donc, de fait, un vieillissement des âges. Il est possible de constater un âge légèrement plus jeune pour le baume n'ayant pas subi de prétraitement (5290 ± 30 BP). Il faut toutefois prendre en compte une éventuelle pollution moderne de l'aliquote en question par des contaminations post-dépositionnelles, non lavées par le prétraitement et l'hétérogénéité précédemment soulignée.

Enfin, nous constatons que, pour chacun des quatre aliquotes de baume datés, les distributions d'âge calibrées sont très nettement plus anciennes que l'âge connu de la momie. En effet, le fragment indiquant l'âge calendaire après calibration le plus ancien est le fragment 1, il présente deux intervalles statistiques 5617-5587 AEC avec une probabilité de 18,8% et 5566-5477 AEC avec une probabilité de 76,7%, et le fragment indiquant l'âge calendaire le plus jeune est le fragment sans prétraitement, avec trois intervalles statistiques : 4239-4186 AEC avec une probabilité de 24,6%, 4176-4042 AEC avec une probabilité de 66,2% et 4017-3995 AEC avec une probabilité de 4,7%, comme présenté en [Figure 4-19, B]. De manière plus globale, l'âge moyen calibré obtenu pour les fragments de baume est compris entre 6000 et 4000 AEC, tandis que l'âge connu historiquement comme étant l'année de mort de la momie

est 116 de notre ère. Quelle que soit l'hétérogénéité du matériau organique et l'influence du prétraitement acide, il est non équivoque que le baume contient des matières fossiles vieillissant considérablement l'âge du baume par rapport à celui de la momie. Une simulation réalisée sur le logiciel Oxcal à l'aide de l'outil R Simulate (Bronk Ramsey, 2001) a permis d'estimer l'âge BP de la momie à partir de son âge calendaire connu (116 EC) : après 20 simulations, un âge médian de 1941 BP est obtenu [Annexe 4-6]. Ainsi, les vieillissements observés pour les trois aliquotes de baume prétraités et l'aliquote non prétraité sont respectivement de 4645, 3485, 3754 et 3350 BP. Ces vieillissements sont représentés Figure 4-20 sur la courbe proposée par Delibrias (1985) décrivant le vieillissement d'un échantillon causé par une contamination fossile, en fonction du pourcentage massique de cette contamination. La quantité de contaminant fossile que cette figure permet d'estimer est importante, entre 35 et 45% massique du fragment de baume. Bien sûr, l'hétérogénéité du matériau rend impossible et incohérente une approche plus quantitative mais on peut constater que la quantité de matériau fossile attendue n'est pas négligeable.

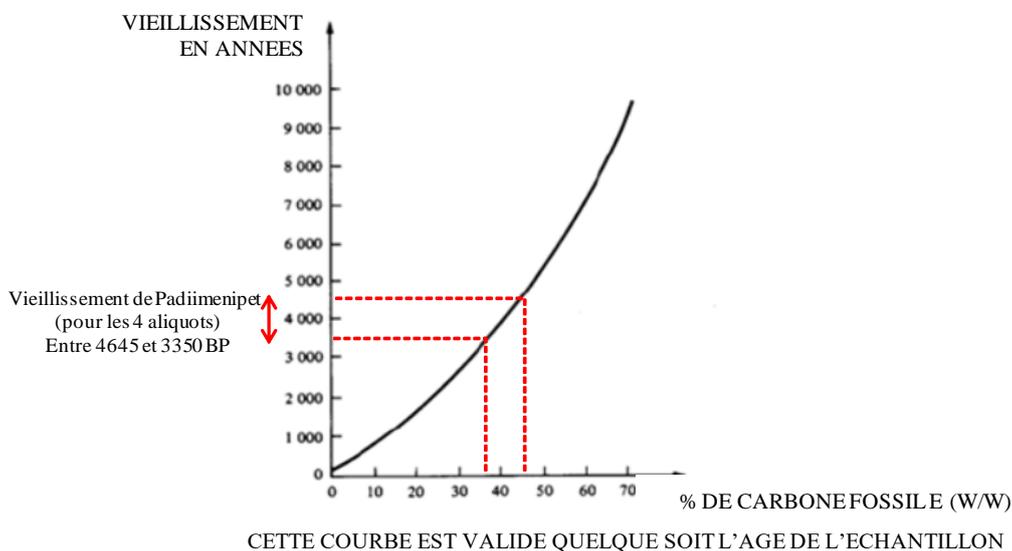


Figure 4-20 : Courbe décrivant le vieillissement d'un échantillon causé par une contamination fossile, sur laquelle les vieillissements du baume de Padiimenipet sont représentés (Delibrias, 1985)

La datation de l'échantillon archéologique n°372660 a été réalisée après prétraitement acide conventionnel [Figure 4-19 A]. Bien que ce matériau ne soit pas supposé contemporain du baume de Padiimenipet, il est estimé être associé à la période gréco-romaine après discussion avec les conservateurs du patrimoine. Sa datation permet donc de vérifier l'hypothèse émise par observation visuelle et d'évaluer si il contient ou non des matériaux fossiles. Ici, il est possible de constater que l'échantillon n°372660 donne un âge radiocarbone de 1660 ± 30 BP, ce qui conduit après calibration à quatre intervalles statistiques : 259-280 EC avec une probabilité de 6,6%, 336-440 EC avec une probabilité de 75,2%, 454-479 EC avec une probabilité de 4,7% et 495-535 EC avec une probabilité de 8,9%. Ces intervalles indiquent une composition en ^{14}C de l'échantillon archéologique n°372660 correspondant à la fin de la période gréco-romaine en Égypte. Si aucune datation précise de ce matériau organique n'a été réalisée auparavant, il est conservé parmi les artefacts appartenant à la période pharaonique. Cette période chronologique est très vaste et se termine par la période gréco-romaine, autour du III^e siècle de notre ère. Ainsi, la datation radiocarbone donnant à cet échantillon un âge associé à la période gréco-romaine permet de confirmer le fait qu'il ne contient pas de composés

fossiles, qui auraient conduit à l'obtention d'un âge plus ancien. Il est donc pertinent de l'utiliser pour la suite de la méthodologie comme échantillon archéologique ne contenant pas de bitume.

4.4.3. La spectroscopie infrarouge pour diagnostiquer la présence d'hydrocarbures fossiles

4.4.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR-IR) des échantillons globaux

Une première approche par spectroscopie infrarouge est envisagée, sur le baume et l'échantillon n°372660 bruts (*bulk*). Les spectres obtenus pour ces deux échantillons sont comparés au spectre de la colophane moderne et à celui du bitume de référence. Ils sont présentés en Figure 4-21. L'échantillon n°372660 présente un spectre infrarouge très similaire à celui de la résine colophane : les bandes caractéristiques 3070, 2650 et 1693 cm^{-1} sont identiques (Daher *et al.*, 2010 ; Daher *et al.*, 2014). Il semble toutefois avoir subi un traitement thermique ou être dans un état de dégradation plus avancé que la colophane moderne car la bande présente à 1610 cm^{-1} indique la présence de composés aromatiques (Izzo *et al.*, 2013). La signature infrarouge du baume de Padiimenipet est très similaire également à l'échantillon n°372660 et à la colophane moderne : les mêmes trois bandes sont identifiées, ainsi que l'épaulement autour de 1610 cm^{-1} . Toutefois, par comparaison avec le spectre de bitume de référence, il apparaît que la spectroscopie infrarouge réalisée sur les échantillons bruts (*bulk*) ne permet pas de diagnostiquer la présence d'hydrocarbures fossiles : la bande discriminant le bitume étant celle des liaisons C=C aromatiques à 1610 cm^{-1} et cette bande étant également présente dans les résines diterpéniques dégradées ou chauffées, il n'est pas possible de garantir la présence de bitume dans le baume sur ce seul critère [Figure 4-21]. L'identification est d'autant plus délicate qu'un baume est un mélange organique complexe. Une approche plus fine, reposant sur la spectroscopie infrarouge réalisée sur des fractions organiques extraites du baume, est donc réalisée.

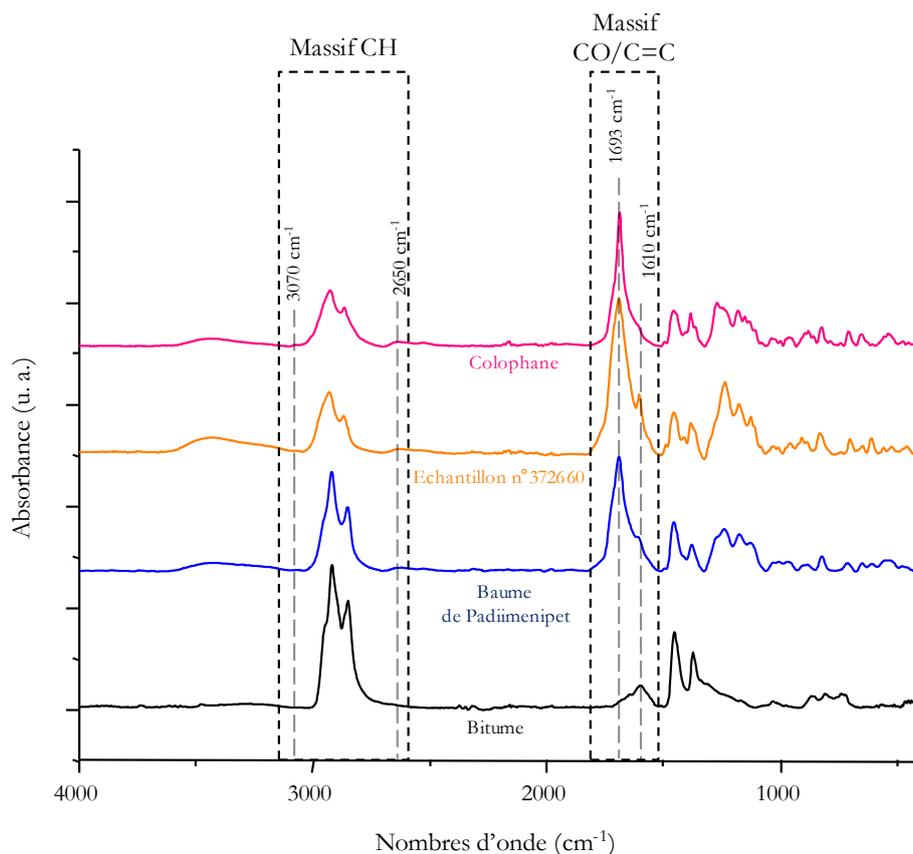


Figure 4-21 : Spectres ATR-IR (Alpha) des échantillons archéologiques (baume de Padiimenipet et échantillon n°372660) comparés à deux références modernes (colophane et bitume)

4.4.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR-IR) des fractions organiques de baume

Deux protocoles de séparation de familles chimiques préalable à la spectroscopie infrarouge sont mis en œuvre. Le premier, nommé P1, consiste en une extraction du baume de Padiimenipet avec 1 mL d'hexane, pendant 15 minutes au bain à ultrasons, suivi d'une récupération du surnageant, puis une deuxième extraction du baume avec 1 mL de chloroforme, pendant 15 minutes au bain à ultrasons. L'extraction du baume par le chloroforme mène à une solubilisation complète de l'échantillon. La photographie de gauche de la Figure 4-22 illustre l'aspect des fractions organiques recueillies après le protocole P1. Le second protocole, nommé P2, consiste en une extraction du baume de Padiimenipet avec 1 mL de méthanol, pendant 15 minutes au bain à ultrasons, suivi d'une récupération du surnageant, puis une deuxième extraction du baume avec 1 mL de chloroforme, pendant 15 minutes au bain à ultrasons. Ici encore, l'extraction du baume par le chloroforme mène à une solubilisation complète de l'échantillon. La photographie de droite de la Figure 4-22 illustre l'aspect des fractions organiques recueillies après le protocole P2. Les spectres infrarouges sont ensuite enregistrés pour chacune des fractions organiques : quelques gouttes de solvant organique sont déposées sur le cristal de diamant du spectromètre infrarouge Alpha, évaporées et le résidu organique obtenu est analysé. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 4-23.



Gauche : fraction hexane de P1 Gauche : fraction MeOH de P2
 Droite : fraction CHCl₃ de P1 Droite : fraction CHCl₃ de P2

Figure 4-22 : Photographies des différentes fractions obtenues à partir du protocole P1 (à gauche, extraction hexane puis chloroforme) et du protocole P2 (à droite, extraction méthanol puis chloroforme)

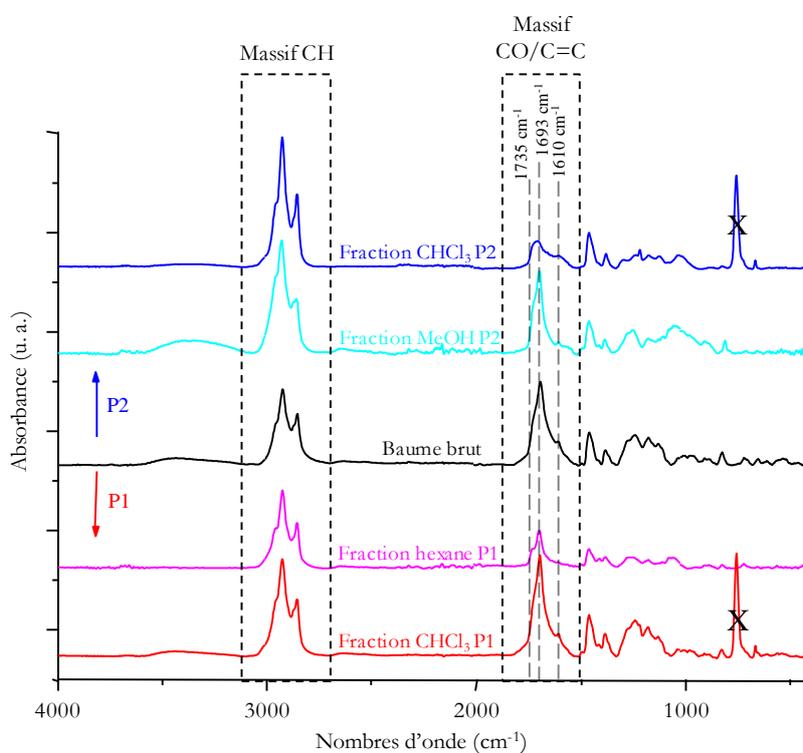


Figure 4-23 : Spectres ATR-IR (Alpha) du baume brut ainsi qu'après les deux protocoles de séparation P1 (hexane puis chloroforme) et P2 (méthanol puis chloroforme). Les bandes barrées de croix indiquent les résidus de chloroforme

Après extraction du baume par le protocole P1, deux fractions hexane et chloroforme sont collectées et analysées. Bien qu'aucune différence notable ne soit observable au niveau du massif de vibration des liaisons CH, il est possible de constater des évolutions pour la zone vibrationnelle correspondant aux liaisons C=O et C=C : la fraction hexane présente une bande vibrationnelle autour de 1735 cm⁻¹, indiquant la présence d'esters, provenant probablement de composés de type cire. L'extraction du baume par le protocole P2 donne deux fractions organiques, méthanol et chloroforme, collectées et analysées. La majorité des matériaux résiniques sont retenus dans la fraction méthanol (bande vibrationnelle intense à 1693 cm⁻¹ dans le spectre de la fraction méthanol), tandis que la fraction chloroforme rassemble les composés de type hydrocarbures, identifiables au large épaulement présent à 1610 cm⁻¹. Ces hydrocarbures peuvent provenir de poix mais également de bitume. La bande large et faible en intensité présente vers

1708 cm^{-1} dans la fraction chloroforme du P2 correspond probablement à des composés résiniques ou esters résiduels.

L'approche envisagée après deux protocoles de séparation par solvants organiques du baume permet une simplification du spectre infrarouge obtenu pour le baume brut en spectres de fractions organiques séparant les familles chimiques. Toutefois, cette technique reste incomplète pour identifier formellement la nature et l'origine de l'ensemble des composés organiques présents, notamment les hydrocarbures.

4.4.4. L'apport de la chromatographie sur couche mince pour le diagnostic de la présence d'hydrocarbures

Des analyses par chromatographie sur couche mince (CCM) ont été réalisées suivant le protocole développé et décrit au paragraphe 4.3.3. La plaque utilisée comme phase stationnaire est une phase normale de silice fournie par Merck, décrite au chapitre 2, et l'éluant employé est le méthanol. La révélation est réalisée à 312 nm.

Deux chromatogrammes ont été obtenus [Figure 4-24]. Le chromatogramme A) compare l'échantillon archéologique n°372660 avec deux résines modernes : la colophane et la résine mastic. Le profil d'éluion obtenu pour ces trois composés permet de confirmer l'hypothèse émise lors de la caractérisation en spectroscopie infrarouge, à savoir que l'échantillon archéologique n°372660 est en fait une résine diterpénique, dans un état de dégradation plus avancé que celui de la colophane moderne, comme déjà souligné par spectroscopie infrarouge. Le chromatogramme B) compare le baume de Padiimenipet à la colophane moderne ainsi qu'au bitume de référence. Il est possible de constater que le chromatogramme du baume de momie présente simultanément les caractéristiques du bitume de référence, tache noire non éluee par le méthanol donc restant au niveau de la ligne de dépôt, et celles de la colophane. La tache correspondant à la colophane dans le baume est éluee un peu plus haut que la colophane de référence : ce phénomène peut correspondre au fait que la résine diterpénique également présente dans le baume est altérée, comme constaté pour la résine n°372660, ainsi qu'au fait que le baume n'est pas uniquement constitué de bitume et de colophane mais aussi de corps gras et de cire. La cire présente dans ces conditions une figure d'éluion composée d'une longue traînée, comme vu en Figure 4-15, et les corps gras dégradés, plutôt polaires, sont susceptibles d'être élueés un peu plus haut que la colophane.

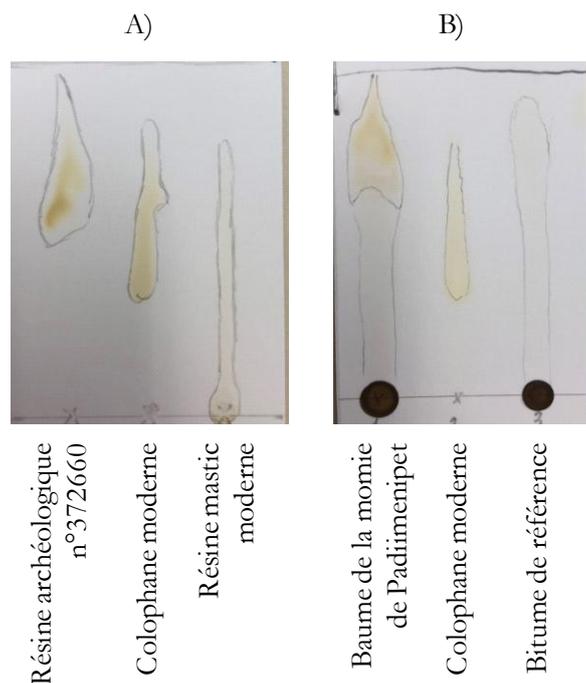


Figure 4-24 : Plaques CCM en phase normale (silice), éluées au méthanol puis révélées à 312 nm pour le tracé des contours

A) Comparaison entre la résine archéologique n°372660, la colophane et la résine mastic modernes
B) Comparaison entre le baume de Padiimenipet, la colophane moderne et le bitume de référence

La chromatographie sur couche mince permet une décomposition efficace du baume en ses composés constitutifs et se révèle être un outil efficace pour l'identification formelle d'hydrocarbures provenant du bitume. Une approche comparative reposant sur la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), technique séparative usuelle pour la caractérisation moléculaire des mélanges organiques, est utilisée pour validation.

4.4.5. Caractérisation moléculaire par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La caractérisation moléculaire du baume de la momie de Padiimenipet a déjà été réalisée au cours d'une étude précédente par J. Connan et ses collaborateurs (Connan, 2005). C'est cette première étude qui a permis d'attester la présence de bitume au sein du baume. Toutefois, la détection des marqueurs du bitume reposait alors sur une méthodologie analytique complexe provenant du domaine pétrolier. Ici, les caractérisations moléculaires par GC-MS sont reproduites, d'abord afin de confronter deux protocoles différents de celui de J. Connan pour la détection du bitume, ensuite afin d'appréhender l'hétérogénéité observée en datation sur ces prélèvements particuliers.

4.4.5.1. Extraction globale du baume préalablement à l'analyse GC-MS

Le baume de Padiimenipet est d'abord extrait globalement par le dichlorométhane (DCM), puis dérivé par BSTFA/TMCS selon un protocole décrit en annexe du chapitre 2. Le chromatogramme obtenu est présenté en Figure 4-25. Plusieurs acides monocarboxyliques (MC) et dicarboxyliques (DC) peuvent être observés, ainsi que des

acides gras insaturés (MC C_{16:1} acide palmitoléique et MC C_{18:1} acide oléique). Ces composés indiquent la présence de graisses d'origine indéterminée et dégradées, car les acides dicarboxyliques (DC) sont obtenus par rupture et oxydation de la liaison double C=C dans des acides gras insaturés à longue chaîne. Les deux acides dicarboxyliques obtenus ici (DC C₈ et C₉) sont les produits de dégradation de deux des acides gras les plus abondants dans les graisses animales ou les huiles végétales, l'acide palmitoléique (MC C_{16:1}) et l'acide oléique (MC C_{18:1}), également détectés.

Le protocole d'extraction globale permet également de détecter plusieurs composés de squelette pimarine (acides pimariques, sandaracopimariques, isopimariques) et abiétane (acide déhydroabiétique ou DHA, 7-hydroxy-DHA et 7-oxo-DHA). Ces molécules sont des marqueurs de résine diterpénique dégradée. Toutefois, ce protocole ne permet pas la détection de marqueurs provenant du bitume tels que les hopanes ou stéranes. Un deuxième protocole de préparation en amont de l'analyse par GC-MS est donc employé.

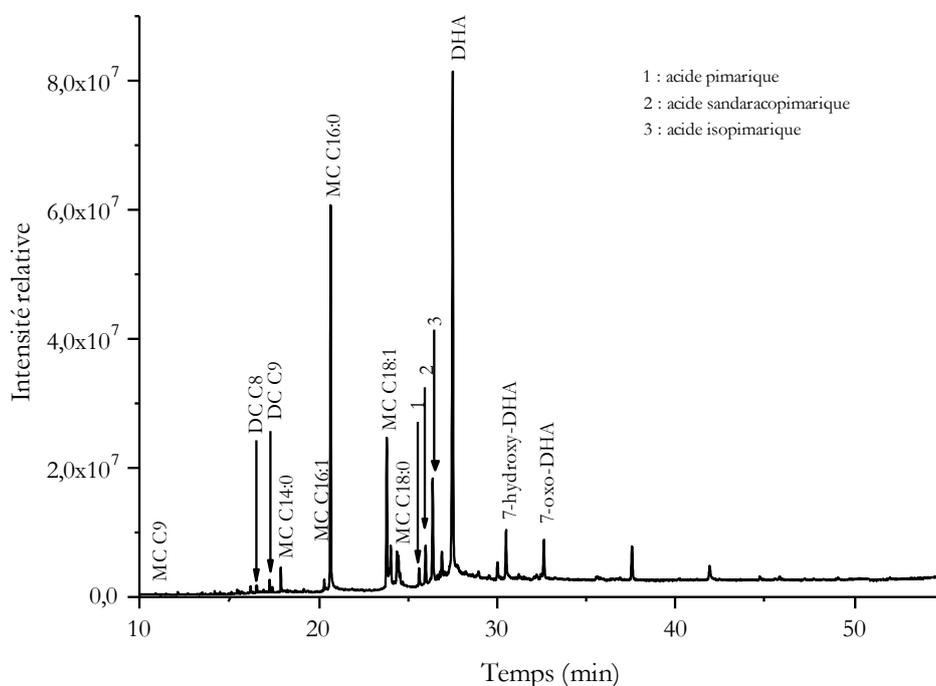


Figure 4-25 : Chromatogramme TIC obtenu en GC-MS pour le baume de Padiimenipet après extraction globale par dichlorométhane

4.4.5.2. Extraction en phase solide (SPE) préalablement à l'analyse GC-MS

Une préparation d'échantillon plus sélective est réalisée sur le baume de Padiimenipet en amont de son analyse par GC-MS. Elle consiste en une séparation du baume en trois fractions organiques réalisée par extraction en phase solide (SPE), selon un protocole décrit en annexe du chapitre 2 et développé par E. Mezzatesta (Mezzatesta *et al.*, 2021d). Les trois fractions obtenues sont ensuite dérivées et injectées en GC-MS selon un protocole identique à celui de l'extraction globale. Les trois chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure 4-26.

La première fraction, rassemblant les composés solubles dans l'hexane, contient de nombreux hydrocarbures (alcanes et traces de hopanes) ainsi que du DHAM (ester méthylique d'acide déhydroabiétique), un marqueur identifié comme résultant de l'estérification de l'acide déhydroabiétique avec le méthanol du bois lors de la distillation de la

résine de Pinacées et indiquant la présence d'une poix de résine diterpénique (Izzo *et al.*, 2013 ; Mezzatesta, 2019). La seconde fraction contient les composés solubles dans l'éthanol. Le 7-oxo-DHA est détecté et confirme la nature diterpénique de la résine employée. Deux acides gras sont également observés (MC C₉ et MC C_{16:0}). La troisième fraction est constituée des composés solubles dans l'éther diéthylique acidifié par 2% d'acide acétique. Plusieurs acides gras saturés et insaturés sont détectés (MC C_{14:0}, MC C_{16:0}, MC C_{18:1} and MC C_{18:0}) ainsi que des marqueurs de résine diterpénique (acide isopimarique et le DHA).

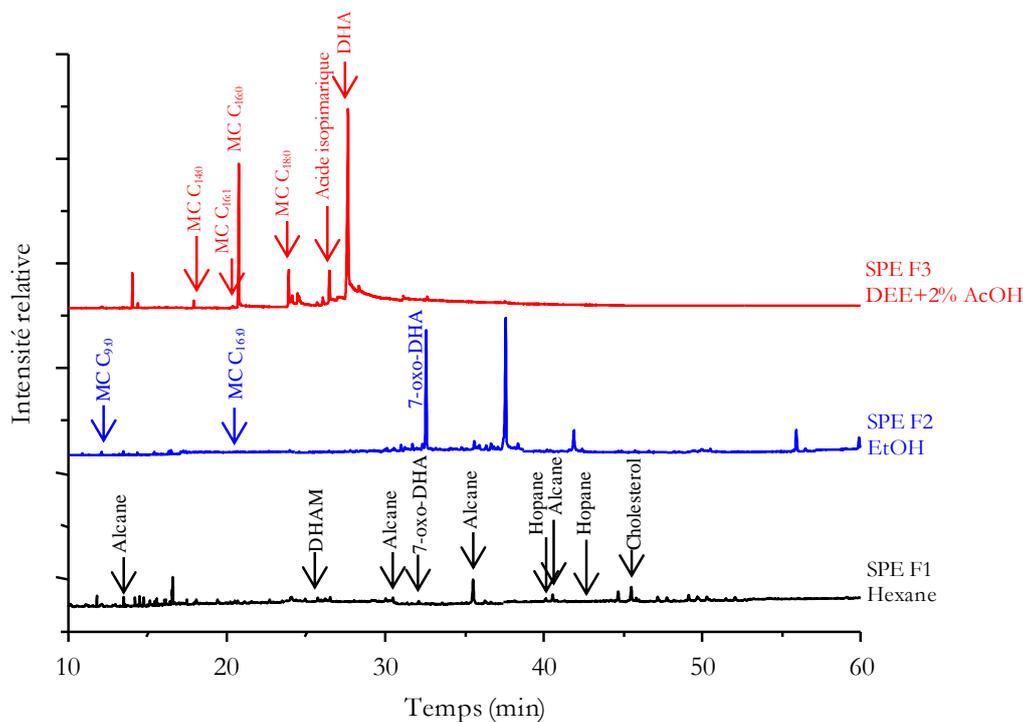


Figure 4-26 : Chromatogrammes TIC obtenus en GC-MS pour les trois fractions organiques après SPE (F1 : hexane, F2 : éthanol, F3 : éther diéthylique + 2% acide acétique)

À la suite du travail mené par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, il est possible de constater que de nombreux composés organiques sont détectés avec les deux protocoles confirmant les hypothèses émises sur la base de la spectroscopie infrarouge : présence de résine diterpénique ayant subi un traitement thermique et de corps gras. Le bitume n'est pas détecté lors du protocole par extraction globale mais se manifeste à l'état de traces lors de l'utilisation de la SPE : quelques hopanes sont détectés, ainsi que des alcanes.

4.4.6. Bilan de la méthodologie analytique intégrée proposée pour l'analyse du baume de la momie de Padiimenipet

Plusieurs techniques analytiques ont été employées de façon complémentaire afin de mettre au point une méthodologie de caractérisation du baume de Padiimenipet, reposant sur l'utilisation combinée de la spectroscopie infrarouge et de la chromatographie sur couche mince, en ciblant particulièrement les hydrocarbures fossiles tels que le bitume. Cette approche permet un diagnostic préalable à la datation radiocarbone du baume et elle est applicable directement sur site, qu'il s'agisse de fouilles archéologiques ou des réserves d'un musée. La spectroscopie infrarouge a été utilisée en suivant deux approches (analyse globale et des fractions organiques). Elle apporte un grand nombre

d'informations, notamment liées aux résines ont des signatures intenses et spécifiques en spectroscopie infrarouge, mais ne permet pas de confirmer formellement la présence de bitume. Une nouvelle approche est développée, reposant sur l'utilisation de la chromatographie sur couche mince (CCM). Cette technique chromatographique s'est révélée très performante pour l'identification d'hydrocarbures au sein d'un mélange sans recours à une instrumentation qui ne peut être mise en œuvre qu'en laboratoire. Les résultats obtenus par CCM ont été confrontés à la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), utilisée suivant deux approches (extraction globale et SPE), ce qui a permis de valider la présence de bitume dans les prélèvements étudiés ici. La datation par le radiocarbone a enfin permis d'estimer la présence de composés fossiles au sein du baume ainsi que sa grande hétérogénéité. Cette dernière conduit à une impossibilité de quantification représentative du bitume dans le baume, ce qui a pour conséquence de ne pas pouvoir corriger précisément le vieillissement induit.

4.5. Conclusion

Ce chapitre s'intéresse à la composition moléculaire des matériaux organiques archéologiques, regroupés ici sous le terme de « baumes » qu'ils soient liés à un usage funéraire ou non, afin de proposer une stratégie analytique efficace pour un diagnostic de contamination par du carbone fossile dès le site d'échantillonnage (fouilles, réserves muséales...). Il s'agit également d'estimer dans quelle mesure il est possible de documenter les matériaux organiques en présence à l'aide de techniques analytiques portables (spectroscopie infrarouge, chromatographie sur couche mince) et dans quelles mesures ces instrumentations peuvent nous dispenser de l'usage de techniques plus sophistiquées réservées à un environnement de laboratoire analytique telle que la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Une première approche a consisté à s'intéresser aux matériaux organiques modernes simulant des baumes archéologiques. Quatre baumes, de composition chimique variable, ont ainsi été préparés et caractérisés. Ils ont permis de développer une méthodologie reposant sur la chromatographie sur couche mince permettant l'identification formelle d'hydrocarbures fossiles au sein d'un mélange organique. Leur caractérisation par spectroscopie infrarouge et par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a également pu être réalisée, préalablement à la datation de deux des baumes imprégnés à des fragments de lin. Cette étude a engendré les prémices d'une réflexion autour du pouvoir contaminant du bitume et de sa difficulté de détection avec les techniques analytiques usuelles (FTIR, GC-MS). Si l'approche SIMPLISMA développée récemment permet de tirer des spectres infrarouges des compositions chimiques précises, tels que les polysaccharides ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) d'origine pyrolytique, l'identification de bitume par cette méthode n'a pas été possible en raison de la faible contribution de celui-ci sur le spectre infrarouge (Mezzatesta *et al.*, 2021a).

Dans un second temps, deux échantillons archéologiques ont pu être étudiés : le fragment d'un baume de la momie de Padiimenipet, documenté comme contenant du bitume (Connan, 2005), et un second échantillon archéologique (n°372660) de nature non identifiée mais ne contenant vraisemblablement pas de composés fossiles après une première observation visuelle. L'échantillon archéologique n°372660 a été identifié par spectroscopie infrarouge et CCM comme étant une résine et sa datation, indiquant un âge correspondant à la période gréco-romaine, est cohérente avec une absence de composés fossiles. En revanche, l'identification du bitume au sein du baume a

représenté un challenge analytique plus conséquent. La datation par le radiocarbone de plusieurs fragments de baume a permis de constater la présence de composé fossile mais également la très grande hétérogénéité du matériau. Une méthodologie intégrée reposant sur des utilisations combinées des techniques de spectroscopie infrarouge, chromatographie sur couche mince et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont ciblé spécifiquement la détection du bitume. Celui-ci a pu être identifié par GC-MS ainsi que par CCM, prouvant le grand potentiel de cette dernière technique simple d'utilisation, basée sur des dispositifs accessibles, et applicable directement sur site. Toutefois, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse reste la seule technique permettant l'identification de certains marqueurs de dégradation de graisse ou de résine et sera donc indispensable pour une caractérisation exhaustive des marqueurs moléculaires au sein d'un baume organique. Le schéma de la Figure 4-27 récapitule les différentes techniques analytiques utilisables pour diagnostiquer la présence de composés fossiles au sein d'un baume organique : en fonction du degré de détail désiré, on pourra se contenter de techniques portables utilisables sur site ou il sera nécessaire de se tourner vers des techniques plus sophistiquées et complètes.

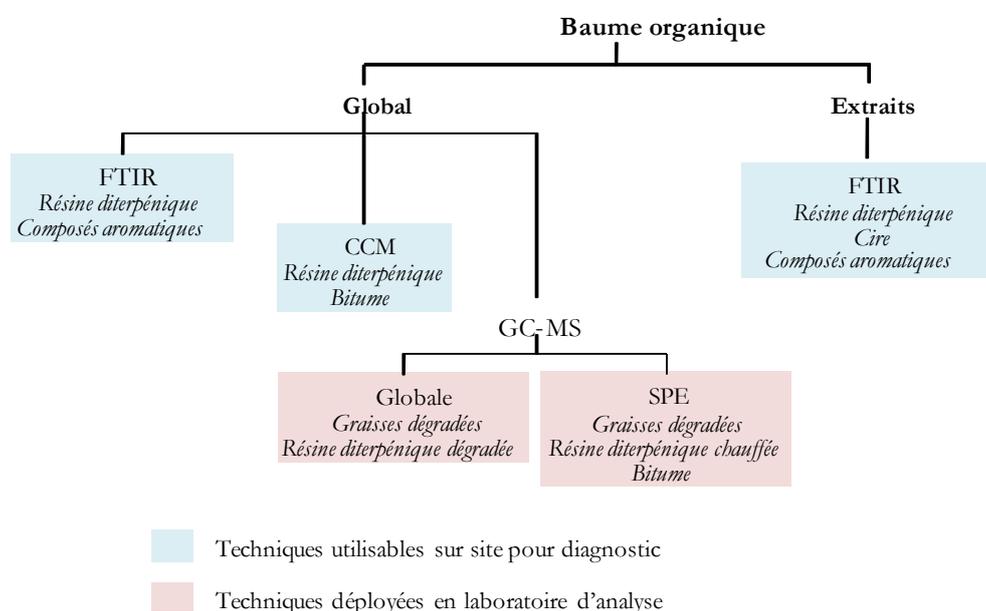


Figure 4-27 : Schéma synthétisant les différentes techniques analytiques employées pour le diagnostic en amont de la datation par le radiocarbone en fonction du degré d'information recherché

Bibliographie chapitre 4

Ali, M. F., Mansour, M. M. A., Badr, N. M., Salem, M. Z. M., 2018. A Study of Biodeterioration and Chromatic Alterations of Painted and Gilded Mummy Cartonnage at the Saqqara Museum Storeroom, Egypt. *Archaeometry*, 60, 4 : 845-858. DOI : 10.1111/arc.12340.

Aubert, M.-F., Cortopassi, R., 1998. *Portraits de l'Égypte romaine, catalogue de l'exposition, Paris, Musée du Louvre, 5 octobre 1998 - 4 janvier 1999*. Réunion des Musées Nationaux.

Aufderheide, A. C., Nissenbaum, A., Cartmell, L., 2004. Radiocarbon date recovery from bitumen-containing Egyptian embalming resin. *The Journal of the Society for the Study of Egyptian Antiquities*, 31.

Azémard, C., 2014. Photodégradation des résines naturelles : application au domaine artistique. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse, Avignon.

Azémard, C., Vieillescazes, C., Ménager, M., 2014. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal*, 112 : 137-149. DOI : 10.1016/j.microc.2013.09.020.

Bailly, L., 2015. Caractérisation moléculaire et isotopique de goudrons et résines archéologiques dérivés de conifères en contexte maritime. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, Strasbourg.

Bailly, L., Adam, P., Charrié, A., Connan, J., 2016. Identification of alkyl guaiacyl dehydroabietates as novel markers of wood tar from Pinaceae in archaeological samples. *Organic Geochemistry*, 100 : 80-88. DOI : 10.1016/j.orggeochem.2016.07.009.

Baumann, B. B., 1960. The botanical aspects of ancient Egyptian embalming and burial. *Economic Botany*, 14, 1 : 84-104. DOI : 10.1007/BF02859368.

Boëda, E., Connan, J., Dessort, D., Muhesen, S., Mercier, N., Valladas, H., Tisnérat, N., 1996. Bitumen as a hafting material on Middle Palaeolithic artefacts. *Nature*, 380, 6572 : 336-338. DOI : 10.1038/380336a0.

Bronk Ramsey, C., 2001. Development of the Radiocarbon Calibration Program. *Radiocarbon*, 43, 2A : 355-363. DOI : 10.1017/S0033822200038212.

Buckley, S. A., Evershed, R. P., 2001. Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies. *Nature*, 413 : 837. DOI : 10.1038/35101588.

Buckley, S., Stott, A. W., Evershed, R. P., 1999. Studies of organic residues from ancient Egyptian mummies using high temperature-gas chromatography-mass spectrometry and sequential thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 124, 4 : 443-452.

Budge, E. A. W., 2011. *The Mummy: Handbook on Egyptian Funerary Archaeology*. Cambridge.

Burger, P., Charrié-Duhaut, A., Connan, J., Albrecht, P., Flecker, M., 2010. The 9th-Century-AD Belitung Wreck, Indonesia: analysis of a resin lump. *International Journal of Nautical Archaeology*, 39, 2 : 383-386. DOI : 10.1111/j.1095-9270.2010.00263.x.

Burger, P., Charrié-Duhaut, A., Connan, J., Flecker, M., Albrecht, P., 2009. Archaeological resinous samples from Asian wrecks: Taxonomic characterization by GC-MS. *Analytica Chimica Acta*, 648, 1 : 85-97. DOI : 10.1016/j.aca.2009.06.022.

Byard, R. W., Simpson, E., Forbes, S. L., 2019. Arid Climate Adipocere—The Importance of Microenvironment. *Journal of Forensic Sciences*, 65, 1 : 327-329. DOI : 10.1111/1556-4029.14152.

Carlini, A., Vivielle, J.-B. A., 1927. La navigation dans l'Égypte antique. *Journal des savants* : 385-393.

Charrié-Duhaut, A., Burger, P., Maurer, J., Connan, J., Albrecht, P., 2009. Molecular and isotopic archaeology: Top grade tools to investigate organic archaeological materials. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 10 : 1140-1153. DOI : 10.1016/j.crci.2009.01.001.

Charrié-Duhaut, A., Connan, J., Rouquette, N., Adam, P., Barbotin, C., de Rozières, M.-F., Tchaplà, A., Albrecht, P., 2007. The canopic jars of Rameses II: real use revealed by molecular study of organic residues. *Journal of Archaeological Science*, 34, 6 : 957-967. DOI : 10.1016/j.jas.2006.09.012.

Clark, K. A., 2006. Tracing the evolution of organic balm use in egyptian mummification via molecular and isotopic signatures. Thèse de doctorat, University of Bristol, Bristol.

Clark, K. A., Ikram, S., Evershed, R. P., 2013. Organic chemistry of balms used in the preparation of pharaonic meat mummies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110, 51 : 20392. DOI : 10.1073/pnas.1315160110.

Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., Ribechini, E., 2003. The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy). *Archaeometry*, 45, 4 : 659-674. DOI : 10.1046/j.1475-4754.2003.00135.x.

Colombini, M. P., Modugno, F., 2009. Organic Materials in Art and Archaeology. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. John Wiley and Sons, Ltd, Università di Pisa, Italia.

Colombini, M. P., Modugno, F., Ribechini, E., 2005. Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae. *Journal of Mass Spectrometry*, 40, 5 : 675-687. DOI : 10.1002/jms.841.

Colombini, M. P., Modugno, F., Silvano, F., Onor, M., 2000. Characterization of the Balm of an Egyptian Mummy from the Seventh Century B.C. *Studies in Conservation*, 45, 1 : 19-29. DOI : 10.1179/sic.2000.45.1.19.

Connan, J., 1999. Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 354, 1379 : 33-50. DOI : 10.1098/rstb.1999.0358.

Connan, J., 2005. La momification dans l'Égypte ancienne : le bitume et les autres ingrédients organiques des baumes de momies. *Encyclopédie religieuse de l'Univers végétal: croyances phytoreligieuses de l'Égypte ancienne, volume III*. Orientalia Monspeliensia XV. Sydney H. Aufrère, Montpellier.

- Connan, J., Carter, R., Crawford, H., Tobey, M., Charrié-Duhaut, A., Jarvie, D., Albrecht, P., Norman, K., 2005. A comparative geochemical study of bituminous boat remains from H3, As-Sabiyah (Kuwait), and RJ-2, Ra's al-Jinz (Oman). *Arabian Archaeology and Epigraphy*, 16, 1 : 21-66. DOI : 10.1111/j.1600-0471.2005.00041.x.
- Connan, J., Dessort, D., 1989. Du bitume de la Mer Morte dans les baumes d'une momie égyptienne: identification par critères moléculaires. *Comptes rendus de l'Académie des sciences - Série 2 : Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 309, 17 : 1665-1672.
- Connan, J., Joliot, C., Mathe, C., 2018a. Frankincense and bitumen of the middle period (1st century-5th century AD) from the ancient Harbour of Qâni' (Yemen). *Journal of Historical Archaeology and Anthropological Sciences*, 3, 5 : 696-722. DOI : 10.15406/jhaas.2018.03.00153.
- Connan, J., Kavak, O., Akin, E., Yalçin, M. N., Imbus, K., Zumberge, J., 2006. Identification and origin of bitumen in Neolithic artefacts from Demirköy Höyük (8100 BC): Comparison with oil seeps and crude oils from southeastern Turkey. *Advances in Organic Geochemistry 2005*, 37, 12 : 1752-1767. DOI : 10.1016/j.orggeochem.2006.07.023.
- Connan, J., Kavak, O., Sağlamtimur, H., Engel, M., Zumberge, A., Zumberge, J., 2018b. A geochemical study of bitumen residues on ceramics excavated from Early Bronze age graves (3000–2900 BCE) at Başur Höyük in SE Turkey. *Organic Geochemistry*, 115 : 1-11. DOI : 10.1016/j.orggeochem.2017.09.007.
- Connan, J., Maurin, B., Long, L., Sebire, H., 2002. Identification de poix et de résine de conifère dans des échantillons archéologiques du lac de Sanguinet: exportation de poix en Atlantique à l'époque gallo-romaine. *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie* : 177-196. DOI : 10.3406/arsci.2002.1032.
- Connan, J., Nissenbaum, A., 2004. The organic geochemistry of the Hasbeya asphalt (Lebanon): comparison with asphalts from the Dead Sea area and Iraq. *Organic Geochemistry*, 35, 6 : 775-789. DOI : 10.1016/j.orggeochem.2004.01.015.
- Connan, J., Nissenbaum, A., Dessort, D., 1992. Molecular archaeology: Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th-3rd millennium BC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 7 : 2743-2759. DOI : 10.1016/0016-7037(92)90357-O.
- Daher, C., 2012. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Daher, C., Paris, C., Le Hô, A.-S., Bellot-Gurlet, L., Échard, J.-P., 2010. A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 11 : 1494-1499. DOI : 10.1002/jrs.2693.
- Daher, C., Pimenta, V., Bellot-Gurlet, L., 2014. Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach. *Talanta*, 129 : 336-345. DOI : 10.1016/j.talanta.2014.05.059.
- David, A. R., 2000. Mummification. *Ancient Egyptian materials and technology*. Cambridge University Press.
- Delibrias, G., 1985. Le carbone 14. *Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, applications*. Collection CEA, dir. E. Roth et B. Poty, Masson.
- Desroches-Noblecourt, C., 2003. *Sous le regard des dieux*. Le Livre de Poche.
- Dietemann, P., Higgitt, C., Kälén, M., Edelmann, M. J., Knochenmuss, R., Zenobi, R., 2009. Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition. *Journal of Cultural Heritage*, 10, 1 : 30-40. DOI : 10.1016/j.culher.2008.04.007.
- Dudd, S. N., Evershed, R. P., 1999. Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars. *Tetrahedron Letters*, 40, 2 : 359-362. DOI : 10.1016/S0040-4039(98)02311-9.

Dunand, F., Lichtenberg, R., 2005. *Des animaux et des hommes, une symbiose égyptienne*. Champollion.

Dutoit, C.-E., Binet, L., Fujii, H., Lattuati-Derieux, A., Gourier, D., 2020. Non-Destructive Analysis of Mummification Balms in Ancient Egypt, Based on EPR of Vanadyl and Organic Radical Markers of Bitumen. *Analytical Chemistry*, 92, 23 : 15445-15453. DOI : 10.1021/acs.analchem.0c03116.

Edwards, H. G. M., Villar, S. E. J., David, A. R., de Faria, D. L. A., 2004. Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques. *Analytica Chimica Acta*, 503, 2 : 223-233. DOI : 10.1016/j.aca.2003.10.057.

Evershed, R. P., 1992. Chemical composition of a bog body adipocere. *Archaeometry*, 34, 2 : 253-265. DOI : 10.1111/j.1475-4754.1992.tb00496.x.

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Buckley, S. A., Crossman, Z., 2002. Chemistry of Archaeological Animal Fats. *Accounts of Chemical Research*, 35, 8 : 660-668. DOI : 10.1021/ar000200f.

Forbes, S., Stuart, B., Dadour, I., Dent, B., 2004. A Preliminary Investigation of the Stages of Adipocere Formation. *Journal of Forensic Sciences*, 49, 3 : JFS2002230-9. DOI : 10.1520/JFS2002230.

Fulcher, K., Budka, J., 2020. Pigments, incense, and bitumen from the New Kingdom town and cemetery on Sai Island in Nubia. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 33 : 102550. DOI : 10.1016/j.jasrep.2020.102550.

Fulcher, K., Serpico, M., Taylor, J. H., Stacey, R., 2021. Molecular analysis of black coatings and anointing fluids from ancient Egyptian coffins, mummy cases, and funerary objects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, 18 : e2100885118. DOI : 10.1073/pnas.2100885118.

Grimal, N., 1994. *Histoire de l'Égypte ancienne*. Références.

Harrell, J. A., Lewan, M. D., 2002. Sources of mummy bitumen in ancient Egypt and Palestine. *Archaeometry*, 44, 2 : 285-293. DOI : 10.1111/1475-4754.t01-1-00060.

Herbin, F. R., 2002. *Padiamenipet fils de Sôter. Histoire d'une famille dans l'Égypte romaine*. Solo. Réunion des Musées Nationaux.

Izzo, F. C., Zendri, E., Bernardi, A., Balliana, E., Sgobbi, M., 2013. The study of pitch via gas chromatography–mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *Journal of Archaeological Science*, 40, 1 : 595-600. DOI : 10.1016/j.jas.2012.06.017.

Jones, J., Higham, T. F. G., Chivall, D., Bianucci, R., Kay, G. L., Pallen, M. J., Oldfield, R., Ugliano, F., Buckley, S. A., 2018. A prehistoric Egyptian mummy: Evidence for an 'embalming recipe' and the evolution of early formative funerary treatments. *Journal of Archaeological Science*, 100 : 191-200. DOI : 10.1016/j.jas.2018.07.011.

Jones, J., Higham, T. F. G., Oldfield, R., O'Connor, T. P., Buckley, S. A., 2014. Evidence for Prehistoric Origins of Egyptian Mummification in Late Neolithic Burials. *PLOS ONE*, 9, 8 : e103608. DOI : 10.1371/journal.pone.0103608.

Josset, P., 1996. Emplois thérapeutiques du natron dans l'Égypte antique et le monde gréco-romain. *Revue d'histoire de la pharmacie*, 84, 311 : 385-396.

Klys, M., Lech, T., Zięba-Palus, J., Bialka, J., 1999. A chemical and physicochemical study of an Egyptian mummy 'Iset Iri Hetes' from the Ptolemaic period III–I B.C. *Forensic Science International*, 99, 3 : 217-228. DOI : 10.1016/S0379-0738(98)00192-3.

La Nasa, J., Nardella, F., Modugno, F., Colombini, M. P., Ribechini, E., Degano, I., 2019. SIFT-ing archaeological artifacts: Selected ion flow tube-mass spectrometry as a new tool in archaeometry. *Talanta*, 207 : 120323. DOI : 10.1016/j.talanta.2019.120323.

Langenheim, J. H., 2003. *Plant Resins : Chemistry, Evolution, Ecology and Ethnobotany*. Timber Press.

Langlois, J., Pagès-Camagna, S., 2016. Analyses organiques de baumes de momies provenant du site d'Antinoé. *Technè*, 44 : 55-59. DOI : <https://doi.org/10.4000/technè.1034>.

Lombardi, B., 2007. Liants hydrocarbonés. *Techniques de l'ingénieur Les routes, les ponts et les joints*, base documentaire : TIB235DUO, ref. article : c904.

Lucejko, J., Connan, J., Orsini, S., Ribechini, E., Modugno, F., 2017. Chemical analyses of Egyptian mummification balms and organic residues from storage jars dated from the Old Kingdom to the Copto-Byzantine period. *Journal of Archaeological Science*, 85 : 1-12. DOI : 10.1016/j.jas.2017.06.015.

Lucejko, J. J., Lluveras-Tenorio, A., Modugno, F., Ribechini, E., Colombini, M. P., 2012. An analytical approach based on X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry to characterize Egyptian embalming materials. *Microchemical Journal*, 103 : 110-118. DOI : 10.1016/j.microc.2012.01.014.

Mark, S., 2009. The Construction of the Khufu I Vessel (c.2566 BC): a Re-Evaluation. *International Journal of Nautical Archaeology*, 38, 1 : 133-152. DOI : 10.1111/j.1095-9270.2008.00212.x.

Marković, M., Mezzatesta, E., Porcier, S., Vieillescazes, C., Mathe, C., 2020. Chemical characterization of embalming materials of four ibis mummies from the Musée des Confluences, Lyon. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34 : 102624. DOI : 10.1016/j.jasrep.2020.102624.

Maurer, J., Möhring, T., Kullkotter, J., 2002. Plant Lipids and Fossil Hydrocarbons in Embalming Material of Roman Period Mummies from the Dakhleh Oasis, Western Desert, Egypt. *Journal of Archaeological Science*, 29 : 751-762. DOI : 10.1006/jasc.2001.077.

Mayer, B. X., Reiter, C., Bereuter, T. L., 1997. Investigation of the triacylglycerol composition of iceman's mummified tissue by high-temperature gas chromatography. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 692, 1 : 1-6. DOI : 10.1016/S0378-4347(96)00501-4.

Mejanelle, P., Bleton, J., Goursaud, S., Tchaplà, A., 1997. Identification of phenolic acids and inositols in balms and tissues from an Egyptian mummy. *Journal of Chromatography A*, 767, 1 : 177-186. DOI : 10.1016/S0021-9673(96)01067-9.

Ménager, M., Azémard, C., Vieillescazes, C., 2014. Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS. *Microchemical Journal*, 114 : 32-41. DOI : 10.1016/j.microc.2013.11.018.

Ménager, M., Perraud, A., Vieillescazes, C., 2013. Analyse de baumes issus de tête momifiée (Thèbes). *ArcheoSciences*, 37 : 7-18. DOI : 10.4000/archeosciences.3950.

Mezzatesta, E., 2019. Caractérisation moléculaire de baumes de momies humaines d'Égypte ancienne. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse, Avignon.

Mezzatesta, E., Dupuy, N., Mathe, C., 2021a. Evaluation of a characterization method of Egyptian human mummy balms by chemometric treatments of infrared data. *Talanta*, 225 : 121949. DOI : 10.1016/j.talanta.2020.121949.

Mezzatesta, E., Perraud, A., Vieillescazes, C., Mathe, C., 2021b. Analysis of balms taken from Egyptian human mummies using Solid Phase Extraction and GC-MS. *Journal of Separation Science*, 44, 4 : 850-859. DOI : 10.1002/jssc.202000746.

2021c. GC-MS and PCA analyses of diterpenoids degradation state in 21 human mummies of Ancient Egypt dating from New Kingdom to Graeco-Roman Period. *Journal of Cultural Heritage*, 47 : 43-49. DOI : 10.1016/j.culher.2020.09.008.

2021d. Analysis of balms taken from Egyptian human mummies using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 44, 4 : 850-859. DOI : 10.1002/jssc.202000746.

- Mills, J. S., White, R., 1989. The identity of the resins from the late bronze age shipwreck at ulu burun (kaş). *Archaeometry*, 31, 1 : 37-44. DOI : 10.1111/j.1475-4754.1989.tb01054.x.
- Modugno, F., Ribechini, E., 2009. GC/MS in the characterisation of resinous materials. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. Wiley, Università di Pisa, Italia.
- Nissenbaum, A., 1992. Molecular archaeology: Organic geochemistry of Egyptian mummies. *Journal of Archaeological Science*, 19, 1 : 1-6. DOI : 10.1016/0305-4403(92)90002-K.
- Ourisson, G., Connan, J., 1993. De la géochimie pétrolière à l'étude des bitumes anciens : l'archéologie moléculaire. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* : 901-921.
- Proefke, M. L., Rinehart, K. L., 1992. Analysis of an egyptian mummy resin by mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 3, 5 : 582-589. DOI : 10.1016/1044-0305(92)85036-J.
- Quiles, A., Delque-Kolic, E., Bellot-Gurlet, L., Comby-Zerbino, C., Ménager, M., Paris, C., Souprayan, C., Vieillescazes, C., Andreu-Lanoë, G., Madrigal, K., 2014. Embalming as a Source of Contamination for Radiocarbon dating of Egyptian Mummies: On a New Chemical Protocol to Extract Bitumen. *ArcheoSciences*, 38 : 135-149. DOI : 10.4000/archeosciences.4222.
- Rageot, M., 2015. Les substances naturelles en Méditerranée nord-occidentale (VIe-1e millénaire BCE) : chimie et archéologie des matériaux exploités pour leurs propriétés adhésives et hydrophobes. Thèse de doctorat. Université de Nice Sophia Antipolis, Nice.
- Regert, M., 2004. Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 27, 3 : 244-254. DOI : 10.1002/jssc.200301608.
- Regert, M., Colinart, S., Degrand, L., Decavallas, O., 2001. Chemical Alteration and Use of Beeswax Through Time: Accelerated Ageing Tests and Analysis of Archaeological Samples from Various Environmental Contexts. *Archaeometry*, 43, 4 : 549-569. DOI : 10.1111/1475-4754.00036.
- Regert, M., Delacotte, J.-M., Menu, M., Pétrequin, P., Rolando, C., 1998. Identification of neolithic hafting adhesives from two lake dwellings at Chalain (Jura, France). *Ancients biomolecules*, 2 : 81-96.
- Regert, M., Langlois, J., Colinart, S., 2005. Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. *Journal of Chromatography A*, 1091, 1 : 124-136. DOI : 10.1016/j.chroma.2005.07.039.
- Regert, M., Vacher, S., Moulherat, C., Decavallas, O., 2003. Adhesive Production and Pottery Function During the Iron Age at the Site of Grand Aunay (Sarthe, France). *Archaeometry*, 45, 1 : 101-120. DOI : 10.1111/1475-4754.00098.
- Rezić, I., Mudronja, D., Obranovic, M., Rezić, T., Skaric, K., 2015. Application of thin-layer chromatography, X-ray fluorescence spectrometry, and Fourier transformed infrared spectroscopy in the analysis of binding media present on mummies of St. Giovanni Olini (1200 AD) and St. Nicolosa Bursa (1500 AD). *Journal of Planar Chromatography - Modern TLC*, 28, 3 : 205-212. DOI : <https://doi.org/10.1556/1006.2015.28.3.2>.
- Rowe, M. W., Phomakay, J., Lay, J. O., Guevara, O., Srinivas, K., Hollis, W. K., Steelman, K. L., Guilderson, T., Stafford, T. W., Chapman, S. L., King, J. W., 2013. Application of supercritical carbon dioxide–co-solvent mixtures for removal of organic material from archeological artifacts for radiocarbon dating. *Special Issue – 10th International Symposium on Supercritical Fluids*, 79 : 314-323. DOI : 10.1016/j.supflu.2013.01.002.
- Rullkötter, A., Nissenbaum, A., 1988. Dead Sea Asphalt in Egyptian Mummies: Molecular Evidence. *Naturwissenschaften*, 75 : 618-621.
- Sarret, M., Adam, P., Schaeffer, P., Ebert, Q., Perthuisson, J., Pierrat-Bonnefois, G., 2017. Organic substances from Egyptian jars of the Early Dynastic period (3100–2700BCE): Mode of preparation, alteration processes and botanical (re)assessment of “cedrium”. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 14 : 420-431. DOI : 10.1016/j.jasrep.2017.06.021.

- Serpico, M., 2000. Resins, amber and bitumen. *Ancient Egyptian materials and technology*. Cambridge University Press.
- Stern, B., Heron, C., Corr, L., Serpico, M., Bourriau, J., 2003. Compositional variations in aged and heated pistacia resin found in late bronze age canaanite amphorae and bowls from Amarna, Egypt. *Archaeometry*, 45, 3 : 457-469. DOI : 10.1111/1475-4754.00121.
- Tallet, P., 2009. Les Égyptiens et le littoral de la mer Rouge à l'époque pharaonique. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* : 687-719.
2012. Ayn Sukhna and Wadi el-Jarf: two newly discovered pharonic harbours on the Suez Gulf. *British Museum Studies in Ancient Egypt and Sudan*, 18 : 147-168.
2015. Les « ports intermittents » de la mer rouge à l'époque pharaonique : caractéristiques et chronologie. *Nebet*, 3 : 31-72.
- Tallet, P., Payraudeau, F., Ragazzoli, C., Somaglino, C., 2019. *L'Égypte pharaonique : Histoire, société, culture*. Armand Colin.
- Tchapla, A., Méjanelle, P., Bleton, J., Goursaud, S., 2004. Characterisation of embalming materials of a mummy of the Ptolemaic era. Comparison with balms from mummies of different eras. *Journal of Separation Science*, 27, 3 : 217-234. DOI : 10.1002/jssc.200301607.
- Tristant, Y., Briois, F., Castel, G., Onézime, O., 2014. « Barques sur le Nil... ». Le mastaba M06 d'Abou Rawach et sa barque funéraire (1^{ère} dynastie, règne de Den) : découverte de la plus ancienne embarcation égyptienne actuellement conservée en Egypte. *Bulletin de l'Institut français d'archéologie orientale (BIFAO)*, 114, 22 : 563-588.
- Ward, C. A., 2003. Sewn Planked Boats from Early Dynastic Abydos, Egypt. *Boats, Ships and Shipyards: Proceedings of the Ninth International Symposium on Boat and Ship Archaeology - Venice 2000*. Oxbow Books, Università Ca' Foscari, Venise.
- Weser, U., Kaup, Y., Etspüler, H., Koller, J., Baumer, U., 1998. Embalming In The Old Kingdom Of Pharaonic Egypt. *Analytical Chemistry*, 70, 15 : 511A-516A. DOI : 10.1021/ac981912a.
- Yatsishina, E. B., Pozhidaev, V. M., Vasilyeva, O. A., Dyuzheva, O. P., Sergeeva, Y. E., Retivov, V. M., Tereschenko, E. Yu., Kulikova, I. S., Vaschenkova, E. S., Kozhukhova, E. I., 2019. The determination of the origin of natural bitumen in mummifying resins of Ancient Egyptian mummies from the collection of the Pushkin Museum of Fine Arts. *Fine Chemical Technologies*, 14, 4 : 45-58. DOI : <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-45-58>.

CHAPITRE

5

Nettoyer et dater un textile « contaminé » : diagnostic et extraction

Les prélèvements de matière organique réalisés pour datation d'un artefact connaissent en Égypte comme en Europe des restrictions fortes. Les volumes d'échantillons à prélever sont fortement conditionnés par la technique de datation disponible, et la disponibilité exclusive du comptage par scintillation liquide (CSL) en Égypte rend impossible le prélèvement d'artefacts à forte valeur patrimoniale, tels que les ossements, compte tenu des quantités de matière importante qui seraient nécessaires. La datation de textiles associés de façon bien contextualisée à un évènement archéologique est donc une alternative riche de potentiel pour contribuer à la construction d'une chronologie absolue de l'Égypte ancienne⁶. Toutefois, plusieurs questions doivent se poser avant la datation de ce type d'artefact. La première, d'ordre archéologique, consiste à se demander si le *proxy* choisi est associé avec suffisamment de précision à l'évènement que l'on cherche à dater (ex : mort d'un individu, fermeture d'une tombe, phase d'occupation...) ou si au contraire il a connu une longue période d'utilisation et été réemployé (dans le cas de certaines tombes privées), ou encore si la durée de vie du matériau à dater est suffisamment courte pour ne pas induire d'erreurs supplémentaires (erreurs observées par exemple avec l'effet « vieux bois », décrit en chapitre 1). La deuxième question, d'ordre archéométrique, consiste à s'interroger sur ce que l'on date, sur l'hétérogénéité de l'échantillon ainsi que sur la présence d'éventuels composés exogènes (ne provenant pas du lin directement, minéraux ou organiques) présents sur le matériau à dater. Si les substances minérales éventuellement présentes, telles que le natron utilisé pour le dessèchement des corps ou des composés carbonatés provenant des sédiments, sont éliminées lors des prétraitements acide-base-acide habituels appliqués dans les laboratoires de datation par le radiocarbone, la présence de composés organiques exogènes peut être beaucoup plus problématique. Ces matériaux ne sont généralement pas éliminés par le prétraitement acide-base-acide et peuvent avoir une influence très importante sur l'âge qui sera obtenu pour le textile, que ce soit à travers le réemploi de matières organiques ou, pour des biais beaucoup plus significatifs, engendrés par l'utilisation de matières organiques fossiles. Toutefois, toutes les matières organiques utilisées dans l'Égypte ancienne ne vont pas nécessairement causer de vieillissement. On distinguera donc dans ce chapitre les textiles enduits de matières organiques qui seront dits « imprégnés » des textiles qui seront qualifiés de « contaminés » pour lesquels la présence d'agent vieillissant est avérée.

⁶ <https://www.ifao.egnet.net/archeometric/anr-meryt/>

Ce chapitre s'articule en plusieurs parties. Dans un premier temps, la question du diagnostic d'imprégnation sera l'objet de l'étude. Un ensemble d'échantillons modèles permettront d'y répondre, complété d'échantillons archéologiques égyptiens. Dans un second temps, plusieurs méthodes d'extraction des substances organiques imprégnées seront envisagées et comparées sur des échantillons modèles. Elles permettront l'élaboration du protocole suivie une discussion quant aux datations obtenues. Enfin, le protocole d'extraction et de caractérisation développé sera employé sur deux corpus d'échantillons archéologiques : les textiles funéraires imprégnés prélevés dans les réserves du département des Antiquités Égyptiennes du Musée du Louvre, et les textiles prélevés sur une momie (n°90001626) du musée des Confluences.

5.1. Diagnostic d'imprégnation du lin par spectroscopie infrarouge

5.1.1. Le lin et les composés organiques exogènes : notions de stratigraphie et d'imprégnation

Comme décrit en chapitre 3 (paragraphe 3.1.2), le lin est principalement un polymère cellulosique. Son spectre infrarouge traduit donc cette composition chimique par un profil vibrationnel caractéristique. Compte tenu de la nature surfacique de l'analyse en spectroscopie infrarouge ATR-IR (pénétration de 1 à 20 μm typiquement), la présence de matières organiques exogènes enduites à la surface du lin influence significativement la signature infrarouge enregistrée. En effet, ces substances organiques sont, généralement, déposées de façon superficielle sur le textile, par exemple lors de l'embaumement d'un corps ou de l'étanchéification d'un textile, et peuvent, avec la dégradation, pénétrer de façon plus profonde dans la fibre et interagir avec la structure moléculaire du lin. La présence sur le spectre infrarouge d'un échantillon de lin de certains marqueurs caractéristiques exogènes peut introduire la notion d'« imprégnation ». Sur un artefact archéologique tel qu'une momie, cette idée d'imprégnation est fortement influencée par la zone de prélèvement, d'abord parce que les produits utilisés lors des rituels funéraires varient d'un endroit du corps à un autre, ensuite à cause de l'épaisse stratigraphie des bandelettes de textile. En effet, les produits organiques utilisés pour la conservation de la dépouille du défunt sont appliqués sur le corps après dessèchement. Ainsi, lors de l'enveloppement du corps, la première couche de lin sera en contact direct avec le baume organique, tandis que les couches plus extérieures vont être progressivement imprégnées par diffusion. Il arrive parfois que divers mélanges organiques soient ensuite versés directement sur la momie enveloppée de lin, ce qui complique la stratigraphie. Cette pratique est notamment observée aux périodes tardives.

Cette idée est introduite ici afin de mettre l'accent sur l'importance du lieu du prélèvement du textile : un fragment de lin sera, a priori, d'autant plus propre qu'il est de couleur claire et à l'extérieur à la momie, c'est-à-dire loin du corps. Ces notions de stratigraphie et d'imprégnation sont illustrées par l'exemple de la momie 42 de la tombe KV 40 [Figure 5-1]. Plusieurs prélèvements ont été réalisés à différentes profondeurs du bandeletage de cette momie lors de la campagne de fouilles de 2017 et présentent des signatures infrarouges très variées selon le lieu du prélèvement [Figure 5-1]. Ces mesures soulignent que le massif de vibration des liaisons glycosidiques C-O-C fluctue de façon importante comparativement au rapport signal/bruit : il est relativement intense pour l'échantillon 42#36, traduisant la présence de cellulose, plus faible pour l'échantillon 42#35 puis totalement inexistant pour les échantillons 42#37 et 42#54, près du corps pour lesquels seule la matière organique est détectée. Dans le cas de l'échantillon 42#54, la matière organique détectée présente une signature infrarouge caractéristique des graisses saponifiées provenant du

corps humain : l'adipocire (Stuart *et al.*, 2000 ; Cotte *et al.*, 2005). Dans le cas précis de la momie 42 présenté en Figure 5-1, nous constatons que même pour l'échantillon 42#36 plutôt extérieur et pour lequel du lin est détecté en infrarouge, la datation ^{14}C en l'état serait à éviter : les massifs vibrationnels des liaisons CH et CO, tous les deux intenses, témoignent de la présence de matières organiques différentes du lin (voir chapitre 3) et donc potentiellement contaminantes.

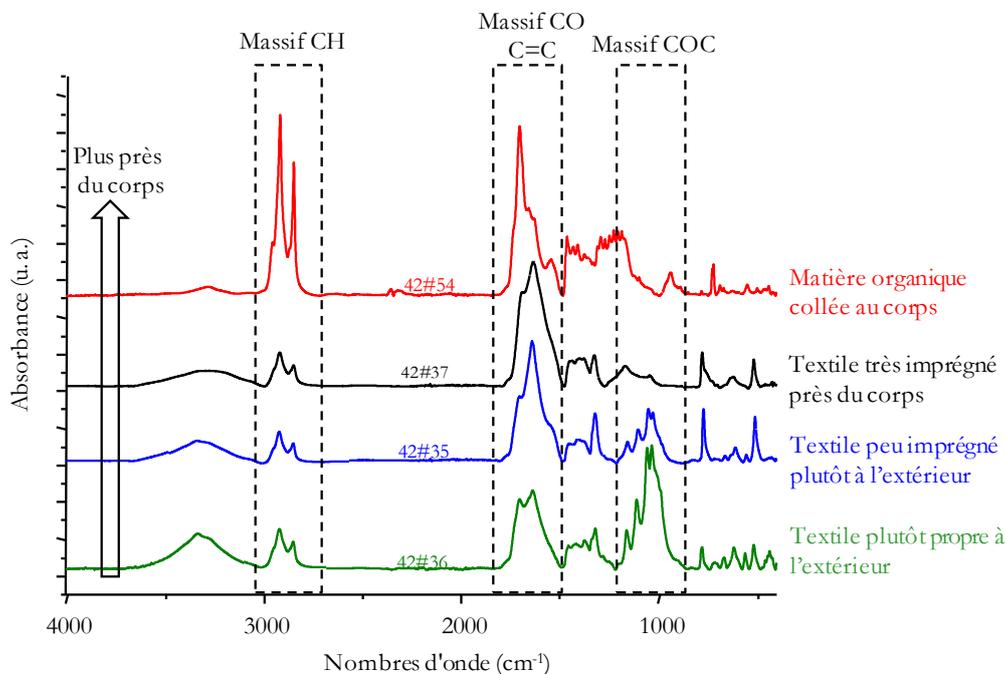


Figure 5-1 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) obtenus sur quatre fragments de lin prélevés à différents endroits de la stratigraphie de l'enveloppe de bandelettes sur la momie 42 de la tombe KV40

5.1.2. Variabilité spectroscopique des échantillons modèles imprégnés

Plusieurs fragments de lin moderne de référence ont été imprégnés de quatre recettes de baumes organiques, ayant vocation à simuler de façon vraisemblable les mélanges organiques employés dans l'Égypte ancienne. Ces recettes, décrites au chapitre 2 (paragraphe 2.5.1) se divisent en deux groupes : les baumes contenant du bitume tels que C-2-1 et D-2-1, contenant respectivement en proportions massiques 50% d'huile de ricin, 40% de résine (colophane pour le premier, mastic pour le second) et 10% de bitume, et les baumes n'en contenant pas tels que C-1-4 et D-1-4, constitués respectivement en proportions massiques de 50% d'huile de ricin, 40% de résine (colophane pour le premier, mastic pour le second) et 10% de cire d'abeille. Les spectres infrarouges obtenus pour ces quatre baumes après imprégnation sur un fragment de lin de référence sont comparés à la signature du lin brut de référence en Figure 5-2. Dans le cas de ces échantillons modèles, le massif glycosidique des liaisons COC est chaque fois présent et est donc utilisé dans l'ensemble des figures pour normaliser les spectres en intensité. Il sert de marqueur permettant de suivre la présence de lin. Par observation des autres parties des spectres infrarouges, nous constatons que deux zones vibrationnelles précises présentent les plus grandes variations selon la présence ou l'absence d'un baume organique imprégné. Il s'agit du massif vibrationnel des liaisons CH, entre 3000 et 2800 cm^{-1} , et de la zone vibrationnelle correspondant aux liaisons CO et aux liaisons C=C entre 1800 et 1500 cm^{-1} [Figure 5-2].

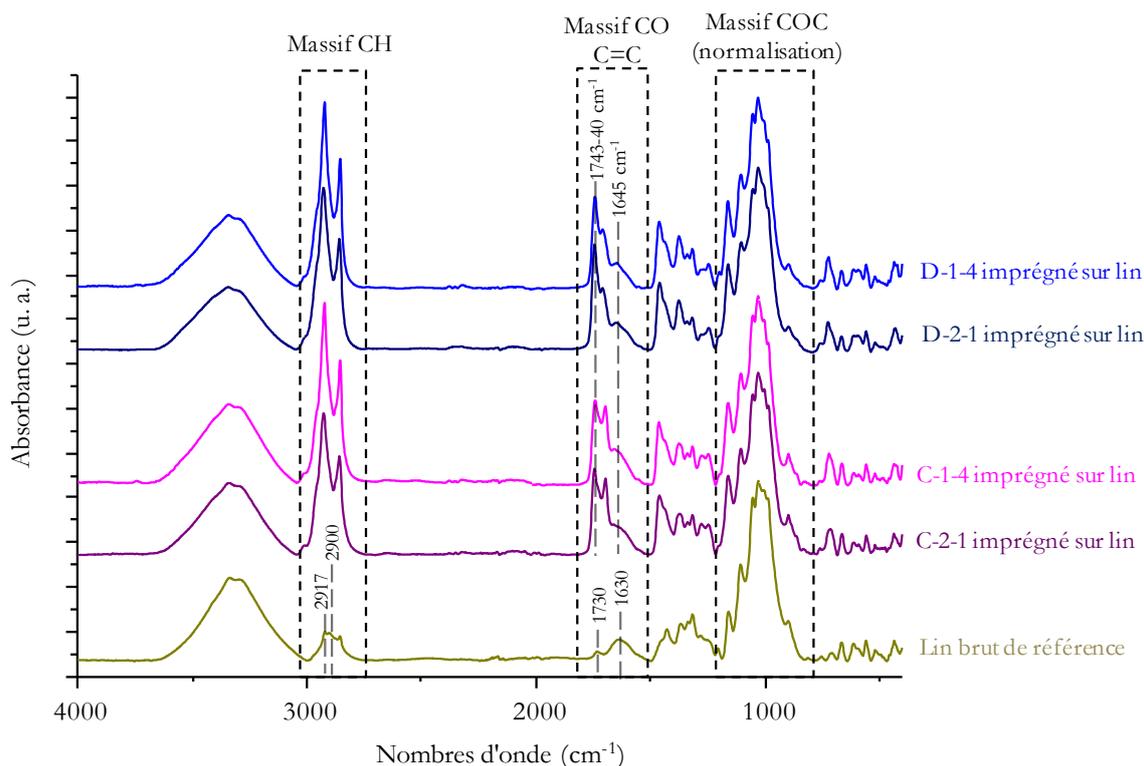


Figure 5-2 : Signatures ATR-IR (Alpha) de quatre baumes expérimentaux imprégnés sur du lin de référence et comparaison avec celle du lin brut de référence

5.1.3. Représenter et suivre le degré d'imprégnation d'un échantillon de lin moderne

Les deux domaines de forte variabilité identifiés au paragraphe 5.1.2 permettent d'envisager deux approches pour la représentation du degré d'imprégnation, similaires à celles envisagées au chapitre 3 pour la dégradation du lin : une approche consistant à comparer les rapports d'intensité de ces deux zones et une seconde comparant les rapports d'aires de bandes. Dans l'ensemble de ce paragraphe et pour la suite du chapitre, les ellipses tracées sur les graphiques sont uniquement descriptives et ne reflètent pas des caractéristiques statistiques des distributions.

5.1.3.1. Évolution des rapports d'intensité

La première approche proposée pour suivre et représenter le degré d'imprégnation d'un fragment de lin consiste à comparer le rapport d'intensité d'absorbance traduisant la morphologie du massif de vibration des liaisons CH (c'est-à-dire, comme défini au chapitre 3, le rapport des intensités d'absorbance I_{2900}/I_{2917}) au rapport d'intensité d'absorbance suivant l'évolution de la zone vibrationnelle des liaisons CO et C=C, entre 1800 et 1500 (c'est-à-dire, ici encore le rapport des intensités d'absorbance I_{1730}/I_{1630}). La méthode de mesure des intensités avec le logiciel OPUS est présentée en annexe [Annexe 3-3]. Cette méthodologie est d'abord appliquée aux échantillons modèles préparés au laboratoire. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 5-3. Cette figure compare les rapports d'intensité obtenus pour 10 spectres de lin brut de référence avec plusieurs échantillons modèles de lin imprégnés de différents baumes. Les recettes de baume représentées sont les suivantes : avec bitume, les baumes D-2-1 et C-2-1 (50% d'huile de ricin, 40% de résine, mastic ou colophane respectivement, et 10% de bitume en proportions massiques) ; sans bitume les baumes D-1-4 et C-1-4 (50% d'huile de ricin, 40% de résine, mastic ou colophane respectivement, et 10%

de cire d'abeille en proportions massiques) ainsi que les baumes D-1-1 et C-1-1 (50% d'huile de ricin, 25% de résine, mastic ou colophane respectivement, et 25% de cire d'abeille en proportions massiques). Les échantillons marqués de la lettre A ont subi après imprégnation un vieillissement modéré d'un mois à 60°C.

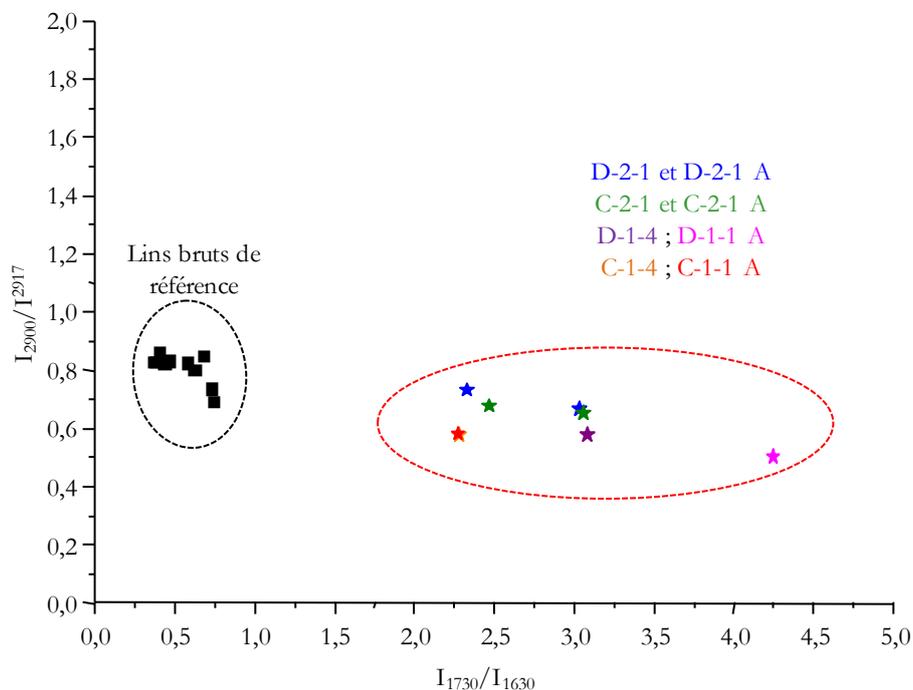


Figure 5-3 : Représentation du rapport d'intensité des bandes 2900/2917 cm⁻¹ en fonction du rapport d'intensité des bandes 1730/1630 cm⁻¹ pour dix spectres infrarouges de lin brut de référence et pour plusieurs échantillons de lin imprégnés par des baumes expérimentaux contenant du bitume (D-2-1 et C-2-1, vieillis 1 mois à 60°C pour les échantillons A) ou n'en contenant pas (D-1-4 et C-1-4 sans vieillissement, C-1-1 et D-1-1 vieillis 1 mois à 60°C). Les échantillons C-1-4 et C-1-1 A sont parfaitement superposés. Les étoiles, correspondant aux échantillons imprégnés, sont à distinguer des carrés, correspondant aux fragments de lin propre.

La Figure 5-3 met en évidence une claire évolution dans les deux rapports d'intensité étudiés entre les échantillons de lin non imprégnés et les échantillons de lin imprégné de différentes recettes de baume. On peut constater que l'ensemble des échantillons imprégnés forme une distribution relativement large se caractérisant par des valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} relativement hautes (>2 et allant jusqu'à 4,5) tandis que les échantillons de lin non imprégnés possèdent des rapports I_{1730}/I_{1630} entre 0 et 1. De surcroît, les échantillons imprégnés appartiennent à la même distribution qu'ils contiennent du bitume ou de la cire. Il semble donc que la différenciation entre lins propres et lins imprégnés puisse, selon cette méthodologie, se faire quelle que soit la composition chimique du baume imprégné.

5.1.3.2. Évolution des rapports d'aires

La seconde approche envisagée pour suivre et représenter le degré d'imprégnation consiste à comparer deux rapports d'aires correspondant aux bandes infrarouges de variabilité maximale : le rapport d'aires des bandes de vibration des liaisons CH et CO, et le rapport d'aires des bandes de vibration des liaisons CH et COC. La méthode d'intégration des spectres avec le logiciel OPUS est présentée en annexe [Annexe 3-4]. La Figure 5-4 représente l'évolution de ces deux rapports avec l'imprégnation des échantillons modèles. Il est possible, ici aussi, de constater une discrimination nette entre les fragments de lin brut de référence, se caractérisant par des valeurs basses de

rapport CH/COC (<0,2) et de rapport CH/CO (<1,4) et l'ensemble des échantillons imprégnés de baumes expérimentaux, vieillis ou non, présentant des rapports CH/COC et CH/CO nettement plus grands (>0,3 et 1,5 respectivement).

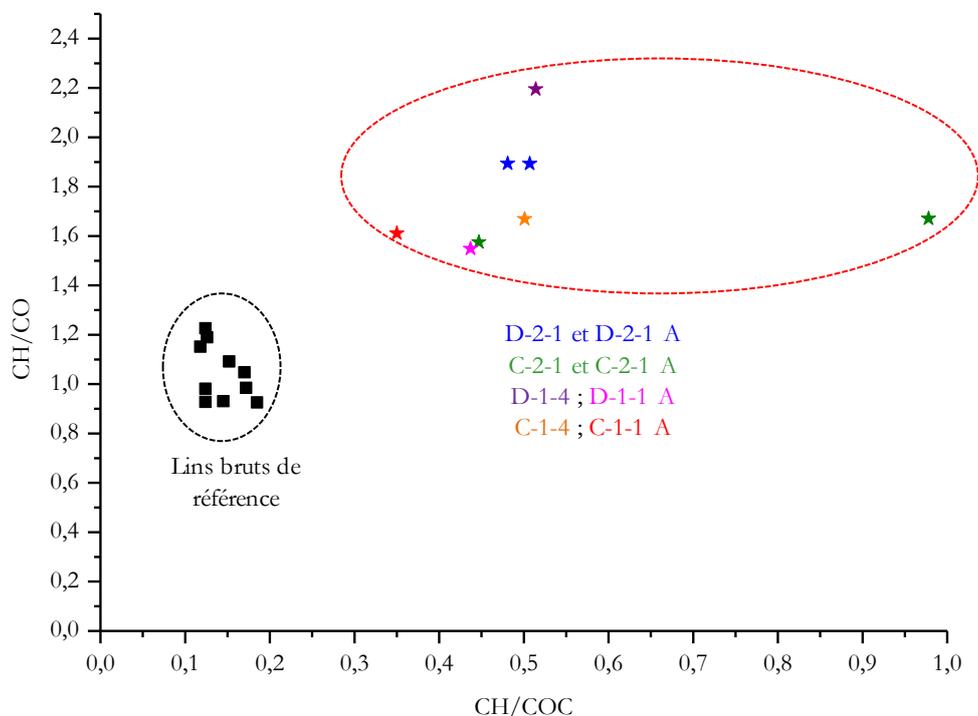


Figure 5-4 : Représentation du rapport d'aires des bandes CH/CO en fonction du rapport d'aires des bandes CH/COC pour dix spectres infrarouges de lin brut de référence et pour des échantillons de lin imprégné par des baumes expérimentaux contenant du bitume (D-2-1 et C-2-1, vieillis 1 mois à 60°C pour les échantillons A) ou n'en contenant pas (D-1-4 et C-1-4 sans vieillissement, C-1-1 et D-1-1 vieillis 1 mois à 60°C). Les étoiles, correspondant aux échantillons imprégnés, sont à distinguer des carrés, correspondant aux fragments de lin propre.

5.1.4. Représenter et suivre le degré d'imprégnation d'un échantillon de lin archéologique

5.1.4.1. Le cas des échantillons de textiles provenant du site de l'Assassif

Les fragments de lin échantillonnés sur le site de l'Assassif⁷ au cours de la campagne de fouilles 2018, présentés au chapitre 2, présentent des signatures infrarouges très variables. Les spectres infrarouges enregistrés pour l'ensemble des échantillons prélevés sont rassemblés en Figure 5-5 et normalisés en intensité sur la bande la plus intense du massif des liaisons COC. La variabilité des spectres s'observe notamment par comparaison de la morphologie des massifs de vibration des liaisons CH et des liaisons CO/C=C. Bien qu'un ensemble d'échantillons présentent des signatures infrarouges décrites précédemment comme correspondant à du lin dégradé (voir chapitre 3), certains spectres indiquent des modifications nettes comparativement au lin brut de référence. Selon la Figure 5-5, il s'agit des échantillons 21_1, 30_1 et 32. La représentation du rapport d'intensité I_{2900}/I_{2917} en fonction du rapport I_{1730}/I_{1630} va permettre de voir dans quelle mesure ces échantillons se distinguent des autres fragments de lin.

⁷ <https://www.ifao.egnet.net/recherche/archeologie/assassif/>

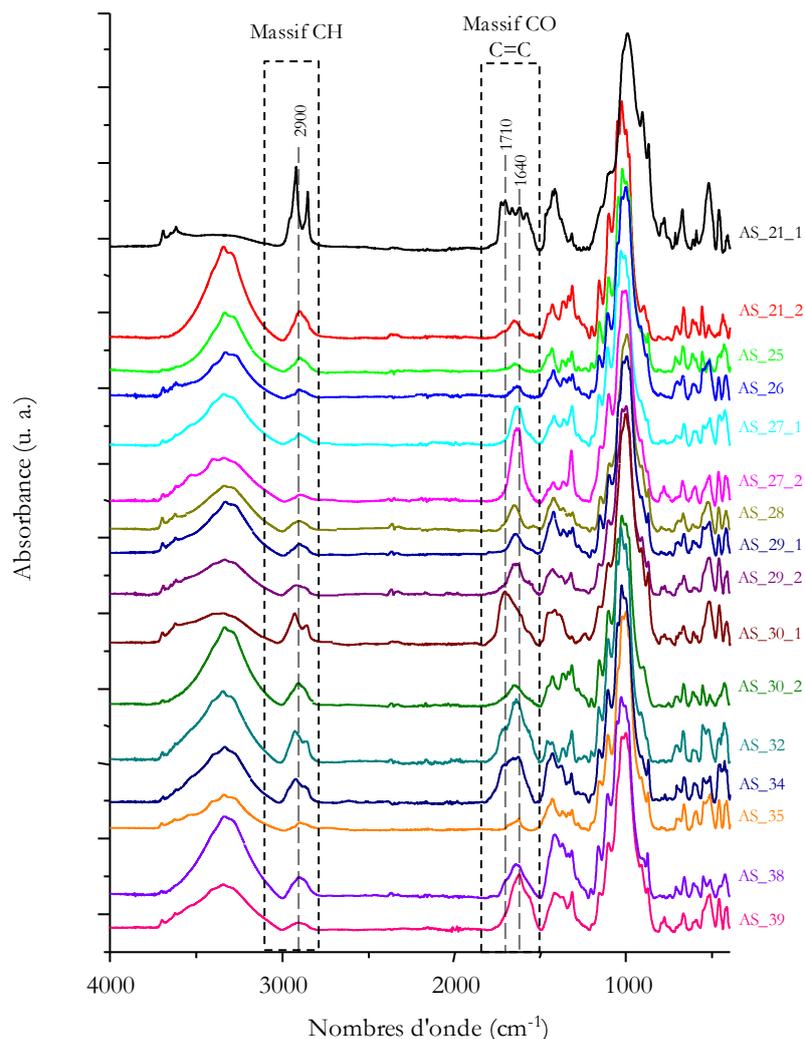


Figure 5-5 : Signatures infrarouges obtenues par ATR-IR (iS5-Nicolet) pour les 16 échantillons de lin échantillonnés dans la nécropole de l'Assassif

La Figure 5-6 représente l'évolution du rapport d'intensité d'absorbance I_{2900}/I_{2917} en fonction du rapport d'intensité d'absorbance I_{1730}/I_{1630} pour les 16 échantillons archéologiques constitués de lin provenant du site de la nécropole de l'Assassif. Par souci de comparaison avec les échantillons modèles imprégnés, les mêmes échelles sont utilisées pour la Figure 5-6 que pour la Figure 5-3. La pertinence du mode de représentation sera discutée par la suite.

La Figure 5-6 présente deux évolutions qui confortent les hypothèses formulées pour les échantillons modèles. Les fragments de lin décrits au chapitre 3 comme constitués uniquement de lin dégradé sont rassemblés en une distribution avec les valeurs de rapports I_{1730}/I_{1630} les plus faibles et des rapports I_{2900}/I_{2917} variés mais globalement supérieurs à 1 [distribution de gauche en Figure 5-6]. Une seconde distribution, caractérisée par des valeurs plus élevées de rapports I_{1730}/I_{1630} , peut être observée [distribution de droite en Figure 5-6]. En faisant dialoguer le graphique de la Figure 5-6 et l'allure de chaque spectre infrarouge représenté en Figure 5-5, il est possible de constater que cette seconde distribution correspond aux échantillons identifiés visuellement comme présentant un profil différent du lin dégradé. Compte tenu des différences observées d'un point de vue spectroscopique entre les signatures des échantillons appartenant à chacune des deux distributions, nous remarquons que les échantillons

correspondant à la distribution droite, bien séparés des autres, ne présentent pas les caractéristiques dues à la dégradation du lin mais plutôt celles de l'ajout d'un matériau supplémentaire. Ceci est visible notamment au niveau du massif de vibration des liaisons CH, qui présente pour ces échantillons particuliers des bandes intenses et bien définies ne s'apparentant à aucun des modes de dégradation du lin. Comme décrit au chapitre 3, lors de l'altération en laboratoire du lin le massif de vibration des liaisons CH tend à diminuer en intensité et à s'arrondir, ainsi seule la présence de matériaux organiques exogènes peut expliquer l'existence de bandes fines et intenses dans cette zone vibrationnelle. Ainsi, l'approche envisagée sur échantillons modèles pour suivre l'imprégnation par représentation des rapports d'intensité permet de proposer une discrimination selon l'état d'imprégnation pour les échantillons de l'Assassif.

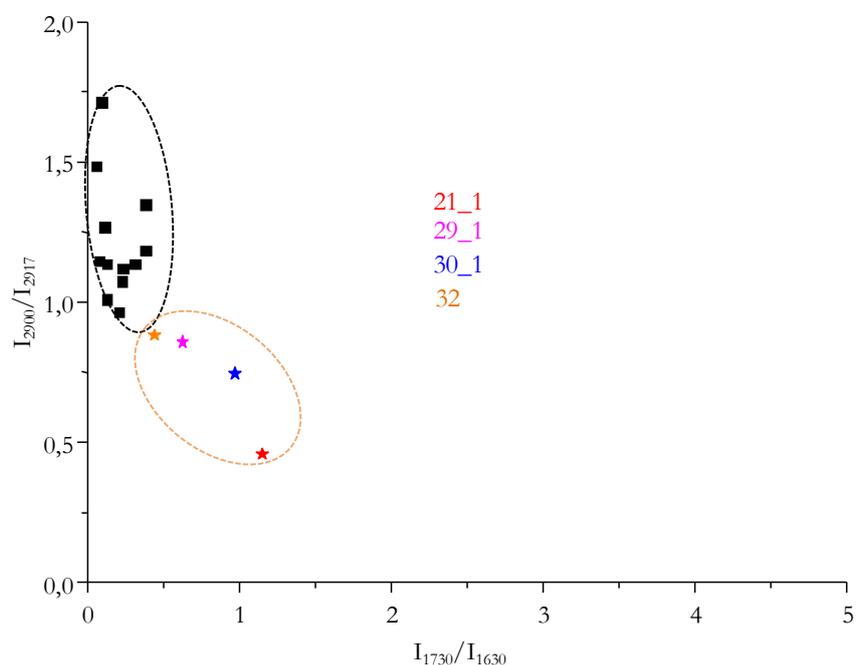


Figure 5-6 : Représentation de l'évolution du rapport d'intensité I_{2900}/I_{2917} avec le rapport I_{1730}/I_{1630} pour les échantillons de textiles provenant de la nécropole de l'Assassif. Par analogie avec la représentation proposée en Figure 5-3 et Figure 5-4, les étoiles, correspondant aux échantillons identifiés comme imprégnés, sont à distinguer des carrés, correspondant aux fragments de lin propre dégradés.

La Figure 5-7 représente l'évolution du rapport d'aire des bandes CH/CO en fonction du rapport d'aire des bandes CH/COC pour les 16 échantillons archéologiques constitués de lin provenant du site de la nécropole de l'Assassif. Comme mentionné précédemment pour l'étude des rapports d'intensité, l'évolution des rapports d'aires pour les échantillons de l'Assassif est représentée avec les mêmes échelles que pour les échantillons modèles en Figure 5-4. Avec cette approche, il est possible de constater que l'on n'obtient pas deux distributions de façon nette comme lors de l'utilisation des rapports d'intensité. À la différence des observations faites grâce à la Figure 5-4, ici les échantillons de lin dégradés présentent une dispersion importante, similaire aux états de dégradation variés documentés au chapitre 3, tandis que les fragments de lin identifiés comme imprégnés lors de l'étude des rapports d'intensité se distinguent peu des fragments dégradés [Figure 5-7]. Dans le cas de ces échantillons, la variabilité est plus importante selon l'axe CH/CO que selon l'axe CH/COC, à la différence de ce qui avait été constaté lors de l'étude des échantillons modèles.

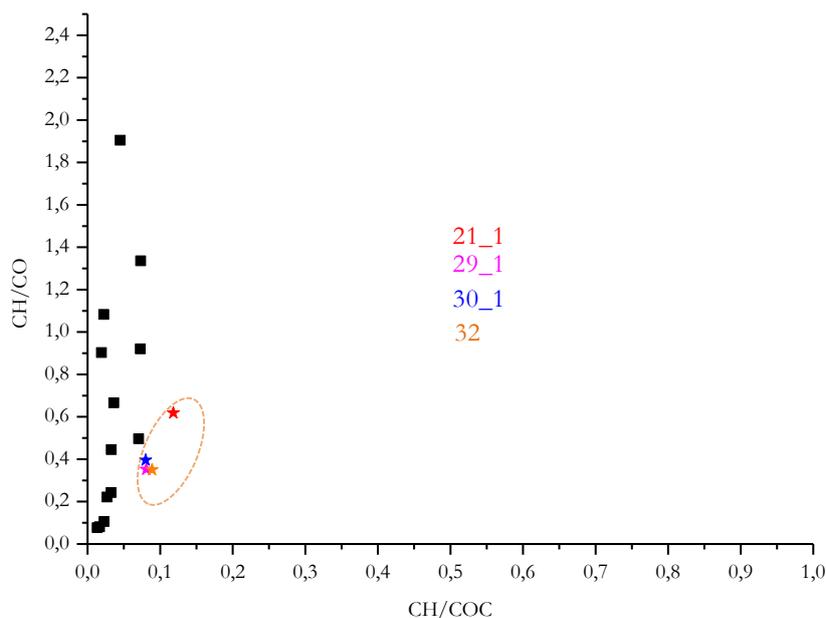


Figure 5-7 : Représentation de l'évolution du rapport d'aire CH/CO avec le rapport CH/COC pour les échantillons de textiles provenant de la nécropole de l'Assassif. Par analogie avec la représentation proposée en Figure 5-3 et Figure 5-4, les étoiles, correspondant aux échantillons identifiés comme imprégnés, sont à distinguer des carrés, correspondant aux fragments de lin propre dégradés.

Concernant la représentation des données et les échelles employées pour les différents graphiques, les Figure 5-6 et Figure 5-7 ont permis de constater que, bien que l'emploi d'une échelle commune à tous les échantillons permette une comparaison avec les échantillons modèles imprégnés, ces échelles sont peu efficaces pour représenter la dispersion des échantillons archéologiques. En effet, dans le cas des échantillons de l'Assassif, les imprégnations sont beaucoup plus modérées que pour les échantillons modèles mais il faut tout de même que les méthodologies proposées, par rapport d'intensités comme par rapport d'aires, traduisent de façon précise la variabilité des situations rencontrées pour les échantillons archéologiques.

5.1.4.2. Le cas des échantillons de textiles prélevés dans la tombe KV 40

De manière similaire aux échantillons prélevés dans la nécropole de l'Assassif, un ensemble de fragments de textiles a été échantillonné en 2017 dans la tombe KV 40 de la Vallée des Rois. Ils présentent, également, une importante variabilité spectroscopique qui s'illustre notamment par le cas de figure présenté en Figure 5-1. Ici, la variabilité du spectre infrarouge dépend principalement de la notion de stratigraphie présentée en début de chapitre. La Figure 5-8 et la Figure 5-9 présentent les spectres enregistrés pour des échantillons prélevés en différents endroits de la stratigraphie des momies 238 et 284 respectivement. Elles viennent s'ajouter à l'exemple déjà présenté avec les prélèvements stratigraphiques sur la momie 42 [Figure 5-1]. Au total, 38 prélèvements ont été réalisés sur 13 des momies retrouvées dans cette tombe. Les signatures infrarouges correspondant à l'ensemble de ces échantillons sont rassemblées en annexe [Annexe 5-1]. Ces trois exemples illustrent la variabilité de l'imprégnation observée sur site lors de l'échantillonnage d'un même individu, et l'importance d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge : en effet, certains textiles sont dans un état relativement peu imprégné, tels que les fragments 238#30, 238#32 [Figure 5-8] ou 284#20 [Figure 5-9] tandis que d'autres présentent les bandes vibrationnelles caractéristiques de matériaux organiques exogènes, tels que 284#21 et 284#44 [Figure 5-9]. D'autres spectres ont un profil particulier composé

d'esters et de corps gras : ils sont composés d'adipocire, matière grasse du défunt ayant été saponifiée (Stuart *et al.*, 2000 ; Takatori, 2001 ; Forbes *et al.*, 2004 ; Cotte *et al.*, 2005). Il s'agit des échantillons 238#12 [Figure 5-8] et 284#41 [Figure 5-9].

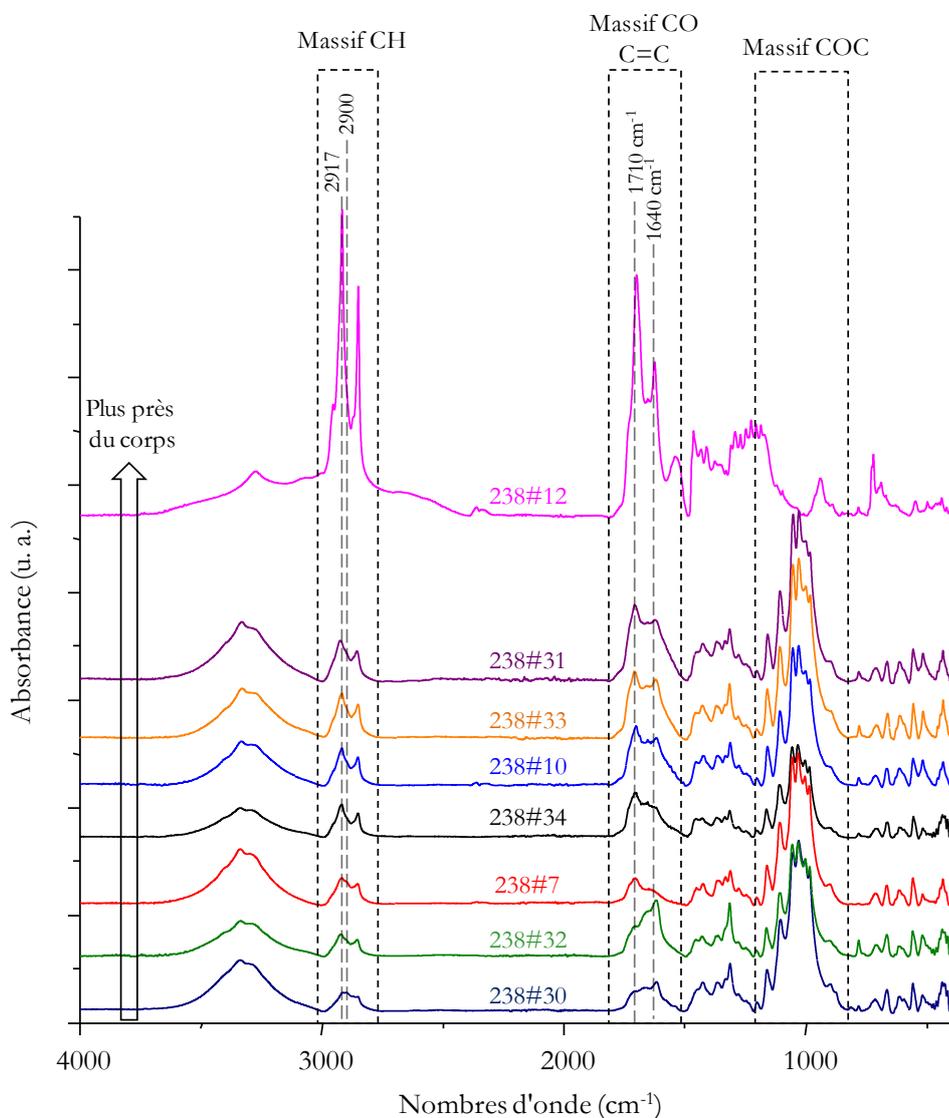


Figure 5-8 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) de plusieurs échantillons prélevés en différents endroits de la stratigraphie de l'enveloppe de bandelettes sur la momie 238 de KV 40

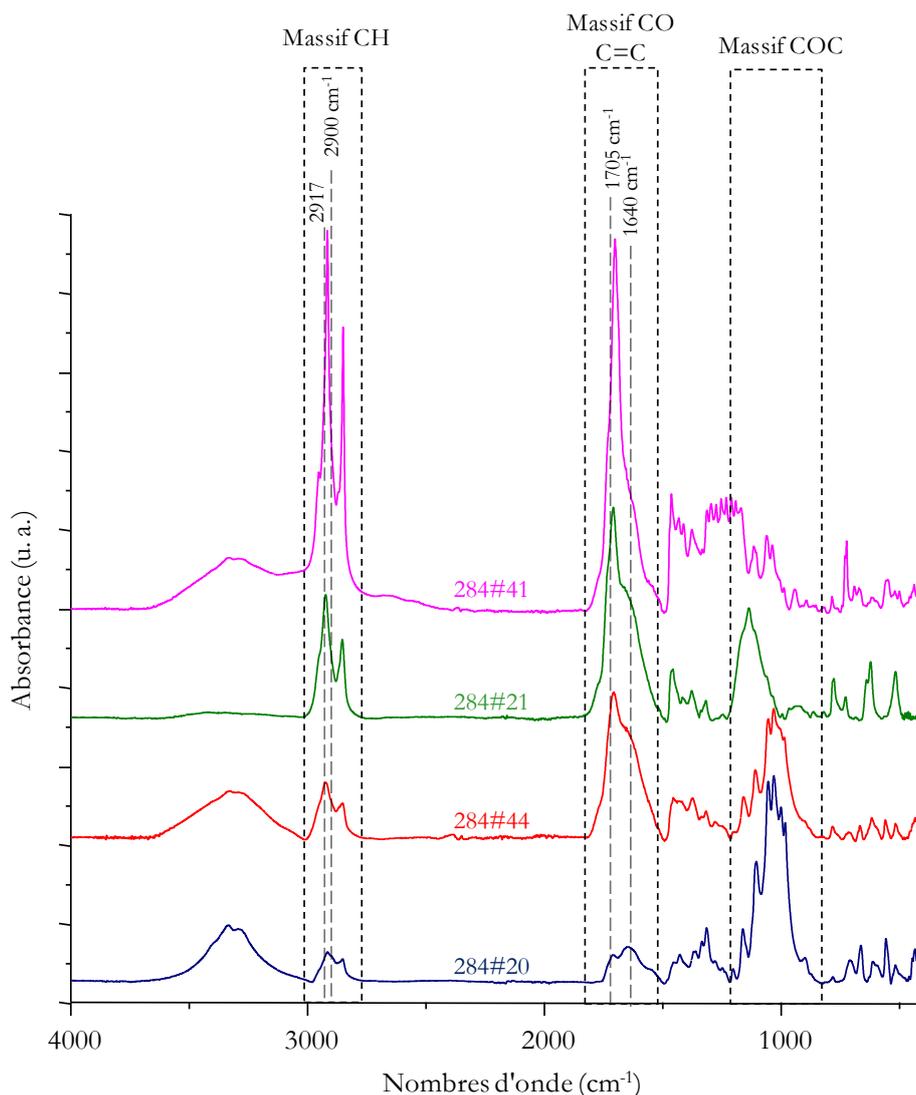


Figure 5-9 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) de plusieurs échantillons prélevés en différents endroits de la stratigraphie de l'enveloppe de bandelettes sur la momie 284 de KV40

La variabilité spectroscopique des échantillons de textile plus ou moins imprégnés de matière organique provenant de momies de la tombe KV40 peut être étudiée par les deux mêmes approches précédemment envisagées sur les échantillons modèles et sur les textiles provenant de l'Assassif. Une comparaison des rapports d'intensité a pu être réalisée sur l'ensemble des échantillons provenant des 13 momies étudiées, échantillons présentés au chapitre 2. La Figure 5-10 suit l'évolution des deux rapports d'intensité étudiés, I_{2900}/I_{2917} et I_{1730}/I_{1630} en utilisant les mêmes échelles que celles employées pour les échantillons modèles en Figure 5-3 et pour les échantillons de l'Assassif en Figure 5-6. De façon similaire à la distribution observée pour les échantillons de l'Assassif, on peut constater que les échelles utilisées initialement pour les échantillons modèles, particulièrement selon l'axe des abscisses, sont inadéquates pour la représentation des données archéologiques. Les échantillons archéologiques, ceux de KV 40 comme ceux de l'Assassif, sont généralement moins imprégnés que les échantillons modèles préparés au laboratoire et se retrouvent compactés sur la gauche du graphique, entre des valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} de 0 à 2, lors de l'utilisation des échelles initialement utilisées. Cette évolution graphique peut également être due aux dégradations

rencontrées par les échantillons lors de leur enfouissement. Ces deux corpus mettent en avant des conditions de conservation différentes : les textiles de l'Assassif sont enfouis dans le sol tandis que les échantillons de KV 40 proviennent d'une tombe fermée.

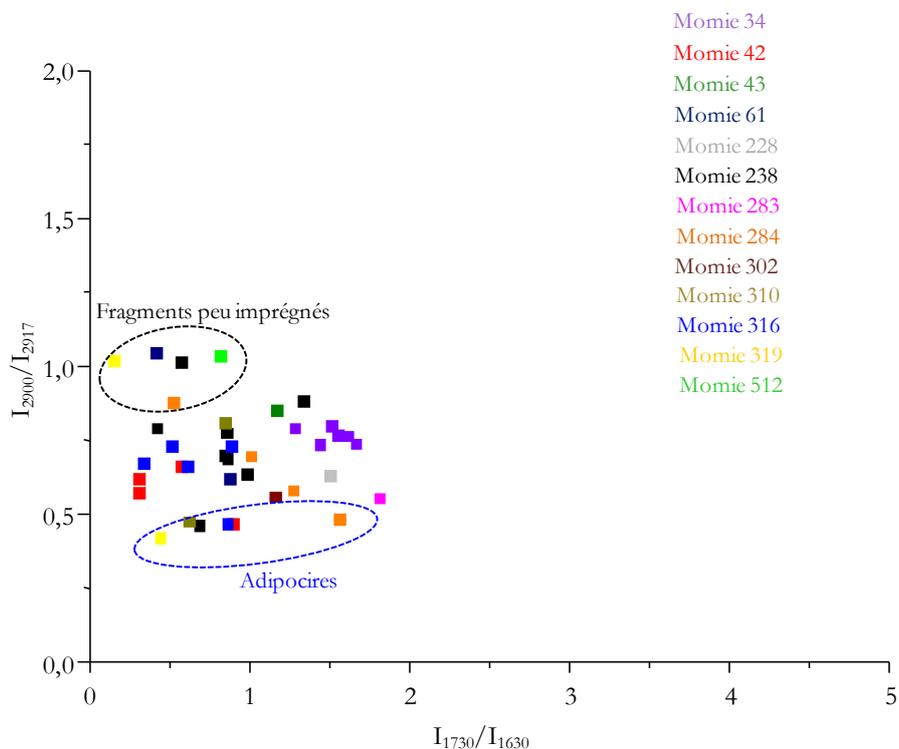


Figure 5-10 : Représentation de l'évolution du rapport d'intensité I_{2900}/I_{2917} avec le rapport I_{1730}/I_{1630} pour les échantillons de textiles provenant de la tombe KV40

Afin de permettre une discrimination plus pertinente, appliquée aux échantillons archéologiques et pas uniquement aux fragments de lin imprégnés au laboratoire, une nouvelle échelle est employée pour l'axe des abscisses, correspondant au rapport d'intensité I_{1730}/I_{1630} [Figure 5-11]. Elle évolue de 0 à 2,5 au lieu d'atteindre des valeurs de 5, comme dans les cas précédents. Toutefois, il est important de noter que cette échelle pourra être ajustée pour chaque nouveau corpus d'échantillons et que ces ajustements devront être pris en compte pour pouvoir comparer les données entre elles.

La Figure 5-11 représente les évolutions des rapports d'intensité I_{2900}/I_{2917} en fonction du rapport I_{1730}/I_{1630} pour les deux corpus archéologiques présentés plus haut, à savoir les textiles funéraires prélevés dans la tombe KV 40 et ceux prélevés sur le site de l'Assassif. La comparaison des deux graphiques permet de renseigner l'état d'imprégnation des textiles étudiés. On peut, dans un premier temps, constater que les textiles prélevés dans la nécropole de l'Assassif sont pour la majorité moins imprégnés que les échantillons provenant de la tombe KV 40. Ceci est pertinent avec la façon dont les prélèvements de textiles sur ces deux sites ont été réalisés : les fragments de textiles de KV 40 ont été pris relativement près du corps des momies, celles-ci ayant été essentiellement débandelettées par les pillages successifs. En revanche, les fragments de textiles provenant de l'Assassif sont pour la plupart associés de façon plus indirecte à un individu. Les différences d'imprégnation observées pourraient également alimenter une discussion autour des usages des textiles dans ces deux contextes funéraires différents : la tombe KV 40, sous sa première phase

d'occupation pendant la 18^e dynastie, est peuplée de fils et filles de rois (Thoutmosis IV et Amenhotep III)⁸. Pendant sa deuxième phase d'occupation sous la 22^e dynastie, elle est cette fois utilisée pour l'inhumation de membres de la haute société. La nécropole de l'Assassif, de son côté, est employée sous la 18^e dynastie pour la construction des tombes privées de hauts fonctionnaires puis sous la 22^e dynastie pour l'inhumation de dignitaires⁹. La distribution de fragments identifiés comme pas ou peu imprégnés est comprise entre des valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} de 0 à 0,5, tandis que les quelques échantillons peu imprégnés de la tombe KV 40 peuvent présenter des valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} allant de 0 à 1. On peut également noter que, si certains fragments de la tombe KV 40 sont relativement peu imprégnés, aucun ne peut être défini comme « propre » et tous nécessiteraient un nettoyage par solvants organiques spécifique avant datation. Dans un second temps, il est également possible de remarquer la formation d'un groupe de composition bien particulière chez les échantillons provenant de la tombe KV 40 : il s'agit des textiles imprégnés d'adipocire, caractérisés par des valeurs de rapport I_{2900}/I_{2917} inférieures ou égales à 1 [distribution bleue, Figure 5-11 A/]. Du point de vue de la caractérisation par spectroscopie infrarouge, ces échantillons sont considérés comme fortement imprégnés. Toutefois, du point de vue de la datation, il pourrait être envisageable d'utiliser de tels fragments car les adipocires proviennent de la momie elle-même et ne sont pas exogènes. Malgré tout, le spectre de l'adipocire présentant des bandes très intenses en spectroscopie infrarouge, il est possible que leurs bandes vibrationnelles caractéristiques dissimulent celles d'autres composés organiques, moins intenses. Une simplification du spectre infrarouge visant à extraire les composés aux signatures les plus sensibles en spectroscopie infrarouge pourrait être envisagée par extractions successives de solvants à polarité croissante ou décroissante, selon l'approche proposée pour le baume de Padiimenipet en chapitre 4. Il faudra donc rester prudent lorsque de tels échantillons seront échantillonnés et pratiquer un nettoyage organique avant datation.

⁸ <http://www.ubkvp.ch/ubkvp.html>

⁹ <https://www.ifao.egnet.net/recherche/archeologie/assassif/>

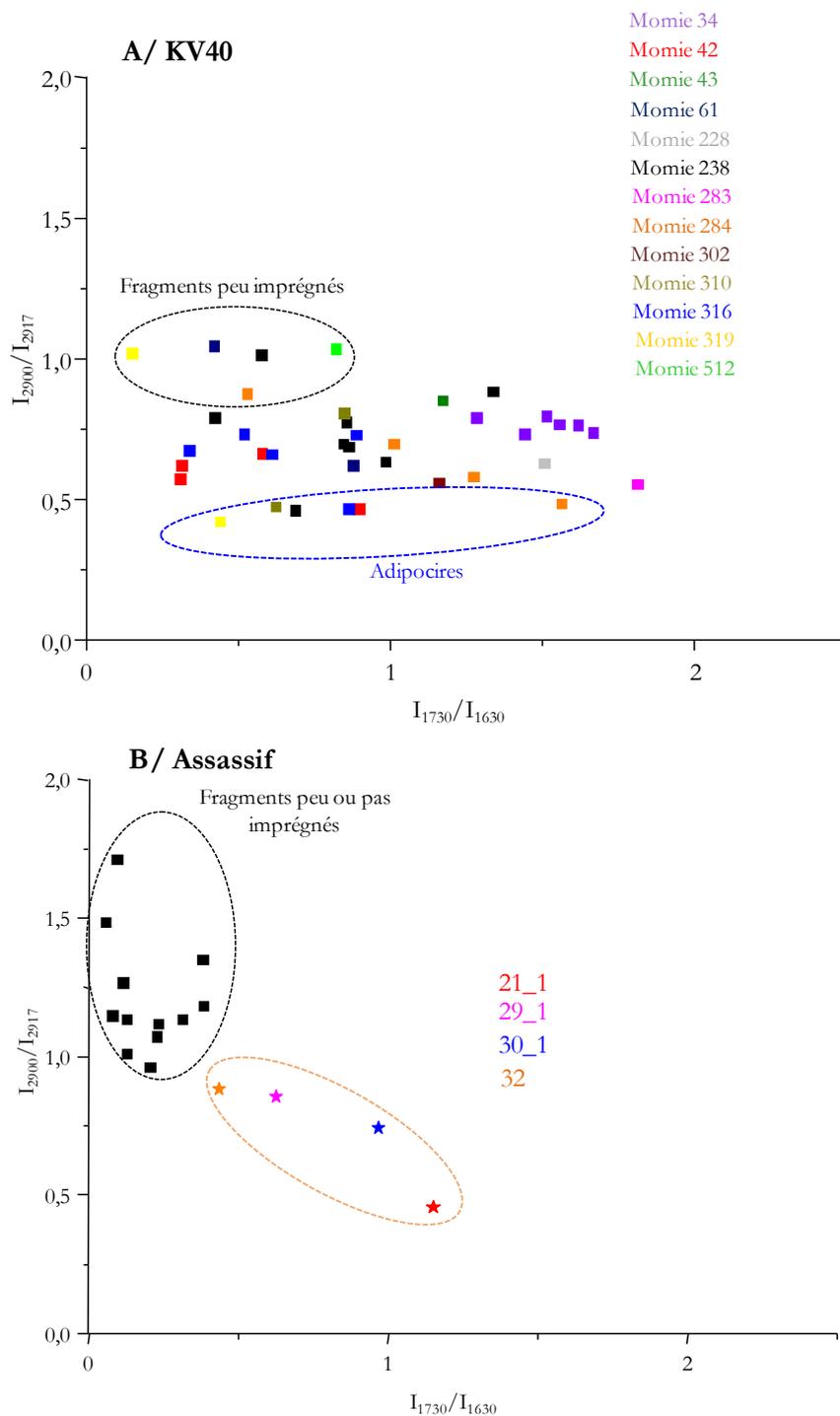


Figure 5-11 : Représentation de l'évolution du rapport d'intensité I_{2900}/I_{2917} avec le rapport I_{1730}/I_{1630} avec changement d'échelle.

A/ Échantillons de textiles de la tombe KV40

B/ Échantillons de textiles de la nécropole de l'Assassif. Par analogie avec la représentation proposée en Figure 5-3 et Figure 5-4, les étoiles, correspondant aux échantillons identifiés comme imprégnés, sont à distinguer des carrés, correspondant aux fragments de lin propre dégradés.

Comme pour les échantillons provenant de l'Assassif, une seconde approche est envisagée pour suivre le degré d'imprégnation des textiles de la tombe KV 40. Elle consiste à comparer deux rapports d'aires de bande : le rapport CH/CO est représenté en fonction du rapport CH/COC. L'évolution obtenue est représentée en Figure 5-12. Ici, à la différence de l'observation faite pour les échantillons de l'Assassif, il est possible de constater qu'une échelle en abscisse allant de 0 à 1 pour les rapports d'aire CH/COC est nécessaire, afin de traduire la diversité des états d'imprégnation rencontrés. Dans le cas de ce corpus, les échantillons sont discriminés selon l'axe des abscisses : les échantillons les moins imprégnés sont identifiés pour les valeurs de rapport CH/COC les plus faibles (entre 0 et 0,15) tandis que l'échantillon 42#37, uniquement constitué de baume et ne présentant pas le massif COC caractéristique du lin [Figure 5-1], est clairement séparé des autres avec un rapport CH/COC proche de 1. Entre les deux zones extrêmes, les échantillons positionnés correspondent à des degrés d'imprégnation croissants avec les valeurs de rapport CH/COC. Si on compare la Figure 5-12, liée aux échantillons de la tombe KV 40 à la Figure 5-7, liée aux échantillons de l'Assassif, l'observation faite ci-dessus se vérifie : les échantillons de l'Assassif sont majoritairement constitués de lin pas ou peu imprégné, ce qui explique que la majorité des échantillons possède des valeurs de rapports CH/COC entre 0 et 0,1. Les quatre échantillons identifiés comme imprégnés sur le site de l'Assassif (21_1, 29_1, 30_1 et 32) sont en fait équivalents aux textiles peu imprégnés identifiés pour la tombe KV 40. Ceci permet de confirmer le fait qu'il y a globalement davantage de textiles imprégnés parmi la série échantillonnée dans la tombe KV 40, et qu'ils sont imprégnés de quantité de matière organique plus importante que les textiles provenant du site de l'Assassif.

On pourra noter que les échantillons identifiés précédemment comme constitués d'adipocires n'ont pas été utilisés pour la construction de la Figure 5-12, compte tenu de la signature spectroscopique particulière présentant les adipocires. En effet, les massifs CH, CO et COC ne sont pas définis de la même façon que pour les autres échantillons, ainsi ces artefacts n'ont pas été pris en compte dans ce type de représentation afin de ne comparer que des données comparables.

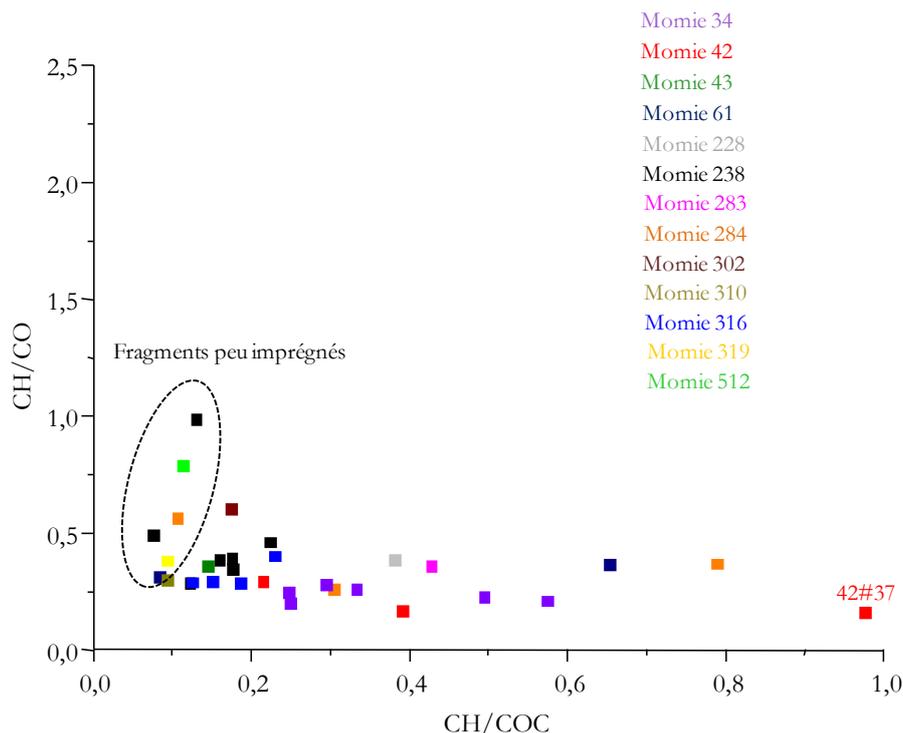


Figure 5-12 : Représentation de l'évolution du rapport d'aire CH/CO avec le rapport CH/COC pour les échantillons de textiles provenant de la tombe KV 40

5.1.4.3. Discussion des approches proposées pour évaluer le degré d'imprégnation

Deux méthodes de représentation des données ont été utilisées pour proposer un diagnostic d'imprégnation pour les textiles mis au jour lors de fouilles archéologiques : la première consiste à comparer deux rapports d'intensité d'absorbance de bandes infrarouges (I_{2900}/I_{2917} et I_{1730}/I_{1630}) et la seconde à comparer deux rapports d'aires de bandes infrarouges (CH/CO et CH/COC). Les résultats obtenus pour les deux corpus étudiés (KV 40 et Assassif) suivant les deux méthodes sont synthétisés en Figure 5-13. Les deux approches sont relativement complémentaires et, en discriminant de façon différente les échantillons, permettent d'appréhender finement les états d'imprégnation des textiles étudiés.

La mesure des rapports d'intensité discrimine relativement bien les échantillons provenant de la nécropole de l'Assassif. De façon similaire à ce qui a pu être observé sur les textiles modèles imprégnés [Figure 5-3], les fragments les plus imprégnés de baume présentent les plus grandes valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} [Figure 5-13 B/, distribution orange à droite] tandis que les échantillons les plus propres présentent les valeurs de rapport I_{1730}/I_{1630} les plus faibles (entre 0 et 0,5) et sont distribués selon l'axe des ordonnées pour des rapports I_{2900}/I_{2917} entre 1 et 2 selon leur état d'altération. Toutefois, on peut constater que les rapports d'intensité sont moins performants pour discriminer les textiles provenant de la tombe KV 40 [Figure 5-13, A/]. Ceci est probablement dû à des degrés d'imprégnation variables ainsi qu'à la diversité dans la composition chimique de baumes employés. L'échantillon 42#37, identifié comme composé uniquement de baume, présente un rapport I_{1730}/I_{1630} relativement faible et similaire aux fragments de lin les moins imprégnés ne permettant pas sa discrimination [Figure 5-13, A/]. En revanche, la comparaison des

rapports d'aires envisagée identifie clairement l'échantillon 42#37 comme particulièrement imprégné de baume, présentant la plus grande valeur de rapport CH/COC et le plus éloigné sur cet axe des fragments identifiés comme « peu imprégnés ».

L'utilisation de façon complémentaire de ces deux approches permet également une comparaison des deux corpus. Il apparaît que les fragments échantillonnés sur le site de la nécropole de l'Assassif présentent un état d'imprégnation bien inférieur à ceux provenant de la tombe KV 40. La variabilité spectroscopique observé pour les échantillons de l'Assassif est principalement due à l'altération du lin, documentée au chapitre 3 de ce manuscrit afin de permettre une distinction claire entre les modifications spectrales dues à de l'imprégnation et celles dues à la dégradation des constituants du lin. Ces deux méthodes conduisant à un diagnostic relatif à l'imprégnation des textiles pourront ensuite être confrontées à d'autres corpus et permettront de distinguer les textiles directement prêts à être datés par le ^{14}C , sans autre prétraitement que les lavages Acide-Base-Acide usuels, des textiles imprégnés pour lesquels un protocole d'extraction organique préalable sera nécessaire.

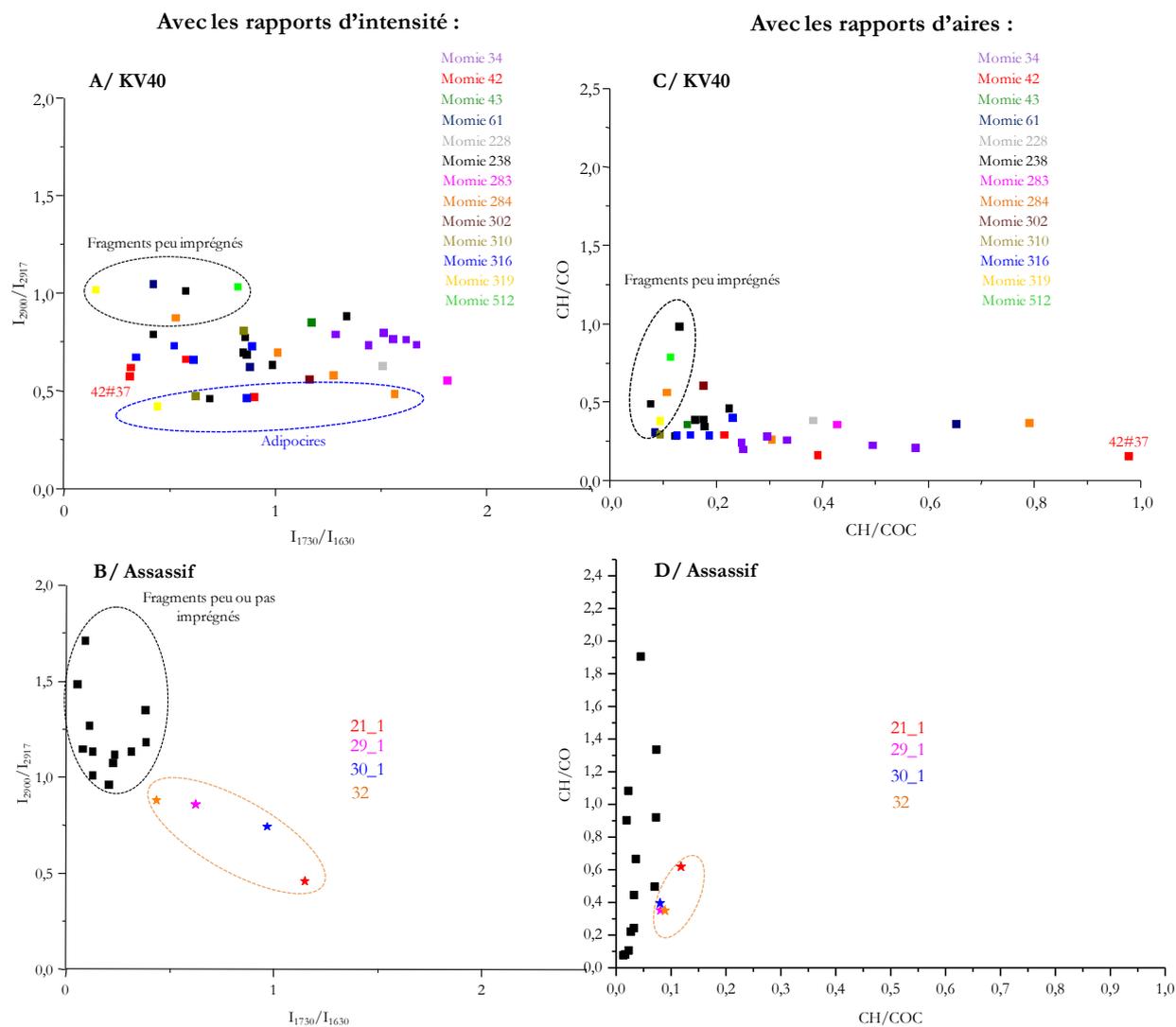


Figure 5-13 : Synthèse des représentations graphiques des paramètres extraits des spectres infrarouges proposés pour caractériser le degré d'imprégnation des textiles (calcul des rapports d'intensité et des rapports d'aires) pour les deux corpus archéologiques étudiés (KV 40 et Assassif). Par analogie avec la représentation proposée en Figure 5-3 et Figure 5-4, les étoiles, correspondant aux échantillons identifiés comme imprégnés, sont à distinguer des carrés, correspondant aux fragments de lin propre dégradés.

5.2. Élaboration d'un protocole d'extraction : caractérisation et datation d'échantillons modèles

Suite au développement de deux approches complémentaires reposant sur la spectroscopie infrarouge pour diagnostiquer l'imprégnation d'un textile par des composés organiques exogènes, nous cherchons à déterminer comment permettre la datation la plus juste possible pour un fragment de textile imprégné de matière organique potentiellement contaminante et qu'il est nécessaire d'extraire en amont de la datation par le radiocarbone. Les laboratoires de datation par le radiocarbone utilisent parfois des lavages organiques, par exemple pour éliminer les produits employés pour la restauration (Bruhn *et al.*, 2001 ; Brock *et al.*, 2018 ; Dee *et al.*, 2019 ; Wojcieszak *et al.*, 2020 ; Cockitt *et al.*, 2020), mais il n'existe pas de protocole conventionnel qui inclue un contrôle par caractérisation chimique, qui permettrait de vérifier la bonne extraction des contaminants. Dans ce paragraphe, plusieurs méthodes d'extraction seront comparées et différents solvants seront testés. Les échantillons étudiés ici seront des échantillons modèles, préparés au laboratoire et constitués de lin de référence imprégné de différents baumes organiques. Le vieillissement naturel subi par les échantillons archéologiques lors de l'enfouissement peut, au cours du temps, conduire à des évolutions chimiques de matières organiques exogènes et du lin ainsi qu'à d'éventuelles interactions susceptibles de modifier l'efficacité du nettoyage envisagée. Plusieurs protocoles de vieillissement artificiel sont mis en place, reposant sur une dégradation thermique plus ou moins poussée de l'échantillon. Les résultats obtenus dans ce paragraphe permettront une meilleure compréhension des interactions baume-lin et pourront ensuite mener à un protocole d'extraction applicable aux échantillons archéologiques.

5.2.1. Influence du prétraitement sur la signature infrarouge d'un fragment de lin imprégné

Dans un premier temps, il est nécessaire d'estimer de quelle façon le prétraitement usuel employé en amont de la datation ^{14}C influence le spectre infrarouge et donc la composition chimique de l'échantillon. Le protocole de prétraitement employé est le suivant : immersion dans HCl 0,5 M pendant 1h à 80°C, puis rinçage jusqu'à pH neutre avec de l'eau distillée, immersion dans NaOH 0,1 M pendant 1h à 80°C puis rinçage jusqu'à pH neutre, enfin immersion dans HCl 0,5 M pendant 1h à 80°C avant rinçage jusqu'à pH neutre. Les échantillons sont ensuite séchés dans une étuve sous vide à 40°C. Les expériences ont été réalisées au LMC14 sous l'encadrement d'Ingrid Caffy. Cinq échantillons ont été prétraités : quatre d'entre eux sont des fragments de lin de référence imprégnés de différents baumes (D-2-1 : 50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w) et D-1-1 : 50% huile de ricin, 25% mastic, 25% cire d'abeille (w/w)) et ayant subi ou non un vieillissement thermique (#1 : sans vieillissement, A : 1 mois à 60°C), le cinquième est un fragment de lin de référence seul prétraité également et servant de témoin. Les spectres obtenus ensuite en spectroscopie infrarouge sont présentés en Figure 5-14.

La Figure 5-14 montre que les spectres infrarouges obtenus pour les quatre échantillons imprégnés ne sont pas nettoyés par le prétraitement. Plusieurs des bandes vibrationnelles qu'ils présentent (2920, 2850 cm^{-1} dans le massif de vibration des liaisons CH ainsi que 1740 cm^{-1} dans la zone correspondant à la vibration des liaisons CO et C=C) diffèrent du spectre d'un fragment de lin non imprégné et indiquent donc de façon claire la présence de composés organiques exogènes. Cette expérience, réalisée préalablement au développement des protocoles d'extraction, permet de confirmer le fait que le prétraitement classique Acide – Base – Acide ne suffit pas à extraire les matières organiques imprégnées sur un fragment de textile, avec ou sans vieillissement thermique.

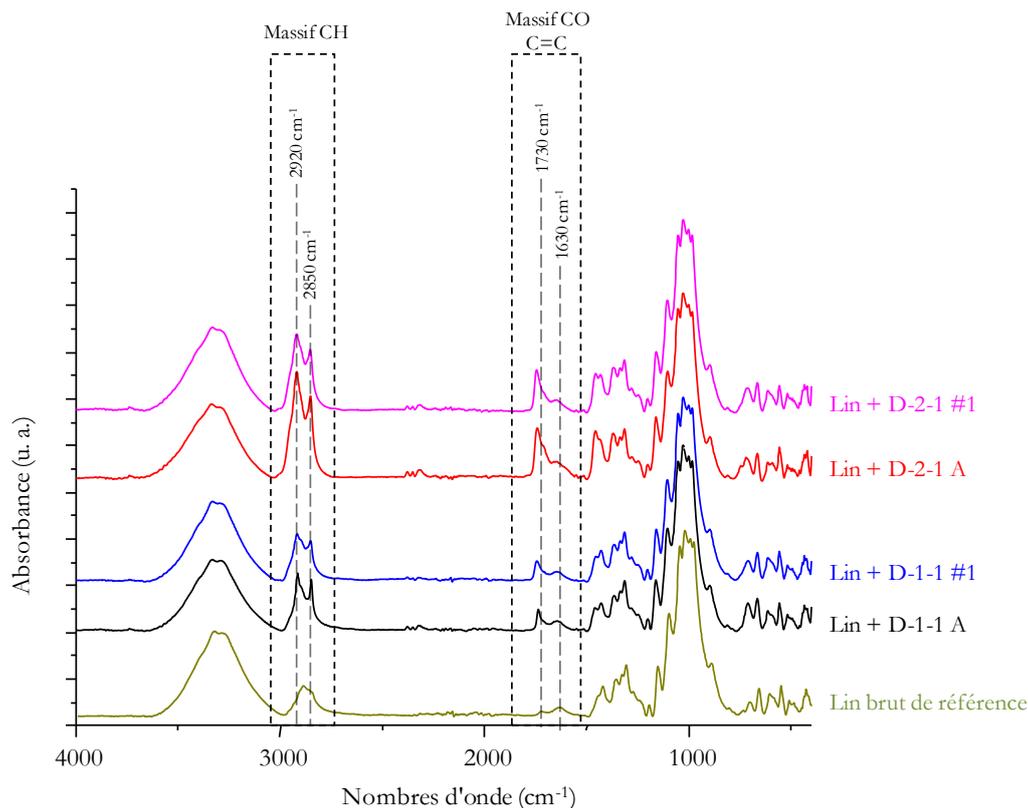


Figure 5-14 : Spectres ATR-IR (Alpha) d'échantillons de lin modèles après prétraitement Acide - Base - Acide tel qu'utilisé avant datation ^{14}C au LMC14 (Saclay).

D-2-1 : 50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w), #1 : sans vieillissement, A : 1 mois à 60°C

D-1-1 : 50% huile de ricin, 25% mastic, 25% cire d'abeille (w/w), #1 : sans vieillissement, A : 1 mois à 60°C

5.2.2. Extraction de textiles imprégnés non vieillis thermiquement

Les premiers tests d'extraction sont réalisés sur des échantillons modèles n'ayant pas subi de vieillissement. Cette approche a pour objectif d'observer le comportement chimique du baume au contact du lin, de tester l'affinité de différents baumes avec un solvant organique communément employé pour solubiliser les produits d'embaumement ainsi que suivre l'évolution du spectre infrarouge suite à l'extraction des matières organiques imprégnées. Ces échantillons, non vieillis, n'ont pas pour objectif d'être représentatifs d'objets archéologiques mais constituent une première étape pour élaborer des protocoles d'extraction des contaminants et évaluer leurs performances. La littérature présente le chloroforme (ou le dichlorométhane, qui diffère très peu du précédent) comme le compromis de polarité idéal pour solubiliser un baume organique archéologique (Connan & Dessort, 1989 ; Colombini *et al.*, 2005 ; Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Ghezal *et al.*, 2018 ; Marković *et al.*, 2020). Ici, nous travaillerons donc uniquement avec le même solvant (chloroforme) et comparerons trois systèmes d'extraction différents : le bain à ultrasons, l'appareil de Soxhlet et l'extraction par solvant accélérée (ASE).

La Figure 5-15 rassemble les spectres infrarouges obtenus pour cinq échantillons : un fragment de lin de référence non imprégné et non extrait, utilisé comme témoin, un fragment de lin imprégné du baume D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)) sans extraction, puis trois fragments imprégnés de ce même baume mais ayant

cette fois-ci été extraits de trois façons différentes. Le détail des protocoles utilisés pour chaque extraction est présenté en annexe [Annexe 5-2]. Le premier est extrait par 3 x 1 mL de chloroforme dans un bain à ultrasons. Le second, par ASE (*Accelerated Solvent Extraction*/extraction accélérée par solvant) utilisant également du chloroforme. Le troisième échantillon est extrait par 90 mL de chloroforme avec un appareil de Soxhlet. Les spectres infrarouge obtenus sur les échantillons imprégnés après les trois extractions différentes sont très proches de celui du lin de référence [Figure 5-15].

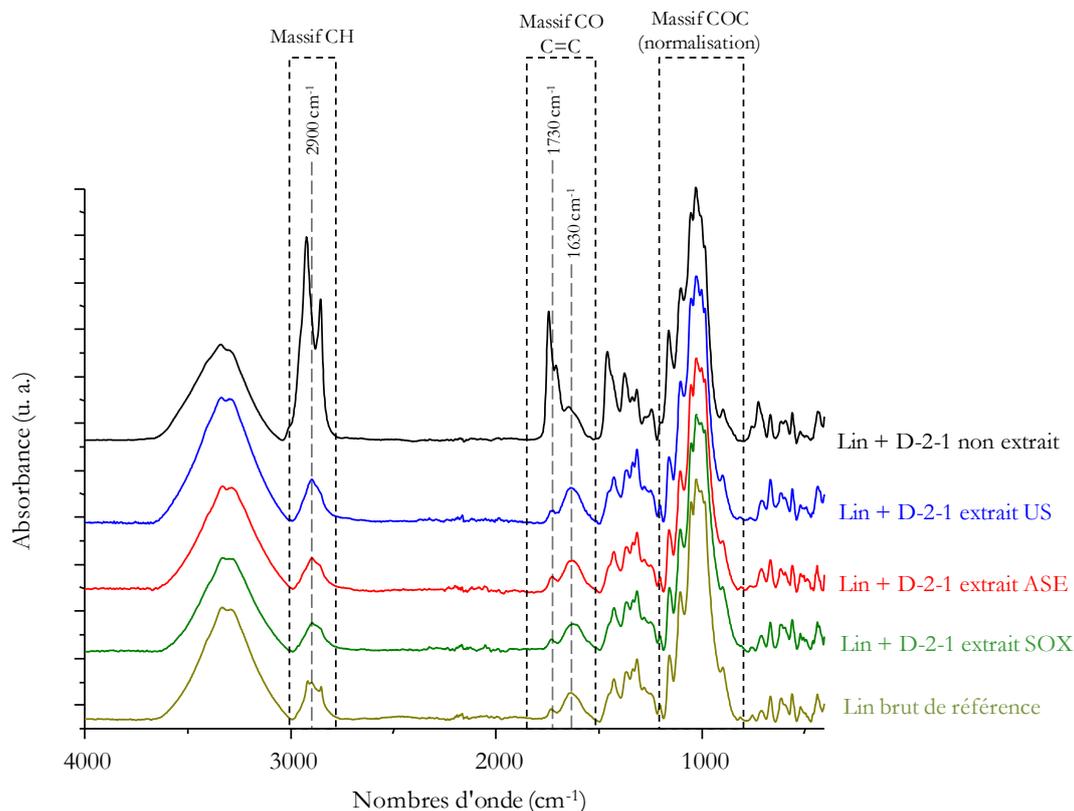


Figure 5-15 : Spectres ATR-IR (Alpha) pour quatre échantillons de lin imprégné de baume D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)) non extrait et extraits par le chloroforme selon 3 protocoles différents (US : bain à ultrasons, ASE : extraction accélérée par solvants, SOX : appareil de Soxhlet) et comparés au lin brut de référence

Afin de valider l'efficacité des nettoyages réalisés, les échantillons sont datés. Il est ainsi possible de suivre les modifications des teneurs en ^{14}C de chaque échantillon par rapport au lin de référence moderne. La mesure est réalisée par SMA au LMC14-LSCE. Les résultats de datation des échantillons modèles non vieillis sont présentés en Figure 5-15. Lors de la datation radiocarbone d'un échantillon, on exprime en général son pMC (pourcentage de carbone moderne), teneur résiduelle de ^{14}C relative à une teneur initiale A_0^{10} , activité atmosphérique en ^{14}C en 1950. La multiplication des essais nucléaires entre les années 1950 et 1960 a eu pour conséquence un « pic des bombes », induisant une augmentation de l'activité atmosphérique à près de deux fois la valeur de A_0 autour de 1963 (Hua, 2009). La courbe bleue présentée en Figure 5-16 traduit cette évolution.

La « fraction de carbone moderne », notée $F^{14}\text{C}$, (pMC/100, grandeur utilisée pour les datations d'échantillons modernes (Hua *et al.*, 2013)) ainsi que les distributions calibrées qui en sont tirées grâce à la courbe de Levin (Levin &

¹⁰ Activité de 13,56 désintégrations par min ou 0,227 Bq par gramme de carbone

Kromer, 2004) sont présentés en Tableau 5-1. Les calibrations sont réalisées avec le logiciel Calibomb¹¹, utilisant la courbe INTCAL20 (Reimer *et al.*, 2020) pour la calibration des dates pré-bombe ($F^{14}C < 1$) et la courbe de Levin pour la calibration des dates post-bombe ($F^{14}C > 1$). Les résultats obtenus pour l'échantillon de lin imprégné de baume D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)) et non extrait indiquent la présence d'une contamination, avec un $F^{14}C$ inférieur à 1 traduisant, après calibration, des âges calendaires allant de 1647 calEC à 1955 calEC. Pour discuter des résultats obtenus pour les échantillons extraits ainsi que pour le lin de référence, il est nécessaire de commencer par s'intéresser à la Figure 5-16. Les $F^{14}C$ obtenus pour l'ensemble de ces échantillons sont supérieurs à 1. Ainsi, à une valeur de $F^{14}C$ correspondent généralement plusieurs distributions distinctes : la première, correspondant à une période avant le pic des bombes, ne possède pas toujours de sens réel lors de la datation d'artéfacts moderne ; la seconde, parfois constituée de plusieurs distributions, présente un poids statistique beaucoup plus important et correspond dans la majorité des cas à l'âge vrai de l'échantillon daté. Les calibrations réalisées et les distributions d'âges qui en sont issues permettent de discuter les résultats obtenus pour les échantillons de textile imprégné ayant été extraits et de les comparer au lin de référence. En estimant que la distribution d'âge obtenue autour de 1950 pour chacun de ces échantillons est due à la morphologie de la courbe bleue en Figure 5-16 et qu'elle peut être exclue pour le lin de référence, moderne, il est possible de constater que les âges calibrés obtenus pour les trois fragments extraits sont très proches, avec autour de 75% de probabilité d'être entre 2011 et 2015 à 2σ . De plus, ces âges sont très voisins de celui obtenu pour le lin de référence, compris entre 2012 et 2016 à 73,6% (2σ). Ces valeurs attestent d'efficacité comparables pour les trois systèmes d'extraction, permettant la décontamination de l'échantillon de lin imprégné du baume bitumineux D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)) en l'absence de vieillissement, avec l'obtention d'âges très proches de l'âge du lin de référence non imprégné.

¹¹ <http://calib.org/CALIBomb/>

N°SacA	Échantillon daté	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$F^{14}\text{C}$ (pMC/100)	Distributions calibrées en calEC (INTCAL20 et courbe de Levin)
57826	Lin + D-2-1 non extrait	-25,5	$0,9736 \pm 0,0025$	1647 - 1680 (35,6 %, 2σ) 1740 - 1741 (0,4 %, 2 σ) 1763 - 1801 (45,2 %, 2σ) 1938 - 1955 (18,8 %, 2σ)
57776	Lin + D-2-1 US	-28,1	$1,0300 \pm 0,0024$	1955,55 - 1956,89 (18,7%, 2 σ) 2012,08 - 2012,39 (1,9%, 2 σ) 2012,76 - 2014,86 (79%, 2σ) 2015,51 - 2015,56 (0,4%, 2 σ)
60455	Lin + D-2-1 ASE	-29,4	$1,0333 \pm 0,0025$	1955,75 - 1957,05 (18,5%, 2 σ) 2010,02 - 2010,08 (0,5%, 2 σ) 2011,10 - 2011,24 (2%, 2 σ) 2011,78 - 2013,03 (39,3%, 2σ) 2013,32 - 2014,73 (39,8%, 2σ)
57774	Lin + D-2-1 SOX	-28,0	$1,0350 \pm 0,0024$	1955,88 - 1957,12 (15,8%, 2 σ) 2010 - 2010,31 (2,3%, 2 σ) 2010,92 - 2011,38 (5,8%, 2 σ) 2011,75 - 2013,01 (58,7%, 2σ) 2013,34 - 2014,05 (16,8%, 2σ) 2014,35 - 2014,62 (0,5 %, 2 σ)
57771	Lin de référence non imprégné	-26,9	$1,0267 \pm 0,0024$	1955,47 - 1956,72 (18,9%, 2 σ) 2012,91 - 2015,05 (73,6%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (7,1%, 2σ) 2016,5 - 2016,66 (0,3%, 2 σ)

Tableau 5-1 : Résultats de datation ^{14}C ($F^{14}\text{C}$ et distributions calibrées par la courbe de Levin ou IntCal20) pour les fragments de lin de référence imprégnés du baume D-2-1 et extraits par le chloroforme selon différents protocoles (US : bain à ultrasons, ASE : extraction accélérée par solvant, SOX : appareil de Soxhlet), comparés au lin imprégné non extrait et au lin de référence non imprégné

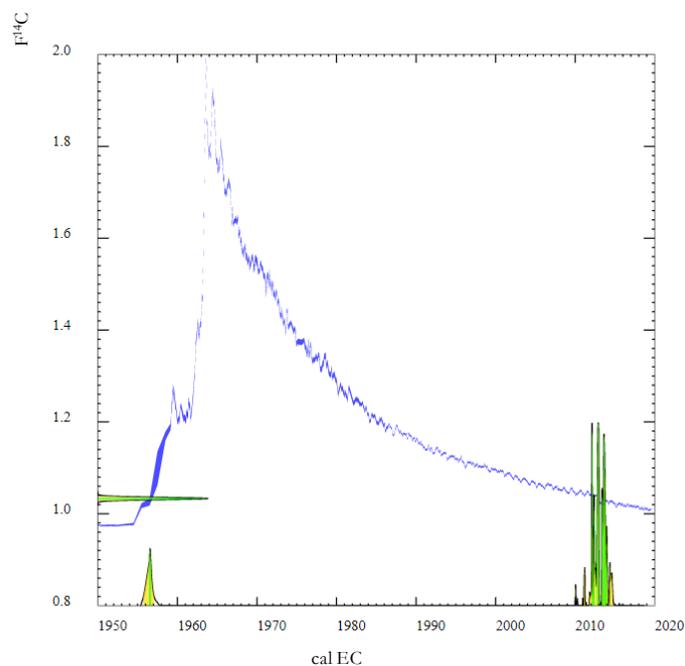


Figure 5-16 : Courbe de calibration de Levin (post bombe) obtenue avec Calibomb et distributions obtenues pour la datation ^{14}C du fragment de lin + D-2-1 extrait par ASE (SacA 60455)

5.2.3. Extraction de textiles imprégnés ayant subi un vieillissement thermique modéré

Après une première appréhension de la question de l'extraction des contaminants sur des fragments de lin n'ayant pas subi de vieillissement thermique, il est nécessaire de préparer des échantillons décrivant un peu mieux la réalité d'un fragment de lin archéologique. Bien qu'il soit utopique de vouloir reproduire de façon précise la dégradation subie par un échantillon provenant de fouilles, ayant été enfoui pendant plusieurs millénaires et ayant subi des conditions climatiques, bactériennes et environnementales variées qui lui sont spécifiques, il est possible de proposer des protocoles permettant d'observer, après simulation d'une altération plus ou moins brutale, les évolutions physico-chimiques au sein d'un échantillon. Ici, un vieillissement thermique de 1 mois à 60°C a été réalisé en étuve pour simuler une dégradation progressive des échantillons modèles. Ce vieillissement a été appliqué à une série d'échantillons modèles imprégnés de divers mélanges organiques. Plusieurs stratégies d'extractions seront réalisées, comparant différents systèmes associés à un solvant identique (comme en paragraphe 5.2.2) pour différents baumes ainsi que comparant plusieurs solvants associés à un système identique.

5.2.3.1. Comparaison de différents systèmes d'extraction à solvant identique

Dans un premier temps, plusieurs systèmes d'extraction sont comparés pour l'extraction de fragments de lin imprégné d'un baume bitumineux (le baume D-2-1, déjà utilisé en paragraphe 5.2.2 et contenant 50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)). Ces fragments ont été vieillis thermiquement pendant 1 mois à 60°C, dans une étuve. Ils sont extraits de trois façons différentes. Le détail des protocoles utilisés pour chaque extraction est présenté en annexe [Annexe 5-2]. Le premier par 3 x 1 mL de chloroforme dans un bain à ultrasons. Le second, par ASE (extraction accélérée par solvant) utilisant également le chloroforme. Le troisième échantillon est extrait par 90 mL de chloroforme avec un appareil de Soxhlet. Les spectres infrarouges obtenus sont présentés en Figure 5-17.

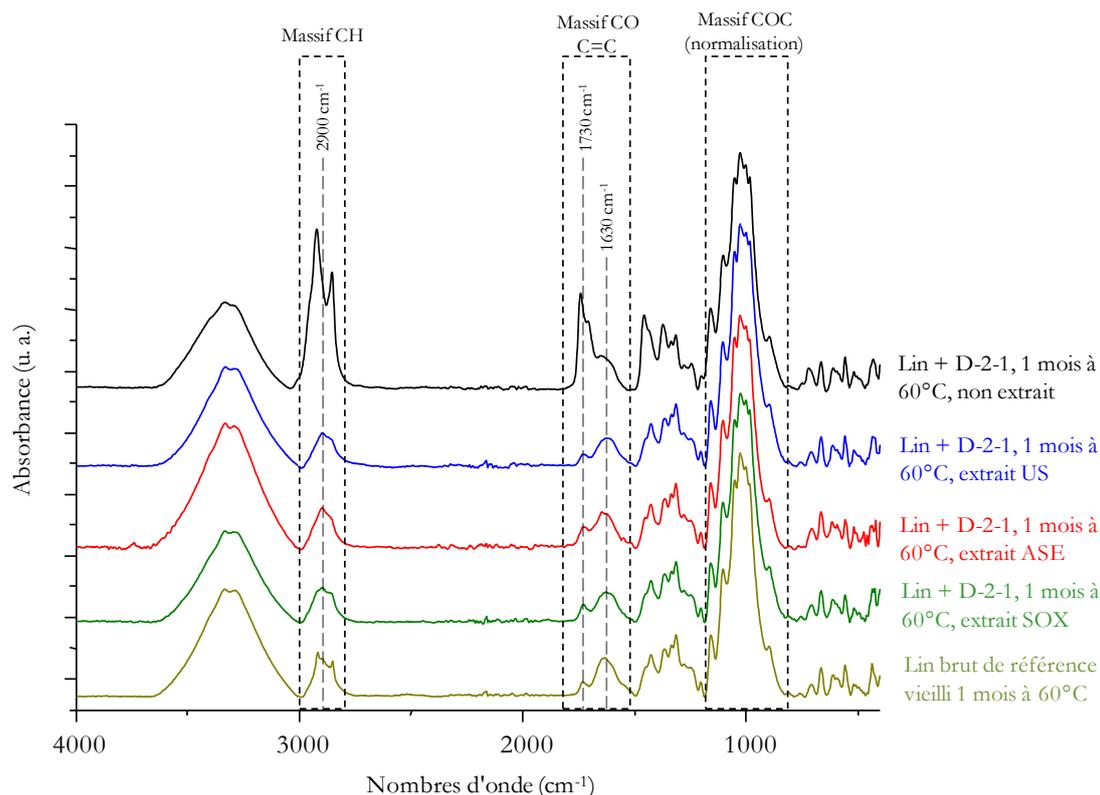


Figure 5-17 : Spectres ATR-IR (Alpha) pour quatre échantillons de lin imprégné de baume D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)) non extrait et extraits par le chloroforme selon trois protocoles différents (US : bain à ultrasons, ASE : extraction accélérée par solvants, SOX : appareil de Soxhlet) et comparés au lin brut de référence. L'ensemble des échantillons a été vieilli thermiquement pendant 1 mois à 60°C

La Figure 5-17 permet de suivre l'influence sur la signature infrarouge des extractions réalisées sur des échantillons vieillis pendant 1 mois à 60°C. Il est tout d'abord possible de constater que le vieillissement réalisé ne cause pas de modification significative du spectre du lin de référence seul. Comme documenté au chapitre 3 de ce manuscrit, des modifications spectrales sont observables pour des traitements thermiques plus chauds ou prolongés. D'autre part, après extraction, le massif de vibration des liaisons CH du textile est très proche de celui obtenu pour un textile dégradé thermiquement. Ensuite, de façon similaire à l'extraction réalisée sur lin imprégné non vieilli [Figure 5-15], les trois systèmes d'extraction présentent des efficacités à première vue comparables, attestant d'une bonne élimination des matières organiques imprégnées. Après observation des spectres infrarouges, il semble toutefois que ce soit l'extraction par bain à ultrasons qui soit la plus performante. En effet, si les massifs de vibration des liaisons CH sont comparables pour les trois échantillons extraits, la bande présente à 1730 cm⁻¹ pour les spectres obtenus suite à l'extraction par Soxhlet et par ASE est plus prononcée que pour le lin de référence même vieilli, attestant d'un léger résidu organique. La datation ¹⁴C réalisée sur les trois fragments va permettre d'estimer si ce résidu organique vieillit ou non les échantillons.

Une étude complémentaire a également permis d'estimer la possibilité de transposition d'un protocole d'extraction pour échantillons de petite taille, destinés à des mesures par SMA, vers un protocole d'extraction pour échantillons plus volumineux, pour des mesures CSL telles que réalisées au pôle archéométrie de L'IFAO [Annexe 5-3]. Ces mesures ont été réalisées au Centre de Datation par le Radiocarbone (CDRC) de Lyon, sous l'encadrement de Viviane Belon et Christine Oberlin et ont permis de valider la possibilité d'une transposition de protocole en Égypte.

N° SacA	Échantillon daté	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	F^{14}C (pMC/100)	Distributions calibrées en calEC (INTCAL20 et courbe de Levin)
57826	Lin + D-2-1 non extrait non vieilli	-25,5	$0,9736 \pm 0,0025$	1647 - 1680 (35,6 %, 2σ) 1740 - 1741 (0,4 %, 2 σ) 1763 - 1801 (45,2 %, 2σ) 1938 - 1955 (18,8 %, 2σ)
57777	Lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C US	-25,8	$1,0270 \pm 0,0023$	1955,47 - 1556,74 (18,9%, 2 σ) 2012,89 - 2015,05 (75,2%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (5,8%, 2σ) 2016,64 - 2016,65 (0,1%, 2 σ)
60456	Lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C ASE	-25,7	$1,0287 \pm 0,0027$	1955,49 - 1956,82 (18,8%, 2 σ) 2012,09 - 2012,15 (0,8%, 2 σ) 2012,80 - 2015,01 (78,2%, 2σ) 2015,48 - 2015,90 (2,1%, 2 σ)
57775	Lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C SOX	-28,2	$1,0297 \pm 0,0024$	1955,53 - 1956,87 (18,7%, 2 σ) 2012,08 - 2012,38 (1,6%, 2 σ) 2012,77 - 2014,91 (79,1, 2σ) 2015,50 - 2015,57 (0,6%, 2 σ)
57771	Lin de référence non imprégné	-26,9	$1,0267 \pm 0,0024$	1955,47 - 1956,72 (18,9%, 2 σ) 2012,91 - 2015,05 (73,6%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (7,1%, 2σ) 2016,5 - 2016,66 (0,3%, 2 σ)

Tableau 5-2 : Résultats de datation ^{14}C par SMA (F^{14}C et distributions calibrées) après vieillissement thermique de 1 mois à 60°C pour les fragments de lin de référence imprégnés du baume D-2-1 et extraits par le chloroforme selon différents protocoles (US : bain à ultrasons, ASE : extraction accélérée par solvant, SOX : appareil de Soxhlet), comparés au lin imprégné non extrait et au lin de référence non imprégné

Les résultats obtenus suite à la datation ^{14}C par SMA des fragments de lin imprégnés de baume D-2-1 et vieillis 1 mois à 60°C sont présentés en Tableau 5-2. De même que pour le Tableau 5-1, la distribution d'âge autour de 1955 n'est pas prise en compte car liée à la morphologie de la courbe de calibration et incohérente avec les échantillons modèles étudiés. Le traitement des données a été fait dans les mêmes conditions que pour les échantillons non vieillis, en utilisant le logiciel Calibomb ainsi que la courbe de calibration Levin. Par comparaison avec les résultats obtenue pour les échantillons sans vieillissement [Tableau 5-1], il est possible de constater des efficacités d'extractions relativement similaires avec un vieillissement thermique modéré pendant 1 mois à 60°C. En effet, les âges obtenus en Tableau 5-2 après extraction sont compris entre 2012 et 2016, avec pour les trois échantillons plus de 75% compris entre 2012 et 2015 (2 σ). Ces âges apparaissent même plus près de l'âge du lin de référence (entre 2012 et 2015 à 73,6% (2 σ)) et moins dispersés que ceux obtenus pour les échantillons non vieillis extraits par ASE ou par Soxhlet, qui possèdent tous les deux une distribution antérieure, autour de 2010.

Les résultats obtenus pour les échantillons vieillis et non vieillis, par spectroscopie infrarouge comme par datation ^{14}C , tendent à désigner le bain à ultrasons comme le meilleur système d'extraction pour notre problématique. Au-delà de la légère différence observée sur les spectres infrarouges ainsi que sur les dates obtenues pour les échantillons extraits par ASE ou par Soxhlet, le principe même de l'extraction désigne le bain à ultrasons comme le plus pertinent. En effet, le protocole utilisé et décrit en annexe pour le bain à ultrasons repose sur l'extraction par 3 x 1 mL de solvant (le chloroforme en l'occurrence), pour trois extractions successives de 15 minutes chacune. C'est le fait que le solvant d'extraction soit renouvelé pour chaque extraction qui permet probablement une meilleure efficacité au système. Les systèmes ASE ou Soxhlet reposent tous les deux sur des volumes de solvant beaucoup plus importants

(de l'ordre de 100 mL) mais qui ne sont pas renouvelés avec du solvant propre. Ces deux extractions se terminent donc avec du solvant fortement teinté de baume, ce qui ne permet d'ailleurs pas d'estimer visuellement si le nettoyage est complet ou s'il reste de la matière organique imprégnée. Finalement, les extractions par ASE et Soxhlet sont plus longues, nécessitent des quantités de solvants plus importantes pour une efficacité légèrement moins bonne que le bain à ultrasons, et permettent de façon moins aisée un contrôle spectroscopique régulier de l'état d'imprégnation des textiles.

5.2.3.2. Évaluation de différents solvants à système d'extraction identique

Le bain à ultrasons ayant été identifié comme le système d'extraction le plus performant pour le nettoyage d'un fragment de textile imprégné de baume bitumineux après vieillissement modéré, il est désormais nécessaire d'affiner la combinaison de solvants optimale permettant l'extraction la plus complète du baume organique. En effet, le chloroforme et le dichlorométhane, très proches chimiquement et ne différant que par leur polarité, sont fréquemment employés dans la littérature pour la solubilisation et l'extraction des baumes organiques car ils offrent un bon compromis pour l'extraction de la majorité des familles chimiques (Colombini *et al.*, 2005 ; Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Ménager *et al.*, 2014 ; Ghezal *et al.*, 2018). Ces solvants sont suffisants pour une caractérisation moléculaire par ATR-IR ou GC-MS du baume. Toutefois, si on cherche à extraire la totalité des composés organiques à des fins de datation, l'utilisation de solvants complémentaires peut devenir indispensable. Le baume étant un mélange de produits appartenant à différentes familles organiques, la solubilité optimale de chaque composé ne sera pas nécessairement obtenue pour le même solvant. Ainsi, les sucres qui nécessitent un solvant plus polaire, seront généralement mieux extraits par le méthanol (Gülaçar *et al.*, 1989 ; Koller *et al.*, 2005 ; Jones *et al.*, 2014 ; Clark *et al.*, 2016), et les hydrocarbures les plus apolaires comme ceux provenant du bitume, sont particulièrement solubles dans l'hexane (Yatsishina *et al.*, 2019) ou le benzène (Aufderheide *et al.*, 2004).

Les résultats obtenus suite à la caractérisation par spectroscopie infrarouge de trois échantillons de lin imprégné de baume D-2-1 (50% huile de ricin, 40% mastic, 10% bitume (w/w)) après 1 mois de vieillissement à 60°C et ayant été extraits selon trois protocoles combinant des solvants différents sont présentés en Figure 5-18. Chaque protocole est réalisé par bain à ultrasons, avec trois extractions successives par 1 mL de solvant pendant 15 minutes. Le premier repose sur l'utilisation de 3 x 1 mL de chloroforme, le second sur l'utilisation d'1 mL d'hexane, puis 2 x 1 mL de chloroforme, et enfin le troisième consiste en 1 mL d'hexane, suivi d'1 mL de chloroforme et enfin 1 mL de méthanol. Sur les échantillons modèles imprégnés et vieillis dans ces conditions, les spectres obtenus suite à ces trois protocoles d'extraction indiquent un nettoyage permettant de façon efficace de retrouver un spectre très similaire au lin.

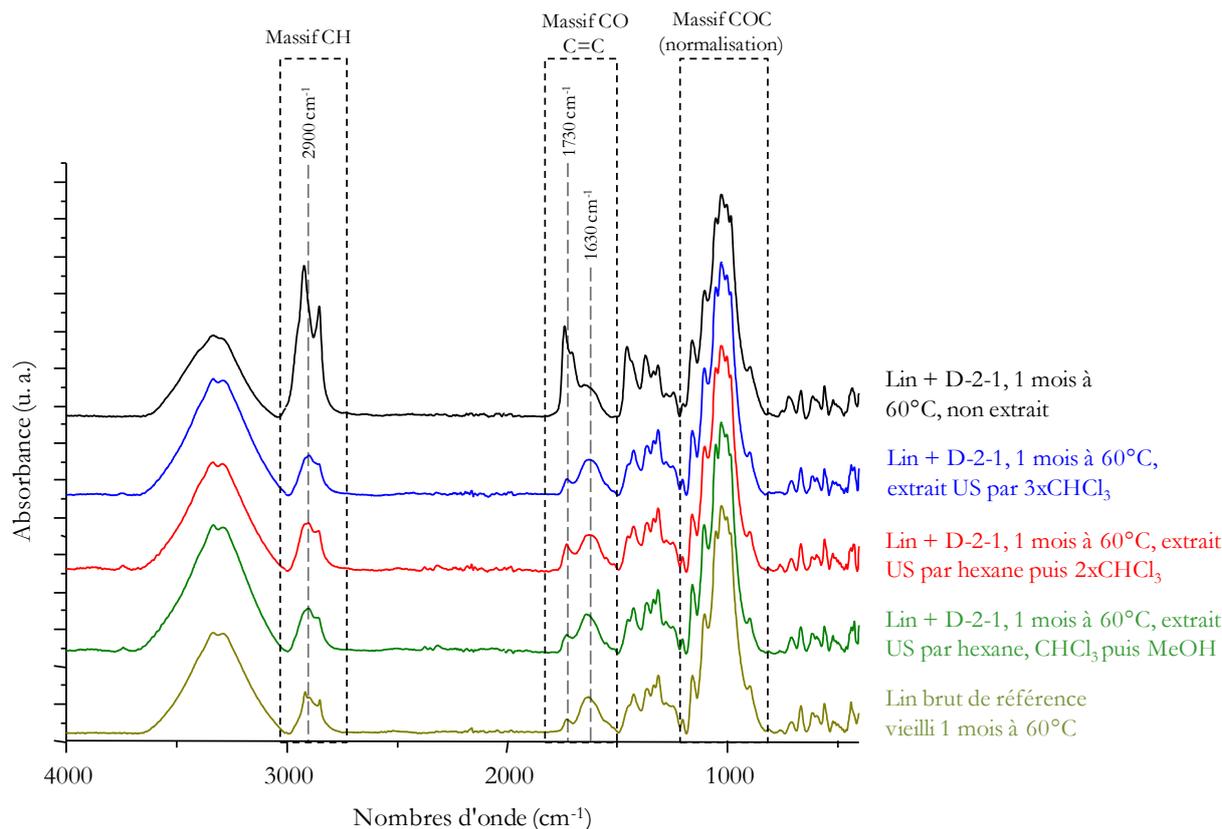


Figure 5-18 : Spectres ATR-IR (Alpha) pour quatre échantillons de lin imprégné de baume D-2-1, vieilliss thermiquement avant extraction pendant 1 mois à 60°C, non extrait et extraits par bain à ultrasons selon trois protocoles (3xCHCl₃ ; hexane puis 2xCHCl₃ et hexane, CHCl₃ puis MeOH), comparés au lin brut de référence.

Le nettoyage efficace est rendu possible par l'utilisation du chloroforme dans chacune des trois étapes. En effet, des tests d'extraction ont également été réalisés sur des fragments d'échantillons identiques (même baume et même vieillissement) en utilisant soit 3 x 1 mL de chloroforme, soit 3 x 1 mL d'hexane, soit 3 x 1 mL de méthanol. Les résultats des datations obtenues pour ces trois fragments sont présentés en Tableau 5-3. Ils montrent que l'extraction par 3 x 1 mL de chloroforme permet de retrouver un âge très proche de l'âge du lin de référence (2012 calEC – 2015 calEC, 75% à 2σ) tandis que les deux autres extractions ont des performances bien moindres. L'hexane donne une distribution d'âge légèrement vieillie et surtout décalée avant le pic des bombes (1954 calEC – 1957 calEC, 81,5% à 2σ et 2018 calEC – 2019 calEC, 18,5% à 2 σ), tandis que les âges obtenus suite à l'extraction par le méthanol sont nettement antérieurs, avec deux intervalles calibrés 1647 calEC – 1801 calEC (80%, 2σ) et 1938 calEC – 1955 calEC (18,8%, 2σ).

N°SacA	Échantillon daté	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$F^{14}\text{C}$ (pMC/100)	Distributions calibrées en calEC (INTCAL20 et courbe de Levin)
57826	Lin + D-2-1 non extrait non vieilli	-25,5	$0,9736 \pm 0,0025$	1647 - 1680 (35,6 %, 2σ) 1740 - 1741 (0,4 %, 2 σ) 1763 - 1801 (45,2 %, 2σ) 1938 - 1955 (18,8 %, 2σ)
57777	Lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C US 3 x CHCl_3	-25,8	$1,0270 \pm 0,0023$	1955,47 - 1556,74 (18,9%, 2 σ) 2012,89 - 2015,05 (75,2%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (5,8%, 2σ) 2016,64 - 2016,65 (0,1%, 2 σ)
60464	Lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C US 3 x hexane	-30,2	$1,0010 \pm 0,0026$	1954,73 - 1957,20 (81,5%, 2σ) 2018,06 - 2019,53 (18,5%, 2σ)
60465	Lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C US 3 x méthanol	-29,6	$0,9903 \pm 0,0025$	1694 - 1727 (25,5%, 2σ) 1813 - 1839 (19%, 2σ) 1841 - 1854 (5%, 2 σ) 1857 - 1861 (1%, 2 σ) 1867 - 1918 (49,4%, 2σ) 1955 - 1955 (0,2%, 2 σ)
57771	Lin de référence non imprégné	-26,9	$1,0267 \pm 0,0024$	1955,47 - 1956,72 (18,9%, 2 σ) 2012,91 - 2015,05 (73,6%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (7,1%, 2σ) 2016,5 - 2016,66 (0,3%, 2 σ)

Tableau 5-3 : Résultats de datation ^{14}C ($F^{14}\text{C}$ et distributions calibrées) pour les fragments de lin de référence imprégnés du baume D-2-1, vieilli thermiquement pendant 1 mois à 60°C et extraits par le bain à ultrasons selon différents protocoles (3 x CHCl_3 , 3 x hexane et 3 x MeOH) comparés à la datation du lin brut de référence

Le chloroforme apparaît donc comme le meilleur compromis, permettant l'extraction la plus complète des matières organiques ainsi que la décontamination en hydrocarbures fossiles la plus efficace. Toutefois, même si les composés organiques solubles dans le méthanol sont a priori peu susceptibles d'influencer la datation, un protocole complet reposant sur une combinaison des trois extractions organiques par solvants différents (chloroforme, méthanol et hexane) sera utilisée sur les échantillons archéologiques afin d'extraire l'ensemble des composés organiques présents, même à l'état de trace. La spectroscopie infrarouge permettra ensuite de diagnostiquer l'état de propreté de l'échantillon et, ainsi, assurer au maximum la pertinence de sa datation.

Suite aux tests réalisés sur lin imprégné non vieilli ainsi que sur les échantillons imprégnés vieillis thermiquement pendant 1 mois à 60°C, il est possible de remarquer que dans ces conditions, aucune interaction significative entre le lin et le baume ne semble avoir lieu. Le spectre infrarouge de l'échantillon lin + D-2-1 vieilli 1 mois à 60°C, présenté par exemple en Figure 5-18, est composé de bandes correspondant à chacun des constituants organiques utilisés (huile, résine, bitume) mais aucune nouvelle bande n'indique la formation d'un autre type de liaison. De même, l'efficacité de l'extraction, principalement celle estimée sur échantillons vieillis modérément qui est probablement plus représentative de ce qu'on peut attendre d'un échantillon archéologique, semble dépendre presque uniquement de la solubilité du baume dans le solvant utilisé. Le protocole de chauffage suivi pour simuler le vieillissement de l'échantillon, même s'il ne semble pas incohérent au regard des échantillons archéologiques étudiés précédemment, ne conduit pas à une interaction entre le baume et le lin. Ainsi, dans le paragraphe 5.2.4, des vieillissements plus intenses seront réalisés en chauffant le lin imprégné à plus haute température dans le but de forcer une interaction lin – baume qui pourrait se produire dans des situations de vieillissement naturel multiséculaire.

5.2.4. Textiles imprégnés ayant subi un vieillissement thermique intense

Une série d'expériences est réalisée dans le but de forcer une interaction chimique entre le baume et le lin. La grande stabilité du lin soumis à un traitement thermique a été documentée au chapitre 3 de ce manuscrit : seul un traitement thermique intense (bref et à haute température) modifie significativement la structure chimique du textile. D'autre part, la constatation a été faite au paragraphe 5.2.3.1 que le chauffage à 60°C pendant un mois n'influence pas notablement la structure chimique du textile. Ainsi, cette absence de réactivité du lin lors d'un traitement thermique modéré permet d'estimer qu'aucune interaction n'a lieu entre le lin et le baume en suivant le protocole de vieillissement modéré de 1 mois à 60°C. Les premiers tests d'extraction réalisés ont permis de conclure à l'extraction efficace par le chloroforme au moyen du bain à ultrasons en l'absence d'interaction lin - baume. Il est toutefois nécessaire à présent de se placer dans le cas du vieillissement intense d'un fragment de lin imprégné, dans le but de simuler une interaction entre le lin et le baume et d'adapter le protocole d'extraction à ce cas de figure.

Le protocole de vieillissement intense mis en œuvre est le suivant : il consiste à chauffer des fragments de lin de référence imprégnés pendant 4 jours à 150°C. Ce choix repose sur l'observation faite lors de tests de chauffage pendant 1h à 150°C, 200°C et 250°C que le lin et le baume nécessitent des températures importantes pendant des durées prolongées pour interagir [Annexe 5-4]. Le protocole de vieillissement intense de 4 jours à 150°C a été appliqué à quatre échantillons de compositions chimiques différentes : deux baumes ne contenant pas de bitume (C-1-4 et D-1-4, composés de 50% d'huile de ricin, 10% de cire d'abeille et 40% de colophane et de mastic respectivement (w/w)) et deux baumes analogues en contenant (C-2-1 et D-2-1, composés de 50% d'huile de ricin, 10% de bitume et 40% de colophane et de mastic respectivement (w/w)). Les signatures infrarouges enregistrées après vieillissement intense de ces quatre échantillons sont présentées en Figure 5-19. Plusieurs observations peuvent être faites à partir de cette figure. Tout d'abord, la nature chimique de la résine utilisée (diterpénique ou triterpénique) n'est plus identifiable à partir des bandes vibrationnelles C=O seules. Pour les échantillons non vieillis ou de façon modérée, le spectre de baume [Figure 5-2 en début de chapitre] comprend une bande vibrationnelle autour de 1742 cm⁻¹, due à l'huile de ricin, ainsi que des bandes bien distinctes à 1696 ou 1703 cm⁻¹ pour des résines diterpéniques (colophane) ou triterpéniques (mastic) respectivement. Dans le cas des échantillons présentés en Figure 5-19, malgré le traitement thermique intense il reste possible d'identifier la nature chimique des résines grâce à deux bandes, peu intenses mais caractéristiques des résines diterpéniques : la bande de vibration des liaisons des CH vinyliques à 3010 cm⁻¹ (Daher *et al.*, 2013) et la bande vibrationnelle à 1607 cm⁻¹, attestée dans la littérature comme due au traitement thermique de ce type de résine (Robinson *et al.*, 1987 ; Colombini *et al.*, 2003 ; Izzo *et al.*, 2013).

D'autre part, les contributions à 1742, 1696 et 1703 cm⁻¹ ont disparu au profit d'une bande très intense centrée sur 1732 cm⁻¹ [Figure 5-19]. Cette fréquence coïncide avec celle de la bande caractéristique des esters de la cire d'abeille mais, étant donné la faible proportion de celle-ci dans les baumes C-1-4 et D-1-4, il n'est pas cohérent que cette nouvelle bande soit liée à la seule présence de cire d'abeille. D'autant plus que les échantillons faits à partir des baumes D-2-1 et C-2-1 possèdent également cette nouvelle bande alors qu'ils ne contiennent pas de cire d'abeille. L'apparition de cette bande, absente du lin seul, peut donc être due à une réaction chimique entre deux constituants du baume ou à la formation d'une liaison entre le lin et le baume. Une hypothèse concernant la nature de cette liaison chimique a pu être formulée. Elle pourrait être formée suite à une réaction d'estérification, soit entre les fonctions hydroxyles et acides des composés organiques du baume soit entre les fonctions hydroxyles de la cellulose et les

fonctions acides carboxyliques, abondantes dans les corps gras constitutifs de l'huile de ricin comme dans les résines. Ce second type de liaison a pu être documenté dans la littérature, dans des conditions de synthèse légèrement différentes telles que l'utilisation de chlorure d'acyle plutôt qu'un acide gras mais avec un chauffage moins intense en température et en durée (Freire *et al.*, 2006 ; Duchatel-Crépy *et al.*, 2020) ou l'utilisation brève de microondes (Crépy *et al.*, 2009).

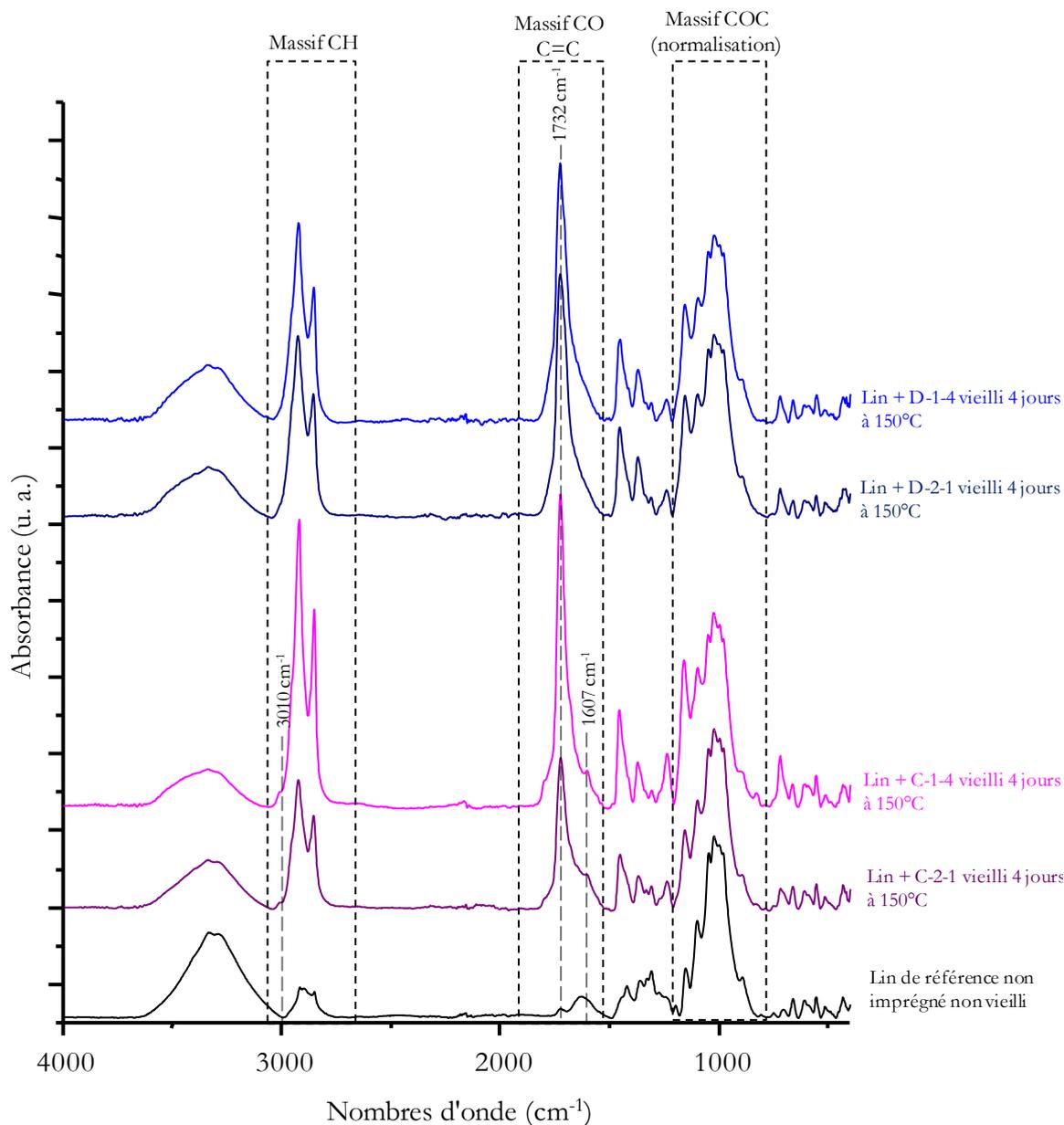


Figure 5-19 : Spectres ATR-IR (Alpha) de quatre échantillons de lin imprégné de différents baumes (D-1-4, D-2-1, C-1-4 et C-2-1) vieilliss intensément pendant 4 jours à 150°C et comparaison avec le lin de référence

Il reste délicat, à notre échelle et avec la technique de caractérisation mise en œuvre, d'affirmer avec certitude le type de liaison formée. Il est possible, en revanche, de vérifier si la liaison formée est au sein du baume ou entre le lin et le baume, en appliquant le protocole d'extraction le plus efficace parmi ceux utilisés précédemment, à savoir 3 x 1 mL de chloroforme au bain à ultrasons. La Figure 5-20 rassemble les spectres obtenus pour les quatre mêmes

échantillons de lin imprégné et vieillis intensément (D-1-4, D-2-1, C-1-4 et C-2-1) après extraction par le protocole envisagé suite aux tests précédents (3 x 1 mL de chloroforme au bain à ultrasons). Elle montre que le protocole d'extraction est inefficace dans ces conditions : si certaines bandes, caractéristiques de matières organiques imprégnées, voient leur intensité d'absorbance diminuer (telles que le massif de vibration des liaisons CH par exemple), la bande vibrationnelle à 1732 cm⁻¹ reste présente, ce qui renforce l'hypothèse d'une estérification au sein de l'échantillon et confirme également le fait que la liaison formée est bien entre le lin et le baume, plutôt qu'interne au baume uniquement. En effet, dans le second cas, les matières organiques formées, ayant réagi entre elles mais pas liées de façon covalente au lin, auraient pu être extraites au même titre qu'un baume non dégradé.

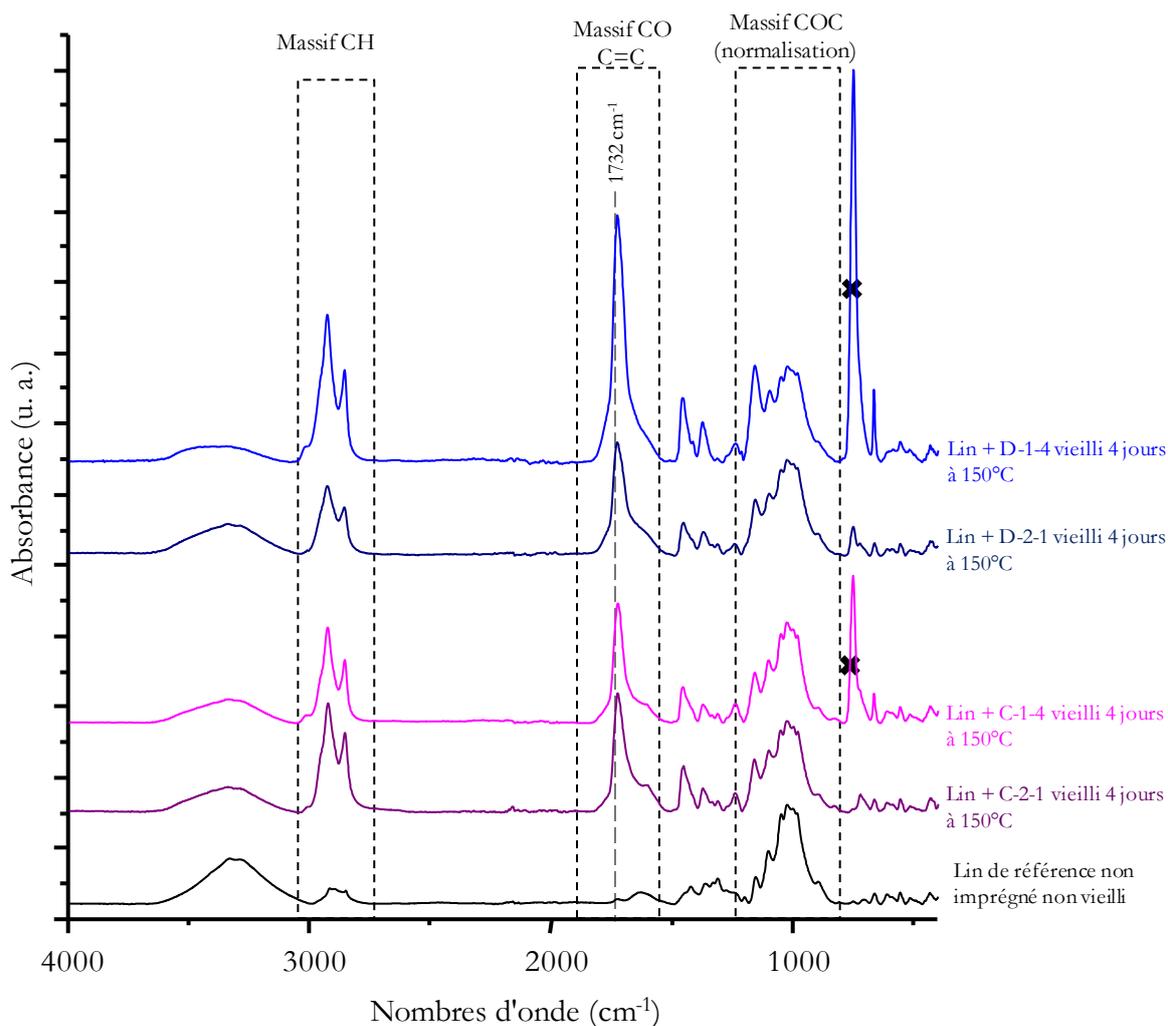


Figure 5-20 : Spectres ATR-IR (Alpha) de quatre échantillons de lin imprégné de différents baumes (D-1-4, D-2-1, C-1-4 et C-2-1) vieillis intensément pendant 4 jours à 150°C puis extraits par 3 x 1 mL de CHCl₃ au bain à ultrasons et comparaison avec le lin de référence. Les croix marquent les bandes caractéristiques du solvant (CHCl₃)

Une autre information peut être tirée du test d'extraction réalisé en Figure 5-20 : il s'agit du fait que la liaison formée entre le lin et le baume semble, dans ces conditions particulières de chauffage intense, avoir lieu pour différentes compositions chimiques de baumes. En particulier, il est possible de vérifier le fait qu'une telle liaison ne dépend pas de la présence ou absence de bitume au sein du baume. En revanche, si du bitume est effectivement présent dans le mélange, son extraction sera empêchée au même titre que celle du baume. Cette information est d'une grande

importance pour la datation ^{14}C . Dans le cas d'un baume contenant du bitume, une interaction lin – baume empêchera un nettoyage efficace de l'échantillon par le protocole défini précédemment et les âges obtenus par la méthode du radiocarbone seront vieilliss par la présence de composés fossiles. Si les effets de contamination et de vieillissement des âges sont généralement moins significatifs en l'absence de bitume, l'utilisation d'une cire ou d'une résine ancienne, par exemple, pourrait également poser un problème si elles ne sont pas retirées lors du processus de nettoyage et raison de cette interaction avec le lin lors d'un vieillissement thermique intense.

Le protocole d'extraction reposant sur trois cycles de lavage par le chloroforme au bain à ultrasons est désormais appliqué au fragment de lin imprégné ayant subi un vieillissement intense. Le spectre obtenu est présenté en Figure 5-21 (troisième spectre en partant du haut). Nous pouvons constater que, lorsqu'il existe une interaction lin – baume, le protocole d'extraction au chloroforme ne permet pas de nettoyer le textile. Ceci est dû au fait que les liaisons ester formées doivent d'abord être rompues avant que le baume soit solubilisé dans un solvant. De nouveaux protocoles d'extraction sont alors testés. Deux d'entre eux, l'essence de pétrole (E. P.) et l'essence de térébenthine (E. T.) sont des solvants employés dans le domaine des beaux-arts et de la conservation-restauration. Ils sont testés ici en raison de leur nature minérale [Figure 5-21]. D'autres protocoles sont ensuite suivis, impliquant un premier lavage à l'eau distillée, à l'acide (HCl 37%) ou à la base (NaOH 1M) afin de réaliser une hydrolyse de la liaison ester. Après normalisation des spectres sur la bande la plus intense (1030 cm^{-1}) du massif, il est possible de suivre la quantité de matière organique résiduelle en surface du textile [Figure 5-21].

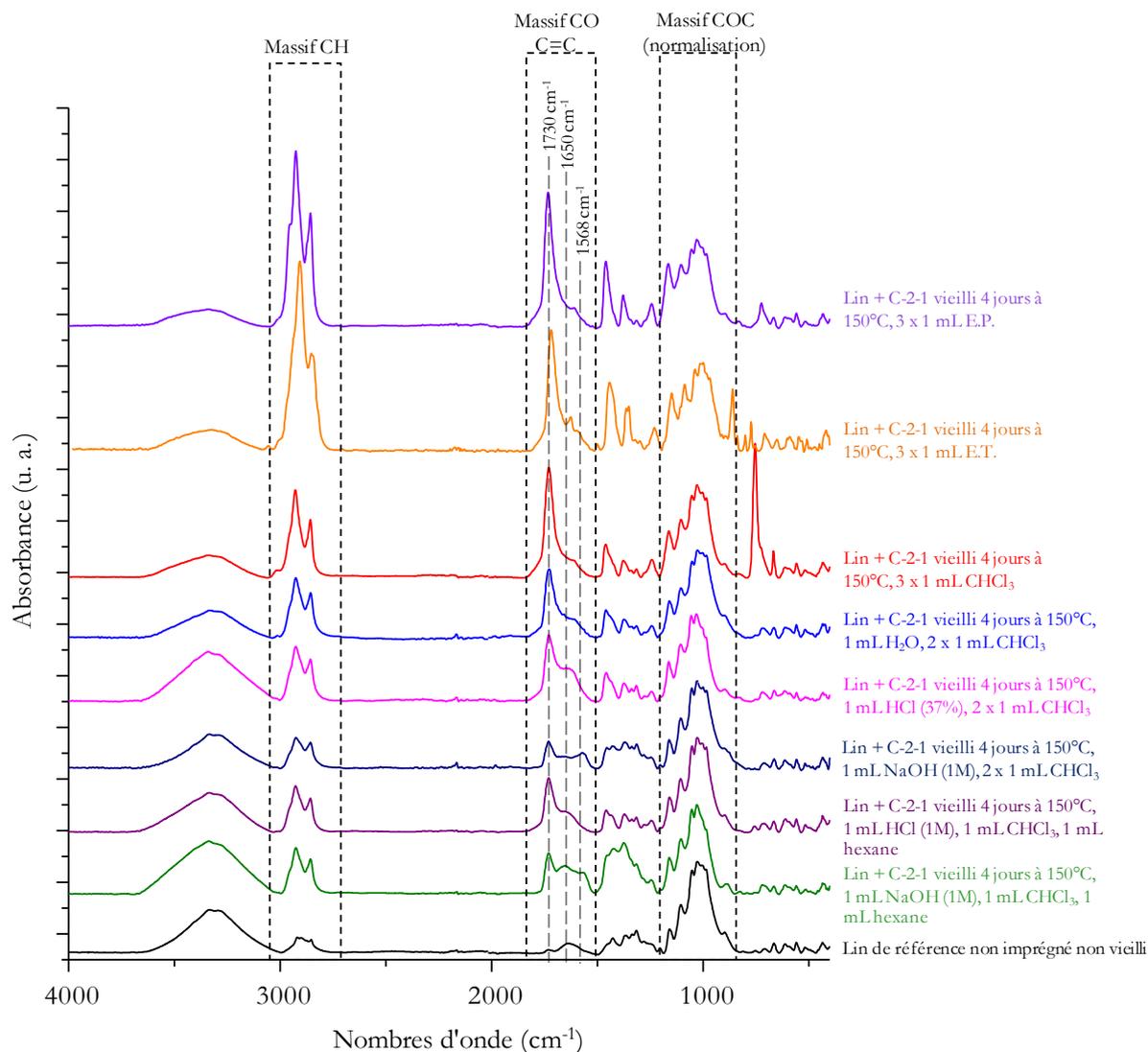


Figure 5-21 : Spectres ATR-IR (Alpha) d'échantillons de lin imprégné d'un baume bitumineux (C-2-1 : 50% d'huile de ricin, 40% de colophane, 10% de bitume (w/w)) vieillis intensément pendant 4 jours à 150°C puis extraits au bain à ultrasons selon différents protocoles (E.P. : essence de pétrole, E.T. : essence de térébenthine, 3xCHCl₃, H₂O puis CHCl₃, HCl puis CHCl₃, NaOH puis CHCl₃, HCl puis CHCl₃ puis hexane, NaOH puis CHCl₃ puis hexane) et comparaison avec le lin de référence

L'évolution des signatures infrarouges du lin imprégné nettoyé avec les différents protocoles d'extraction testés est suivie grâce à la Figure 5-21. La normalisation sur le massif vibrationnel des liaisons COC permet d'estimer visuellement la quantité de baume restant sur le textile. Ainsi, les extractions réalisées à partir des deux solvants utilisés dans le monde de la conservation (l'essence de térébenthine et l'essence de pétrole) sont inefficaces dans ce cas de figure, les bandes vibrationnelles sont intenses et indiquent une présence encore importante de baume organique. Les résultats obtenus suite à la datation ¹⁴C par SMA de ces échantillons confirment ce résultat [Tableau 5-4] : les distributions d'âge calibré obtenues pour les échantillons extraits par l'essence de térébenthine et l'essence de pétrole (1497 calEC – 1653 calEC et 1435 calEC – 1613 calEC respectivement), nettement vieilles par rapport à l'âge du fragment imprégné de C-2-1, témoignent d'un résidu fossile important.

N°SacA	Échantillon daté	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$F^{14}\text{C}$ (pMC/100)	Distributions calibrées en calEC (INTCAL20 et courbe de Levin)
63875	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 3 x essence de térébenthine	-29,0	0,9638 ± 0,0029	1497 - 1505 (1,5%, 2σ) 1512 - 1600 (69,5%, 2σ) 1616 - 1653 (29%, 2σ)
63876	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 3 x essence de pétrole	-30,8	0,9498 ± 0,0026	1435 - 1494 (96,4%, 2σ) 1602 - 1613 (3,6%, 2σ)
63869	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 3 x CHCl_3	-28,2	0,9512 ± 0,0025	1441 - 1500 (90,2%, 2σ) 1503 - 1511 (0,19%, 2σ) 1601 - 1616 (7,9%, 2σ)
63870	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 1 x H_2O puis 2 x CHCl_3	-26,6	0,9463 ± 0,0025	1426 - 1466 (100%, 2σ)
63871	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 1 x HCl (37%) puis 2 x CHCl_3	-26,4	0,9397 ± 0,0026	1408 - 1442 (100%, 2σ)
63872	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 1 x NaOH (1M) puis 2 x CHCl_3	-26,0	1,0002 ± 0,0025	1897,37 - 1901,53 (5,2%, 2σ) 1954,71 - 1957,50 (85,2%, 2σ) 2018,06 - 2019,53 (9,6%, 2σ)
63873	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 1 x HCl (1M) puis 1 x CHCl_3 puis 1 x hexane	-26,4	1,0032 ± 0,0026	1954,84 - 1955,72 (52,7%, 2σ) 2018,05 - 2019,53 (47,3%, 2σ)
63874	Lin + C-2-1 vieilli extrait par 1 x NaOH (1M) puis 1 x CHCl_3 puis 1 x hexane	-28,9	1,0034 ± 0,0025	1954,84 - 1955,72 (50,1%, 2σ) 2018,05 - 2019,53 (49,9%, 2σ)
57771	Lin de référence non imprégné	-26,9	1,0268 ± 0,0024	1955,47 - 1956,72 (18,9%, 2σ) 2012,91 - 2015,05 (73,6%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (7,1%, 2σ) 2016,5 - 2016,66 (0,3%, 2σ)

Tableau 5-4 : Résultats de datation ^{14}C ($F^{14}\text{C}$ et distributions calibrées) pour les fragments de lin de référence imprégnés du baume C-2-1 vieillis 4 jours à 150°C et extraits au bain à ultrasons selon différents protocoles (E.P. : essence de pétrole, E.T. : essence de térébenthine, 3x CHCl_3 , H_2O puis CHCl_3 , HCl puis CHCl_3 , NaOH puis CHCl_3 , HCl puis CHCl_3 puis hexane, NaOH puis CHCl_3 puis hexane)

Suite aux hypothèses émises précédemment concernant la nature de la liaison formée entre le lin et le baume lors du vieillissement intense, à savoir une estérification, plusieurs protocoles d'hydrolyses ont été envisagés pour tenter de rompre une telle liaison. Des systèmes d'extraction reposant sur des utilisations successives d'eau puis de chloroforme, d'acide suivi de chloroforme ou de chloroforme puis d'hexane et de base suivi de chloroforme ou de chloroforme puis d'hexane sont testés [Tableau 5-4, détail des protocoles d'extractions en colonne « échantillon daté »]. La première étape de ces cinq protocoles vise à hydrolyser la liaison ester, tandis que les lavages organiques successifs, plus ou moins apolaires, ont pour objectif de solubiliser les molécules organiques libérées. Les signatures infrarouges rassemblées en Figure 5-21 montrent, dans un premier temps, qu'aucun des protocoles envisagés ne permet un nettoyage complet de l'échantillon. Le massif vibrationnel des liaisons CH, en particulier, atteste toujours la présence de matériaux organiques exogènes. En revanche, on peut remarquer après normalisation en intensité sur le massif COC que les deux échantillons contenant le moins de matière organique exogène sont ceux traités par NaOH suivi de 2 x 1 mL de chloroforme ainsi que NaOH suivi de 1 mL de chloroforme puis 1 mL d'hexane. La bande carboxylate, identifiée à 1568 cm^{-1} dans les échantillons traités par base, permet de vérifier qu'il y a eu hydrolyse basique de l'ester formé (Ismail *et al.*, 1993). Les lavages effectués suite à l'hydrolyse étant organiques et non aqueux, les ions carboxylates restent présents sur le textile mais pourraient être rincés à l'eau. La datation

confirme d'ailleurs une certaine efficacité pour l'un de ces protocoles [Tableau 5-4] : l'échantillon extrait par hydrolyse basique suivi de lavage par le chloroforme puis l'hexane donne l'âge le plus proche de l'âge du lin de référence (1954 calEC – 1955 calEC à 50,1% (2σ) et 2018 calEC – 2019 calEC à 49,9% (2σ)). Concernant les échantillons extraits par hydrolyse acide, on peut observer, tant par spectroscopie infrarouge que par datation, que l'extraction par acide chlorhydrique à 1M suivie de lavages par le chloroforme et par l'hexane permet un nettoyage également efficace de l'échantillon, que ce soit du point de vue de la quantité de matière organique imprégnée résiduelle visible sur le spectre infrarouge qu'au vu des dates obtenues (1954 calEC – 1955 calEC à 52,7% (2σ) et 2018 calEC – 2019 calEC à 47,3% (2σ)).

Plusieurs types de vieillissement (modéré et intense) ont été testés afin de pouvoir confronter les protocoles d'extractions à des scénarios d'altération variés. Ainsi, il a été possible de constater qu'un vieillissement modéré ne causait pas d'interaction particulière entre le lin et le bitume et qu'une bonne extraction du baume pouvait être effectuée grâce à l'utilisation de bain à ultrasons et du ou des solvants les plus appropriés pour solubiliser le matériel. Le chloroforme est le meilleur compromis pour extraire globalement toutes les familles chimiques, mais des extractions complémentaires avec des solvants organiques plus spécifiques de certaines familles chimiques (méthanol et hexane par exemple, pour extraire les composés les plus polaires et apolaires) pourront être nécessaires sur les échantillons archéologiques. En parallèle, le vieillissement intense des échantillons a permis de documenter les interactions susceptibles d'avoir lieu entre le lin et le baume lorsqu'ils sont soumis à des températures importantes pendant des durées prolongées. Si ce type d'altération n'est pas nécessairement représentatif des dégradations naturelles rencontrées sur site, il permet néanmoins de proposer une stratégie d'extraction applicable dans le cas où une interaction lin – baume serait observée par la présence d'une bande intense autour de 1730 cm^{-1} grâce à un diagnostic en spectroscopie infrarouge. À la lumière des expériences réalisées sur échantillons modèles et avec une meilleure compréhension du comportement des baumes dans les solvants organiques, il sera maintenant possible de s'intéresser aux échantillons archéologiques et d'adapter la stratégie de nettoyage à chaque cas particulier.

5.3. Étude archéométrique d'un corpus de textiles funéraires provenant du musée du Louvre

Un vaste corpus de textiles échantillonnés dans les réserves du Département des Antiquités Égyptiennes, décrit de façon exhaustive au chapitre 2 de ce manuscrit, est étudié avec plusieurs objectifs. Les prélèvements ont été réalisés en février 2020 avec A. Quiles et E. Delqué-Količ sous la supervision de R. Cortopassi. Dans un premier temps, les méthodologies proposées en paragraphe 5.1 de ce chapitre pour diagnostiquer l'état d'imprégnation des textiles seront confrontées à un nouveau corpus, issu cette fois-ci de collections muséales et non de fouilles archéologiques récentes. Ensuite, les protocoles d'extraction proposés en paragraphe 5.2 seront testés et adaptés à ces échantillons afin de permettre une datation radiocarbone fiable. Les échantillons provenant de musées français permettent un développement méthodologique impliquant une datation par SMA, disponible au LMC14-LSCE de Saclay, et non par CSL, système disponible dans de nombreux laboratoires de datation parmi lesquels le CDRC à Lyon et le pôle archéométrie de l'IFAO en Égypte, nécessitant des quantités plus importantes de matière et étant donc moins approprié pour le développement méthodologique.

5.3.1. Échantillons étudiés

Vingt-trois échantillons de textiles, échantillonnés en raison de leur aspect plus ou moins imprégné, sont au cœur de cette étude. Quelques exemples des différents degrés d'imprégnation observés sont rassemblés en annexe [Annexe 5-5] Leur description visuelle ainsi que les contextes archéologiques auxquels ils sont associés sont présentés de façon complète au chapitre 2 (paragraphe 2.5.3.1). Ils sont, dans un premier temps, comparés à treize autres échantillons, non prélevés car analysés par ATR-IR *in situ* et sélectionnés pour leur aspect plutôt propre, semblant indiquer une absence d'imprégnation et un état plutôt dégradé du lin. Ce deuxième ensemble d'échantillons a été étudié au chapitre 3 de ce manuscrit.

5.3.2. Diagnostic d'imprégnation des échantillons par spectroscopie infrarouge

Les deux approches proposées préalablement en paragraphe 5.1, consistant à comparer les rapports d'intensité et les rapports d'aires pour déduire de ces évolutions un diagnostic efficace de l'imprégnation en matière organique exogène des échantillons, sont toutes les deux appliquées au corpus de textiles provenant du musée du Louvre. Il sera ainsi possible d'estimer dans quelle mesure ces deux approches sont également efficaces pour discriminer les échantillons provenant d'une collection muséale et pouvant présenter des quantités variables de matière organique imprégnée.

5.3.2.1. Approche par rapports d'intensité

De manière analogue aux études menées sur les échantillons provenant des sites égyptiens de KV 40 et de l'Assassif ainsi que sur les échantillons modèles préparés au laboratoire, le degré d'imprégnation des échantillons provenant du musée du Louvre est suivi dans un premier temps par étude des rapports d'intensité. La comparaison des rapports I_{2900}/I_{2917} aux rapports I_{1730}/I_{1630} est présentée en Figure 5-22. En employant les mêmes échelles que celles utilisées pour les autres échantillons archéologiques précédemment étudiés, on peut constater que cette représentation de l'imprégnation des textiles ne révèle pas véritablement deux groupes de points mais plutôt un continuum, allant des échantillons les plus propres sur la gauche du graphique (pour les valeurs de I_{1730}/I_{1630} les plus faibles) à la droite avec les échantillons les plus imprégnés (pour les rapports I_{1730}/I_{1630} les plus grands). D'autre part, deux groupes correspondant aux échantillons plutôt propres et aux échantillons imprégnés peuvent être différenciés, identifiables par observation de leur spectre infrarouge et notamment des bandes vibrationnelles des massifs des liaisons CH et CO. La présence de bandes vibrationnelles intenses dans le massif CH permet, notamment, d'identifier l'échantillon comme imprégné. Ces identifications sont réalisées à la lumière des données rassemblées en chapitre 3, permettant de documenter le spectre infrarouge d'un lin dégradé non imprégné. Toutefois, un ensemble de points présentant des rapports d'intensité intermédiaires est plus difficile à catégoriser sur simple observation des spectres. La seconde approche, reposant sur la comparaison des rapports d'aires, pourra permettre de compléter les informations obtenues ici.

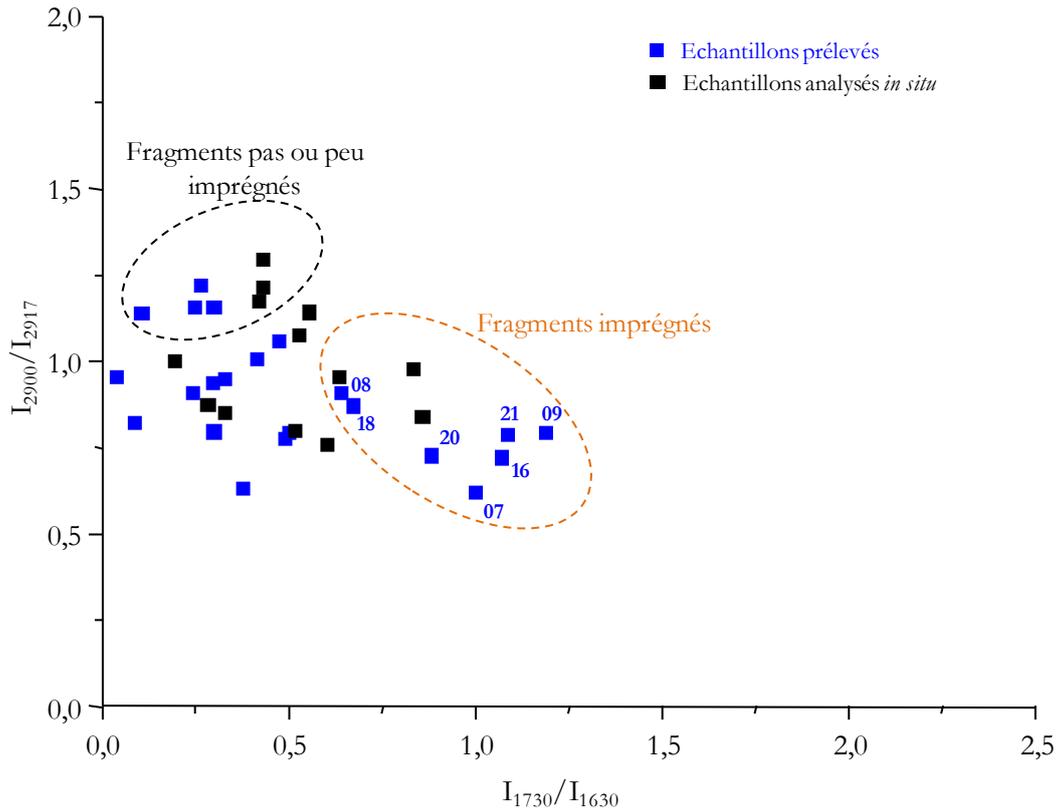


Figure 5-22 : Représentation du rapport d'intensité I_{2900}/I_{2917} avec le rapport I_{1730}/I_{1630} pour les 36 échantillons de textiles, décrits au chapitre 2, provenant des réserves du département des Antiquités Égyptiennes (musée du Louvre). Les ellipses distinguant les échantillons non imprégnés et imprégnés sont tracées en s'appuyant sur l'allure des spectres infrarouges. Les échantillons marqués d'un nombre sont ceux imprégnés prélevés.

5.3.2.2. Approche par rapports d'aires

La comparaison des rapports d'aires entre les bandes CH/CO et CH/COC est suivie de façon similaire aux échantillons archéologiques de la tombe KV 40 et du site de l'Assassif. Cette approche s'est avérée efficace pour compléter les hypothèses émises suite au suivi des rapports d'intensité. Il a notamment été possible de constater que l'augmentation du rapport CH/COC permet de suivre une imprégnation croissante, due aux bandes intenses et fines du massif vibrationnel des liaisons CH des matières organiques exogènes par opposition au massif relativement faible en intensité et large obtenu pour le lin brut plus ou moins dégradé. L'évolution des rapports d'aires CH/CO en fonction de CH/COC pour les textiles provenant du musée du Louvre (prélevés et analysés *in situ*) est représentée en Figure 5-23. Cette fois-ci, nous pouvons constater une discrimination plus claire entre deux ensembles de textiles : l'ellipse orange rassemble les échantillons plutôt imprégnés et l'ellipse noire les échantillons plutôt propres.

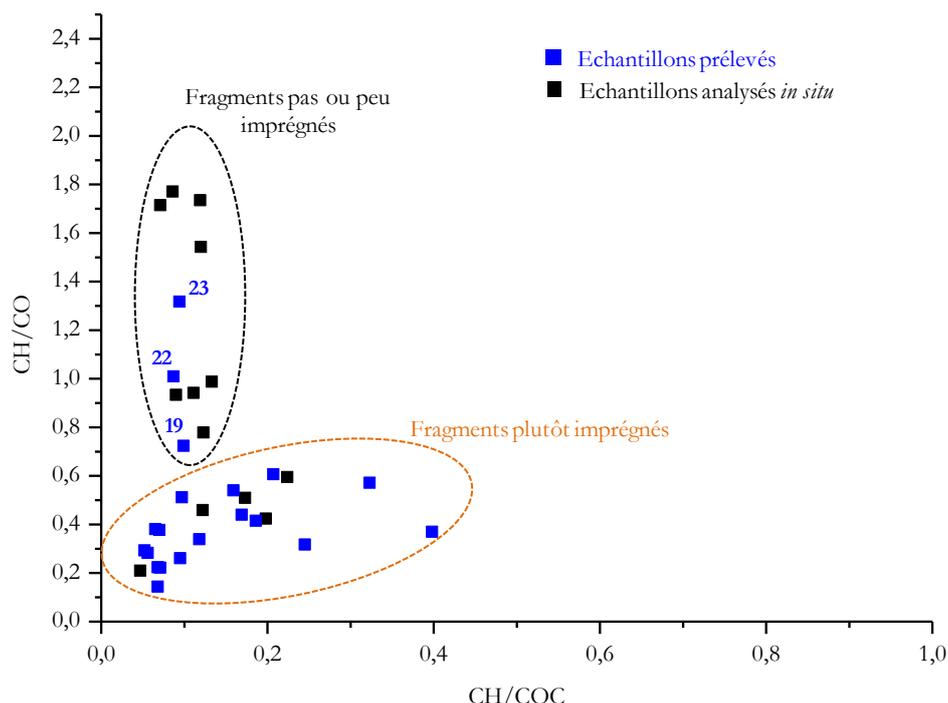


Figure 5-23 : Représentation de l'évolution du rapport d'aires CH/CO avec le rapport CH/COC pour les 36 échantillons de textiles provenant des réserves du département des Antiquités Égyptiennes (musée du Louvre). Les ellipses distinguant les échantillons non imprégnés et imprégnés sont tracées en s'appuyant sur l'allure des spectres infrarouges. Les échantillons marqués d'un nombre sont ceux non imprégnés prélevés.

5.3.2.3. Comparaison des deux approches

Afin de se faire une idée assez précise des échantillons prélevés imprégnés, nécessitant une extraction par solvant organique avant datation, les observations découlant des deux approches utilisées aux paragraphes 5.3.2.1 et 5.3.2.2 sont comparées. Ainsi, seuls les échantillons identifiés comme imprégnés dans chacune des approches seront considérés pour la suite de la méthodologie. L'approche visant à comparer les rapports d'intensité I_{2900}/I_{2917} et I_{1730}/I_{1630} identifie sept échantillons comme imprégnés : 07, 08, 09, 16, 18, 20 et 21. Ces échantillons sont représentés par les carrés bleus présents au sein de l'ellipse orange en Figure 5-22. En revanche, grâce à la comparaison des rapports d'aires (Figure 5-23), tous les échantillons prélevés sont identifiés comme imprégnés à l'exception de trois, les fragments 19, 22 et 23.

Aucune des deux approches n'est idéale pour suivre l'imprégnation des fragments de lin provenant du musée du Louvre. L'imprégnation des échantillons étant relativement peu intense et surtout dans des gammes de contamination assez peu variables d'un échantillon à l'autre, nous obtenons pour la comparaison des rapports d'intensité un continuum dans la distribution des échantillons, dans laquelle deux sous-catégories correspondant aux échantillons propres et imprégnés peuvent être identifiées, grâce aux ellipses tracées suite à l'observation des spectres infrarouges et l'identification de traces d'imprégnation dans les massifs vibrationnels des liaisons CH et CO. De son côté, la comparaison des rapports d'aires permet la séparation de deux groupes de points et identifie la majorité des échantillons prélevés comme imprégnés. Cette seconde approche permet d'être prudent avec cet ensemble de fragments et d'isoler les échantillons susceptibles d'être contaminés, même légèrement. Ainsi, à l'exception des

échantillons 19, 22 et 23, les fragments prélevés au musée du Louvre devront être caractérisés et extraits avec précaution avant de pouvoir être datés.

Ces traitements de données, confrontés à plusieurs corpus différents, permettent d'évaluer quelles zones du spectre infrarouge possèdent le meilleur potentiel informatif pour établir un diagnostic d'imprégnation. Pour l'ensemble des échantillons étudiés dans ce chapitre et plus généralement dans le cadre de ce projet, le massif de vibration des liaisons CH s'est avéré avoir une importante prépondérance dans la construction du diagnostic. En effet, les études présentées au chapitre 3 ont permis de documenter l'évolution du spectre infrarouge du lin soumis à différents protocoles de dégradation et ont mené à la constatation que le massif de vibration des liaisons CH n'augmente sous l'influence d'aucune altération, seule la présence de matières organiques exogènes peut conduire à une augmentation significative de l'intensité de ses bandes ainsi qu'à une modification de son profil. *A contrario*, la zone vibrationnelle correspondant aux liaisons CO et C=C voit ses bandes augmenter en intensité lors de l'imprégnation d'un textile mais également lors d'une dégradation intense. Ce massif est donc moins efficace pour diagnostiquer la présence d'une contamination exogène.

5.3.3. Optimisation d'un protocole d'extraction pour nettoyage des textiles archéologiques imprégnés

Plusieurs échantillons, identifiés comme imprégnés dans des proportions variables, sont utilisés pour développer la méthodologie d'extraction des matières organiques exogènes en amont de la datation par le radiocarbone. Les résultats obtenus permettront de rediscuter le diagnostic permis par traitement des spectres infrarouges, de réfléchir aux familles de composés organiques extraites pour finalement autoriser la datation ^{14}C des fragments de textiles.

5.3.3.1. Premier protocole : 3 x 1 mL de chloroforme au bain à ultrasons pour ML_20_14

L'échantillon ML_20_14, identifié comme légèrement imprégné grâce au diagnostic reposant sur les rapports d'aires, est extrait selon un premier protocole consistant à trois lavages successifs au bain à ultrasons avec 1 mL de chloroforme pendant 15 minutes. Les spectres infrarouges de cet échantillon avant et après nettoyage sont présentés en Figure 5-24.

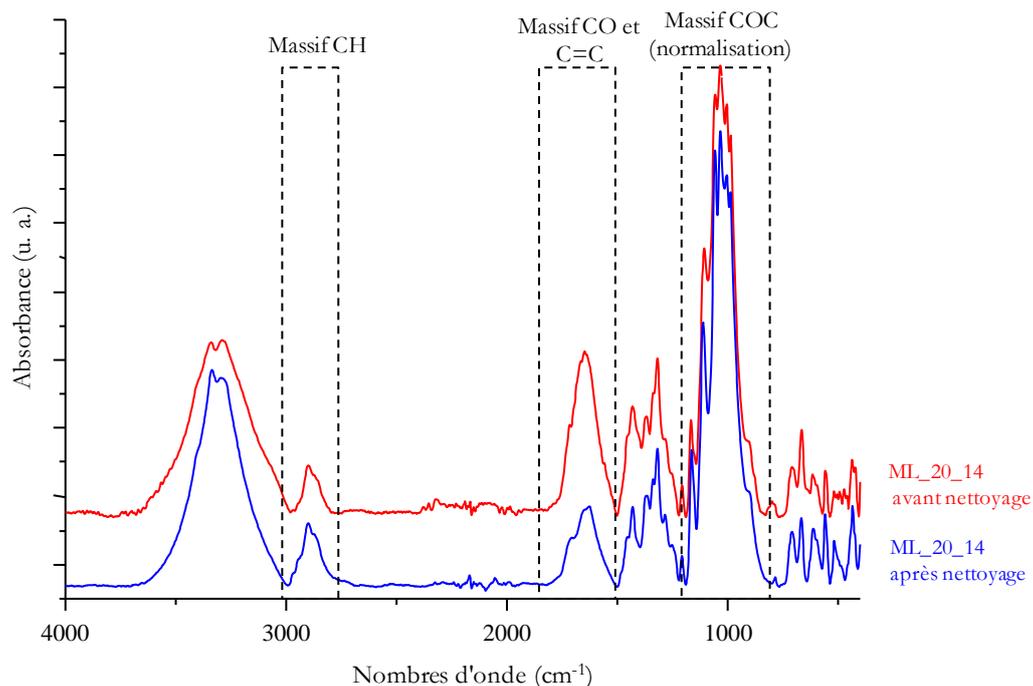


Figure 5-24 : Spectre ATR-IR de l'échantillon ML_20_14 avant et après nettoyage par le premier protocole (3 x 1 mL CHCl₃ au bain à ultrasons)

Cet échantillon illustre l'importance du massif vibrationnel des liaisons CH dans le diagnostic d'imprégnation. En effet, ici le fragment ML_20_14 est apparu comme imprégné grâce aux comparaisons de rapports d'aires, alors que si son massif CO/C=C est intense, son massif CH n'indique la présence d'aucun contaminant. Le premier protocole d'extraction est toutefois appliqué afin de vérifier cette hypothèse. Des résidus bruns de matière organiques sont extraits en phase chloroforme. L'extraction diminue l'intensité relative du massif CO/C=C mais ne joue aucun rôle sur le massif vibrationnel des liaisons CH.

5.3.3.2. Deuxième protocole : 3 x 1 mL de chloroforme au bain à ultrasons, suivi d'hexane, méthanol puis chloroforme pour ML_20_17

L'échantillon ML_20_17, identifié comme imprégné par l'approche utilisant les rapports d'aires et en limite de distribution par l'approche utilisant les rapports d'intensité, est extrait par un deuxième protocole consistant en trois extractions au bain à ultrasons par 1 mL de chloroforme, suivies d'une extraction par l'hexane, une par le méthanol et une dernière par le chloroforme. Dans le cas de cet échantillon, une très faible quantité de matière organique a pu être extraite, cette observation a pu être faite au vu du solvant incolore obtenu après extraction. Le textile continue de présenter les bandes vibrationnelles CH et CO d'un textile imprégné [Figure 5-25].

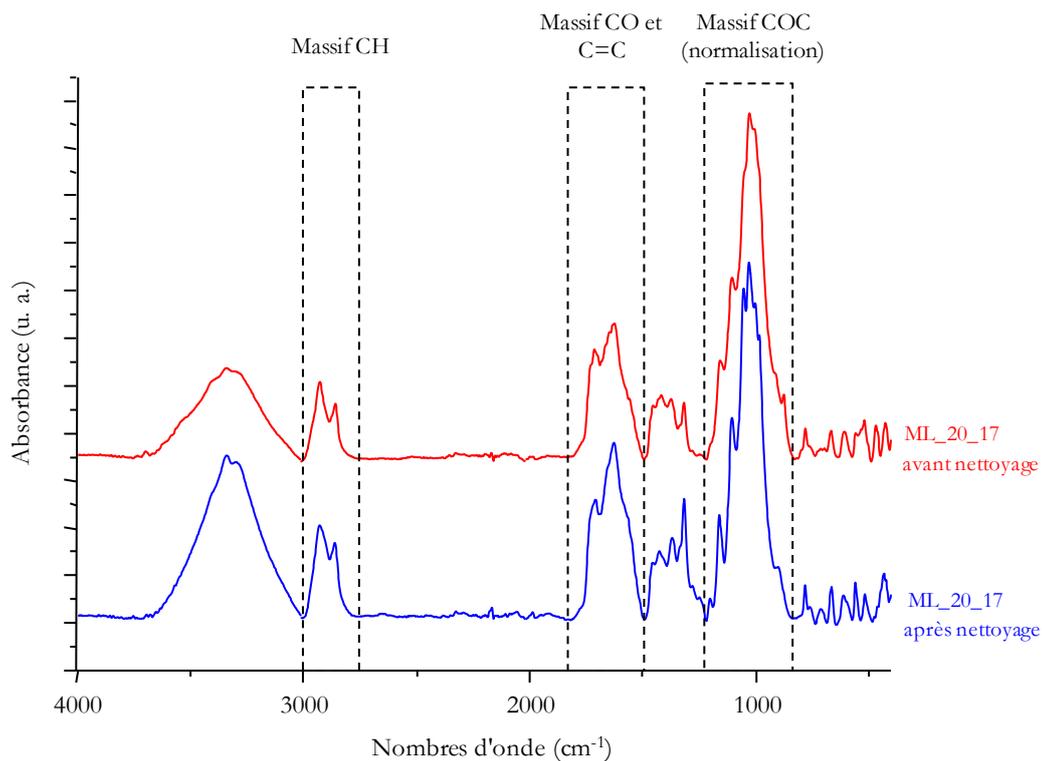


Figure 5-25 : Spectre ATR-IR de l'échantillon ML-20_17 avant et après le nettoyage par le deuxième protocole (3 x 1 mL CHCl₃, puis hexane, puis MeOH, puis CHCl₃, au bain à ultrasons)

5.3.3.3. Troisième protocole : extractions successives par chloroforme, méthanol et hexane

À la lumière des observations faites au moyen des deux premiers protocoles développés, une troisième méthodologie d'extraction est mise en œuvre, plus complète. Elle repose sur l'utilisation successive de chloroforme, méthanol et hexane selon le schéma synthétique de la Figure 5-26.

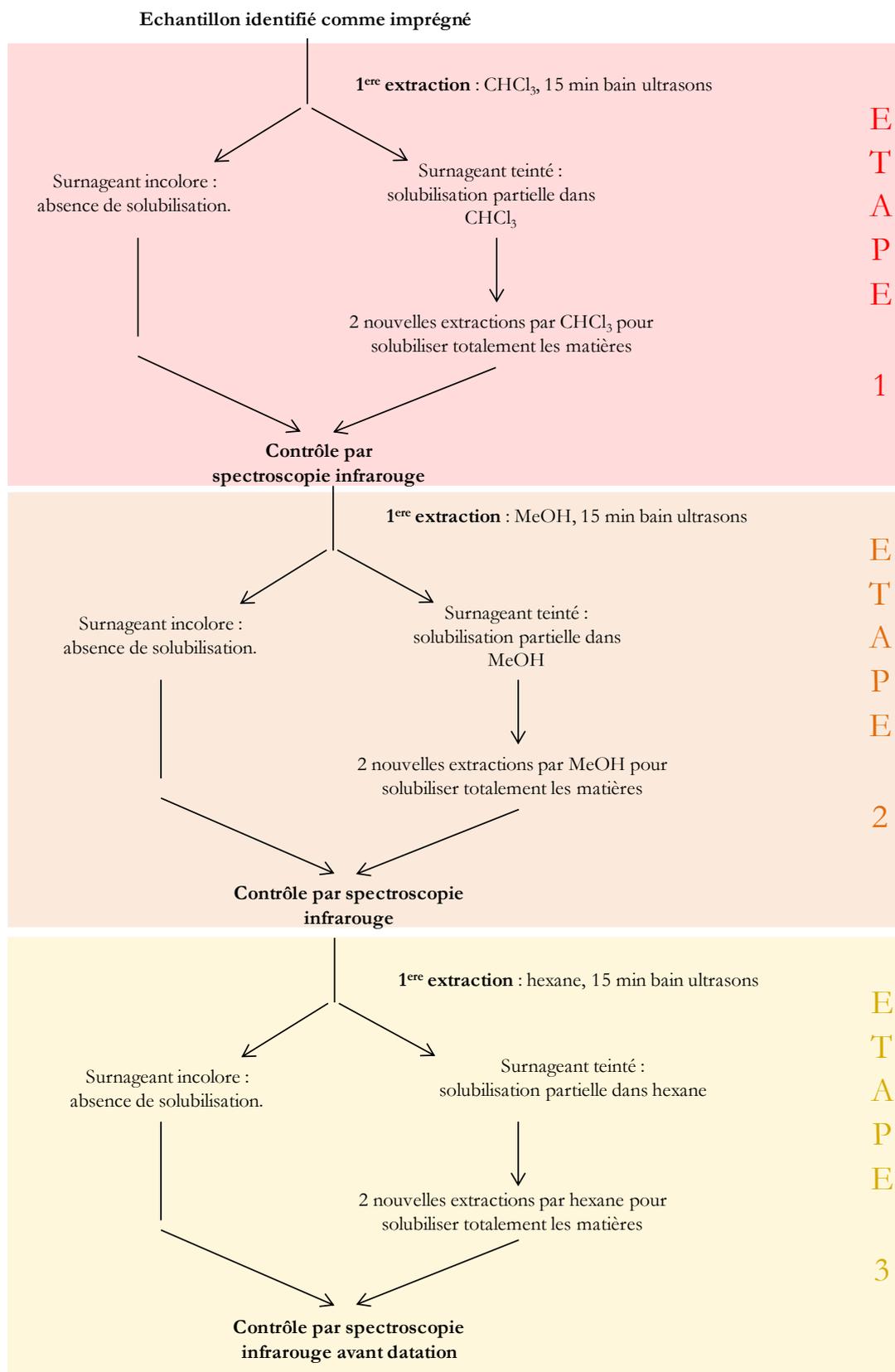


Figure 5-26 : Méthodologie par extractions successives proposée pour le nettoyage des textiles imprégnés

La méthodologie d'extraction globale proposée en Figure 5-26 repose sur la constatation que le chloroforme est un solvant ayant beaucoup d'affinités avec les constituants des baumes de momification et est suffisant, dans certains cas, pour nettoyer totalement un textile des matières organiques exogènes qui y sont imprégnées. Toutefois, le chloroforme est parfois inopérant à nettoyer totalement un textile. Selon la nature chimique de certains composés présents, une extraction complémentaire avec un solvant plus spécifique peut-être nécessaire. Par exemple, la présence dans un échantillon archéologique de matières organiques plus polaires (sucres) ou plus apolaires (hydrocarbures) peut nécessiter pour une extraction complète un nettoyage complémentaire avec du méthanol ou avec de l'hexane respectivement. Dans le cas d'un échantillon archéologique, la composition détaillée du baume employé étant inconnue, ces extractions (chloroforme, méthanol, hexane) seront réalisées de façon successives et un à trois cycles chacune, selon la solubilité constatée.

L'extraction de quatre échantillons de textile imprégné provenant du musée du Louvre a été réalisée suivant le protocole décrit en Figure 5-26. Il est possible d'observer l'efficacité de la méthodologie proposée : les spectres obtenus en fin d'étape 3 présentent tous les caractéristiques d'un spectre de lin brut dégradé non imprégné. L'observation des massifs vibrationnels des liaisons CH ainsi que CO/C=C permet de vérifier la décontamination : la diminution notable de l'intensité des bandes vibrationnelles de ces deux massifs traduit l'efficacité des extractions successives. Dans le cas de l'échantillon ML_20_20, l'extraction par le chloroforme seule a permis le nettoyage complet du textile, tandis que pour les autres échantillons, l'étape 2 et parfois l'étape 3 ont été nécessaires pour une extraction de toutes les matières organiques imprégnées. C'est notamment le cas de l'échantillon ML_20_21, pour lequel il est possible de voir que l'extraction au chloroforme ne suffit pas à nettoyer entièrement les matières organiques imprégnées.

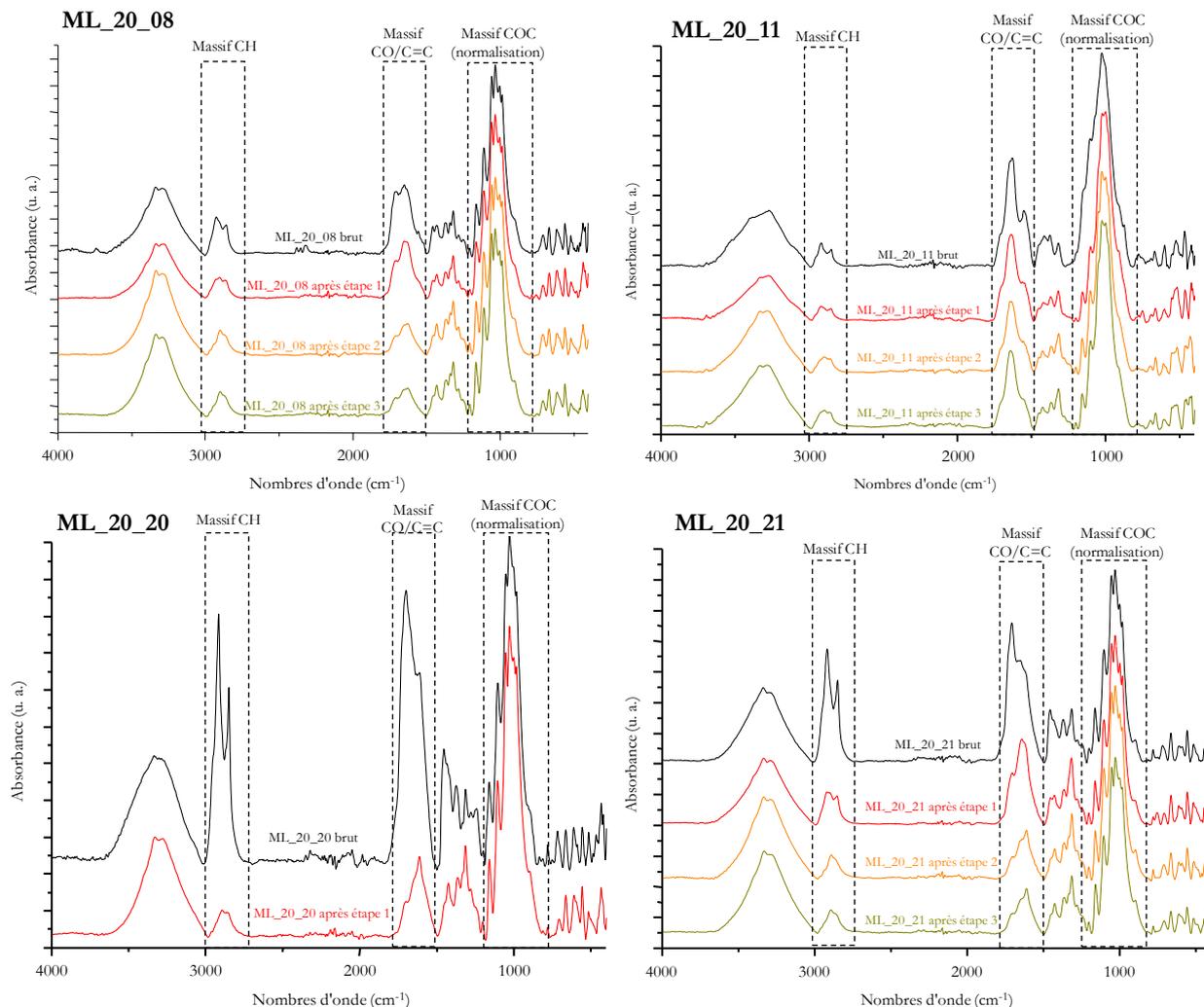


Figure 5-27 : Spectres ATR-IR (Alpha) avant et après chaque étape d'extraction pour quatre échantillons provenant du musée du Louvre (ML_20_08, ML_20_11, ML_20_20 et ML_20_21)

5.3.4. Caractérisation des matières organiques imprégnées et datation des textiles archéologiques

5.3.4.1. Numéro d'inventaire 372659

Six datations ont été réalisées sur des échantillons archéologiques associés au numéro d'inventaire 372659, dont l'âge attendu correspond à la période pharaonique. Les résultats en âge radiocarbone ainsi que les densités calibrées avec INTCAL20 sont présentés en Figure 5-28. L'échantillon de matière organique ML_20_09, baume organique prélevé en surface du textile ML_20_08, indique un âge calendaire significativement plus vieux que les textiles associés ML_20_08_01 et ML_20_08_02. Bien que la largeur de la distribution obtenue soit due à un plateau local sur la courbe de calibration, l'âge obtenu semble indiquer la présence de composés plus vieux que le textile, soit des matières constituées de carbone fossile soit éventuellement des résines anciennes. Quelle que soit l'origine de ces composés organiques, on ne constate pas de vieillissement pour le textile imprégné ML_20_08_01 par rapport au même textile après extraction (ML_20_08_02). De même, les textiles ML_20_11_01 et ML_20_11_02, associés au

même numéro d’inventaire, donnent des âges très voisins de ML_20_08 avant comme après extraction. Le fragment de textile ML_20_12, ne provenant pas du même morceau de textile que les échantillons ML_20_08 et ML_20_11, est nettement plus vieux alors qu’aucune imprégnation organique n’a pu être identifiée par spectroscopie infrarouge. Il s’agit peut-être du réemploi d’un textile plus ancien.

N° SacA	Référence échantillon	N° inventaire DAE	Nature	mg C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP	Calibration à 95,4%	Commentaire
62963	ML_20_08_01	372659	Textile	0,67	-23,7	79,4756	0,23262	1845	30	121calEC (93,0%) 250calEC 295calEC (2,5%) 310calEC	Textile imprégné
62964	ML_20_08_02	372659	Textile	0,08	-25,9	78,6851	0,46669	1925	50	35calAEC (3,2%) 14calAEC 4calEC (92,2%) 226calAEC	Textile nettoyé
62965	ML_20_09	372659	Baume	1,45	-23,3	73,7699	0,23331	2445	30	752calAEC (24,3%) 683calAEC 668calAEC (10,9%) 632calAEC 623calAEC (1,7%) 612calAEC 592calAEC (58,6%) 410calAEC	Baume retrouvé sur textile 08
62966	ML_20_11_01	372659	Textile	0,86	-25,0	78,8158	0,22735	1910	30	28calEC (2,9%) 44calEC 58calEC (92,6%) 214calEC	Textile imprégné
62967	ML_20_11_02	372659	Textile	0,86	-26,3	78,4475	0,23039	1950	30	36calAEC (4,1%) 13calAEC 4calEC (87,4%) 132calEC 140calEC (2,7%) 160calEC 190calEC (1,4%) 200calEC	Textile nettoyé
62968	ML_20_12	372659	Textile	0,78	-27,5	69,0803	0,23206	2970	30	1284calAEC (95,4%) 1054calAEC	Textile non imprégné

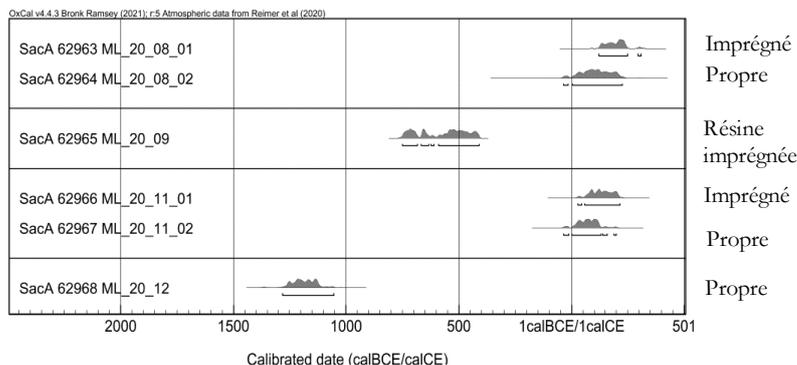


Figure 5-28 : (haut) Résultats des datations ^{14}C et densités d’âges calibrées pour six échantillons archéologiques correspondant au numéro d’inventaire 372659, avec ou sans extraction (bas) représentation graphique des densités d’âges calibrées (OxCal4.3, IntCal20)

Les extraits obtenus sont également caractérisés, afin d’identifier les composés organiques les constituant. En particulier, nous cherchons à détecter la présence éventuelle d’hydrocarbures, suivant la même méthodologie que celle développée pour le baume de Padiimenipet, en chapitre 4 de ce manuscrit. Ces analyses sont réalisées par spectroscopie infrarouge sur les résidus secs des fractions chloroforme et méthanol extraites ainsi que par chromatographie sur couche mince pour les fractions chloroforme des échantillons ML_20_08, ML_20_09 et ML_20_11 sont présentées en Figure 5-29. La Figure 5-29 synthétise les spectres infrarouges ainsi que les plaques de chromatographie sur couche mince (CCM) obtenues.

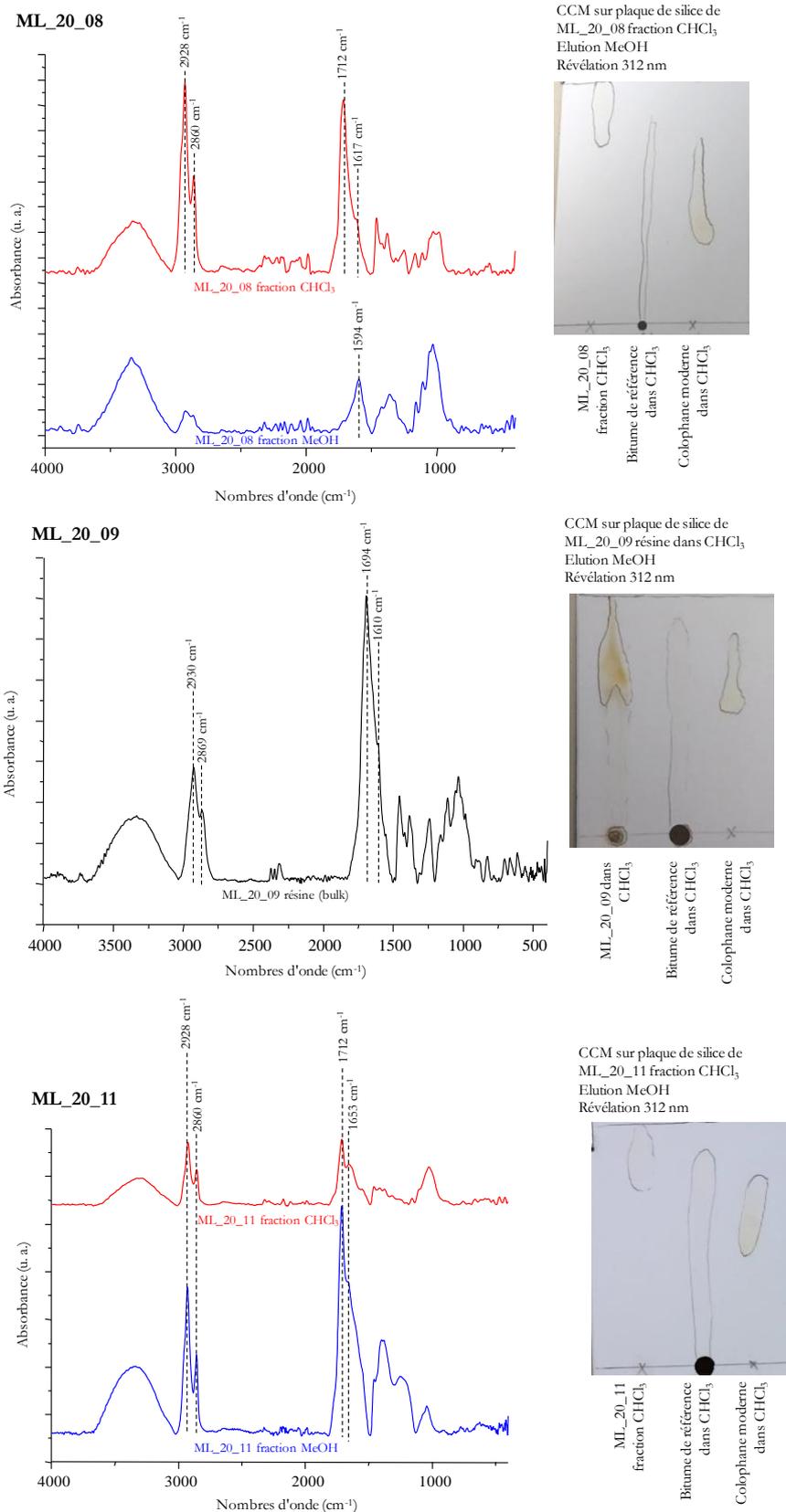


Figure 5-29 : Spectres ATR-IR (Alpha) et CCM des fractions obtenues pour ML_20_08 et ML_20_11 et du baume ML_20_09

L'utilisation combinée de la spectroscopie infrarouge sur fractions organiques et de la chromatographie sur couche mince ainsi que la caractérisation de plusieurs fragments de textile, imprégné ou non, associés au même ensemble muséal de numéro d'inventaire 372659, et la datation réalisée sur six échantillons, permettent une discussion globale autour des composés organiques imprégnés et de la notion de contamination pour le radiocarbone.

L'échantillon ML_20_09, analysé par ATR-IR sans extraction préalable, permet d'identifier la vraisemblable présence d'une résine diterpénique, reconnaissable en infrarouge aux bandes 1694 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} (marqueur de dégradation). La CCM confirme cette supposition : la résine 09 est éluée de façon très similaire à la colophane moderne. La CCM permet également d'identifier la présence de composés n'ayant pas élué (tache sombre au niveau de la ligne de dépôt), ce qui pourrait indiquer plusieurs compositions chimiques : la présence d'une petite quantité de bitume dans le mélange organique ou l'existence au sein du mélange d'hydrocarbures aromatiques issus de la dégradation de la résine. Faute de référence appropriée de résine dégradée, il n'est pas possible de conclure sur cette question pour le moment. Toutefois, l'âge obtenu pour l'échantillon de baume organique ML_20_09 par rapport aux âges des échantillons ML_20_08 et ML_20_11 permet de renforcer l'hypothèse d'un contaminant plus ancien, peut-être fossile, au sein de l'échantillon ML_20_09. Dans les échantillons ML_20_08 et ML_20_11, la bande la plus caractéristique du massif vibrationnel des liaisons C=O est à 1712 cm^{-1} combinée à une bande entre 1650 et 1620 cm^{-1} , indicatrice de corps gras dégradés. Cette suggestion est également cohérente avec les résultats obtenus par CCM : pour les deux échantillons, la tache d'éluion obtenue a migré davantage que la colophane, ce qui laisse supposer la présence de composés organiques plus polaires et/ou de plus petites masses moléculaires que les constituants de la colophane, tels que les corps gras dégradés mentionnés plus haut. L'absence d'hydrocarbures potentiellement fossiles dans les extraits de ML_20_08 et ML_20_11 est également observée.

5.3.4.2. Numéro d'inventaire 372660

Six datations sont réalisées sur des échantillons archéologiques associés au numéro d'inventaire 372660, dont la datation attendue correspond à la période pharaonique. Parmi ces six échantillons, cinq correspondent à des fragments de textile et un à une matière organique définie comme « baume ». Les résultats obtenus sont présentés en Figure 5-30. Les échantillons ML_20_14 et ML_20_17 ayant servi au développement du protocole d'extraction et ces échantillons ayant montré des comportements différents et permis d'observer que plusieurs étapes successives par solvants différents sont nécessaires, les dates obtenues ne sont pas nécessairement les âges réels des textiles associés. L'échantillon ML_20_14 interroge : si sa signature infrarouge avant comme après extraction n'indique la présence d'aucune matière organique, il a été possible d'extraire des composés organiques colorés de cet échantillon. Ce résidu est caractérisé par spectroscopie infrarouge et CCM. Ainsi, il faut probablement plutôt considérer que l'échantillon ML_20_14 est imprégné de matières organiques résiduelles, non détectées en spectroscopie infrarouge car présentes uniquement au sein de la fibre et seulement en quantité beaucoup plus faible en surface. L'âge obtenu pour un échantillon de baume associé au même numéro d'inventaire est compris entre 259 calEC et 535 calAC à 95,4% (2σ). Le fragment de lin ML_20_13 étant identifié comme propre, on peut supposer que son âge (993 cal AEC – 830 cal AEC, 95,4% à 2σ) diffère peu de l'âge réel de l'échantillon. Si le textile ML_20_13 était imprégné de baume d'âge plus jeune (dans le cas d'un réemploi par exemple), l'âge obtenu pour un tel fragment de textile imprégné pourrait correspondre à celui obtenu pour ML_20_14_01 et ML_20_14_02, compris entre les deux. C'est le cas de figure qui semble avoir lieu ici, compte tenu de l'âge du baume associé, nettement plus jeune que le textile ML_20_13. D'autre part, les âges obtenus pour les échantillons ML_20_17_01 et ML_20_17_02 étant plus anciens que le fragment

ML_20_13 et plus encore par rapport à ML_20_14_01 et ML_20_14_02, il est possible que ML_20_17 ait été imprégné de matières organiques appauvries en ¹⁴C telles que des hydrocarbures fossiles et que celles-ci aient été insuffisamment extraites par le protocole utilisé sur cet échantillon (le deuxième protocole décrit en paragraphe 5.3.3.2).

N° SacA	Référence échantillon	N° inventaire DAE	Nature	mg C	δ ¹³ C (‰)	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP	Calibration à 95,4%	Commentaire
62970	ML_20_14_01	372660	Textile	0,85	-23,9	76,718	0,236	2130	30	346calAEC (10,9%) 316calAEC 204calAEC (84,6%) 50calAEC	Textile imprégné
62971	ML_20_14_02	372660	Textile	1,13	-24,9	76,539	0,227	2150	30	353calAEC (27,8%) 284calAEC 228calAEC (63,1%) 92calAEC 76calAEC (4,6%) 54calAEC	Textile nettoyé
62972	ML_20_17_01	372660	Textile	0,98	-24,1	68,054	0,218	3090	30	1425calAEC (95,4%) 1270calAEC	Textile imprégné
62973	ML_20_17_02	372660	Textile	0,89	-25,3	68,173	0,219	3080	30	1421calAEC (95,4%) 1263calAEC	Textile nettoyé
64371	Echantillon de baume associé au n°372660	372660	Baume	1,45	-25,2	81,31	0,265	1660	30	259calEC (6,6%) 280calEC 336calEC (75,2%) 440calEC 454calEC (4,7%) 479calEC 495calEC (8,9%) 535calEC	Baume associé
63880	ML_20_13	372660	Textile	1,01	-26,7	70,874	0,229	2765	30	993calAEC (95,4%) 830calAEC	Textile propre

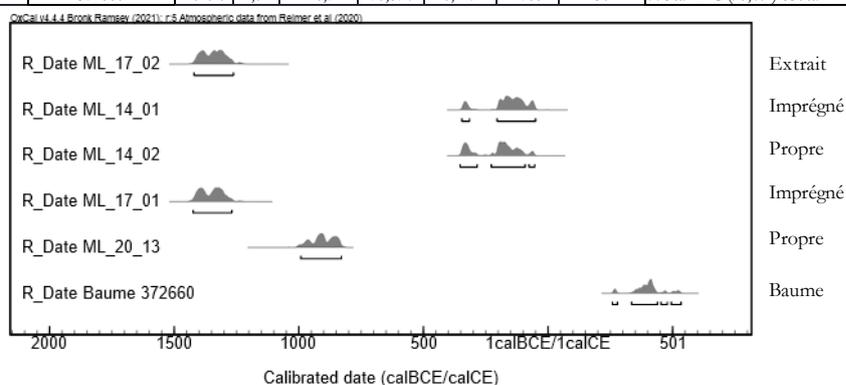


Figure 5-30 : (haut) Tableau de résultats de datation et densités calibrées pour six échantillons archéologiques correspondant au numéro d'inventaire 372660, avec ou sans extraction (3xCHCl₃ pour ML_20_14, 3xCHCl₃ suivi d'hexane, MeOH puis CHCl₃ pour ML_20_17). Les extractions sont réalisées au bain à ultrasons. (bas) représentation graphique des densités d'âge calibrées (OxCal4.3, IntCal20)

La caractérisation physico-chimique par ATR-IR et CCM des extraits obtenus est ensuite réalisée afin de chercher à identifier la possible présence d'hydrocarbures fossiles. Les résultats obtenus suite à la caractérisation par spectroscopie infrarouge et par chromatographie sur couche mince des résidus extraits des textiles ML_20_14 et ML_20_17 ainsi que le baume brut associé au n°372660 sont rassemblés en Figure 5-31. Le spectre infrarouge de l'échantillon ML_20_17 semble indiquer la présence de cire avec la bande vibrationnelle obtenue à 1735 cm⁻¹. Le spectre infrarouge enregistré pour l'échantillon ML_20_14 indique la présence probable d'une résine diterpénique dégradée mélangée avec un corps gras, identifiables à la bande située à 1712 cm⁻¹ ainsi que celle à 1610 cm⁻¹. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse par CCM (Figure 5-31) : la tache d'élution obtenue pour la fraction chloroforme de l'échantillon ML_20_14 coïncide avec celle résultant de la migration de la colophane moderne de référence. La plaque CCM obtenue suite à l'élution de cette fraction interroge par la présence d'une tache sombre au niveau de la ligne de dépôt, non élue. Celle-ci indique la présence de composés fortement apolaires tels que des hydrocarbures. Ici, la présence de cette tache non élue est vraisemblablement un marqueur d'hydrocarbures provenant de la dégradation thermique de la résine. En effet, la bande nette identifiable à 1610 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge de la fraction chloroforme de l'échantillon ML_20_14 ainsi que l'âge de l'échantillon, visiblement non vieilli par rapport à l'âge réel de l'objet archéologique, estimé très proche de celui de ML_20_13, permettent d'aller

dans le sens de cette hypothèse. Dans le cas précédent de l'objet n°372659, cette même tache d'hydrocarbures était plutôt liée à la présence de bitume, ce qui avait été confirmé par datation du fragment. Toutefois, la prudence reste nécessaire lors de l'appréhension d'échantillons contenant des hydrocarbures et il faut chaque fois combiner l'ensemble des informations archéométriques pour pouvoir proposer une composition chimique. Pour affiner les identifications par CCM, il serait nécessaire de réaliser une comparaison plus exhaustive des comportements des goudrons et poix obtenues par traitement thermique de résines végétales avec des hydrocarbures fossiles.

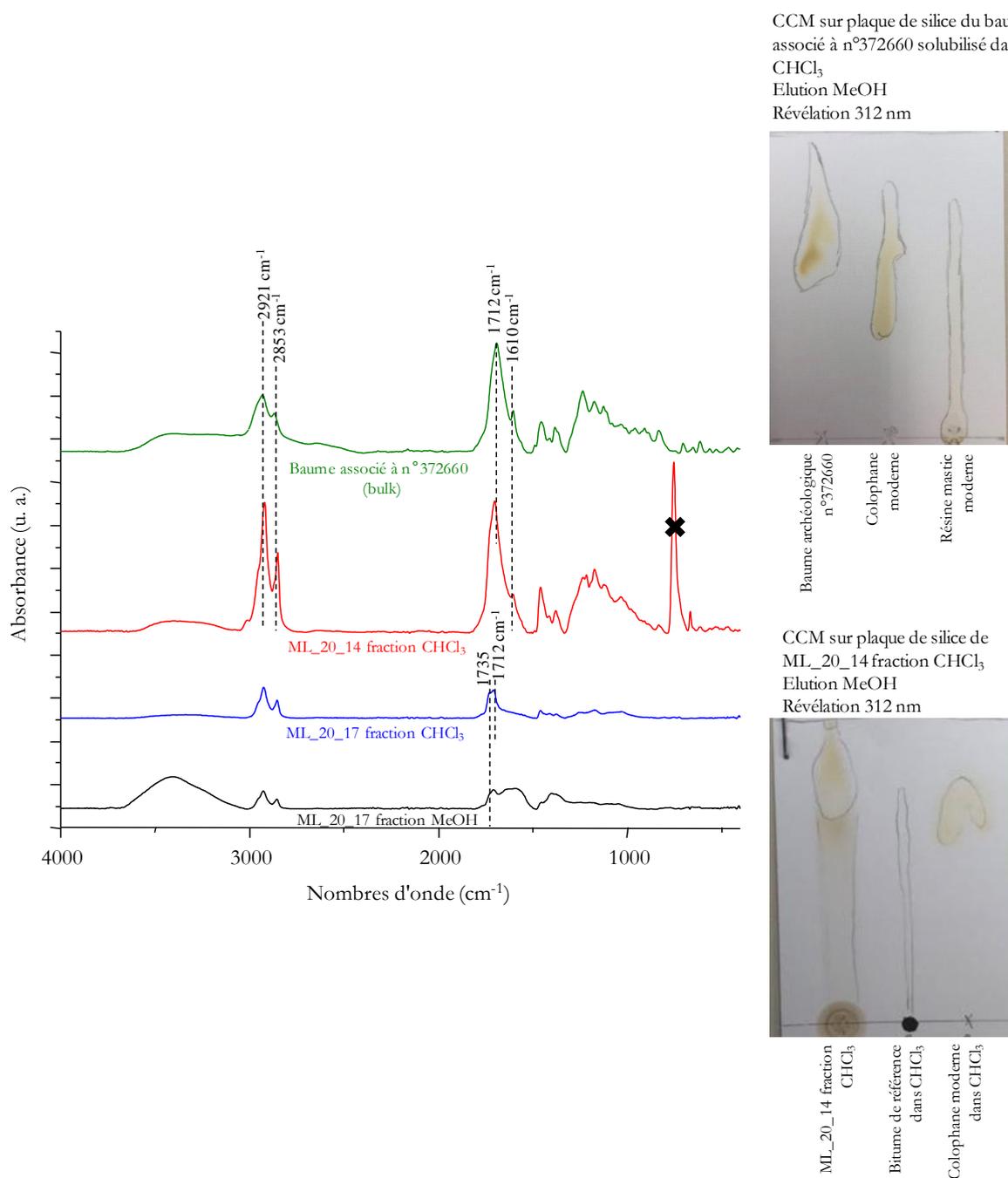


Figure 5-31 : Spectres ATR-IR (Alpha) et CCM des fractions obtenues pour le baume associé au n°3722660, ML_20_14 et ML_20_17. La croix marque la présence d'une bande résiduelle due au solvant (CHCl_3)

5.3.4.3. Numéro d'inventaire 372638

La datation de trois fragments de textile associés au numéro d'inventaire 372638 a été réalisée et les résultats obtenus (âges radiocarbone et densités calibrées) sont présentés en Figure 5-32. Il est possible de constater un léger rajeunissement entre ML_20_20_01 (fragment imprégné) et ML_20_20_02 (fragment extrait et identifié comme propre). L'âge obtenu pour l'échantillon ML_20_20_02 est d'ailleurs cohérent avec le fragment ML_20_19, échantillonné propre sans extraction et utilisé comme témoin. Ici, le léger vieillissement semble avoir été efficacement corrigé par le protocole d'extraction. Toutefois, le fait que le fragment ML_20_20_01 soit légèrement plus vieux que les deux autres est vraisemblablement dû à la fluctuation de la courbe de calibration IntCal20 entre 400 et 200 calAEC plutôt qu'à la présence d'un composé contenant du carbone fossile.

N° SacA	Référence échantillon	N° inventaire DAE	Nature	mg C	$\delta^{13}C$ (‰)	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP	Calibration à 95,4%	Commentaire
62974	ML_20_19	372638	Textile	0,87	-25,3	76,908	0,234	2110	30	339calAEC (2,7%) 326calAEC 199calAEC (92,7%) 46calAEC	Textile non imprégné
62975	ML_20_20_01	372638	Textile	0,92	-24,7	75,255	0,238	2285	30	403calAEC (56,1%) 351calAEC 292calAEC (39,3%) 208calAEC	Textile imprégné
62976	ML_20_20_02	372638	Textile	0,88	-25,6	76,502	0,233	2150	30	353calAEC (27,8%) 284calAEC 228calAEC (63,1%) 92calAEC 76calAEC (4,6%) 54calAEC	Textile nettoyé

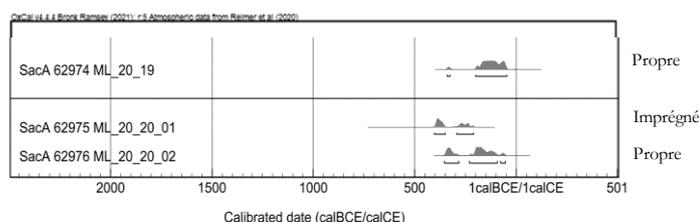


Figure 5-32 : (haut) Tableau de résultats de datation et densités calibrées pour trois échantillons archéologiques correspondant au numéro d'inventaire 372638, avec ou sans extraction (bas) représentation graphique des densités d'âges calibrées (OxCal4.3, IntCal20)

Cette proposition est vérifiée par caractérisation en spectroscopie infrarouge et en chromatographie sur couche mince. Les résultats obtenus à la suite de ces deux analyses sur la fraction chloroforme extraite de l'échantillon ML_20_20 sont rassemblés en Figure 5-33. La comparaison entre le spectre infrarouge obtenu et la CCM sur la fraction chloroforme de cet échantillon donnent des résultats similaires aux échantillons précédents et qui semblent se confirmer mutuellement : il s'agit d'un mélange de résine diterpénique dégradée et de corps gras. Encore une fois, on constate la présence simultanée de la bande à 1608 cm^{-1} et de la tache résiduelle au niveau de la ligne de dépôt sur la CCM de l'échantillon 20. L'hypothèse de la résine dégradée est plus vraisemblable que celle d'hydrocarbures fossiles concernant la très légère tache non élue visible sur la plaque CCM [Figure 5-33].

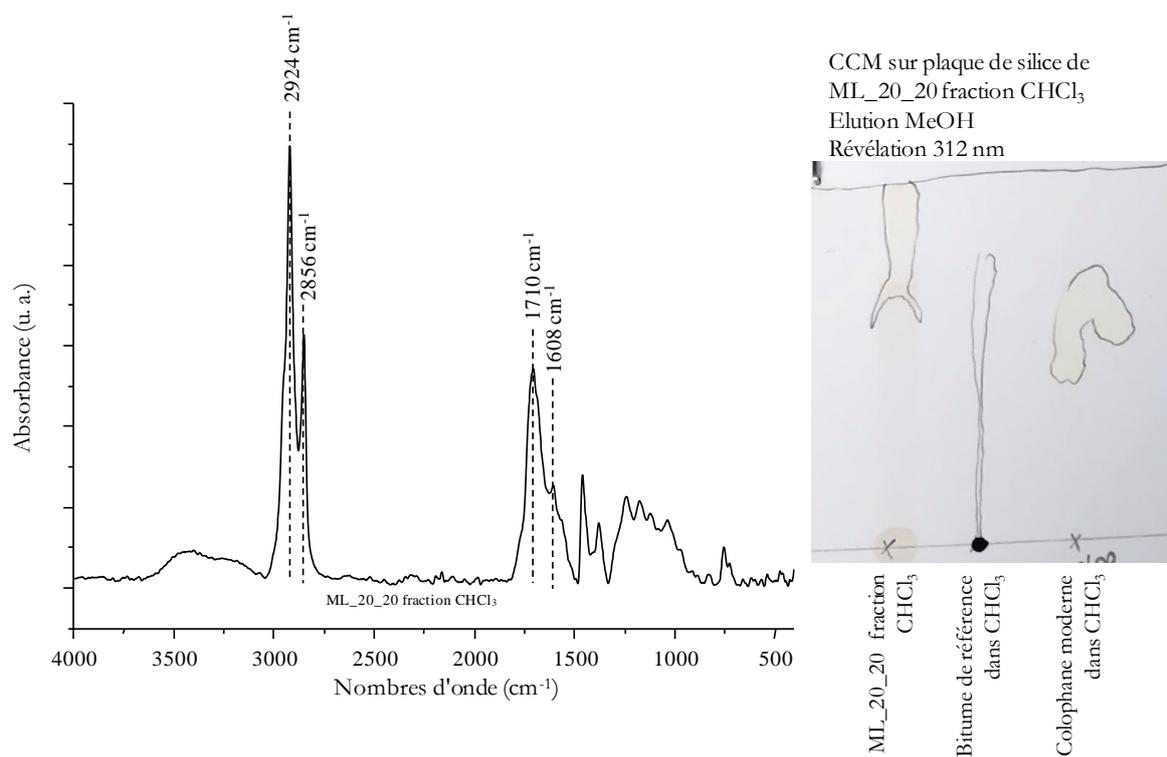


Figure 5-33 : Spectre ATR-IR (Alpha) et CCM de la fraction CHCl₃ obtenue pour l'échantillon ML_20_20

5.3.4.4. Numéro d'inventaire AF 13810

La datation de trois fragments de textile associés au numéro d'inventaire AF 13810 est réalisée et les résultats obtenus sont présentés en Figure 5-34. Les trois distributions calibrées sont rigoureusement les mêmes entre les échantillons ML_20_21_01 (imprégné), ML_20_21_02 (extrait) et ML_20_22 (témoin identifié comme propre). Ceci atteste d'une imprégnation du textile par un produit non contaminant. Le caractère imprégné et le suivi de l'extraction sont donc démontrés uniquement par les mesures en spectroscopie infrarouge réalisées sur les textiles [Figure 5-27].

N° SacA	Référence échantillon	N° inventaire DAE	Nature	mg C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC	Err pMC	Âge BP	Err âge BP	Calibration à 95,4%	Commentaire
62977	ML_20_21_01	AF 13810	Textile	0.87	-25.10	75.81572	0.23091	2225	30	386calAEC (21.5%) 338calAEC 326calAEC (74.0%) 198calAEC	Textile imprégné
62978	ML_20_21_02	AF 13810	Textile	0.77	-27.30	75.76520	0.24972	2230	30	386calAEC (22.5%) 341calAEC 323calAEC (72.9%) 200calAEC	Textile nettoyé
62979	ML_20_22	AF 13810	Textile	0.94	-22.00	75.57450	0.25214	2250	30	392calAEC (30.5%) 347calAEC 314calAEC (64.9%) 204calAEC	Textile non imprégné

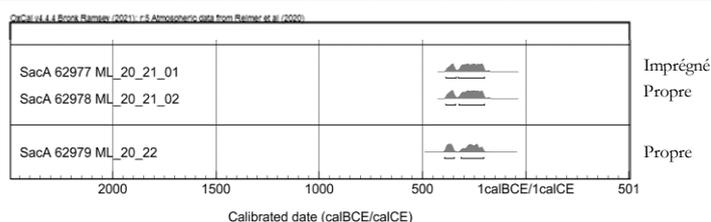


Figure 5-34 : (haut) Tableau de résultats de datation et densités calibrées pour trois échantillons archéologiques correspondant au numéro d'inventaire AF 13810, avec ou sans extraction (bas) représentation graphique des densités d'âges calibrées (OxCal4.3, IntCal20)

Le résidu extrait a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et par CCM et les résultats sont présentés en Figure 5-35. La composition chimique de cet échantillon semble reprendre certains éléments communs aux extraits précédents : résine diterpénique et corps gras. Toutefois, par observation de la bande à 1614 cm^{-1} du spectre infrarouge ainsi que de l'absence de tache non éluée sur le motif d'éluion de l'extrait de ML_20_21 dans le chloroforme, il est possible de constater qu'on a ici pas ou très peu d'hydrocarbures aromatiques présents où que leur contribution au spectre infrarouge soit dissimulée sous l'épaule intense à 1614 cm^{-1} . On peut donc supposer que la résine diterpénique présente dans cet échantillon est moins dégradée que dans les cas précédents. Ces caractérisations sont de fait en accord avec l'absence de composés fossiles, proposée à partir des résultats des datations radiocarbone.

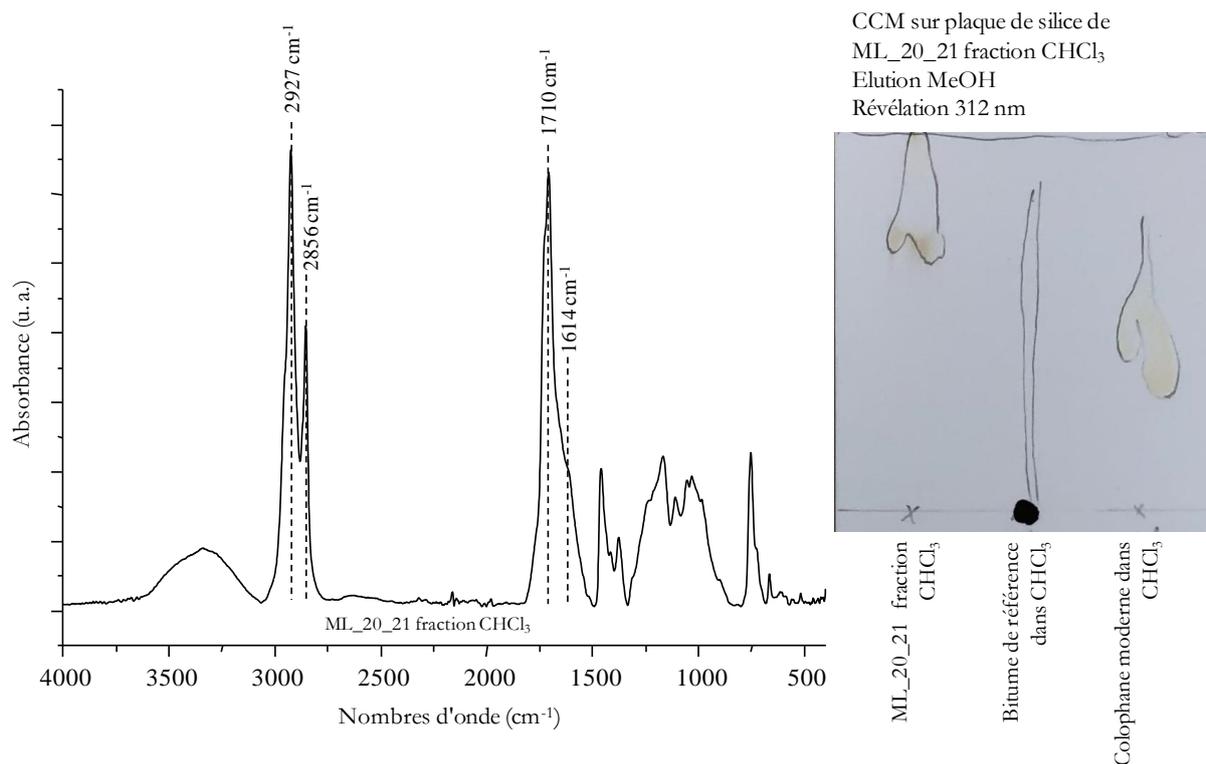


Figure 5-35 : Spectre ATR-IR (Alpha) et CCM de la fraction CHCl₃ obtenue pour l'échantillon ML_20_21

5.3.5. Conclusion autour de l'étude archéométrique des échantillons de textiles provenant du musée du Louvre

Cette partie autour de l'étude archéométrique des textiles provenant du musée du Louvre permet de présenter le type de méthodologie complète de caractérisation et de datation qu'il est possible de mettre en œuvre sur des textiles archéologiques. Dans un premier temps, nous avons pu évaluer dans quelle mesure les traitements des données infrarouges présentés au chapitre 3 pour documenter l'altération du lin (comparaison des rapports d'intensité I_{2900}/I_{2917} et I_{1730}/I_{1630} ainsi que des rapports d'aires CH/CO et CH/COC) sont applicables aux fragments de lin provenant du musée du Louvre, imprégnés ou non, afin de permettre un diagnostic quant à leur état d'imprégnation. Les limites de ces deux approches ont également pu être appréhendées. Dans un second temps, plusieurs protocoles d'extraction ont été appliqués à des fragments imprégnés de matières organiques exogènes. Une méthodologie globale par extractions successives avec trois solvants de polarités différentes (chloroforme, méthanol et hexane) a été mise en œuvre sur ce corpus d'échantillons archéologiques. Les solvants de nettoyage ont été caractérisés par CCM pour rechercher les familles chimiques des composés extraits soulignant la possibilité d'identifier la présence d'hydrocarbures. D'autre part, les résultats des datations radiocarbone des échantillons bruts ou nettoyés ont permis de souligner l'éventuelle présence d'hydrocarbures fossiles qui introduisent un vieillissement de certains âges obtenus

Les différents traitements réalisés sur ces échantillons archéologiques ont permis des observations sur l'influence de l'ordre de mise en œuvre des solvants pour le nettoyage des textiles. Le lavage par le méthanol disloque totalement la fibre textile et laisse place à une sorte de « bourre ». Ce phénomène est vraisemblablement dû à la chimie de la cellulose et des autres constituants du lin. Le méthanol qui possède de fortes affinités avec les sucres peut solubiliser les oligosaccharides et les pectines qui confèrent au textile sa structure. En ce qui concerne l'objectif de ces traitements, cette solubilisation apparente de certains constituants du lin dans le méthanol a pour conséquence que la « bourre » obtenue est beaucoup plus difficile à récupérer, à extraire par l'hexane, puis à dater, qu'un fragment de tissu possédant encore une structure le rendant facilement manipulable. Ainsi, par la suite, nous envisagerons une interversion entre les étapes 2 et 3 du protocole d'extraction proposé en Figure 5-26 (nettoyage à l'hexane avant l'utilisation du méthanol) afin que la dégradation de la structure du textile (transformation en « bourre ») soit obtenue le plus tard possible dans le processus de nettoyage et uniquement si l'échantillon nécessite une extraction par le méthanol.

L'efficacité de la méthodologie globale d'extraction a pu être vérifiée grâce à un suivi par spectroscopie infrarouge et un contrôle par datation. La caractérisation des extraits organiques récupérés après nettoyage des textiles imprégnés par ATR-IR et CCM s'est avérée pertinente pour identifier les hydrocarbures. La possibilité de distinguer plus efficacement les différents types d'hydrocarbures (fossiles ou provenant de la dégradation thermique de matières naturelles telles que les résines par exemple) reposerait sur une comparaison plus exhaustive de composés de référence par CCM et ATR-IR. Ce travail complémentaire n'a toutefois pas pu être réalisé dans le temps imparti à cette thèse.

Une méthodologie complète est proposée ici, combinant diagnostic d'imprégnation, extraction, caractérisation et datation. Elle permet de tirer le maximum d'informations de l'objet textile, tant concernant son degré d'imprégnation grâce au diagnostic réalisé par spectroscopie infrarouge, la nature chimique des principaux matériaux imprégnés en combinant chromatographie sur couche mince et spectroscopie infrarouge des extraits et leur éventuelle nature fossile grâce à la datation radiocarbone. L'approche développée ici permet également, par la multiplication des dates avant et après extraction, de documenter la période chronologique auxquels ces artefacts muséaux sont associés en contribuant à déterminer leur âge. Toutefois, l'un des enjeux primordial de ce projet reste la décontamination d'un échantillon contenant des hydrocarbures fossiles. Le corpus de textiles provenant du musée du Louvre n'ayant jamais été étudié auparavant, l'identification formelle de bitume imprégné n'a jamais été réalisée par des approches analytiques spécifiquement dédiées à ces composés telles que celles développées autour de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ainsi, le paragraphe suivant s'intéressera à compléter la méthodologie archéométrique envisagée en se confrontant au cas d'une momie égyptienne conservée au musée des Confluences de Lyon et pour lequel la présence de bitume dans le baume de momification a déjà été attestée.

5.4. Approche combinée de caractérisation et de datation pour déterminer l'âge d'une momie

5.4.1. Momie étudiée et échantillons prélevés

Le cas d'étude proposé ici est celui d'une momie d'enfant provenant du site de Rôda, en Égypte, et conservée dans les réserves du musée des Confluences, à Lyon. Les prélèvements ont été réalisés en février 2021 avec E. Delque-Količ et L. Bellot-Gurlet sous la supervision de D. Berthet, chargé de collection et responsable d'inventaire au musée des Confluences. La momie étudiée, numérotée n°90001626, présente des traces d'embaumement tels que l'incision du flanc et le remplissage du nez. Envoyée au Muséum d'Histoire Naturelle de Lyon par Gaston Maspero en 1901, elle ne possède pas davantage d'information contextuelle que la mention « Rôda, Hte Égypte ». Une première étude publiée en 2014 (Quiles *et al.*, 2014) a eu pour objectif de dater cette momie mais la présence d'hydrocarbures fossiles provenant du bitume en certaines zones de la momie avait alors rendu impossible l'obtention d'un âge radiocarbone significatif et mis en évidence le besoin d'une caractérisation préalable et d'un protocole d'extraction pour s'affranchir des biais parfois considérables dus à la présence de contaminants fossiles. Une seconde étude¹² plus récente (Mezzatesta, 2019) a identifié formellement la présence de bitume dans un prélèvement du baume de cette momie.

Sept prélèvements ont été réalisés dans le cadre de cette étude, le type d'échantillon prélevé ainsi que la localisation sur le corps sont précisés en Figure 5-36 [Annexe 5-6]. Après caractérisation et datation radiocarbone des fragments, les résultats obtenus seront confrontés aux études précédentes réalisées sur cette momie citées plus haut afin de discuter l'âge de cette momie en prenant en compte les distributions d'âges obtenues après calibration des mesures ¹⁴C sur Oxcal 4.3 avec IntCal20.

¹² Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet HELYCOM porté par le Labex ARCHIMEDE ANR-11-LABX-0032-01 (<https://www.archimede.cnrs.fr/index.php/liens/103-programmes-scientifiques/programmes-scientifiques-4/729-helycom>) supervisé par M. Gabolde et avec la participation d'A. Perraud.

N° prélèvement	Zone de prélèvement	Aspect visuel de l'échantillon
MC_21_01	Tempe droite	Textile propre
MC_21_02	Arrière crâne	Textile imprégné
MC_21_03	Cou gauche	Textile imprégné
MC_21_04	Tempe gauche	Textile propre
MC_21_05	Sachet annexe	Textile imprégné
MC_21_06	Sachet annexe	Textile imprégné
MC_21_07	Incision abdomen	Rembourrage



Figure 5-36 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons prélevés et positions sur la momie (©Musée des Confluences). Une présentation plus exhaustive de chaque échantillon est disponible en annexe [Annexe 5-6]

5.4.2. Extraction des échantillons prélevés identifiés comme imprégnés

5.4.2.1. Échantillon MC_21_01

Le premier échantillon étudié, numéroté MC_21_01, provient de la tempe droite de la momie, il s'agit d'un fragment de textile peu noirci et donc initialement supposé comme relativement propre. L'analyse de ce fragment en spectroscopie infrarouge l'identifie finalement comme imprégné des matières grasses saponifiées provenant de la momie, désignées sous le terme d'adipocire. Le spectre infrarouge de ce composé, présenté en Figure 5-37, affiche un massif de vibration des liaisons CH pourvu de bandes très intenses, une bande intense autour de 1708 cm^{-1} ainsi qu'un massif vibrationnel composé d'une série de fines bandes caractéristiques entre 1470 et 1180 cm^{-1} en accord avec la littérature (Cotte *et al.*, 2005). L'échantillon est extrait par l'étape 1 du protocole mis en place, à savoir $3 \times 1\text{ mL}$ de chloroforme au bain à ultrasons, et le spectre obtenu est également présenté en Figure 5-37. Compte tenu de la nature chimique, plutôt apolaire, de l'adipocire, il n'est pas surprenant que des quantités importantes d'adipocire restent détectées par spectroscopie infrarouge après extraction. Au vu des petites quantités de matière disponibles pour chaque échantillon (quelques milligrammes avant extraction) et de la perte inévitable de fragments de matière à chaque extraction, il a été décidé de dater cet échantillon en l'état, dans la mesure où les matériaux qui l'imprègnent proviennent de la momie et lui sont donc contemporains.

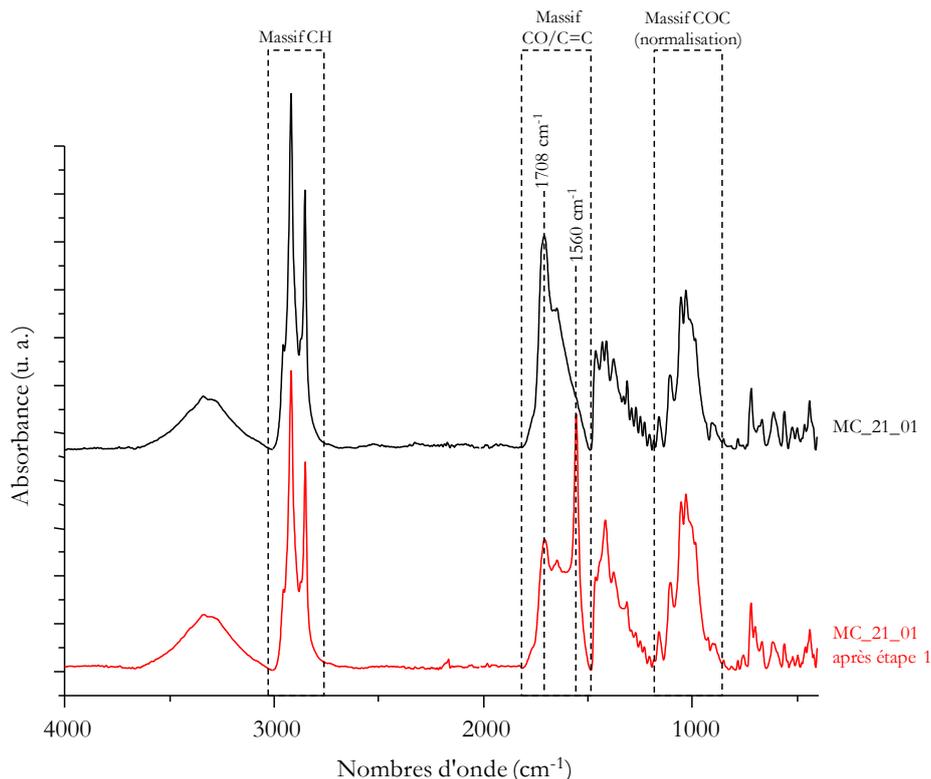


Figure 5-37 : Spectres ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_01 avant et après extraction par l'étape 1 (3xCHCl₃)

5.4.2.2. Échantillon MC_21_02

Le deuxième fragment prélevé provient de l'arrière du crâne de la momie, il est relativement foncé ce qui a permis de supposer qu'il est imprégné de matières organiques liées à l'embaumement. L'analyse de ce fragment a été réalisée par spectroscopie infrarouge avant puis après chaque étape d'extraction. Conformément à ce qui a été proposé au paragraphe 5.3.5, les étapes 2 et 3 ont cette fois-ci été interverties (c'est-à-dire nettoyage à l'hexane avant l'utilisation du méthanol) pour éviter de perdre trop de matière suite au lavage au méthanol. Par la suite, les étapes seront nommées respectivement chloroforme, hexane et méthanol pour simplifier la dénomination des extractions. Les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge sur le textile à chacune des étapes sont présentés en Figure 5-38.

Les spectres obtenus montrent que si les étapes chloroforme et hexane sont relativement inefficaces à nettoyer l'échantillon, l'étape méthanol reposant sur trois extractions successives avec 1 mL de méthanol par bain à ultrasons permet une extraction complète des matériaux organiques imprégnés. Ceci est notamment observable par la morphologie du massif vibrationnel des liaisons CH, caractéristique du lin dégradé et ne présentant plus de bandes nettes indiquant la présence de matières imprégnées. Le lin résiduel après extraction est dans un état d'altération relativement avancé : les bandes vibrationnelles du massif de vibration des liaisons C=O et C=C sont relativement intenses, comme après les traitements thermiques intenses testés au chapitre 3. Ce fragment étant identifié comme nettoyé, sa datation pourra *a priori* être considérée comme fiable.

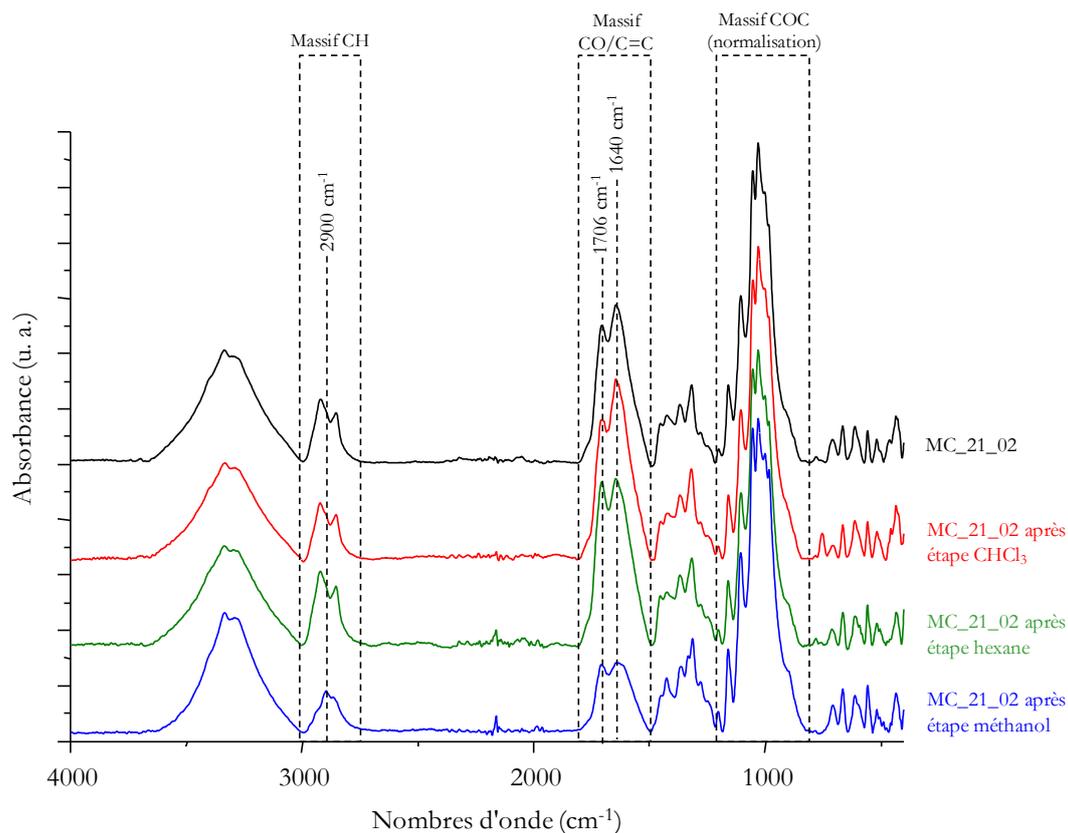


Figure 5-38 : Spectres ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_02 avant et après extraction par les étapes CHCl₃, hexane puis méthanol

5.4.2.3. Échantillon MC_21_03

Le troisième fragment échantillonné, numéroté MC_21_03, provient du côté gauche du cou de la momie. Il a visuellement été identifié comme imprégné. Toutefois, compte tenu de la quantité très faible de matière échantillonnée, il a été décidé de ne pas réaliser d'extractions sur le fragment et de le dater en tant qu'objet potentiellement contaminé par des matières organiques exogènes. Le spectre infrarouge enregistré sur le fragment de textile imprégné est présenté en Figure 5-39. Les bandes vibrationnelles identifiées sont très similaires à celles présentes dans l'échantillon MC_21_02, notamment les bandes situées à 1708 cm⁻¹ et 1643 cm⁻¹, difficiles à associer formellement à une résine ou une graisse car probablement dues à un mélange de tels composés qui sont fréquemment identifiés dans les baumes archéologiques.

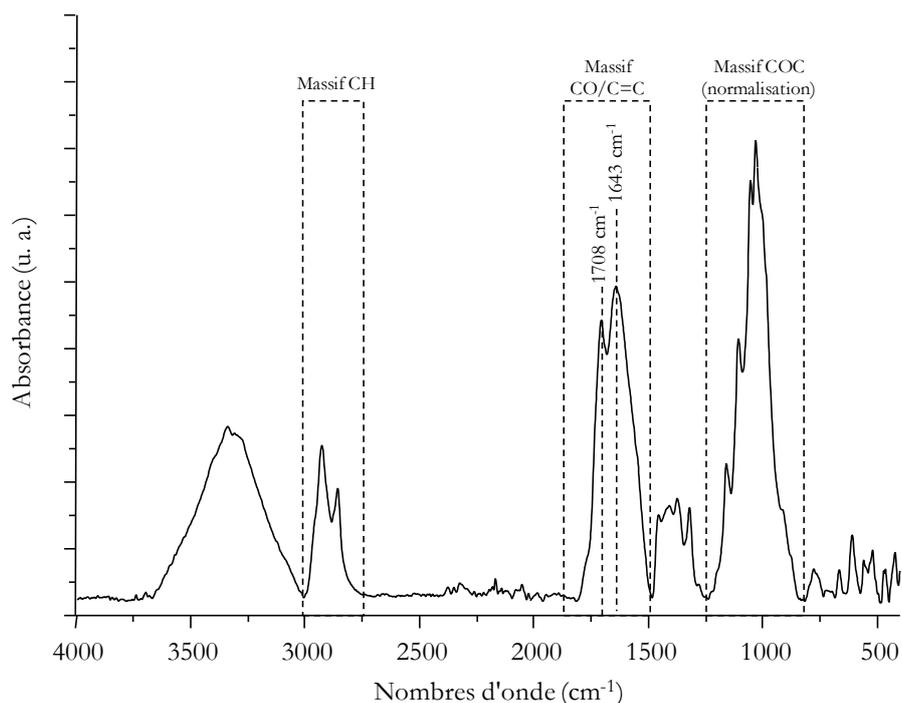


Figure 5-39 : Spectre ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_03 non extrait

5.4.2.4. Échantillon MC_21_04

Le quatrième fragment échantillonné, numéroté MC_21_04, provient de la tempe gauche de la momie. Il est également le quatrième prélèvement à être réalisé autour de la tête de la dépouille. Visuellement identifié comme propre du fait de sa couleur plutôt claire, il s'est finalement avéré imprégné suite à son analyse par spectroscopie infrarouge, dont les résultats sont présentés en Figure 5-40. Son extraction a été réalisée successivement avec le chloroforme, l'hexane puis le méthanol et a permis l'extraction complète des matières organiques imprégnées. En effet, pour cet échantillon comme pour le fragment MC_21_02, la signature obtenue après les trois extractions présente les caractéristiques du lin dégradé, notamment un massif vibrationnel des liaisons CH centré autour de 2900 cm^{-1} . On peut également noter la forte diminution en intensité de la zone vibrationnelle des liaisons CO et C=C, due à l'élimination des fonctions carboxyles, carbonyles et esters provenant des matières organiques imprégnées. L'évolution des signatures infrarouges avec les extractions laisse penser que ce fragment de lin pourra être considéré comme « nettoyé » pour être daté par radiocarbone.

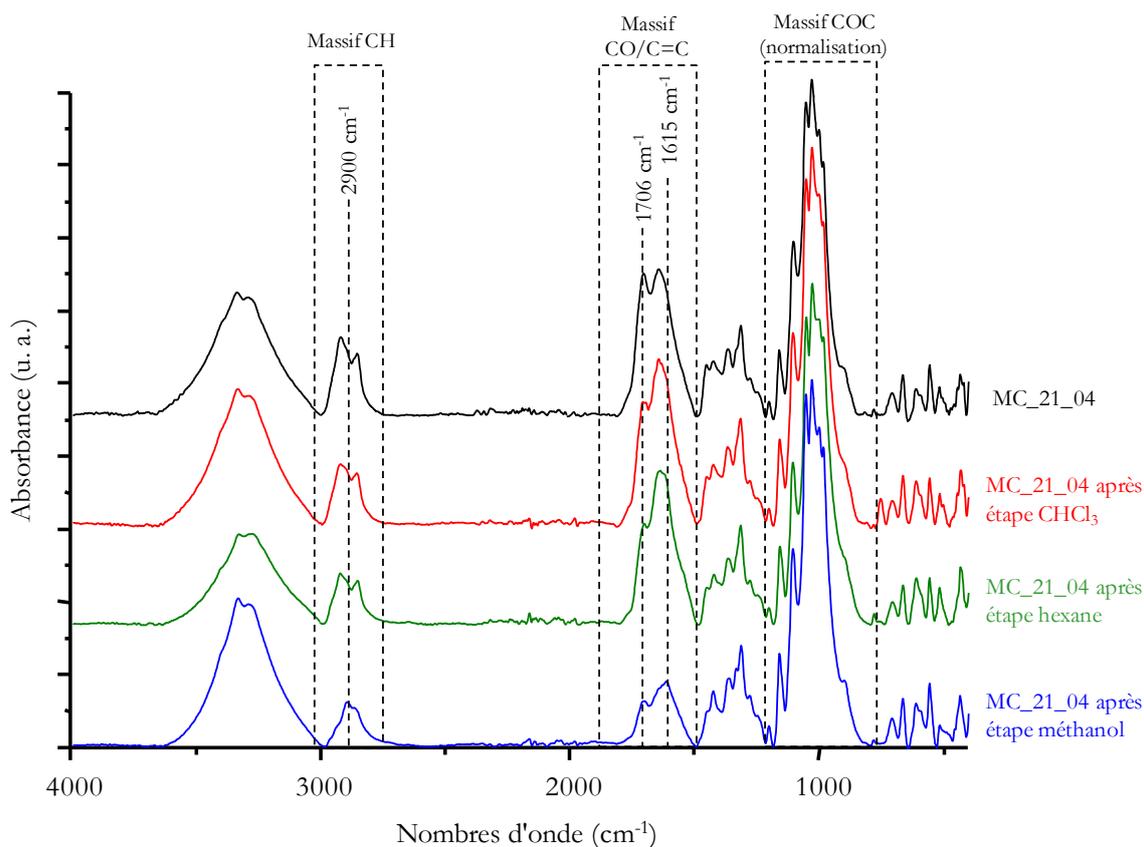


Figure 5-40 : Spectres ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_04 avant et après extraction par les étapes CHCl_3 , hexane puis méthanol

5.4.2.5. Échantillon MC_21_05

Le cinquième échantillon, numéroté MC_21_05, provient d'un sachet annexe, associé à la momie mais rassemblant des fragments de textile et de momie s'étant séparés naturellement du corps. Nous ne connaissons donc pas l'emplacement d'origine sur la dépouille du fragment étudié. Cet échantillon a visuellement été identifié comme étant imprégné, et cette hypothèse a été confirmée lors de l'analyse par spectroscopie infrarouge du fragment de textile, dont le résultat est présenté en Figure 5-41. Le spectre brut de l'échantillon affiche les caractéristiques d'un fragment de lin imprégné, notamment les bandes relativement intenses identifiables dans le massif vibrationnel des liaisons CH (autour de 2900 cm^{-1}). Le large et intense massif présent dans la zone vibrationnelle des liaisons C=O et C=C confirme l'imprégnation du textile par des matières organiques exogènes. Le fragment est nettoyé par les trois étapes successives utilisant le chloroforme, l'hexane puis le méthanol. De façon similaire aux échantillons MC_21_02 et MC_21_04, il est possible de constater que les extractions permettent progressivement le nettoyage du textile, identifié après les trois étapes de lavages organiques comme propre pour la datation radiocarbone, notamment du point de vue de son massif CH.

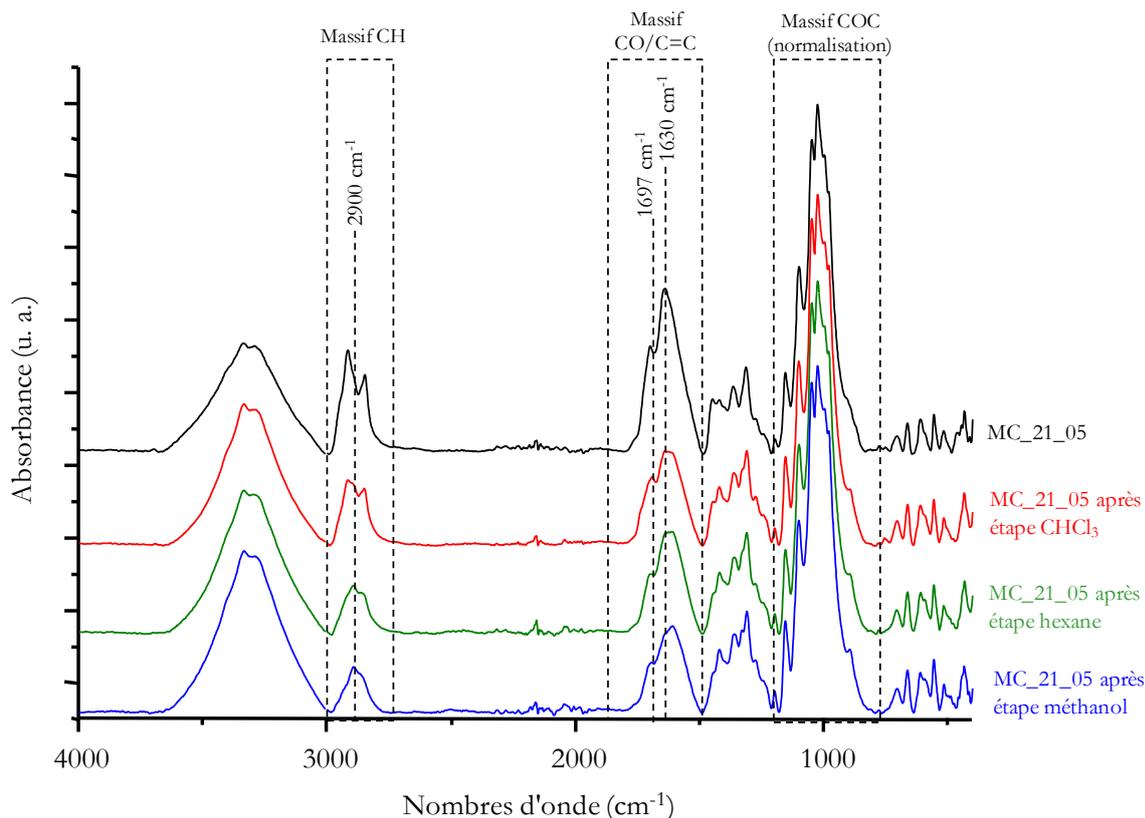


Figure 5-41 : Spectres ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_05 avant et après extraction par les étapes CHCl_3 , hexane puis méthanol

5.4.2.6. Échantillon MC_21_06

Le sixième fragment échantillonné, numéroté MC_21_06, provient du même sachet annexe que MC_21_05 et n'est donc pas non plus localisé sur la momie. Visuellement, cet échantillon est un textile noirci, possiblement imprégné. La spectroscopie infrarouge permet de confirmer la présence de matières organiques exogènes sur le textile : le spectre de l'échantillon brut, présenté en Figure 5-42, possède les bandes caractéristiques de baume imprégné au niveau du massif vibrationnel des liaisons CH (autour de 2900 cm^{-1}) et de la zone vibrationnelle des liaisons C=O et C=C (entre 1800 et 1500 cm^{-1}). Les trois extractions successives par chloroforme, hexane et méthanol éliminent une bonne partie des matières organiques imprégnées mais il semble que même après les trois étapes, des traces de baume restent présentes. Elles sont notamment visibles au niveau du massif de vibration des liaisons CH, qui n'est cette fois pas seulement centré sur 2900 cm^{-1} mais possède encore deux petites bandes résiduelles, très faibles en intensité, autour de 2917 et 2850 cm^{-1} . La datation radiocarbone du textile permettra d'évaluer dans quelle mesure cette matière résiduelle est « contaminante ».

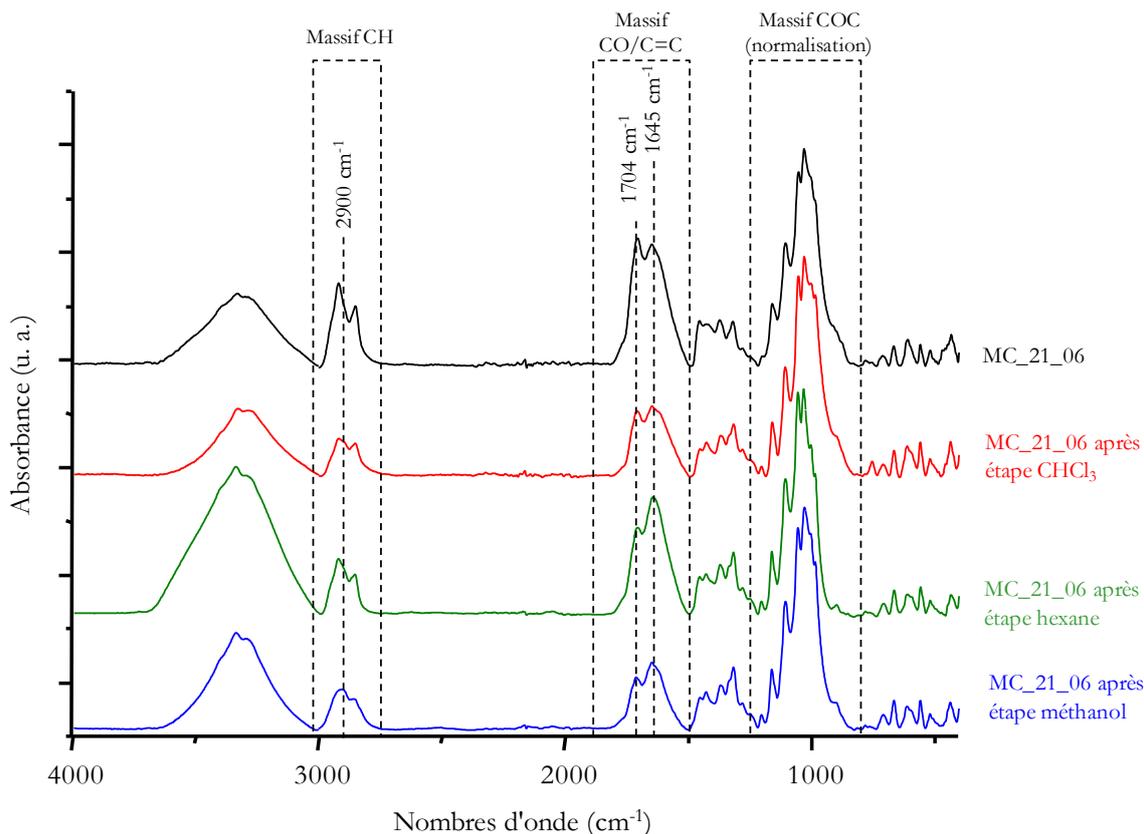


Figure 5-42 : Spectres ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_06 avant et après extraction par les étapes CHCl_3 , hexane puis méthanol

5.4.2.7. Échantillon MC_21_07

Le dernier fragment échantillonné, numéroté MC_21_07, provient du rembourrage textile accessible par l'incision réalisée sur le flanc gauche de la momie pour retrait des organes. Cet échantillon possède des sortes de cristaux blancs visibles sur sa surface [Annexe 5-6, figure A-44], laissant supposer la présence d'adipocire, d'après la description disponible dans la littérature « *granular, semi-crystalline, grey/white solid* » (Evershed, 1992). L'analyse de l'échantillon par spectroscopie infrarouge confirme cette hypothèse : le spectre infrarouge enregistré pour l'échantillon brut, similaire à celui de MC_21_01, présente les caractéristiques d'un fragment de lin imprégné d'adipocire, identifiable aux bandes très fines et intenses du massif vibrationnel des liaisons CH ainsi qu'aux bandes fines entre 1470 et 1180 cm^{-1} [Figure 5-43]. Toutefois, à la différence de l'échantillon MC_21_01, cet échantillon est entièrement nettoyé par le protocole et de surcroît, l'étape chloroforme suffit pour un nettoyage complet du fragment. Cette différence de comportement peut avoir plusieurs explications, telle qu'une composition chimique de l'adipocire légèrement différente selon son état d'oxydation et donc un caractère peut être moins polaire pour l'échantillon MC_21_07 que pour l'échantillon MC_21_01 qui permet son extraction complète. On peut également émettre l'hypothèse que l'échantillon MC_21_01 ait subi une dégradation plus intense que MC_21_07, qui a conduit à une interaction entre le lin et le baume selon les hypothèses formulées au paragraphe 5.2.4 et ne permet pas l'extraction des matières imprégnées par ce protocole. Comme précédemment, le caractère nettoyé de l'échantillon est identifiable par l'allure du massif vibrationnel des liaisons CH, faible en intensité et centré autour de 2900 cm^{-1} , ce qui devrait permettre de considérer comme fiable le résultat de la datation radiocarbone.

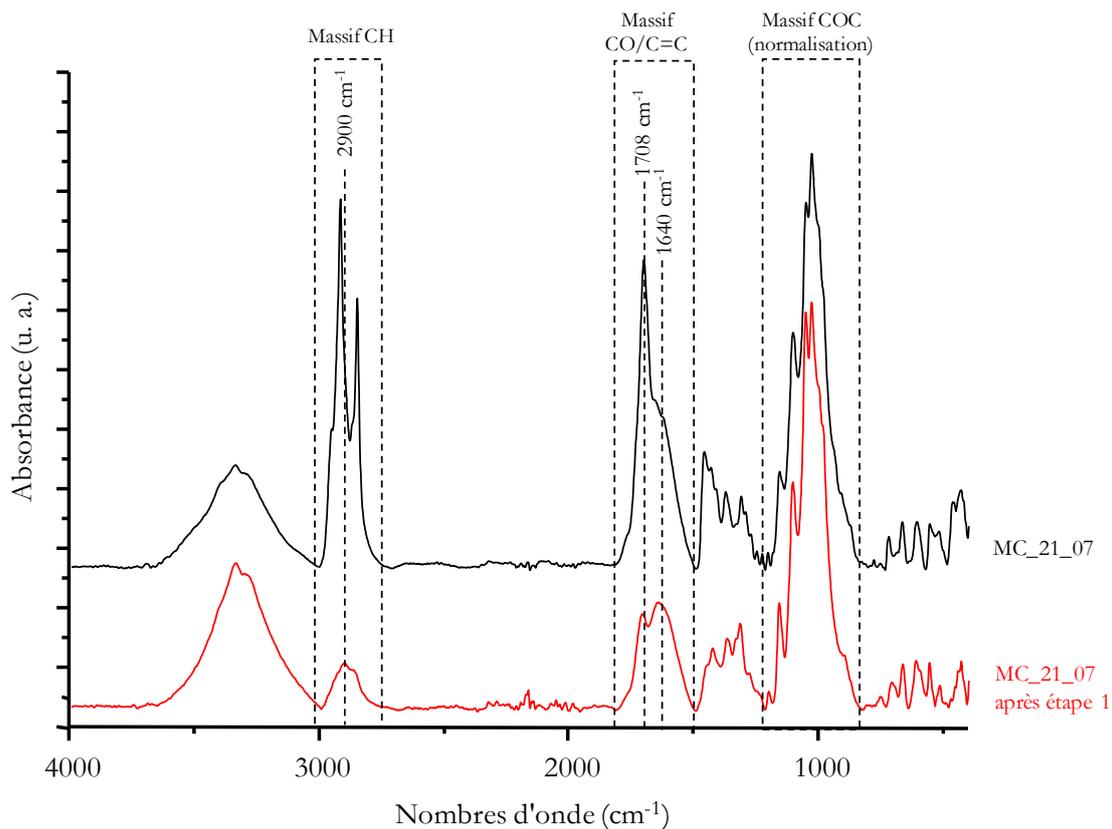


Figure 5-43 : Spectres ATR-IR (Alpha) de l'échantillon MC_21_07 avant et après extraction par l'étape CHCl₃

5.4.3. Datation des échantillons et confrontations aux études précédentes

La datation par le radiocarbone des échantillons présentés au paragraphe 5.4.2 a été réalisée. Neuf échantillons sont analysés : six sont nettoyés (01, 02, 04#1, 05, 06 et 07#2) et trois sont imprégnés (03, 04#2 et 07#2). Le Tableau 5-5 rassemble les résultats de datation avant calibration obtenus pour ces échantillons.

N° SacA	Référence échantillon	Nature	mg C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC	Err pMC	Age BP	Erreur âge BP
64362	MC_21_01	Textile nettoyé	0,59	-31,1	70,738	0,229	2780	30
64363	MC_21_02	Textile nettoyé	1,05	-21,5	72,995	0,246	2530	30
64364	MC_21_03	Textile imprégné	0,41	-23,6	71,185	0,251	2730	30
64365	MC_21_04 #1	Textile nettoyé	0,88	-25,4	75,118	0,224	2300	30
64366	MC_21_04 #2	Textile imprégné	1,10	-26,1	74,617	0,255	2350	30
64367	MC_21_05	Textile nettoyé	0,31	-25,3	73,666	0,277	2455	30
64368	MC_21_06	Textile nettoyé	1,02	-23,2	68,956	0,225	2985	30
64369	MC_21_07 #1	Textile nettoyé	0,97	-22,6	69,365	0,221	2940	30
64370	MC_21_07 #2	Textile imprégné	0,93	-25,6	36,861	0,186	8015	40

Tableau 5-5 : Résultats des datations ^{14}C pour les échantillons archéologiques provenant de la momie n°90001626 du musée des Confluences, avec ou sans extraction selon le protocole mis au point (récapitulé en Figure 5-48)

5.4.3.1. Lien entre âge mesuré et zone de prélèvement : hétérogénéité du baume.

Après calibration avec la courbe INTCAL20, les neuf dates obtenues sont confrontées aux premières datations réalisées au LMC14-LSCE de Saclay dans le cadre de la première étude de 2014 (Quiles *et al.*, 2014). Au cours de cette première étude, les échantillons avaient été prétraités selon le protocole Acide – Base – Acide habituel mais n'avaient pas subi de nettoyage organique. Les dates obtenues en 2014 ont été ici calibrées avec la nouvelle courbe INTCAL20. La Figure 5-44 rassemble les densités d'âge obtenues pour les sept échantillons identifiés comme imprégnés (MC_21_04#2, 2014_22306, MC_21_03, 2014_22304, 2014_22305, 2014_23670 et MC_21_07#2), soit parce qu'ils n'ont pas été extraits, soit parce que l'extraction s'est avérée incomplète après caractérisation par spectroscopie infrarouge. Les échantillons notés MC_21 sont ceux prélevés et datés dans le cadre de cette thèse, les échantillons 2014_23670, 2014_22304 et 2014_22305 sont des prélèvements réalisés lors de l'étude de 2014.

La Figure 5-44 met en évidence la nature hétérogène d'une momie et la diversité des âges obtenus lorsque les prélèvements sont réalisés en différents endroits de la dépouille. Les âges radiocarbone obtenus vont de 8015 ± 40 BP (MC_21_07#2) à 2350 ± 30 BP (MC_21_04#2), indiquant pour les plus anciens un vieillissement de plus de 5500 BP. Les quatre échantillons donnant les âges les plus anciens proviennent de l'incision sur le côté gauche de l'abdomen (MC_21_07#2) ainsi que du bassin (2014_23670, 2014_22305 et 2014_22304). Cette observation est à confronter avec un résultat de caractérisation par GC-MS présenté dans la thèse d'E. Mezzatesta : du bitume est identifié dans un fragment de baume provenant du fémur gauche, à proximité immédiate du bassin de la momie (Mezzatesta, 2019). Les échantillons provenant du cou (MC_21_03) ainsi que de la tête de la momie (2014_22306 et MC_21_04#2) donnent des âges plus récents. Il existe tout de même une forte hétérogénéité entre ces zones de prélèvement, même rapprochées : l'échantillon 2014_22306, provenant de la tête de la dépouille, est plus vieux de près de 2000 BP que l'échantillon MC_21_03 prélevé au niveau du cou et plus vieux de 2300 BP que l'échantillon MC_21_04#2 provenant de la tempe.

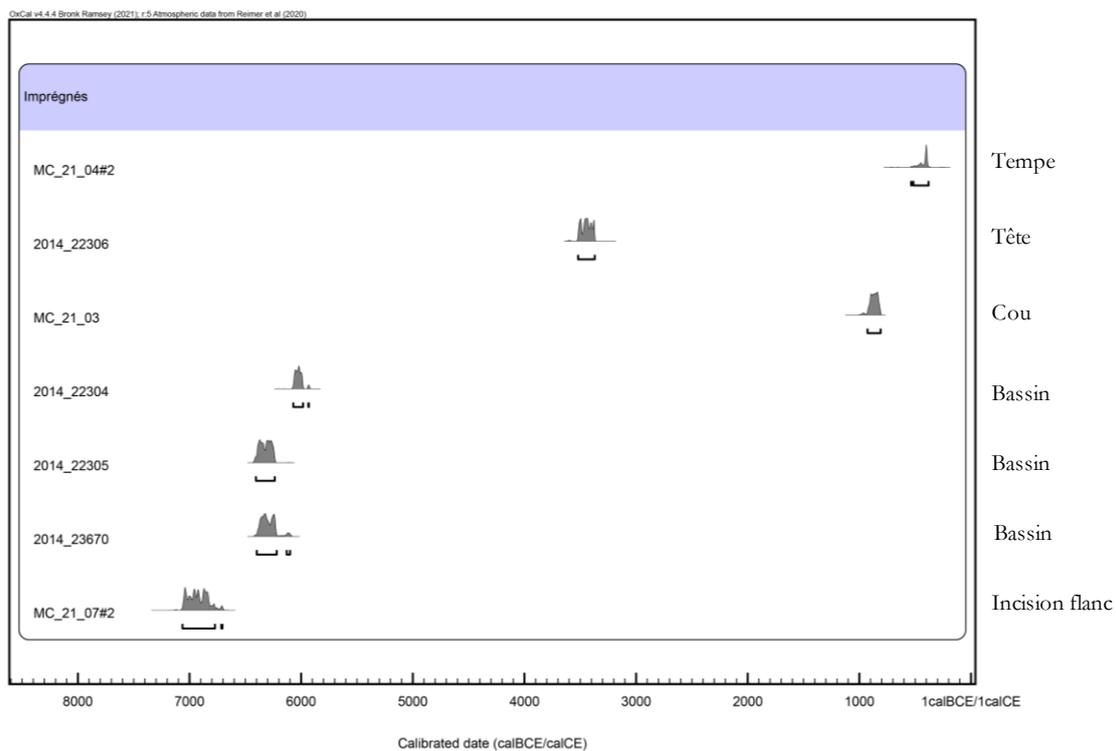


Figure 5-44 : Résultats des datations ^{14}C après calibration (OxCal 4.3 et INTCAL20) des fragments imprégnés échantillonnés sur la momie n°90001626 du musée des Confluences, avec comparaison entre les dates obtenues dans le cadre de cette thèse (MC_21) et les dates obtenues lors de la première étude (2014). Les prélèvements sont ordonnés en fonction de leur position sur la dépouille

5.4.3.2. Efficacité du protocole d'extraction sur l'âge des fragments nettoyés

Deux des échantillons prélevés sur la momie n°90001626 ont été datés par spectrométrie de masse par accélérateur avant et après extraction par solvants organiques. Dans chacun des cas, les échantillons ont aussi été ensuite prétraités par le protocole de routine Acide – Base – Acide. Les résultats obtenus après calibration des âges radiocarbone sont présentés en Figure 5-45. Ils illustrent deux comportements bien distincts : l'échantillon MC_21_07 possède un âge de près de 7000 calBCE avant extraction, considérablement rajeuni à près de 1000 calBCE après le protocole d'extraction. Ce résultat met en évidence deux informations : l'échantillon MC_21_07 était imprégné par des composés fossiles, conduisant à un vieillissement important de l'âge obtenu, et le protocole d'extraction développé a permis d'éliminer une grande quantité de ces composés en permettant l'obtention d'un âge nettement plus jeune pour ce fragment. L'échantillon MC_21_04 illustre le cas du nettoyage d'un fragment de textile imprégné de baume ne contenant vraisemblablement pas de composés fossiles : en effet, la Figure 5-45 illustre le fait que le nettoyage ne joue pas de rôle sur l'âge obtenu pour l'échantillon MC_21_04. Cette observation va dans le même sens que le constat réalisé au paragraphe précédent (5.4.3.1) concernant l'hétérogénéité des matières d'embaumement employées sur le corps.

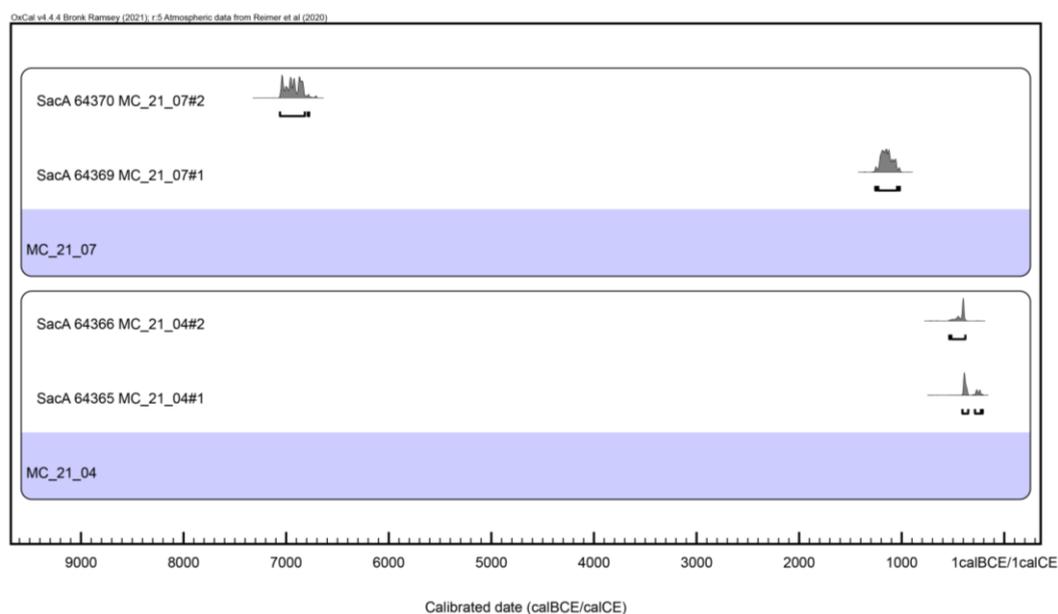


Figure 5-45 : Résultats des datations ¹⁴C (Oxcal4.3 et IntCal20) après calibration de deux fragments, 07 et 04, avant (#2) et après (#1) extraction par la méthodologie par extractions successives avec CHCl₃, hexane et MeOH

5.4.3.3. Modéliser l'âge vrai de la momie à partir des fragments nettoyés

Après nous être intéressés à la variabilité des âges obtenus pour les fragments de textile imprégnés selon leur localisation sur le corps de la momie, nous pouvons nous pencher sur la datation des fragments identifiés comme propres et, de ce fait, les plus susceptibles de donner un âge proche de l'âge réel de la momie. Huit échantillons appartiennent à cette catégorie : six de 2021 (MC_21_02, MC_21_01, MC_21_04#1, MC_21_07#1, MC_21_05 et MC_21_06) et deux de 2014 (2014_23672 et 2014_23673). Notons dans un premier temps que, à la différence des échantillons de 2021 qui ont tous subi une caractérisation par spectroscopie infrarouge et un protocole de nettoyage préalable à la datation, les fragments de 2014 ont été uniquement prétraités avec le protocole de routine Acide – Base – Acide et n'ont pas été caractérisés en amont de la datation. Il n'est donc pas possible de

commenter leurs signatures infrarouges qui auraient pu souligner la présence éventuelle d'un baume non identifié par observation macroscopique.

Ici, deux types de données seront confrontées : d'un côté les spectres infrarouges de chaque échantillon après extraction [Figure 5-46], afin d'estimer la présence éventuelle de baume résiduel pour chaque échantillon et, le cas échéant, de quantifier les reliquats de matière organique imprégnée de façon relative entre fragments grâce à la normalisation des spectres infrarouges sur le massif C-O-C, de l'autre côté les résultats de datation ^{14}C après calibration des âges radiocarbone [Figure 5-47]. Le dialogue entre ces deux figures permet de corréler un spectre avec un âge.

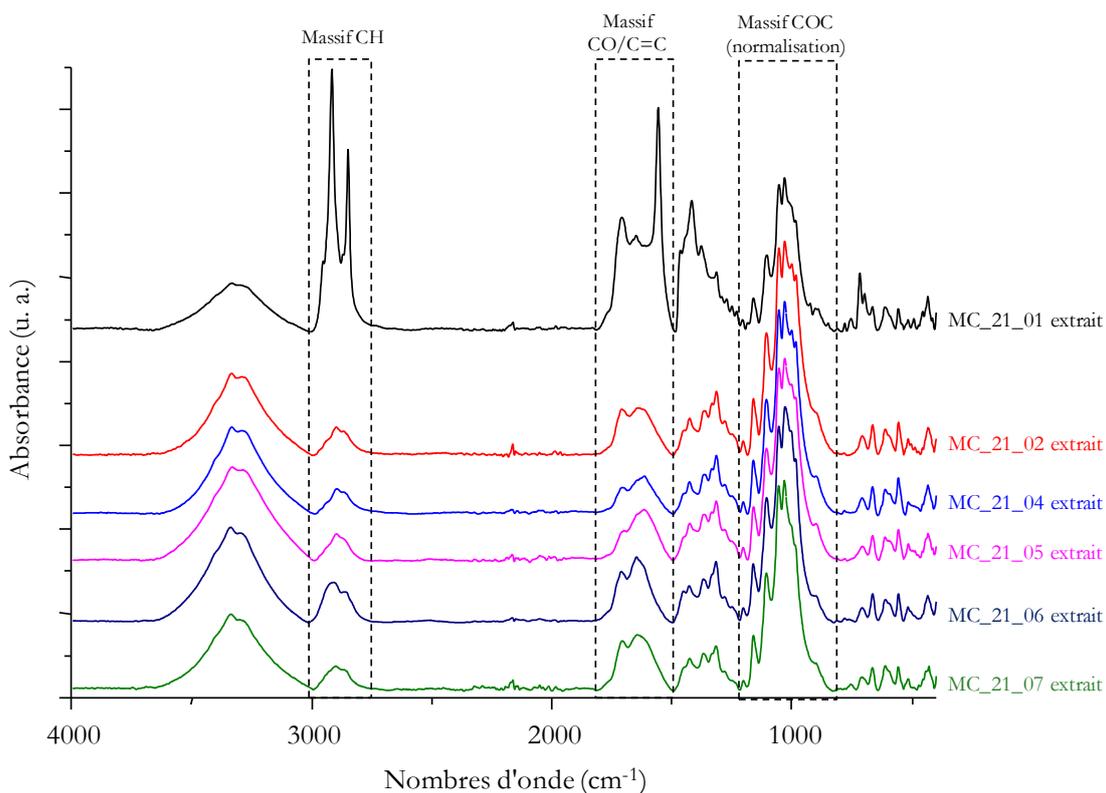


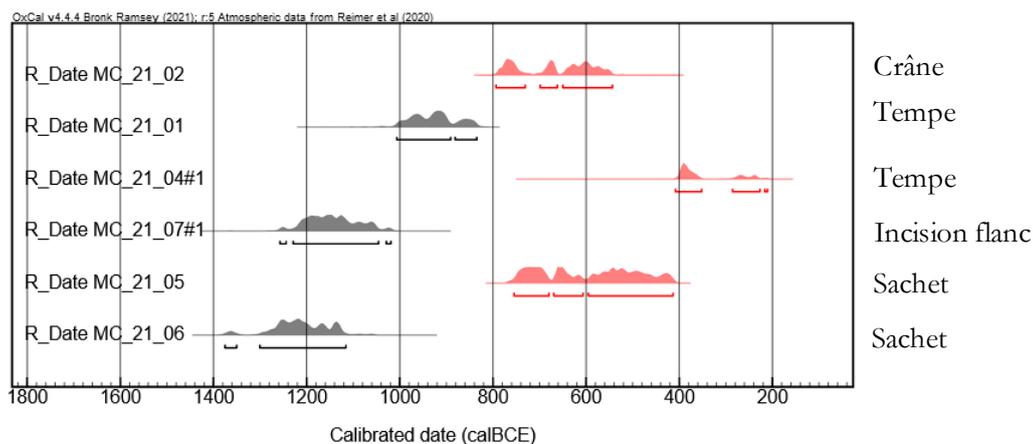
Figure 5-46 : Spectres ATR-IR (Alpha) des six échantillons étudiés en 2021, après extraction selon le protocole synthétisé en Figure 5-48, provenant de la momie n°90001626, conservée au musée des Confluences.

L'observation des spectres infrarouge permet, dans un premier temps, de distinguer l'échantillon MC_21_07#1 des autres. Comme détaillé lors de son extraction, il contient une importante quantité résiduelle d'adipocire, qui se manifeste en infrarouge par des bandes très intenses. Si l'adipocire n'est pas à priori un contaminant pour la datation cet échantillon doit être considéré avec précaution car, compte tenu des bandes vibrationnelles intenses liées à la présence d'adipocire la présence d'autres résidus organiques de type baume n'est pas à exclure, leurs signatures infrarouges pouvant être dissimulés par les bandes d'adipocire. En effet, les hydrocarbures aromatiques du bitume dont la présence est avérée dans ce fragment car à l'origine d'un vieillissement important de l'échantillon observé en Figure 5-45, ne sont pas détectables sur son spectre infrarouge. Les autres spectres infrarouges de la Figure 5-46 (02, 04, 05 et 06) ont la caractéristique commune d'être assimilables à du lin. Toutefois, en observant de façon plus détaillée les massifs vibrationnels des liaisons CH et CO/C=C, de légères variations dans la signature obtenue sont visibles. Les spectres étant normalisés sur la bande la plus intense du spectre, située à 1030 cm^{-1} dans le massif de

vibration des liaisons C-O-C (bande caractéristique de la cellulose), il est possible de quantifier de façon relative les résidus organiques présents dans certains échantillons par comparaison de l'intensité des bandes des massifs vibrationnels des liaisons CH et CO/C=C. Ainsi, comme décrit précédemment lors de la discussion de son extraction, l'échantillon MC_21_06 présente certains marqueurs résiduels de baume organique : son massif CH est relativement intense et présente une amorce de bandes caractéristiques des matériaux retrouvés dans les baumes organiques (corps gras, résines,...), tandis que le massif CO/C=C est également plutôt intense et décrit des bandes plus marquées que pour les autres échantillons, centrées à 1711 et 1647 cm^{-1} .

Les résultats obtenus suite à la datation des échantillons après extraction selon le protocole développé dans cette thèse sont présentés en Figure 5-47. Tout d'abord, nous constatons une importante dispersion des âges obtenus selon les échantillons prélevés. Ces âges, après calibration, vont de près de 1400 calBCE à 200 calBCE. Concernant le protocole d'extraction subi, les échantillons MC_21_01 et MC_21_07 ont été extraits uniquement par l'étape chloroforme du protocole, tandis que les autres (MC_21_02, MC_21_04, MC_21_05 et MC_21_06) ont subi les trois étapes d'extraction (chloroforme, hexane puis méthanol). Pour les raisons expliquées plus haut, l'échantillon MC_21_06 est considéré comme toujours imprégné de faibles quantités de matières organiques, peu détectées en spectroscopie infrarouge mais suffisante pour vieillir la date obtenue. De même, les échantillons MC_21_07 et MC_21_01 donnent des âges qui restent vieillis par rapport à l'âge réel de la momie. En effet, il a été prouvé au paragraphe 5.4.3.2 et en Figure 5-45 que l'échantillon MC_21_07 contenait initialement du bitume fossile et cette présence était la cause d'un vieillissement important de l'échantillon, qui était alors significativement rajeuni par l'étape chloroforme du protocole d'extraction. Toutefois, si une quantité importante de bitume est soluble dans le chloroforme, certaines structures aromatiques présentes dans ce composé d'origine pétrolière ne sont solubles que dans l'hexane, plus apolaire. C'est d'ailleurs cette constatation qui a initialement motivé l'élaboration d'un protocole d'extraction multi solvants. Ici, les échantillons MC_21_01 et MC_21_07, extraits uniquement avec le chloroforme, permettent d'illustrer la nécessité d'une étape d'extraction par l'hexane lorsque du bitume est présent. Toutefois, l'état de conservation de l'échantillon ainsi que la perte de matière engendrée par chaque extraction ne permettent parfois pas de réaliser toutes les étapes d'extraction. Il est donc important de documenter de façon précise les nettoyages et prétraitements subis par l'échantillon avant datation. Dans le cas de la momie n°90001626 du musée des Confluences, il est possible d'émettre l'hypothèse que l'âge réel qui lui est associé soit relativement proche des trois échantillons présentant les signatures les plus proches du lin propre tout en ayant subi les trois étapes de lavage organique, à savoir MC_21_02, MC_21_04#1 et MC_21_05. Les distributions à 95,4% et 2σ associées sont respectivement comprises entre 794 calBCE et 544 calBCE (MC_21_02), 409 calBCE et 211 calBCE (MC_21_04#1) ainsi que 755 calBCE – 414 cal BCE (MC_21_05). Notons enfin que ces distributions d'âge se concentrent autour d'un plateau de la courbe de calibration IntCal20 des âges radiocarbone (plateau du Hallstatt), ce qui implique les intervalles de temps relativement larges obtenus après calibration [Figure 5-47].

A)



B)

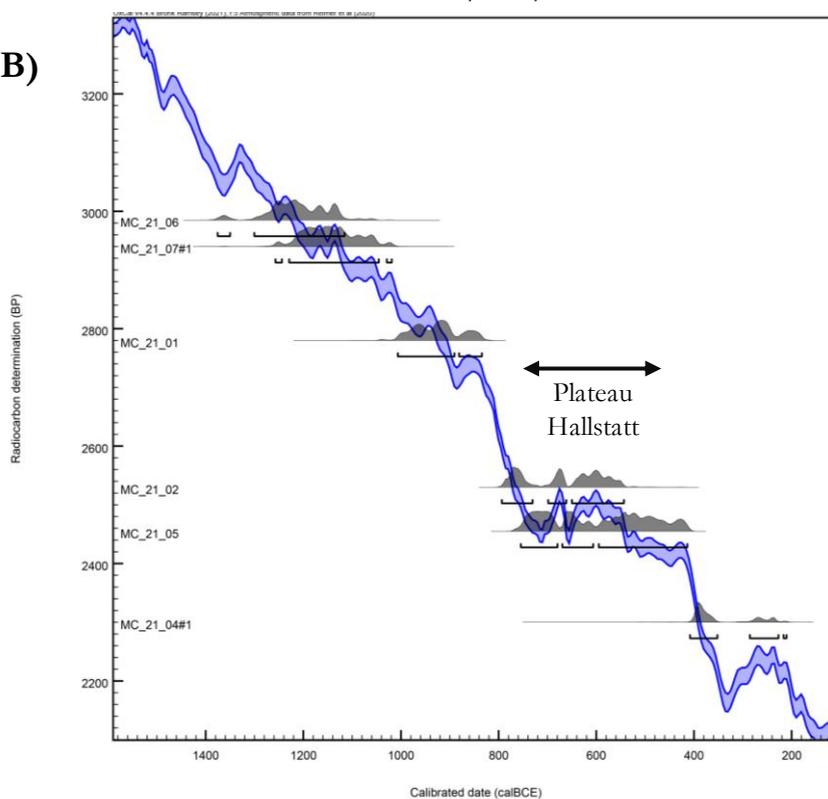


Figure 5-47 : Résultats des datations ^{14}C après calibration (Oxcal 4.3 et IntCal20) des fragments nettoyés.
A) Comparaison des densités calibrées après extraction. Les densités rouges sont celles qui se rapprochent le plus de l'âge réel de la momie
B) Densités calibrées des fragments nettoyés placés sur la courbe de calibration IntCal20 avec le plateau du Hallstatt

5.4.4. Conclusion autour de l'étude et de la datation de la momie n°90001626

L'étude combinant caractérisation et datation de fragments prélevés sur la momie n°90001626 conservée au musée des Confluences fournit des résultats prometteurs. Dans un premier temps, l'analyse par spectroscopie infrarouge montre que l'ensemble des fragments de textile prélevés présente des traces d'imprégnation, qu'il s'agisse d'adipocire ou de baume. L'ensemble des prélèvements réalisés nécessitent donc un protocole d'extraction

préalablement à la datation. D'autre part, la datation réalisée sur plusieurs fragments imprégnés et la comparaison réalisée avec les dates obtenues en 2014 (Quiles *et al.*, 2014) a mis en évidence une importante variabilité entre les âges obtenus, qui confirme une grande hétérogénéité des matières d'embaumement employées. Si certains prélèvements donnent des âges compris entre 7000 et 6000 calBCE, d'autres sont nettement plus jeunes (autour de 1000 calBCE) plus proches des âges obtenus pour les fragments non imprégnés. Cette constatation a également permis de déduire l'influence de la zone de prélèvement sur le corps : les fragments de textile imprégnés prélevés au niveau de la tête et du cou donnent des âges beaucoup plus jeunes que les échantillons provenant des parties basses de la momie (rembourrage interne, bassin, fémur), ce qui conduit à souligner que des substances différentes ou des proportions différentes de matériaux fossiles ont pu être utilisées lors des procédés complexes utilisés pour l'embaumement. Le protocole d'extraction développé en paragraphe 5.3 a été adapté aux fragments de textile provenant de cette momie et nous avons ainsi mis en évidence l'importance de toutes les étapes d'extraction, surtout des étapes chloroforme et hexane, pour éliminer la totalité des composés fossiles imprégnés même si ceux-ci sont présents en quantité trop faible pour être détectables par spectroscopie infrarouge. Le dialogue entre les résultats des extractions réalisées, les caractérisations physico-chimiques par ATR-IR et par CCM, et les datations a permis de proposer un intervalle de temps probablement proche de l'âge vrai de la momie n°90001626. Celui-ci est mis en évidence par les trois distributions d'âges calibrées rouges en Figure 5-47.

5.5. Conclusion

Ce chapitre s'articule en plusieurs parties afin de proposer une méthodologie complète pour la caractérisation et la datation des textiles archéologiques retrouvés sur sites égyptiens. Dans un premier temps, la notion d'imprégnation a été définie à travers l'idée de la stratigraphie du bandeletage d'une momie, introduisant l'idée que des prélèvements réalisés en des lieux différents de la momie ne seront *a priori* pas équivalents, ni par leur composition chimique ni du point de vue de la datation. Ensuite, le paragraphe 5.1 propose plusieurs approches complémentaires pour suivre le degré d'imprégnation d'un échantillon modèle, par comparaison des rapports d'intensité ou bien des rapports d'aires du spectre infrarouge, de façon analogue à la méthodologie de diagnostic d'altération du lin établi en chapitre 3. Ces approches sont confrontées puis ajustées à plusieurs corpus de textiles archéologiques : tombe KV40, site de la nécropole de l'Assassif, textiles des réserves du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre.

Après avoir proposé un moyen de discriminer les états d'imprégnation d'un textile, le paragraphe 5.2 se penche sur les protocoles d'extraction utilisables pour nettoyer les échantillons imprégnés. Plusieurs systèmes d'extraction sont comparés (bain à ultrasons, appareil de Soxhlet, extraction accélérée par solvants) ainsi que plusieurs solvants. Différents vieillissements expérimentaux (modérés et intenses) sont également réalisés pour que les échantillons imprégnés présentent une difficulté d'extraction comparable à un échantillon archéologique. Ainsi, en l'absence de vieillissement et suite à un vieillissement modéré, c'est la répétition d'extractions au chloroforme par le bain à ultrasons qui s'est avérée la plus performante. L'utilisation successive de solvants de polarités différentes (hexane et méthanol par exemple) afin de mieux extraire les organiques exogènes a également été étudiée et a été retenue pour nettoyer les échantillons archéologiques. D'autre part, si l'absence de vieillissement et le vieillissement modéré ne semblent pas causer d'interaction entre le lin et le bitume, ce n'est pas le cas du vieillissement intense (à haute température pendant des durées prolongées). L'hypothèse, émise puis vérifiée, est celle d'une estérification entre les hydroxyles de la cellulose et les fonctions acides de plusieurs composés du baume. On observe également qu'une telle réaction a lieu quelle que soit la composition chimique du baume (avec ou sans bitume) et que, si du bitume est présent, cette interaction a pour conséquence de ne plus permettre son extraction complète par le chloroforme. Plusieurs protocoles sont proposés pour rompre cette liaison et c'est l'hydrolyse basique de l'échantillon qui permet une meilleure extraction du baume et, si du bitume est présent, d'obtenir un âge plus proche de l'âge du lin de référence.

Le paragraphe 5.3 propose une étude archéométrique globale sur un ensemble de textiles, associés à des périodes et des contextes funéraires variés, conservés dans les réserves du musée du Louvre. Cette étude repose sur un diagnostic d'imprégnation, l'ajustement du protocole d'extraction en repartant des résultats obtenus pour les échantillons modérément vieillis au paragraphe 5.2 qui a abouti à un protocole par extractions successives par le chloroforme, le méthanol puis l'hexane. Après extraction, les fragments de textile ont été datés par le radiocarbone et les extraits ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et chromatographie sur couche mince. Il a ainsi été possible d'identifier la présence de faibles quantités de composés fossiles imprégnés dans certains échantillons.

Le paragraphe 5.4 s'intéresse à la datation d'une momie embaumée du musée des Confluences et reprend ainsi la suite de plusieurs études ayant mis en évidence la présence de bitume et de difficultés de datation pour cette momie.

Plusieurs fragments sont échantillonnés puis extraits ou datés en l'état. Ils permettent de mettre en évidence plusieurs observations : tout d'abord, la nature chimique des matières d'embaumement varie selon le lieu de prélèvement sur le corps. En effet, les âges obtenus pour les prélèvements autour de la taille de la momie (abdomen, bassin, fémur) sont significativement vieillis par rapport aux échantillons venant de la tête de la dépouille. D'autre part, le protocole d'extraction ajusté [Figure 5-48] permet d'obtenir des âges beaucoup plus proches de l'âge réel du textile, et vraisemblablement de la momie, lorsque du bitume est présent dans le prélèvement. Enfin, les trois étapes d'extraction sont nécessaires (notamment le chloroforme et l'hexane) pour une bonne décontamination du textile en composés fossiles. Il a ainsi été possible d'approximer l'âge réel de la momie.

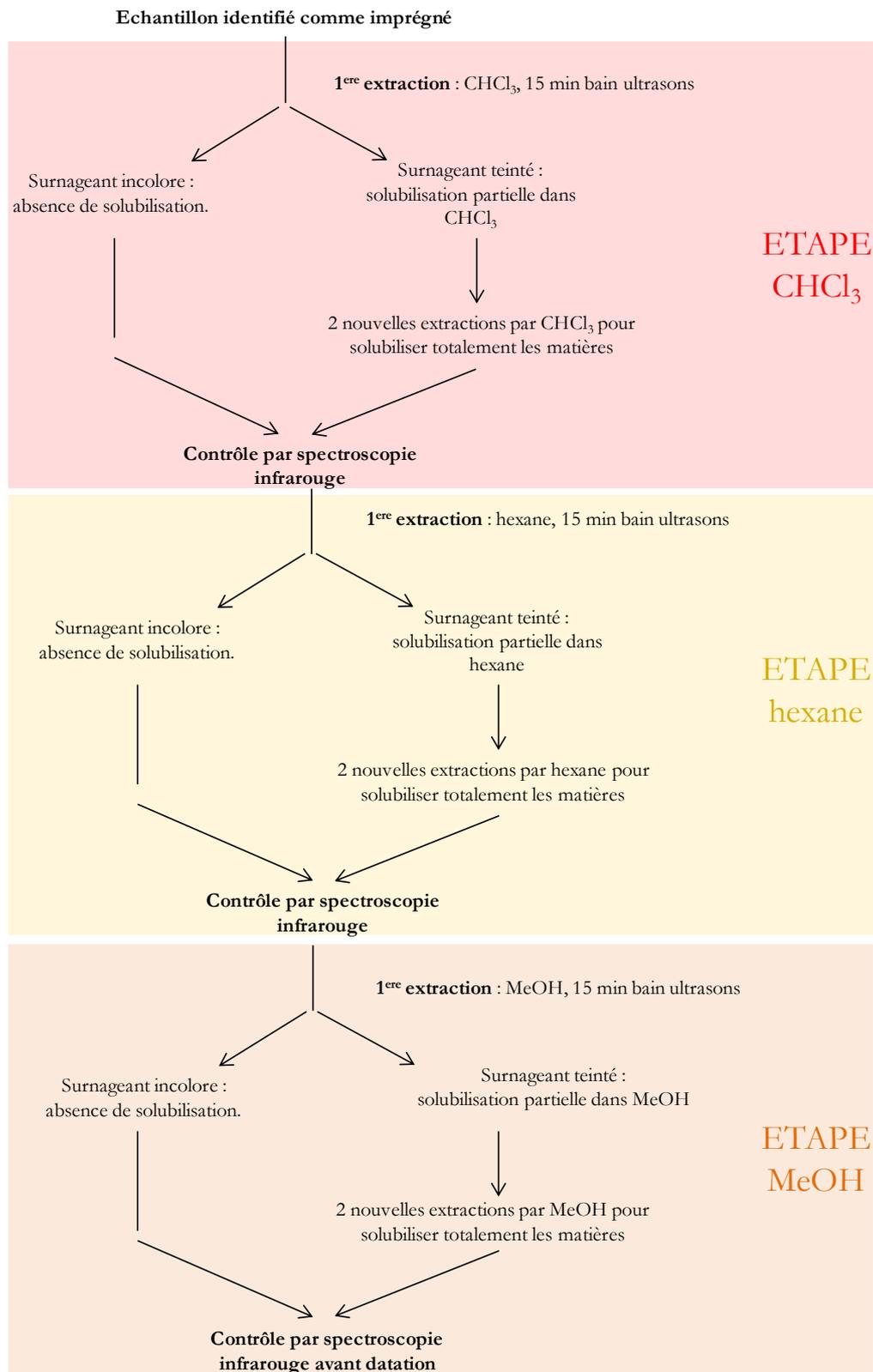


Figure 5-48 : Schéma du protocole d'extraction global tel qu'utilisé sur les échantillons de la momie n°90001626

Enfin, ce chapitre s'est exclusivement penché sur la question de l'imprégnation, de la contamination ainsi que du diagnostic par caractérisation et de la datation d'échantillons muséaux, au contexte archéologique parfois funéraire mais souvent non spécifié. Ici, les textiles du musée du Louvre ont été sélectionnés sur l'unique critère de leur imprégnation, identifié grâce aux diagnostics proposés en début de chapitre. C'est cette imprégnation qui en fait des échantillons idéaux pour le développement méthodologique d'un protocole d'extraction. Ce protocole a ensuite été appliqué et ajusté au cas d'une momie conservée au musée des Confluences, déjà étudiée par le passé et dont la présence de contaminant fossile tel que le bitume a préalablement été attestée. Cette momie a donc permis de se confronter au cas où du bitume a été employé dans le baume d'une momie.

Bibliographie chapitre 5

Aufderheide, A. C., Nissenbaum, A., Cartmell, L., 2004. Radiocarbon date recovery from bitumen-containing Egyptian embalming resin. *The Journal of the Society for the Study of Egyptian Antiquities*, 31.

Brock, F., Dee, M., Hughes, A., Snoeck, C., Staff, R., Bronk Ramsey, C., 2018. Testing the Effectiveness of Protocols for Removal of Common Conservation Treatments for Radiocarbon Dating. *Radiocarbon*, 60, 1 : 35-50. DOI : 10.1017/RDC.2017.68.

Bruhn, F., Duhr, A., Grootes, P. M., Mintrop, A., Nadeau, M.-J., 2001. Chemical Removal of Conservation Substances by “Soxhlet“-Type Extraction. *Radiocarbon*, 43, 2A : 229-237. DOI : 10.1017/S0033822200038054.

Charrié-Duhaut, A., Connan, J., Rouquette, N., Adam, P., Barbotin, C., de Rozières, M.-F., Tchapla, A., Albrecht, P., 2007. The canopic jars of Rameses II: real use revealed by molecular study of organic residues. *Journal of Archaeological Science*, 34, 6 : 957-967. DOI : 10.1016/j.jas.2006.09.012.

Clark, K. A., Ikram, S., Evershed, R. P., 2016. The significance of petroleum bitumen in ancient Egyptian mummies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 374 : 20160229. DOI : <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0229>.

Cockitt, J., Lamb, A., Metcalfe, R., 2020. An ideal solution? Optimising pretreatment methods for artificially mummified ancient Egyptian tissues. *Rapid communications in mass spectrometry*, 34, 8 : e8686. DOI : 10.1002/rcm.8686.

Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., Ribechini, E., 2003. The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy). *Archaeometry*, 45, 4 : 659-674. DOI : 10.1046/j.1475-4754.2003.00135.x.

Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., Ribechini, E., 2005. Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry*, 79, 1 : 83-90. DOI : 10.1016/j.microc.2004.05.004.

Connan, J., Dessort, D., 1989. Du bitume de la Mer Morte dans les baumes d'une momie égyptienne: identification par critères moléculaires. *Comptes rendus de l'Académie des sciences - Série 2 : Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 309, 17 : 1665-1672.

Cotte, M., Walter, P., Tsoucaris, G., Dumas, P., 2005. Studying skin of an Egyptian mummy by infrared microscopy. *A Collection of Papers Presented at the 3rd International Conference « Shedding Light on Disease: Optical Diagnostics for the New Millennium (SPEC 2004) », Newark, NJ, USA, 19-23 June 2004. Dedicated to Professor Henry Mantsh*, 38, 1 : 159-167. DOI : 10.1016/j.vibspec.2005.02.024.

- Crépy, L., Chaveriat, L., Banoub, J., Martin, P., Joly, N., 2009. Synthesis of Cellulose Fatty Esters as Plastics—Influence of the Degree of Substitution and the Fatty Chain Length on Mechanical Properties. *ChemSusChem*, 2, 2 : 165-170. DOI : 10.1002/cssc.200800171.
- Daher, C., Bellot-Gurlet, L., Le Hô, A.-S., Paris, C., Regert, M., 2013. Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures. *Talanta*, 115 : 540-547. DOI : 10.1016/j.talanta.2013.06.014.
- Dee, M. W., Palstra, S. W. L., Aerts-Bijma, A. T., Bleeker, M. O., de Bruijn, S., Ghebru, F., Jansen, H. G., Kuitens, M., Paul, D., Richie, R. R., Spriensma, J. J., Scifo, A., van Zonneveld, D., Verstappen-Dumoulin, B. M. A. A., Wietzes-Land, P., Meijer, H. A. J., 2019. Radiocarbon dating at Groningen: new and updated chemical pretreatment procedures. *Radiocarbon* : 1-12. DOI : 10.1017/RDC.2019.101.
- Duchatel-Crépy, L., Joly, N., Martin, P., Marin, A., Tahon, J.-F., Lefebvre, J.-M., Gaucher, V., 2020. Substitution degree and fatty chain length influence on structure and properties of fatty acid cellulose esters. *Carbohydrate Polymers*, 234 : 115912. DOI : 10.1016/j.carbpol.2020.115912.
- Evershed, R. P., 1992. Chemical composition of a bog body adipocere. *Archaeometry*, 34, 2 : 253-265. DOI : 10.1111/j.1475-4754.1992.tb00496.x.
- Forbes, S., Stuart, B., Dadour, I., Dent, B., 2004. A Preliminary Investigation of the Stages of Adipocere Formation. *Journal of Forensic Sciences*, 49, 3 : JFS2002230-9. DOI : 10.1520/JFS2002230.
- Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Belgacem, M. N., Gandini, A., 2006. Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2 : 1093-1102. DOI : 10.1002/app.23454.
- Ghezal, S., Ciesielski, E., Girard, B., Creuzieux, A., Gosnell, P., Mathe, C., Vieillescazes, C., Roure, R., 2018. Embalmed heads of the Celtic Iron Age in the south of France. *Journal of Archaeological Science*, 101 : 181-188. DOI : 10.1016/j.jas.2018.09.011.
- Gülaçar, F. O., Buchs, A., Susini, A., 1989. Capillary gas chromatography-mass spectrometry and identification of substituted carboxylic acids in lipids extracted from a 4000-year-old nubian burial. *Journal of Chromatography A*, 479 : 61-72. DOI : 10.1016/S0021-9673(01)83317-3.
- Hua, Q., 2009. Radiocarbon: A chronological tool for the recent past. *Dating the Recent Past*, 4, 5 : 378-390. DOI : 10.1016/j.quageo.2009.03.006.
- Hua, Q., Barbetti, M., Rakowski, A. Z., 2013. Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010. *Radiocarbon*, 55, 4 : 2059-2072. DOI : 10.2458/azu_js_rc.v55i2.16177.
- Ismail, A. A., van de Voort, F. R., Emo, G., Sedman, J., 1993. Rapid quantitative determination of free fatty acids in fats and oils by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 4 : 335-341. DOI : 10.1007/BF02552703.
- Izzo, F. C., Zendri, E., Bernardi, A., Balliana, E., Sgobbi, M., 2013. The study of pitch via gas chromatography–mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *Journal of Archaeological Science*, 40, 1 : 595-600. DOI : 10.1016/j.jas.2012.06.017.
- Jones, J., Higham, T. F. G., Oldfield, R., O'Connor, T. P., Buckley, S. A., 2014. Evidence for Prehistoric Origins of Egyptian Mummification in Late Neolithic Burials. *PLOS ONE*, 9, 8 : e103608. DOI : 10.1371/journal.pone.0103608.
- Koller, J., Baumer, U., Kaup, Y., Weser, U., 2005. Herodotus' and Pliny's embalming materials identified on Ancient Egyptian mummies. *Archaeometry*, 47, 3 : 609-628. DOI : 10.1111/j.1475-4754.2005.00222.x.
- Levin, I., Kromer, B., 2004. The Tropospheric ¹⁴CO₂ Level in Mid-Latitudes of the Northern Hemisphere (1959–2003). *Radiocarbon*, 46, 3 : 1261-1272. DOI : 10.1017/S0033822200033130.

Marković, M., Mezzatesta, E., Porcier, S., Vieillescazes, C., Mathe, C., 2020. Chemical characterization of embalming materials of four ibis mummies from the Musée des Confluences, Lyon. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34 : 102624. DOI : 10.1016/j.jasrep.2020.102624.

Ménager, M., Azémard, C., Vieillescazes, C., 2014. Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS. *Microchemical Journal*, 114 : 32-41. DOI : 10.1016/j.microc.2013.11.018.

Mezzatesta, E., 2019. Caractérisation moléculaire de baumes de momies humaines d’Egypte ancienne. Thèse de doctorat. Université d’Avignon et des Pays du Vaucluse, Avignon.

Quiles, A., Delque-Kolic, E., Bellot-Gurlet, L., Comby-Zerbino, C., Ménager, M., Paris, C., Souprayan, C., Vieillescazes, C., Andreu-Lanoë, G., Madrigal, K., 2014. Embalming as a Source of Contamination for Radiocarbon dating of Egyptian Mummies: On a New Chemical Protocol to Extract Bitumen. *ArcheoSciences*, 38 : 135-149. DOI : 10.4000/archeosciences.4222.

Reimer, P. J., Austin, W. E. N., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Butzin, M., Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hajdas, I., Heaton, T. J., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kromer, B., Manning, S. W., Muscheler, R., Palmer, J. G., Pearson, C., van der Plicht, J., Reimer, R. W., Richards, D. A., Scott, E. M., Southon, J. R., Turney, C. S. M., Wacker, L., Adolphi, F., Büntgen, U., Capano, M., Fahrni, S. M., Fogtmann-Schulz, A., Friedrich, R., Köhler, P., Kudsk, S., Miyake, F., Olsen, J., Reinig, F., Sakamoto, M., Sookdeo, A., Talamo, S., 2020. The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, 62, 4 : 725-757. DOI : 10.1017/RDC.2020.41.

Robinson, N., Evershed, R. P., Higgs, W. J., Jerman, K., Eglinton, G., 1987. Proof of a pine wood origin for pitch from Tudor (Mary Rose) and Etruscan shipwrecks: application of analytical organic chemistry in archaeology. *Analyst*, 112 : 637-644. DOI : 10.1039/AN9871200637.

Stuart, B. H., Forbes, S., Dent, B. B., Hodgson, G., 2000. Studies of adipocere using diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 24, 2 : 233-242. DOI : 10.1016/S0924-2031(00)00097-7.

Takatori, T., 2001. The mechanism of human adipocere formation. *Legal Medicine*, 3, 4 : 193-204. DOI : 10.1016/S1344-6223(01)00036-0.

Wojcieszak, M., Van den Brande, T., Ligovich, G., Boudin, M., 2020. Pretreatment protocols performed at the Royal Institute for Cultural Heritage (RICH) prior to AMS ¹⁴C measurements. *Radiocarbon*, 62, 5 : e14-e24. DOI : 10.1017/RDC.2020.64.

Yatsishina, E. B., Pozhidaev, V. M., Vasilyeva, O. A., Dyuzheva, O. P., Sergeeva, Y. E., Retivov, V. M., Tereschenko, E. Yu., Kulikova, I. S., Vaschenkova, E. S., Kozhukhova, E. I., 2019. The determination of the origin of natural bitumen in mummifying resins of Ancient Egyptian mummies from the collection of the Pushkin Museum of Fine Arts. *Fine Chemical Technologies*, 14, 4 : 45-58. DOI : <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-45-58>.

Conclusion générale

Le climat particulièrement aride de l'Égypte permet une préservation remarquable des textiles, fréquemment mis au jour sur les sites archéologiques. Associés à des usages variés, ils sont des marqueurs de vie et de mort, de techniques et de savoir-faire et les développements récents de l'archéométrie contribuent à documenter leurs fonctions et leur conservation. La problématique de cette thèse a pour finalité d'assurer la datation radiocarbone des textiles de l'Égypte ancienne. Fabriqués à partir de fibre de lin, un matériau à courte durée de vie, les textiles sont souvent associés à des événements historiques précis et peuvent être de bons *proxies* pour contribuer à construire une chronologie absolue de l'Égypte ancienne. Toutefois, la justesse de cette datation reste soumise à deux conditions :

- Le textile doit avoir une bonne représentativité archéologique, c'est-à-dire que le fragment analysé doit pouvoir convenablement représenter l'évènement que nous cherchons à lui associer et idéalement, ne pas avoir été réemployé. L'hypothèse d'un textile ayant été utilisé avant d'être abandonné est toujours vraisemblable et doit être prise en compte dans l'interprétation du résultat.

- L'absence de matières imprégnées susceptibles de modifier l'âge obtenu lors de la datation. Des mélanges organiques complexes peuvent en effet être retrouvés imprégnés aux textiles (corps gras, résines, cires, gommes, bitume...). Certains de ces composés vont modifier de façon importante l'âge obtenu pour le textile s'ils ne sont pas extraits avant datation : c'est notamment le cas du bitume, constitué de carbone fossile.

Les objectifs de ce projet de thèse sont pluriels. Tout d'abord, des approches analytiques peu invasives (spectroscopie infrarouge, chromatographie sur couche mince), robustes et portables ont été développées pour une étude du matériau dès le site de prélèvement (fouilles, réserves muséales...). Cette première étape permet de réaliser un diagnostic d'imprégnation des fragments de textile afin d'orienter la stratégie de prélèvement pour datation. Elle fournit également des informations structurales liées à l'état d'altération des textiles prélevés qui pourront ultérieurement être utilisées pour leur conservation. Ensuite, dans le cas où les fragments de lin archéologiques sont imprégnés de matières organiques exogènes, un protocole d'extraction par solvants organiques a été mis en place afin

Conclusion générale

de nettoyer les échantillons des résidus imprégnés, particulièrement les hydrocarbures fossiles susceptibles d'être présents et de modifier significativement l'âge obtenu lors de la datation radiocarbone. Ce protocole, développé en France en amont de datations par SMA (spectrométrie de masse par accélérateur) et par CSL (comptage par scintillation liquide), doit être applicable en routine dans les laboratoires de datation radiocarbone et en particulier au pôle archéométrie de l'IFAO, au Caire, qui possède l'unique système de datation (CSL) en activité actuellement en Égypte. Enfin, les résidus organiques extraits doivent être caractérisés afin d'identifier les composés éventuellement fossiles présents et assurer la datation obtenue. Cette caractérisation des matières organiques imprégnées permet également de restituer des pratiques anciennes impliquant l'utilisation de certaines résines, huiles ou encore gommes végétales.

Le premier axe de développement méthodologique présenté dans ce manuscrit concerne le lin brut, sans imprégnation, et l'identification par spectroscopie infrarouge des descripteurs des états de dégradation dans lesquels il peut être retrouvé. Cette étude facilite le diagnostic d'imprégnation du lin : en documentant l'évolution des signatures vibrationnelles qu'il est possible d'obtenir pour un lin dégradé non imprégné, il sera par la suite possible d'estimer l'influence de composés organiques exogènes à partir du spectre infrarouge du lin imprégné. Dans un premier temps, des échantillons modèles ont été préparés à partir de lin de référence moderne auxquels sont appliqués des protocoles d'altération expérimentaux. L'évolution de l'aspect des textiles ainsi que celle des spectres infrarouges obtenus après traitement thermique, immersion dans un milieu plutôt acide ou basique ou combinaison de ces facteurs, ont pu être suivies. Afin de traduire de façon quantitative les évolutions qualitatives observées sur les signatures infrarouge, deux approches ont été proposées : la première consiste à comparer les rapports d'intensité d'absorbance entre deux massifs vibrationnels, la seconde sur une comparaison des rapports d'aires de bandes associées à ces deux mêmes massifs, les zones vibrationnelles associées aux massifs de vibration des liaisons CH et CO traduisant la majorité de la variabilité des spectres. L'utilisation combinée de ces deux outils quantifie les états de dégradation obtenus pour le lin. La comparaison des rapports d'intensité a, dans ce cas précis, conduit à une meilleure discrimination des échantillons que celle des rapports d'aires. Nous avons également pu observer plus globalement la réaction des différents constituants du lin lorsqu'on soumet celui-ci à des protocoles de dégradation relativement agressifs. Le massif vibrationnel des liaisons CO et C=C est ainsi modifié par des facteurs variés et très distincts (traitement thermique, oxydation,...) et l'évolution de ses contributions constitutives peut être difficile à attribuer à un phénomène en particulier. En revanche, le massif vibrationnel des liaisons CH est plus simple à appréhender : deux de ces contributions, vraisemblablement dues à la présence d'hémicelluloses diminuent nettement lors de l'altération du lin. Cette observation donne une lecture relativement simplifiée du spectre de lin non imprégné quelques soient les processus qui ont conduit à sa dégradation. Les résultats obtenus sur échantillons modèles ont ensuite été confrontés aux caractérisations de fragments de textiles archéologiques, provenant de deux sites archéologiques (KV 40 et Assassif) et pour lesquels l'étude a été menée en Égypte. Il a ainsi été possible de discuter les différents états d'altération observés ainsi que les modifications de cristallinité de la cellulose.

Le deuxième volet étudié ici s'intéresse à la composition moléculaire des matériaux organiques archéologiques, complexes, fréquemment retrouvés au contact de textiles et regroupés sous le terme générique de « baumes ». L'objectif de cette étude est de proposer une stratégie analytique efficace pour un diagnostic de contamination par du carbone fossile à mettre en place dès le site d'échantillonnage. Une première approche a consisté à s'intéresser à des

baumes expérimentaux préparés au laboratoire. Leur caractérisation a d'abord été réalisée par spectroscopie infrarouge (ATR-IR) globale de l'échantillon ainsi que sur les fractions organiques de polarité croissante (hexane, chloroforme, méthanol) extraites à partir du baume brut. Partant des premières informations moléculaires données par la spectroscopie infrarouge, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a permis une caractérisation plus complète de l'échantillon et la chromatographie sur couche mince (CCM) a séparé efficacement chaque baume en ses familles chimiques constitutives. Ce travail préparatoire sur matériaux modernes a ensuite autorisé l'élaboration d'un protocole analytique intégré pour la détection d'hydrocarbures fossiles dans les échantillons archéologiques. L'utilisation combinée d'ATR-IR, GC-MS et CCM a été appliquée à la caractérisation de deux fragments de baumes archéologiques provenant des réserves du musée du Louvre. En particulier, le bitume présent dans le baume de la momie de Padiimenipet, détecté par GC-MS lors d'une étude antérieure (Connan, 2005) a été identifié par CCM, ce qui a mis en lumière le potentiel de cette deuxième technique pour un diagnostic de présence d'hydrocarbures dans un échantillon organique complexe. Les hydrocarbures, fossiles ou non, sont des composés beaucoup plus apolaires que les autres constituants d'un baume organique et sont, à ce titre, distinguables notamment des résines. La datation radiocarbone de différents fragments de baume a mis en évidence la forte hétérogénéité du baume. La CCM s'est ainsi avérée être un outil puissant, robuste et nomade pour la séparation des familles chimiques présentes au sein d'un baume organique.

Le troisième aspect traité dans ce manuscrit concerne la possibilité d'utiliser la spectroscopie infrarouge pour proposer un diagnostic d'imprégnation des textiles, ainsi que la mise en œuvre d'un protocole d'extraction pour éliminer les matières organiques imprégnées et les caractériser après extraction. Les échantillons modèles préparés au laboratoire, constitués de lin de référence imprégné de différents baumes, vieillis ou non, ont permis le développement de la méthode de diagnostic d'imprégnation par spectroscopie infrarouge. Celle-ci repose sur l'utilisation de deux paramètres complémentaires (rapports d'intensité d'absorbance et rapports d'aires), de façon analogue aux traitements réalisés pour diagnostiquer l'état de dégradation du lin. Le diagnostic est ensuite appliqué à plusieurs corpus d'échantillons archéologiques : deux inédits provenant de fouilles récentes menées en Égypte (Assassif, KV 40), le dernier provenant des collections du département d'Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre. L'utilisation combinée des deux représentations permet de distinguer efficacement les échantillons imprégnés des échantillons de lin propre dégradé. Les échantillons modèles ont également permis le développement du protocole d'extraction : plusieurs solvants et plusieurs dispositifs d'extraction ont pu être comparés. Afin de prendre en compte la possibilité d'une interaction lin – baume lors de la dégradation naturelle rencontrée pour les échantillons anciens, plusieurs protocoles de vieillissement artificiel (modéré et intense) ont été appliqués aux échantillons modèles avant extraction et datation radiocarbone. Il a ainsi été possible de vérifier par datation et par caractérisation en spectroscopie infrarouge que l'extraction la plus efficace était obtenue avec trois extractions successives de chloroforme par bain à ultrasons. Toutefois, dans le cas d'un échantillon archéologique, la diversité des familles chimiques présentes conduit à avoir recours à une stratégie d'extraction plus complète, impliquant un premier cycle de nettoyage par le chloroforme, puis un deuxième par l'hexane, suivi d'un dernier avec le méthanol. Cette méthodologie permet de récupérer les traces les plus infimes de composés organiques imprégnés et la propreté de l'échantillon après extraction est suivie par observation visuelle des surnageants récupérés ainsi que par spectroscopie infrarouge du textile nettoyé. La caractérisation des résidus secs extraits permet d'identifier les substances constituant le mélange, notamment de diagnostiquer la présence d'hydrocarbures.

Conclusion générale

Le corpus d'échantillons de textiles provenant des réserves du musée du Louvre a aidé à confronter le processus de caractérisation et d'extraction à la réalité d'un échantillon archéologique. Dans le cas de cette étude, en plus du textile nettoyé, les extraits organiques ont également été caractérisés par ATR-IR et CCM. Il a ainsi été possible de corrélérer la présence de certains marqueurs physico-chimiques aux dates radiocarbone obtenues et donc à la présence de composés à base de carbone fossile.

Une deuxième étude, visant à dater la momie n°90001626 du musée des Confluences, a permis de se confronter au cas d'une momie embaumée avec du bitume. Une importante hétérogénéité des matières organiques employées pour conserver le corps a pu être constatée, montrant en particulier que les âges obtenus pour les fragments de textile imprégnés sont nettement plus anciens autour du bassin que ceux provenant du crâne de la dépouille. Suite à cela, certains fragments de textile, considérablement vieillis en datation ^{14}C par la présence du contaminant fossile, ont été nettoyés par le protocole d'extraction pour fournir des âges nettement rajeunis, plus proches de ceux des fragments identifiés comme propres. Les techniques de caractérisation et d'extraction développées ont ainsi rendu possible l'estimation de l'âge réel de la momie.

L'enjeu principal du projet étant l'élaboration de méthodologies applicables sur site et dans des laboratoires de datation non spécialisés en chimie analytique, le travail réalisé ici s'est volontairement limité à utiliser une instrumentation portable, simple d'utilisation, qui soit disponible en Égypte. Par exemple, comme expliqué dans l'introduction du chapitre 2, la spectroscopie Raman, nomade, a été initialement envisagée comme méthode de caractérisation des textiles de façon complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Toutefois, une forte fluorescence a pu être observée lors de l'enregistrement de spectres de lin (à 785 nm comme à 532 nm), dissimulant les bandes vibrationnelles. L'obtention d'un spectre de lin de référence était possible pour du lin brut à 1064 nm, avec une durée d'acquisition prolongée. L'enregistrement d'un spectre Raman reste envisageable mais délicate pour l'analyse d'un échantillon de lin brut, pour lequel une excitation à 1064 nm est privilégiée (Edwards *et al.*, 1996 ; Edwards & Falk, 1997). Les échantillons de textile archéologiques, assombris par la dégradation et l'imprégnation, répondent moins bien encore, quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Cette technique n'a donc pas été utilisée, n'étant pas généralisable au corpus envisagé. De son côté, la diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de lin de référence n'a pas été réalisée car une telle caractérisation s'éloignait de l'enjeu global de la thèse en rentrant vraiment de manière détaillée dans la caractérisation structurale de la cellulose. Dans la même catégorie, nous pouvons mentionner l'étude limitée qui a été réalisée pour la caractérisation de la « cire d'abeille » de référence ainsi que pour la détection de cires dans les échantillons archéologiques. L'analyse de ce type de matériaux par GC-MS n'a pas été approfondie en raison des protocoles spécifiques nécessaires à la préparation d'échantillon (saponification) ainsi que des durées associées à ces préparations et aux analyses. Cette thèse se concentre sur la détection des hydrocarbures fossiles et, dans cet objectif, s'appuie sur la GC-MS à des fins de développements de méthode. Ainsi, l'analyse des cires n'a pas été approfondie, mais pourrait mener à des travaux plus poussés par la suite, des cires anciennes, donc potentiellement vieillissantes, ayant pu être intégrées dans des mélanges organiques lors de protocoles funéraires par exemple. Précisons également que, l'objectif de cette thèse étant de développer des outils portables et utilisables en Égypte et en particulier sur site, la GC-MS a volontairement fait l'objet d'une partie limitée de ce travail, tant au niveau du manuscrit que du temps qui lui a été consacré (trois semaines d'expériences sur l'ensemble de la thèse).

Les systèmes d'extraction envisagés au cours de ce projet ont également été proposés en recherchant une mise en œuvre simple et rapide pour le nettoyage des textiles en amont de la datation dans les laboratoires dédiés, en particulier le pôle archéométrie de l'IFAO. En effet, les deux dispositifs d'extraction les plus étudiés sont le bain à ultrasons et l'appareil de Soxhlet. Ce sont des techniques robustes et bien connues des laboratoires de chimie. Le bain à ultrasons, en particulier, est un instrument relativement polyvalent et nécessitant peu de matériel dédié, à la différence de l'extracteur de Soxhlet, qui doit être adapté à un montage à reflux et requiert un minimum de verrerie spécifique pour fonctionner. Des instrumentations moins usuelles dans les laboratoires de chimie ont également été envisagées mais, justement trop spécifiques, n'ont pas été retenues par la suite. Le dispositif instrumental permettant de réaliser l'ASE (*Accelerated Solvent Extraction*, extraction par solvant accélérée) a été testé pour le nettoyage d'échantillons modèles mais n'a pas été évaluée en profondeur, sa mise en place étant trop spécifique. Il existe également des alternatives à ces dispositifs d'extraction qui n'ont pas été testées dans le cadre de cette thèse. On peut par exemple mentionner l'extraction par CO₂ supercritique, utilisée notamment au laboratoire de radiocarbone d'Oxford (Devièse *et al.*, 2019) ainsi que par des chercheurs américains (Rowe *et al.*, 2013) pour la décontamination d'artéfacts embaumés. Toutefois, cette technique d'extraction requiert une expertise et une instrumentation spécifiques et est loin d'être utilisable en routine pour le prétraitement des échantillons de textile en laboratoire de datation. Malgré les performances d'un tel dispositif constatées par ces deux équipes pour l'élimination de résidus organiques, cette piste de développement n'a pas été retenue car elle s'écartait du cadre de ce projet.

À la différence des dispositifs requérant une instrumentation et une expertise spécifique mentionnés, certains protocoles d'extraction, réalisables sans équipement dédié dans un laboratoire de datation par le radiocarbone, peuvent constituer des pistes à envisager pour la décontamination des textiles archéologiques. Une approche consiste, par exemple, à extraire la cellulose d'un végétal par des traitements utilisant notamment le chlorite de sodium NaClO₂ (Southon & Magana, 2010). Un tel traitement pourrait être une façon efficace de s'affranchir du biais causé par les divers contaminants imprégnés et facilement être mis en œuvre dans un laboratoire de mesure du radiocarbone qui utilise déjà les prétraitements conventionnels Acide – Base – Acide. Cette alternative a été envisagée au cours de la thèse mais n'a pas pu être réalisée dans le temps imparti.

Les données obtenues en spectroscopie infrarouge peuvent être représentées et explicitées grâce à différentes approches et auraient pu être envisagées pour diagnostiquer la présence d'hydrocarbures fossiles dans les matières organiques, brutes ou extraites. Les analyses multivariées sont des outils de traitement de données puissants, fréquemment employées en chimie analytique pour trier les échantillons en groupes de compositions chimiques similaires. L'analyse en composantes principales, par exemple, est principalement utilisée pour reconnaître des groupes de composés purs (Dupuy *et al.*, 1996 ; Peets *et al.*, 2017) mais peut, parfois, permettre de mieux appréhender des échantillons archéologiques complexes (Vieillescazes *et al.*, 1995 ; Piña-Torres *et al.*, 2018 ; Mezzatesta *et al.*, 2021b). Cependant, ce type de traitement de données est surtout approprié lorsque certains composés organiques sont attendus dans les échantillons et que des références sont disponibles. Dans le cas d'un baume de composition inconnue qui est imprégné en quantités variables sur du lin et pour lequel on cherche à quantifier un composé donné (le bitume par exemple), des analyses multivariées plus performantes peuvent permettre, plus que la formation de groupes de composition, de quantifier des composés, telles que la régression par les moindres carrés partiels (*partial least square regression*, PLS) qui permet de corrélérer une évolution de bandes vibrationnelles à une quantité de matière (Lebon *et al.*, 2016). Une autre approche est la résolution de courbes (MCR, *multivariate curve resolution*) qui consiste à

identifier les différents spectres nécessaires à la construction d'un grand échantillonnage de spectres inconnus. C'est le principe de l'algorithme SIMPLISMA, qui a été utilisé lors d'une étude précédente visant à identifier par spectroscopie infrarouge les composés organiques présents dans des baumes de momification (Mezzatesta *et al.*, 2021a). L'identification de bitume par cette approche n'avait pas été possible car le manque de spécificités de la signature infrarouge du bitume ne permet pas d'extraire celle-ci du jeu de spectres de mélanges. Dans le cadre de cette thèse, la présence du bitume serait probablement plus difficile encore à détecter au sein de nos jeux de données spectroscopiques compte tenu de la présence supplémentaire du lin dans l'échantillon analysé. C'est pourquoi cet aspect n'a pas été plus précisément étudié.

La question des corpus analysés dans ce manuscrit mérite d'être ici discutée. Si l'une des forces de ce projet est de travailler à la fois sur des objets conservés en Égypte, sortis de fouilles récentes et associés à des contextes archéologiques bien définis, et sur des textiles provenant de collections muséales hors d'Égypte issus de fouilles anciennes, des choix ont dû être réalisés pour délimiter les contours de ce projet d'étude archéométrique des textiles égyptiens. Ainsi, le développement méthodologique de diagnostic et d'extraction proposé a surtout été réalisé sur des artefacts associés à des contextes funéraires, notamment les fragments de textile provenant des sites égyptiens de la tombe KV 40 et de l'Assassif, dans la région thébaine. Cependant, comme mentionné dès l'introduction de ce manuscrit, ce projet a comme objectif de proposer une méthodologie applicable quelque soit la période, le lieu et le contexte en Égypte. Certains travaux engagés durant cette thèse n'ont pu être finalisés, en particulier en raison de la crise sanitaire qui a interdit les voyages et les missions de terrain et d'étude. C'est le cas de l'étude des textiles techniques, associés à des sites portuaires, tels que ceux mis au jour ces dernières années sur le site du Ouadi el Jarf, sur les rives occidentales de la mer Rouge (Tallet, 2012). Ces textiles peuvent être du lin dans le cas des tissus tels que les voiles, mais également d'autres fibres végétales telles que certaines graminées ou feuilles de palmier, utilisées pour la confection de vannerie et de cordages (Veldmeijer *et al.*, 2008 ; Veldmeijer, 2009 ; Sanders, 2010). Ils ont parfois été imprégnés de matières organiques à des fins d'imperméabilisation. La caractérisation en spectroscopie infrarouge de quelques textiles prélevés et transférés au pôle archéométrie de l'IFAO a pu être réalisée en fin d'année 2019¹³ mais la situation sanitaire n'a pas permis de poursuivre l'intégration de ces textiles au projet et d'approfondir les résultats obtenus. Une étude plus complète sur matériaux de référence, au laboratoire, permettra à l'avenir de documenter la nature chimique des textiles techniques prélevés et, notamment, de comprendre l'excellent état de préservation observé pour des textiles provenant de ce type de site archéologique. Afin de caractériser lesdits matériaux de référence, des prélèvements ont déjà été réalisés sur plusieurs variétés de fibres textiles (alfa, feuille de palme, roseau...) conservées au sein de l'Herbier national du Muséum National d'Histoire Naturelle. Ils pourront ultérieurement documenter les mécanismes d'altération de ces végétaux. L'intégration future des textiles retrouvés sur le site du Ouadi el Jarf¹⁴ contribuera à construire une chronologie pour l'Ancien Empire égyptien, dans le cadre du projet ANR « Meryt » (ANR-19-CE27-0010).

Les perspectives de recherche ouvertes par le travail présenté dans cette thèse sont multiples. Dans la continuité des études menées sur l'imprégnation du lin, un premier projet pourrait consister à tester et transposer les protocoles de caractérisation et d'extraction au cas du coton, matériau cellulosique dont le comportement chimique présente vraisemblablement un certain nombre de similitudes avec le lin, et dont l'usage est attesté en Égypte à partir de

¹³ <https://institut-opus.sorbonne-universite.fr/aap-2019-retour-sur-le-projet-etof>

¹⁴ <https://www.ifao.egnet.net/recherche/archeologie/ouadi-el-jarf/>

l'époque romaine (Yvanez, 2015). Ensuite, il serait également possible de s'intéresser à des textiles réalisés à partir de fibres animales, de nature protéique et non plus cellulosique. La laine est notamment combinée au lin pour la confection des « textiles coptes » vestimentaires et les défunts sont, parfois, enterrés dans leurs vêtements. Ainsi, la question de la « décontamination » de textiles faits de laine imprégnés de baumes organiques se pose également pour dater ces périodes plus récentes. Les différences moléculaires importantes entre la laine et le lin laissent supposer que le comportement vis-à-vis du processus de nettoyage par solvants organiques des tissus faits de laine sera distinct de celui observé pour le lin. Une telle étude nécessiterait notamment de documenter les mécanismes de dégradation de la laine et les interactions susceptibles d'avoir lieu entre ses constituants et les composés d'un baume organique, de façon analogue aux travaux réalisés sur le lin.

Il est également possible de se pencher sur un type de contamination différent d'un baume organique imprégné sur un textile. Il s'agit de l'influence que peuvent jouer les matières colorantes organiques, utilisées pour la teinture de textile, sur la datation de celui-ci. En effet, les teintures utilisées pour la coloration de fibres textiles sont souvent organiques et peuvent avoir des origines variées, végétales ou animales (Boudin *et al.*, 2016). Dans un premier temps, il faudrait s'intéresser à la diversité des substances utilisées comme agents colorants pour les textiles de l'Égypte ancienne ainsi qu'à la possibilité que certains puissent induire le vieillissement des âges radiocarbone. Le cas échéant, l'extraction préalable à la datation de ces matières colorantes pourrait être nécessaire. Un tel processus requiert des protocoles d'hydrolyse acides pour extraire et caractériser les pigments employés (Wouters *et al.*, 1990). Bien que l'utilisation de pigments très anciens ou fossiles pour la coloration de laines¹⁵ égyptiennes ne soit pas attestée à ce jour, il pourrait être nécessaire d'envisager ces matières tinctoriales comme potentiellement contaminantes avant d'utiliser de tels échantillons pour affiner des chronologies déjà bien documentées.

Le travail réalisé au cours de cette thèse propose de nouvelles façons d'appréhender les textiles archéologiques comme des échantillons archéométriques riches d'informations. Ce projet avait pour objectif de mettre l'accent sur le besoin d'un diagnostic en amont de la datation ¹⁴C afin d'élargir le potentiel de la datation de textiles de lin retrouvés sur sites, imprégnés ou non. Un tel objectif a pu être atteint. Grâce aux protocoles développés, il sera désormais possible de réaliser un échantillonnage éclairé, reposant sur des caractérisations physico-chimiques nomades, et de valoriser au maximum l'apport de l'analyse de ces artefacts dans la construction de chronologies fines.

¹⁵ Le lin est rarement coloré (Quertinmont & Mérat, 2019)

Bibliographie de la conclusion

Boudin, M., Bonafini, M., Berghe, I. V., Maquoi, M.-C., 2016. Naturally Dyed Wool and Silk and Their Atomic C:N Ratio for Quality Control of ^{14}C Sample Treatment. *Radiocarbon*, 58, 1 : 55-68. DOI : 10.1017/RDC.2015.5.

Connan, J., 2005. La momification dans l'Égypte ancienne : le bitume et les autres ingrédients organiques des baumes de momies. *Encyclopédie religieuse de l'Univers végétal : croyances phytoreligieuses de l'Égypte ancienne, volume III*. Orientalia Monspeliensia XV. Sydney H. Aufrère, Montpellier.

Devièse, T., Ribechini, E., Querci, D., Higham, T., 2019. Assessing the efficiency of supercritical fluid extraction for the decontamination of archaeological bones prior to radiocarbon dating. *The Analyst*, 144 : 6128-6135. DOI : 10.1039/C9AN00859D.

Dupuy, N., Duponchel, L., Huvenne, J. P., Sombret, B., Legrand, P., 1996. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. *Food Chemistry*, 57, 2 : 245-251. DOI : 10.1016/0308-8146(95)00213-8.

Edwards, H. G. M., Ellis, E., Farwell, D. W., Janaway, R. C., 1996. Preliminary Study of the Application of Fourier Transform Raman Spectroscopy to the Analysis of Degraded Archaeological Linen Textiles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 9 : 663-669. DOI : 10.1002/(SICI)1097-4555(199609)27:9<663::AID-JRS11>3.0.CO;2-E.

Edwards, H. G. M., Falk, M. J., 1997. Investigation of the Degradation Products of Archaeological Linens by Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 51, 8 : 1134-1138. DOI : 10.1366/0003702971941962.

Lebon, M., Reiche, I., Gallet, X., Bellot-Gurlet, L., Zazzo, A., 2016. Rapid Quantification of Bone Collagen Content by ATR-FTIR Spectroscopy. *Radiocarbon*, 58, 1 : 131-145. DOI : 10.1017/RDC.2015.11.

Mezzatesta, E., Dupuy, N., Mathe, C., 2021a. Evaluation of a characterization method of Egyptian human mummy balms by chemometric treatments of infrared data. *Talanta*, 225 : 121949. DOI : 10.1016/j.talanta.2020.121949.

Mezzatesta, E., Perraud, A., Vieillescazes, C., Mathe, C., 2021c. GC-MS and PCA analyses of diterpenoids degradation state in 21 human mummies of Ancient Egypt dating from New Kingdom to Graeco-Roman Period. *Journal of Cultural Heritage*, 47 : 43-49. DOI : 10.1016/j.culher.2020.09.008.

Peets, P., Leito, I., Pelt, J., Vahur, S., 2017. Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173 : 175-181. DOI : 10.1016/j.saa.2016.09.007.

Piña-Torres, C., Lucero-Gómez, P., Nieto, S., Vázquez, A., Bucio, L., Belio, I., Vega, R., Mathe, C., Vieillescazes, C., 2018. An analytical strategy based on Fourier transform infrared spectroscopy, principal component analysis and linear discriminant analysis to suggest the botanical origin of resins from *Bursera*. Application to archaeological

Conclusion générale

Aztec Samples. *Cultural heritage in times of armed conflicts in the Middle East: Much more than material damage?*, 33 : 48-59. DOI : 10.1016/j.culher.2018.02.006.

Quertinmont, A., Mérat, A., 2019. *De lin & de laine, textiles égyptiens du 1er millénaire*, Musée Royal de Mariemont.

Rowe, M. W., Phomakay, J., Lay, J. O., Guevara, O., Srinivas, K., Hollis, W. K., Steelman, K. L., Guilderson, T., Stafford, T. W., Chapman, S. L., King, J. W., 2013. Application of supercritical carbon dioxide-co-solvent mixtures for removal of organic material from archeological artifacts for radiocarbon dating. *Special Issue – 10th International Symposium on Supercritical Fluids*, 79 : 314-323. DOI : 10.1016/j.supflu.2013.01.002.

Sanders, D., 2010. Knowing the Ropes: The Need to Record Ropes and Rigging on Wreck-Sites and Some Techniques for Doing So. *International Journal of Nautical Archaeology*, 39, 1 : 2-26. DOI : 10.1111/j.1095-9270.2009.00235.x.

Southon, J. R., Magana, A. L., 2010. A Comparison of Cellulose Extraction and ABA Pretreatment Methods for AMS ¹⁴C Dating of Ancient Wood. *Radiocarbon*, 52, 3 : 1371-1379. DOI : 10.1017/S0033822200046452.

Tallet, P., 2012. Ayn Sukhna and Wadi el-Jarf: two newly discovered pharonic harbours on the Suez Gulf. *British Museum Studies in Ancient Egypt and Sudan*, 18 : 147-168.

Veldmeijer, A. J., 2009. Cordage production. *UCLA Encyclopedia of Egyptology*, 1, 1.

Veldmeijer, A. J., Zazzaro, C., Clapham, A. J., Cartwright, C. R., Hagen, F., 2008. The « Rope Cave » at Mersa/Wadi Gawasis. *Journal of the American Research Center in Egypt*, 44 : 9-39.

Vieillescazes, C., Larice, J.-L., Coen, S., 1995. Ancient resinous substances characterisation, an approach by principal component analysis. *Analytica Chimica Acta*, 317, 1 : 65-73. DOI : 10.1016/0003-2670(95)00399-1.

Wouters, J., Maes, L., Germer, R., 1990. The identification of haematite as a red colorant on an Egyptian textile from the second millenium B.C. *Studies in Conservation*, 35, 2 : 89-92. DOI : 10.1179/sic.1990.35.2.89.

Yvanez, E., 2015. De la fibre à l'étoffe : archéologie, production et usages des textiles de Nubie et du Soudan anciens à l'époque méroïtique. Thèse de doctorat. Université Charles de Gaulle - Lille III.

Glossaire des termes essentiels employés pour décrire un textile

Ce glossaire très résumé a pour objectif d'introduire les termes les plus utilisés pour décrire un objet textile. Il est élaboré à partir du vocabulaire technique du Centre International d'Etudes des Textiles Anciens (CIETA) ainsi que de l'étude technique des textiles retrouvés dans la nécropole mérovingienne d'Erstein (Médard et al. 2006).

Armure : désigne la façon dont les fils sont entrecroisés, l'architecture du textile. L'armure la plus commune est la toile, mais on peut également citer le sergé ou le satin. On parle d'armure trame lors qu'on a une majorité de fils de trame visibles, d'armure chaîne lorsque ce sont les fils de chaîne qui sont majoritairement visibles ou d'armure équilibrée lorsqu'on a une densité (nombre de fils par centimètre) équivalente suivant les deux axes du textile.

Chaîne : les fils de chaîne sont les fils dans le sens du tissage, placés dans la longueur du futur textile.

Fibre textile : les fibres textiles, naturelles aux périodes étudiées, sont des substances organiques protéiques (par exemple un poil dans le cas des fibres d'origine animale) ou cellulosiques (telles qu'une feuille ou une tige dans le cas des fibres d'origine végétale) constituant un matériau qu'il est possible de filer.

Fil simple textile : produit obtenu après filage des fibres textiles, c'est-à-dire assemblage de plusieurs fibres, à l'aide d'un fuseau par exemple, jusqu'à obtention d'une matière longue qu'il est possible de tisser.

Fil retors : il s'agit d'un fil constitué de plusieurs fils retordus ensemble. Le fil possède alors une plus grande résistance mécanique. On définit dans ce cas une torsion pour les fils simples constitutifs et une torsion (opposés) pour le fil retors.

Toile : l'armure toile est la plus abondamment rencontrée. Un fil de trame passe alternativement par-dessus puis par-dessous un fil de chaîne. C'est l'armure principale rencontrée lors de l'étude des textiles de l'Égypte ancienne.

Torsion : la torsion est une caractéristique du fil décrivant à la fois le degré de torsion (forte, moyenne, légère ou sans torsion apparente) et le sens (Z ou S) [Erreur ! Source du renvoi introuvable.]. On tord le fil lors du filage principalement pour lui donner davantage de résistance mécanique. Dans l'Égypte pharaonique, la majorité des fils sont de torsion S ; elle est due au mode de filage utilisé à l'époque.

Trame : les fils de trame sont les fils perpendiculaires au sens du tissage, ils sont entrelacés aux fils de chaîne. Ce sont généralement les fils de trame qui introduisent une couleur ou un décor.



Figure A-1: Illustration du sens de torsion des fils textiles (Henri 2017)

Tracé de lignes de base avec le logiciel OPUS® pour les différents échantillons étudiés

Après obtention d'un spectre brut en spectroscopie infrarouge et préalablement aux comparaisons entre spectres et autres traitements de données, il est nécessaire de tracer une ligne de base. Elle est notamment nécessaire si on souhaite travailler avec des spectres enregistrés avec différents appareils. A titre d'exemple, les spectromètres Alpha (Bruker) et Nicolet (Thermo) donnent naturellement des fonds assez différents même si les profils de bandes sont en tous points comparables. Pour pouvoir confronter des spectres provenant de ces deux spectromètres et leur appliquer les mêmes traitements de données, il est impératif d'avoir une méthode rigoureuse dans le tracé des lignes de base. Plusieurs remarques doivent tout d'abord être formulées :

- Il est important de ne pas être trop invasif (par exemple, séparer des bandes qui appartiennent en fait au même massif vibrationnel) mais de corriger quand même le fond en passant aux pieds des bandes ou groupes de bandes qui doivent être identifiées.
- Il n'y a pas une unique bonne ligne de base. Chaque opérateur la trace de la façon qui lui semble le meilleur compromis, en indiquant au lecteur de quel façon la ligne de base a été corrigée. Ceci explique que les lignes de base soient très différentes d'une publication à l'autre.
- Les lignes de base sont relativement dépendantes du matériau étudié. Il n'est pas possible d'avoir une seule ligne de base qui soit applicable de la même façon aux textiles, à l'ensemble des matériaux organiques constitutifs des baumes ainsi qu'aux composés de dégradation de corps humain tels que les adipocires. Ceci est lié à des compositions chimiques très différentes et donc des signatures infrarouge très variables. Ici, trois lignes de base différentes seront présentées : pour une composition majoritaire de lin, pour une composition majoritaire de baume et pour une composition majoritaire d'adipocire.

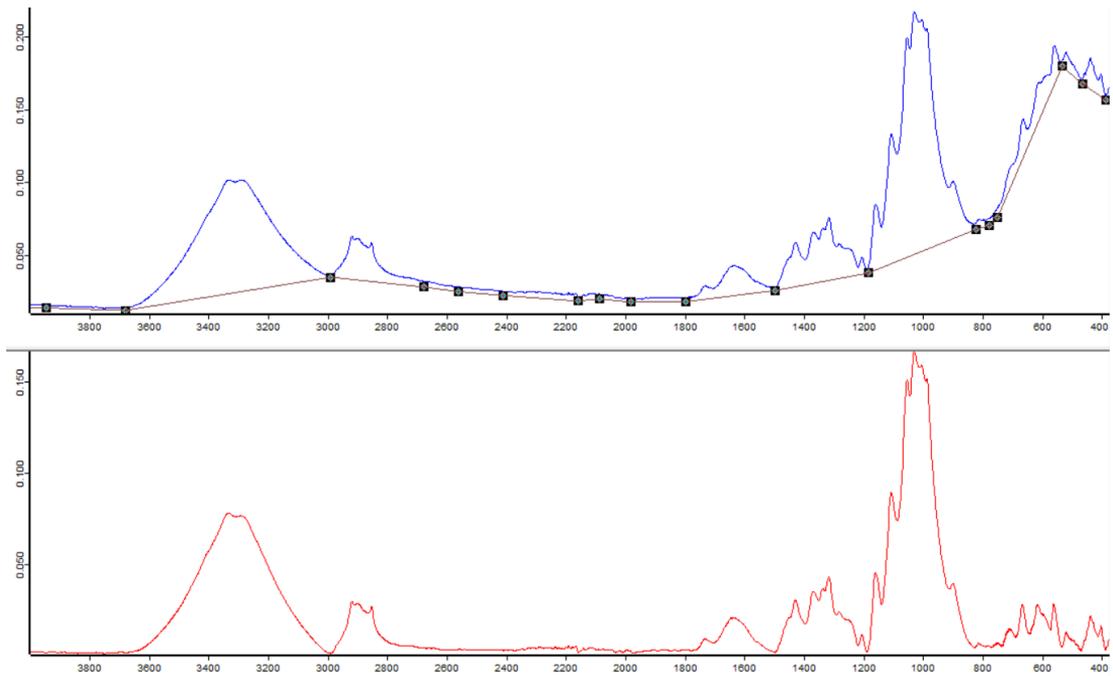


Figure A-2 : Points choisis pour le tracé des lignes de base d'échantillons majoritairement composés de lin (ici lin moderne utilisé comme référence)

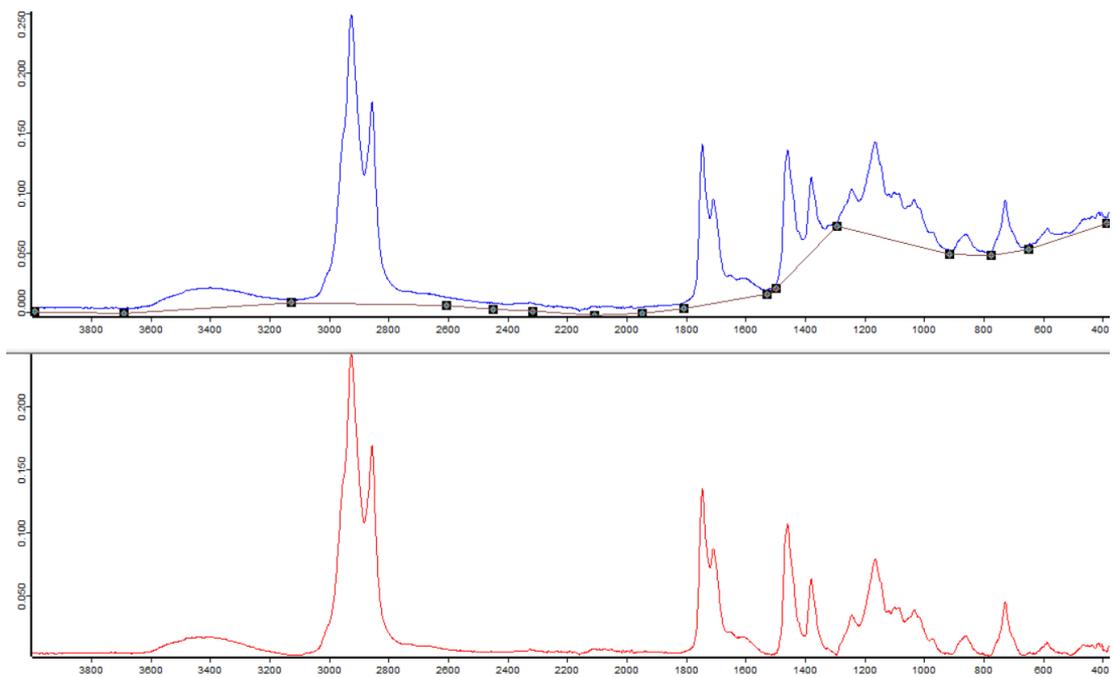


Figure A-3 : Points choisis pour le tracé des lignes de base d'échantillons majoritairement composés de baume organique (ici baume D-2-1)

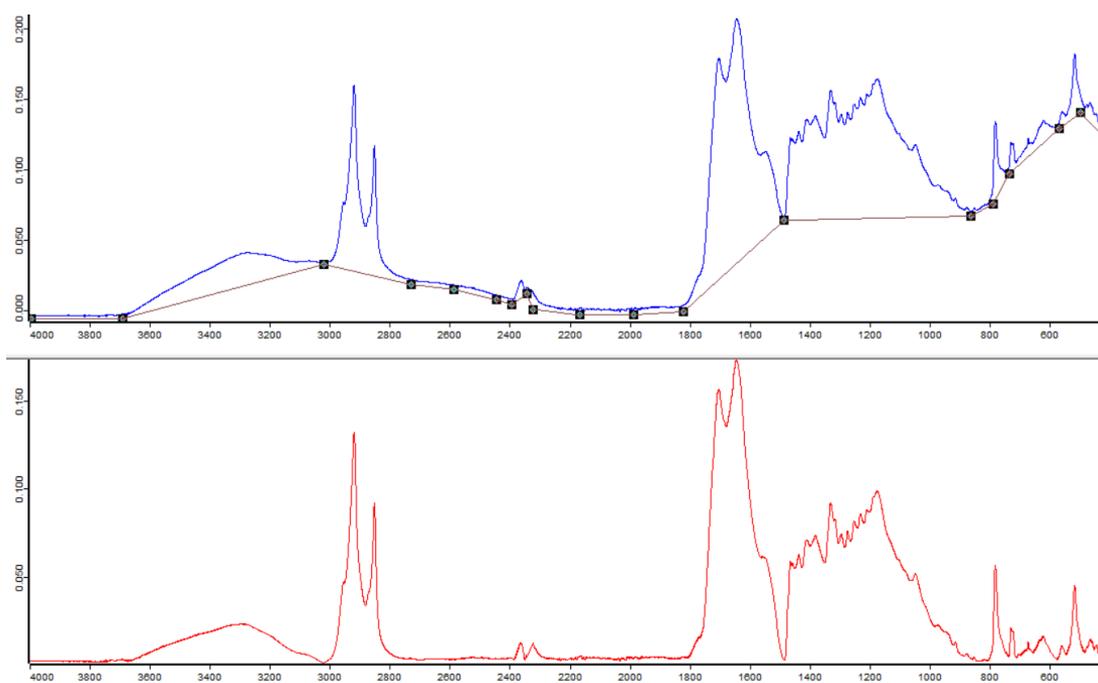


Figure A-4 : Points choisis pour le tracé des lignes de base d'échantillons majoritairement composés d'adipicire (ici échantillon 42#54 de la tombe KV40)

ANNEXE 2-3

Protocoles de préparation d'échantillons utilisés en GC-MS et appareillage

1. Protocole par extraction globale

10 milligrammes de baume organique sont extraits au bain à ultrasons par 3 x 1 mL de dichlorométhane (DCM) pendant 5 minutes puis centrifugés à 6000 rotations par minutes (rpm) pendant 5 minutes. Après chaque extraction, le surnageant est collecté et le culot solide extrait avec un solvant propre. Les trois surnageants sont ensuite rassemblés et évaporés à sec sous un flux de N₂. Ils sont ensuite dérivatisés en composés triméthylsilylés par ajout de 200 µL de BSTFA/TMCS (N,O,bis(triméthyl)silyltrifluoroacétamide contenant 1% de triméthylchlorosilane) et par chauffage à 70°C pendant 30 minutes. Les extraits triméthylsilylés sont ensuite évaporés à sec sous N₂ puis repris dans 0,2 à 1 mL d'un mélange hexane/DCM (1/1, v/v) avant filtration sur filtre PTFE (0,45 µm) et injection en GC-MS (Mezzatesta 2019)

2. Protocole par concentration par SPE (extraction en phase solide)

10 milligrammes de baume organique sont extraits au bain à ultrasons par 3 x 1 mL d'un mélange hexane/tétrahydrofurane (THF) (1/1, v/v) pendant 5 minutes puis centrifugés à 6000 rotations par minutes (rpm) pendant 5 minutes. Après chaque extraction, le surnageant est collecté et le culot solide extrait avec un solvant propre. Les trois surnageants sont ensuite rassemblés et évaporés à sec sous un flux de N₂ avant d'être repris dans 500 µL de mélange hexane/THF (1/1, v/v). Ce mélange sera appelé « la charge ».

Une cartouche SPE Strata NH₂ (200 mg/3 mL, Phenomenex) est conditionnée dans une enceinte sous vide avec 4 mL d'hexane (débit d'environ 1,2 mL/min). La charge est ensuite déposée sur la cartouche et éluée par successivement 4 mL d'hexane, puis 4 mL d'éthanol (EtOH), et enfin 4 mL d'éther diéthylique (DEE) contenant 2% d'acide acétique (AcOH). Trois fractions distinctes sont donc éluées dans trois tubes à hémolyse. Chaque fraction est séchée sous flux de N₂ puis dérivatisée par 200 µL de BSTFA/TMCS en chauffant 30 minutes à 70°C. Les extraits triméthylsilylés sont ensuite évaporés à sec. Les fractions 1 (hexane) et 2 (EtOH) sont reprises dans 60 µL d'un mélange hexane/DCM (2/1, v/v) tandis que la fraction 3 (DEE + 2% AcOH) est reprise dans 1,5 mL de mélange hexane/DCM (2/1, v/v) avant filtration sur filtre PTFE (0,45 µm) et injection en GC-MS (Mezzatesta 2019; Mezzatesta et al. 2020)



A / Enceinte sous vide pour SPE
(IMBE, Avignon)



B / Chromatographe en phase gazeuse couplée au
spectromètre de masse utilisés (IMBE, Avignon)

Figure A-6 : Appareillage utilisé pour la SPE et la GC-MS

Analyse thermogravimétrique (ATG) pour estimation de l'humidité résiduelle dans la fibre de lin

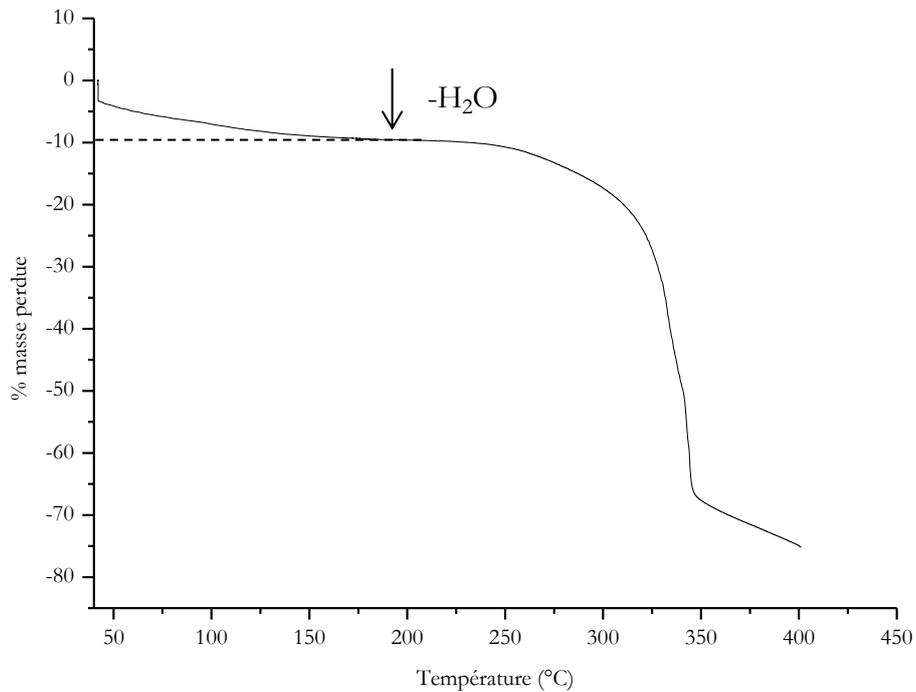


Figure A-7 : Thermogramme obtenu suite au chauffage d'un fragment de lin brut de référence de 20 à 400°C à 10°C.min⁻¹

L'analyse thermogravimétrique du lin de référence a été réalisée sur un appareil « Setsys Evolution » de Setaram. Le gaz porteur utilisé est l'hélium à un débit de 30 mL/min. La température va de 20 à 400°C à 10°C.min⁻¹ puis revient à 20°C à 30°C.min⁻¹. L'analyse réalisée permet d'estimer qu'environ 10% de la masse du lin correspond à l'humidité piégée dans le réseau cellulosique.

Spectres infrarouges résultant du traitement thermique d'un coton moderne de référence

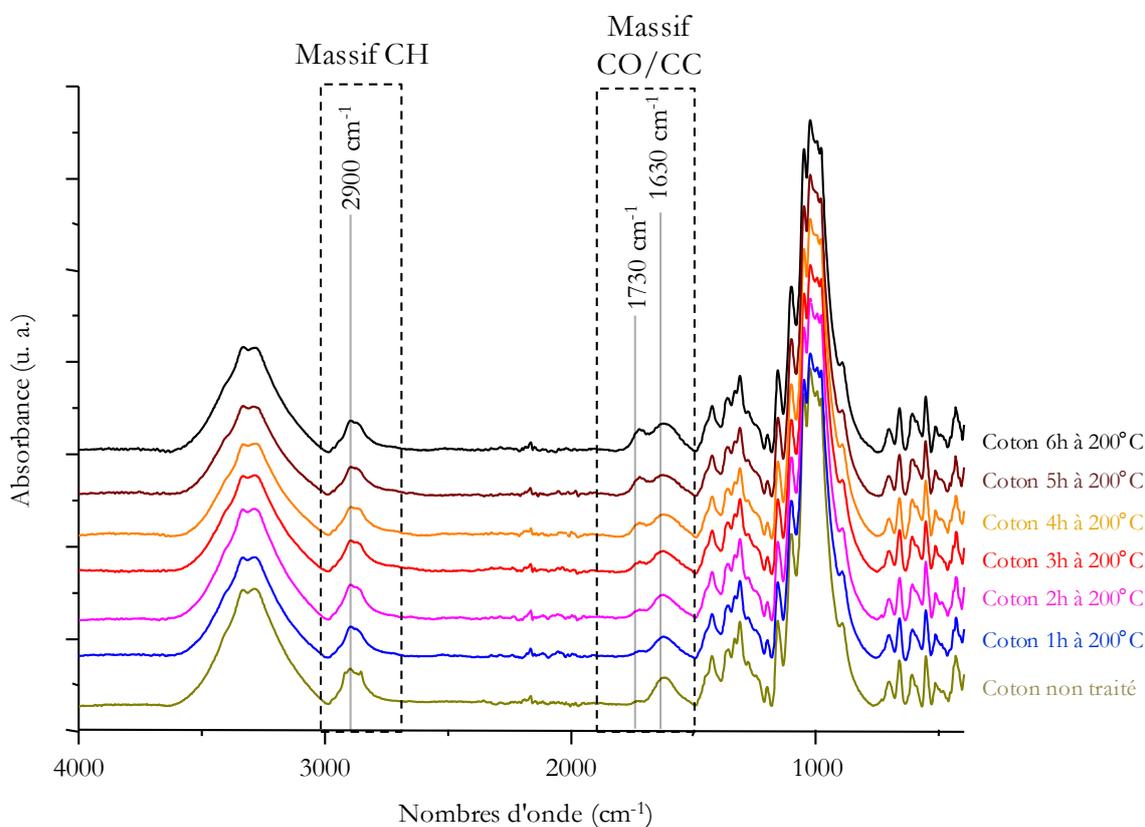


Figure A-8 : Spectres ATR-IR (Alpha) enregistrés sur 7 fragments de coton de référence (non traité et chauffés de 1h à 6h à 200°C)

La poussée progressive de la bande à 1730 cm⁻¹ ainsi que son léger décalage (quelques cm⁻¹) vers les basses fréquences indique un comportement thermique du coton similaire à celui du lin. De même, le massif de vibration des liaisons CH évolue de façon similaire : les contributions à 2917 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹ diminuent et le massif devient centré sur 2900 cm⁻¹.

Mesure des intensités d'absorbance à fréquences fixées pour étude des rapports d'intensités

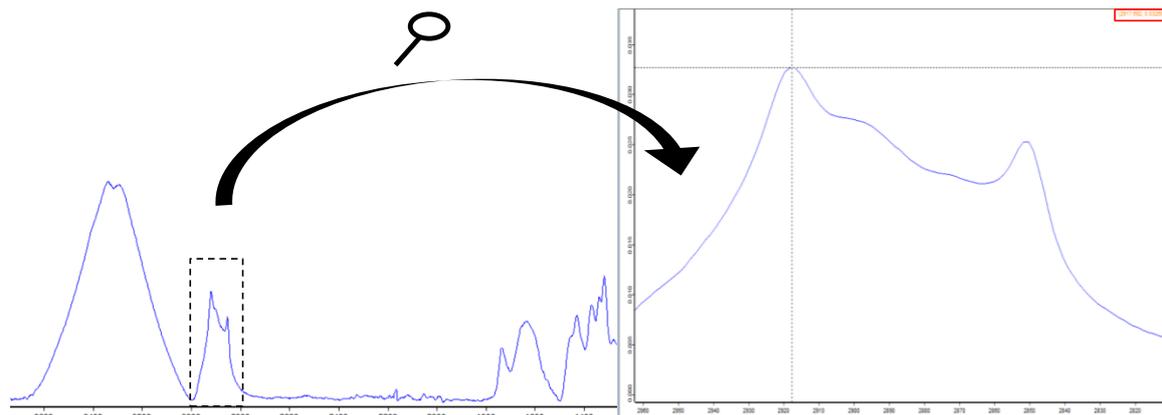


Figure A-9 : Représentation de la mesure d'intensité en une fréquence donnée sur un spectre infrarouge enregistré avec le logiciel d'acquisition OPUS (Bruker)

La lecture de l'intensité mesurée pour chaque fréquence d'intérêt est réalisée directement à partir du logiciel OPUS d'acquisition et de traitement des spectres. Le spectre est ouvert, après soustraction d'une ligne de base, puis un zoom est réalisé sur le massif d'intérêt, ici le massif de vibration des liaisons CH. Grâce au pointeur contrôlé par la souris, il est possible de se fixer sur tous les points du massif sélectionné et d'en lire l'intensité qui s'affiche en haut à droite de la fenêtre du logiciel (voir cadre rouge). On peut lire précisément la fréquence à laquelle le curseur est positionné (ici 2917,7 cm^{-1}) et l'intensité correspondante (0,0327).

Mesure des aires de bandes vibrationnelles pour étude des rapports d'aires

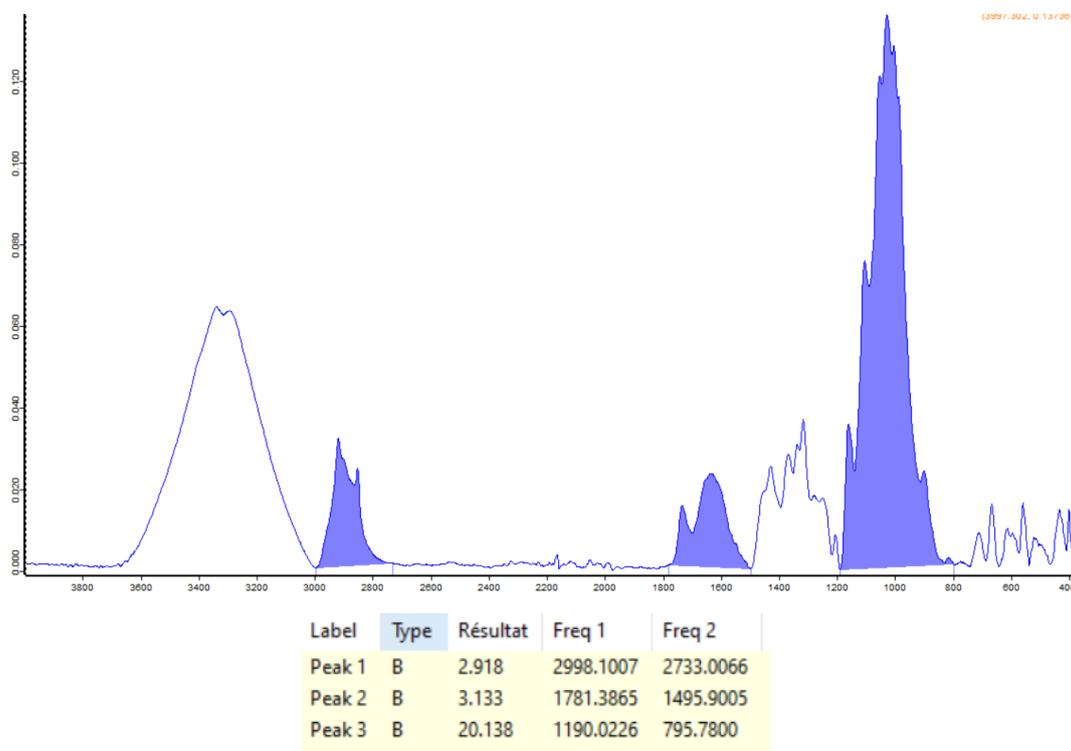


Figure A-10 : Représentation de la mesure d'aires pour un massif vibrationnel donné sur un spectre infrarouge enregistré avec le logiciel d'acquisition OPUS (Bruker)

Pour la mesure des aires, c'est également le logiciel OPUS qui est utilisé pour traiter les spectres, après soustraction d'une ligne de base. Le calcul est réalisé grâce à l'outil « intégration » proposé par le logiciel. La méthode d'intégration interactive (manuelle) choisie est la méthode B, qui permet de positionner les bornes de l'aire à mesurer au pied de chaque massif vibrationnel. Après sélection des zones à intégrer, le logiciel fournit un rapport d'intégration avec les valeurs des aires intégrées. Ici, un exemple est donné pour un spectre de lin de référence avec l'intégration du massif de vibration des liaisons CH (peak 1, entre 2998 et 2733 cm^{-1} pour une aire de 2,918), du massif CO/C=C (peak 2, entre 1781 et 1495 cm^{-1} pour une aire de 3,133) et du massif COC, pour normalisation (peak 3, de 1190 à 795 cm^{-1} pour une aire de 20,138).

Annexes Chapitre 4

Caractérisation par spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et datation par le radiocarbone de la résine colophane

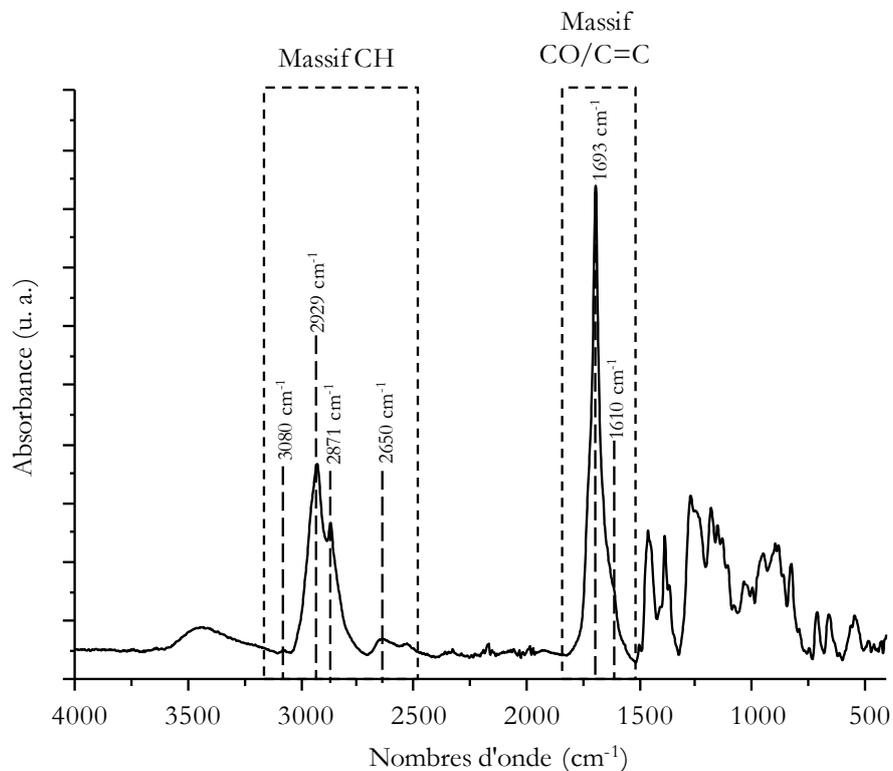


Figure A-11 : Spectre ATR-IR (Alpha) de la colophane moderne utilisée comme référence

Bandes caractéristiques de la colophane : 3080, 2650 cm^{-1} dans le massif de vibration des liaisons CH ainsi que 1693 et éventuellement 1610 cm^{-1} (si résine dégradée) dans la zone vibrationnelle des C=O/C=C.

Chromatogramme obtenu par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

Marqueurs moléculaires caractéristiques : dérivés de la famille pimarane (acides pimarique, sandaracopimarique, isopimarique) et abiétane (acides palustrique, abiétique, néoabiétique et déhydroabiétique (DHA) si résine dégradée)

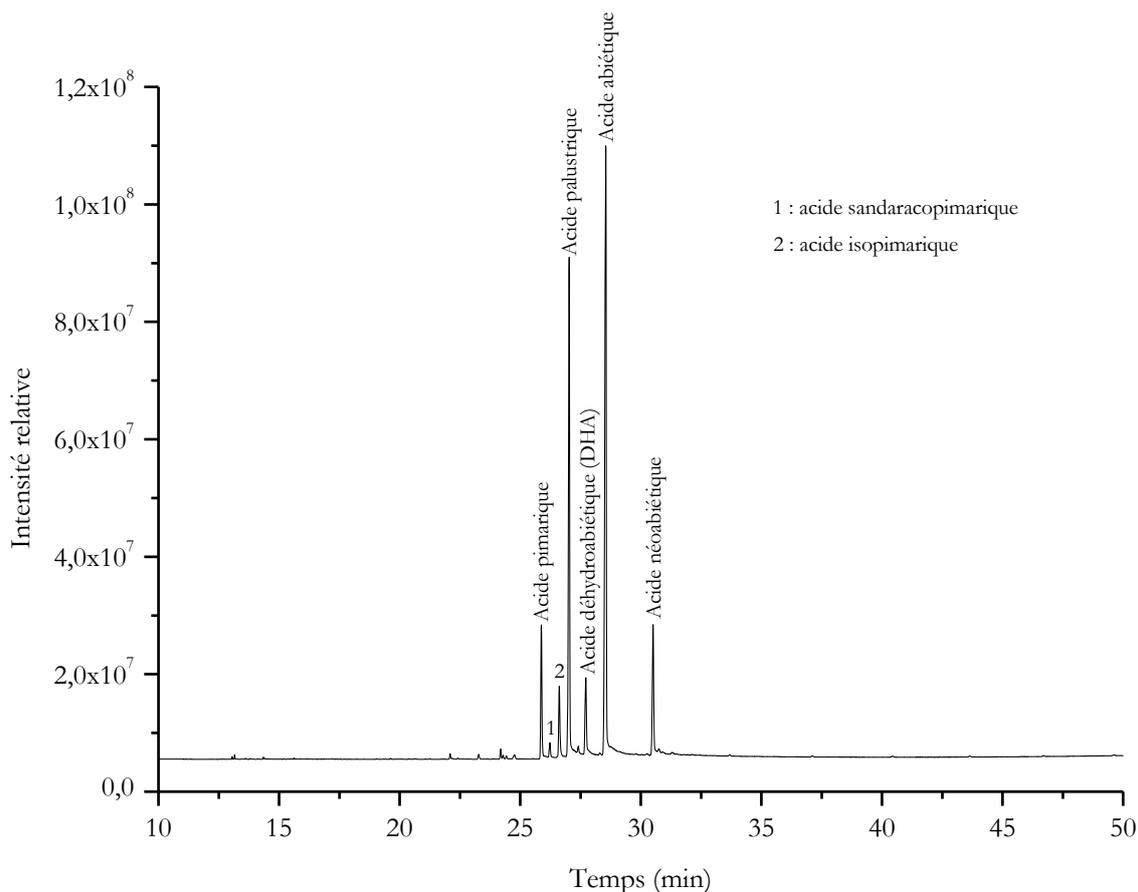


Figure A-12 : Chromatogramme TIC obtenu par GC-MS de la colophane moderne dérivatisée

Datation par le radiocarbone de la colophane moderne :

Nature	mg C	Delta C13	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP
colophane	1,27	-27,8	104,915	0,253	-385	30

Tableau A-1 : Résultats de datation ^{14}C pour la colophane moderne

Le pourcentage de carbone moderne obtenu (104,915) est utilisé pour calibration de l'âge de la colophane autour du pic des bombes des années 1950 grâce au logiciel calib utilisant la courbe IntCal13 (avant bombe) et la courbe Levin (après bombe). La valeur de F14C (1,049) donne un âge (92,8%, 2σ) entre 2007,75 et 2011,76 cal CE. Cet âge est cohérent avec la date d'achat de la colophane, autour de 2010.

ANNEXE 4-2

Caractérisation par spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et datation par le radiocarbonate de la résine mastic

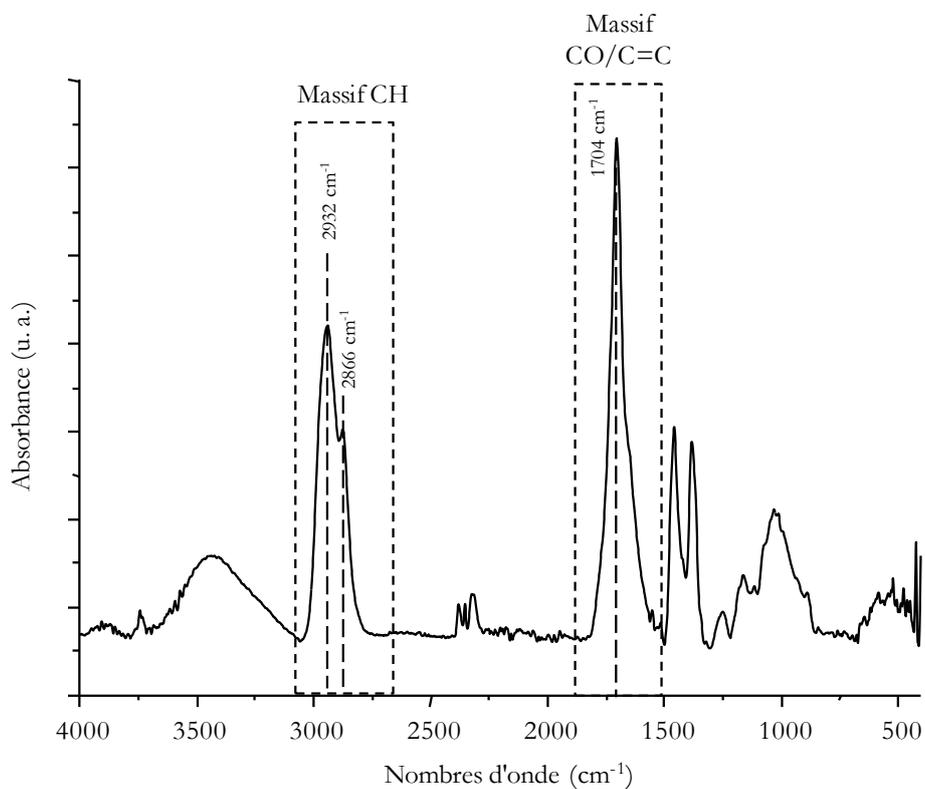


Figure A-13 : Spectre ATR-IR (Alpha) de la résine mastic moderne utilisée comme référence

La bande la plus caractéristique observée en spectroscopie infrarouge pour la résine mastic est la bande vibrationnelle des liaisons C=O autour de 1704 cm^{-1} .

Chromatogramme obtenu par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

Marqueurs moléculaires détectés caractéristiques d'une résine triterpénique telle que le mastic : lanostérol, β -amyrine, oléandiène-3-one, acides moronique et oléanonique, aldéhyde oléanonique.

Marqueurs moléculaires non détectés attendus de la résine mastic : acides masticadiénoïque et masticadiénoïque.

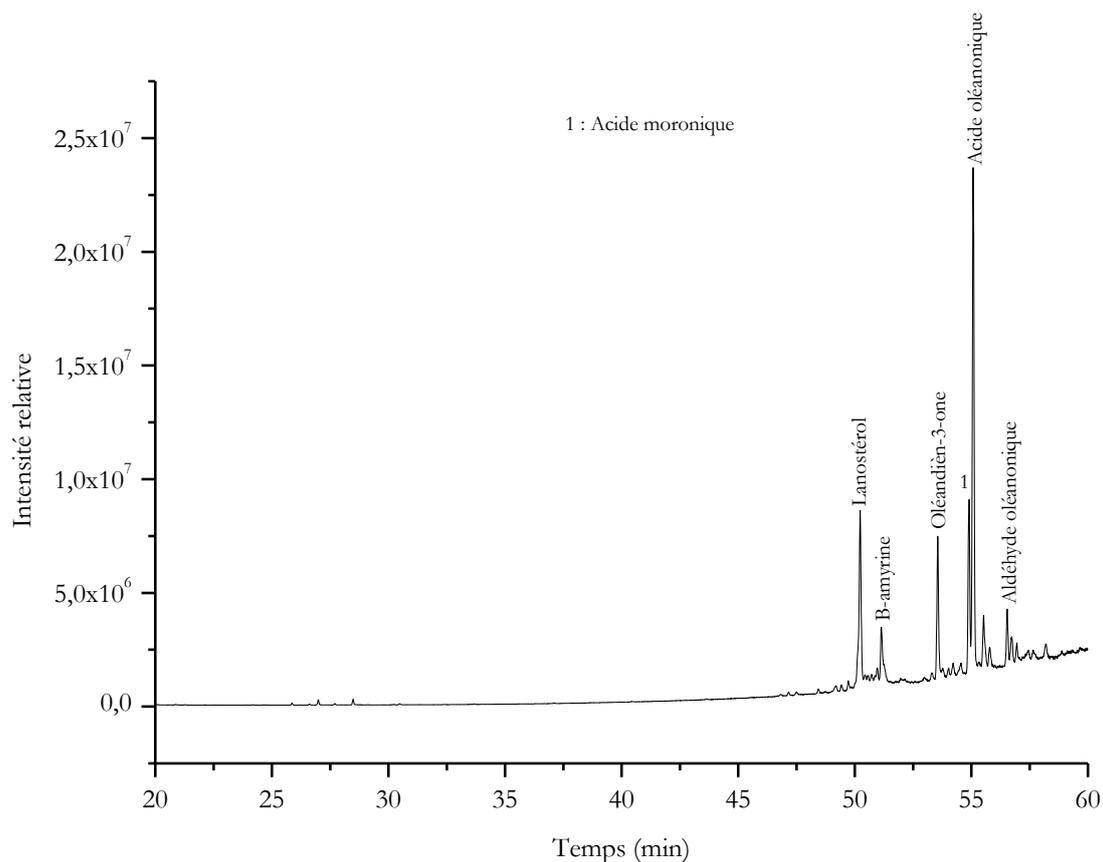


Figure A-14 : Chromatogramme TIC obtenu par GC-MS de la résine mastic moderne dérivatisée

Datation par le radiocarbone de la résine mastic moderne :

Nature	mg C	Delta C13	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP
mastic	1,2	-24,2	102,464	0,235	-195	30

Tableau A-2 : Résultats de datation ^{14}C pour la résine mastic moderne

Le pourcentage de carbone moderne obtenu (102,464) est utilisé pour calibration de l'âge de la colophane autour du pic des bombes des années 1950 grâce au logiciel calib utilisation la courbe IntCal13 (avant bombe) et la courbe Levin (après bombe). La valeur de F14C (1,024) donne un âge (79,6%, 2σ) entre 2012,97 et 2017,17 cal CE. Cet âge est cohérent avec la date d'achat de la colophane, en 2018.

ANNEXE 4-3

Caractérisation par spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et datation par le radiocarbone de l'huile de ricin

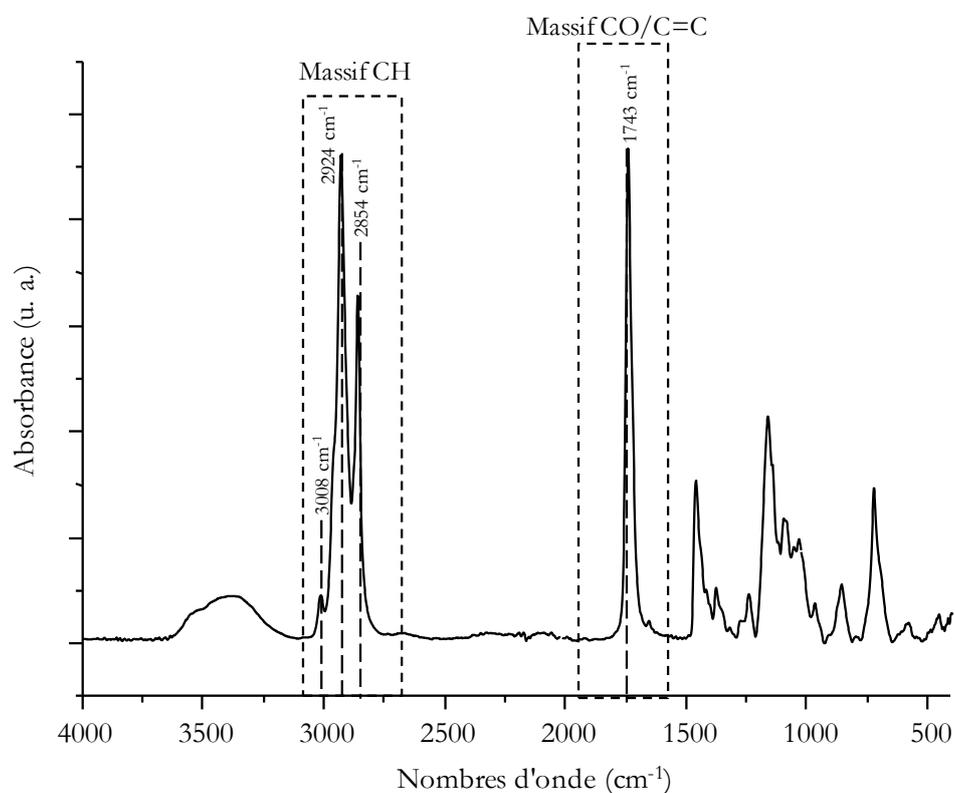


Figure A-15 : Spectre ATR-IR (Alpha) de l'huile de ricin moderne utilisée comme référence

La bande la plus caractéristique des corps gras dans le spectre infrarouge est celle située à 1743 cm^{-1} , correspondant à la vibration des liaisons C=O des triglycérides.

Chromatogramme obtenu par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

Marqueurs moléculaires détectés caractéristiques d'une huile végétale : acide palmitique (MC $\text{C}_{16:0}$), acide linoléique (MC $\text{C}_{18:2}$), acide oléique (MC $\text{C}_{18:1}$), acide stéarique (MC $\text{C}_{18:0}$).

Marqueur moléculaire permettant l'identification de l'huile de ricin : acide ricinoléique.

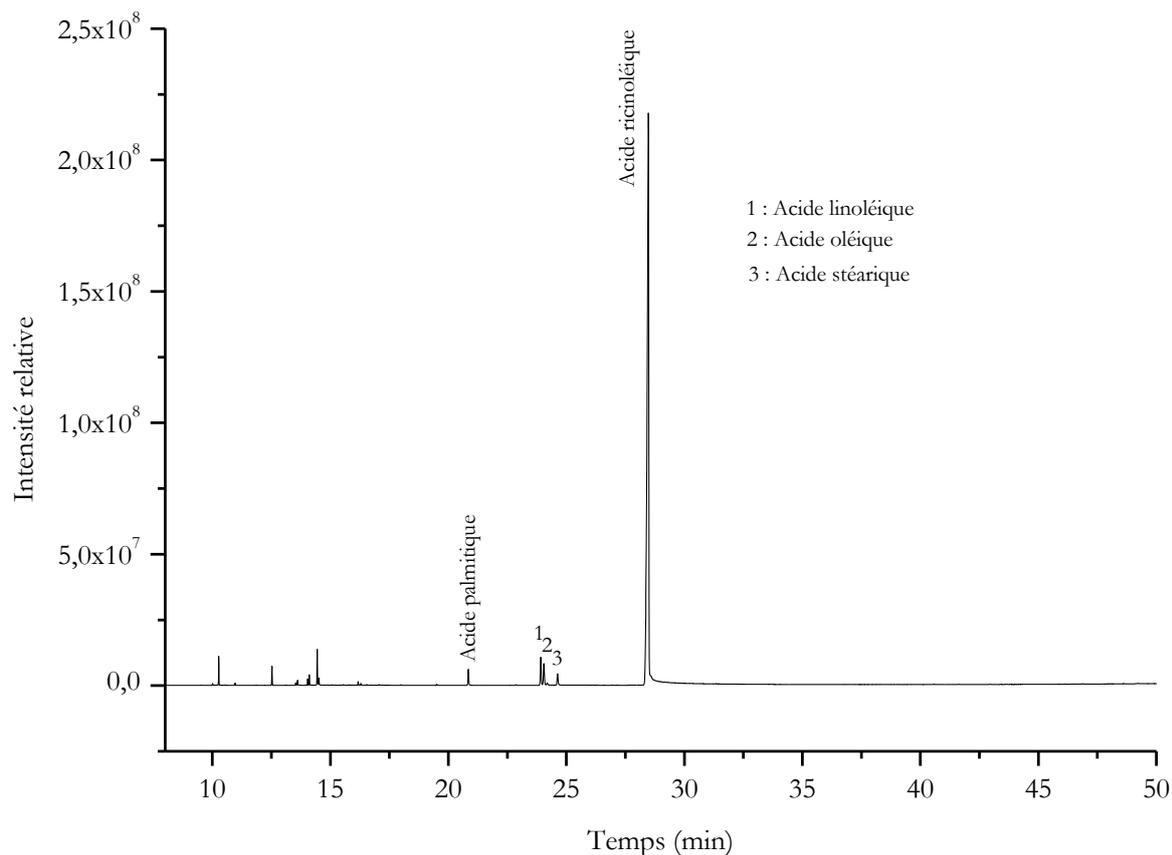


Figure A-16 : Chromatogramme TIC obtenu par GC-MS de l'huile de ricin moderne dérivatisée

Datation par le radiocarbone de l'huile de ricin moderne :

Nature	mg C	Delta C13	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP
huile de ricin	1,28	-27,5	100,584	0,234	-45	30

Tableau A-3 : Résultats de datation ^{14}C pour l'huile de ricin moderne

Le pourcentage de carbone moderne obtenu (100,584) est utilisé pour calibration de l'âge de la colophane autour du pic des bombes des années 1950 grâce au logiciel calib utilisation la courbe IntCal13 (avant bombe) et la courbe Levin (après bombe). La valeur de F14C (1,00584) donne un âge (73,1%, 2σ) entre 2018,04 et 2019,53 cal CE. Cet âge est cohérent avec la date d'achat de l'huile de ricin, fin 2018.

ANNEXE 4-4

Caractérisation par spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et datation par le radiocarbone du bitume

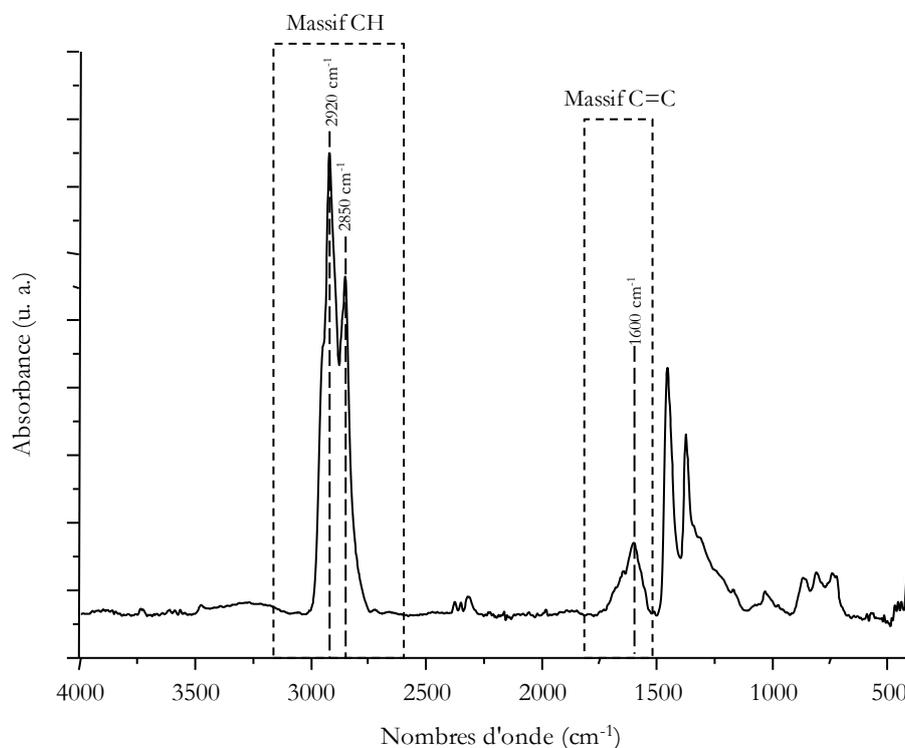


Figure A-17 : Spectre ATR-IR (Alpha) du bitume utilisé comme référence

Le bitume ne présente pas de bande particulièrement discriminante en spectroscopie infrarouge car il est constitué uniquement d'hydrocarbures. La bande de vibration des liaisons CH qu'il possède n'est pas nettement différentes des autres matériaux de référence. La principale différence observée est la bande à 1600 cm^{-1} , due à la vibration des liaisons C=C aromatiques.

Chromatogramme obtenu en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

Marqueurs caractéristiques de bitume : alcanes, stéranes et hopanes. Ces marqueurs sont toutefois obtenus en très faible quantité même lors de l'analyse de bitume de référence pur.

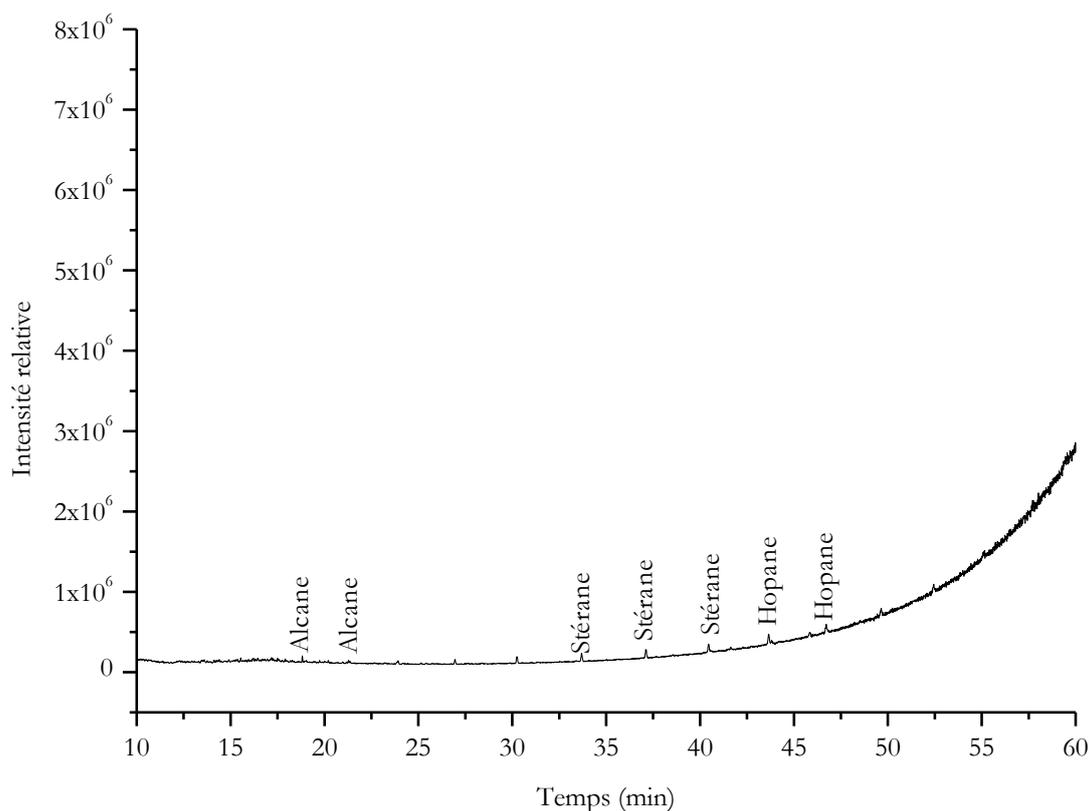


Figure A-18 : Chromatogramme TIC obtenu par GC-MS du bitume de référence

Datation par le radiocarbone du bitume de référence :

Nature	mg C	Delta C13	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP
bitume	0,74	-31,4	0,249		48200	

Tableau A-4 : Résultats de datation ^{14}C pour le bitume de référence

Le pourcentage de carbone moderne (pMC) obtenu pour le bitume est très faible (0,249), et un âge radiocarbone de 48200 BP lui est associé, touchant aux limites de détection du système de datation ^{14}C par spectrométrie de masse par accélérateur. L'âge mesuré est d'ailleurs probablement une estimation, fixée à la valeur la plus haute possible pour le système, mais ne traduit pas nécessairement la véritable teneur en carbone moderne si la quantité résiduelle est inférieure à la limite de détection du système. Ainsi il n'est pas possible ni réaliste de calibrer cette date, mais son obtention permet de rendre compte de la nature fossile du bitume de référence utilisé dans cette étude et de sa cohérence pour modéliser un hydrocarbure fossile présent dans un baume.

ANNEXE 4-5

Caractérisation par spectroscopie infrarouge, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et datation par le radiocarbone de la cire d'abeille

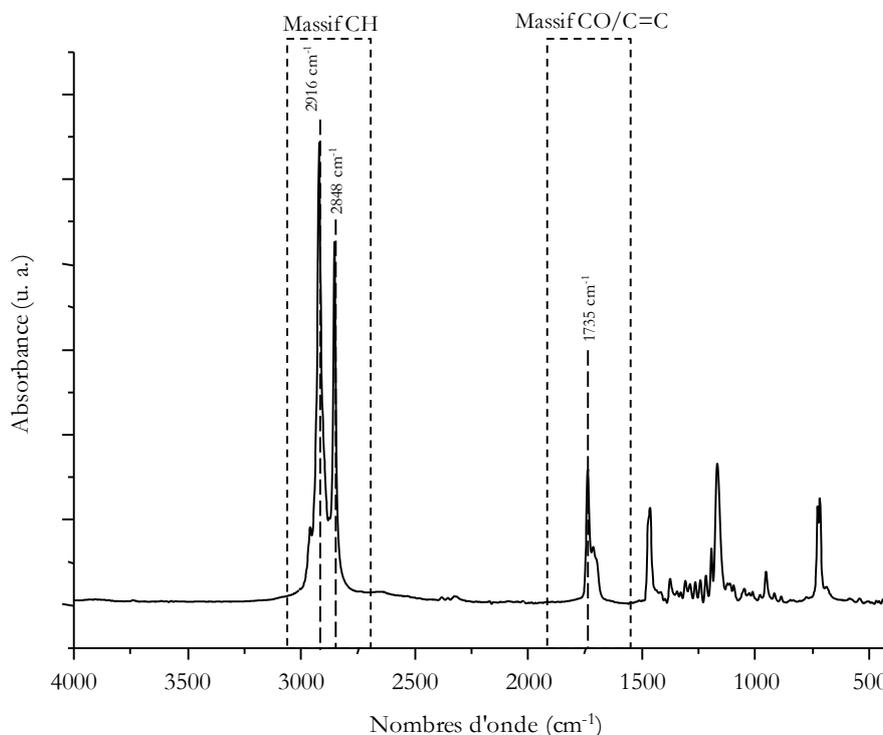


Figure A-19 : Spectre ATR-IR (Alpha) de la cire d'abeille utilisée comme référence

La cire est identifiable à la bande vibrationnelle située à 1735 cm^{-1} , caractéristique des esters dont elle est constituée.

Datation par le radiocarbone de la cire de référence :

Nature	mg C	Delta C13	pMC	Err pMC	Age BP	Err âge BP
Cire	1,2	-25,5	94,800	0,231	430	30

Tableau A-5 : Résultats de datation ^{14}C pour la cire d'abeille de référence

Le pourcentage de carbone moderne (pMC) obtenu pour la cire est faible, inférieur à 100, et ne correspond pas à un échantillon contemporain qui, comme dans les cas précédents, posséderait un pMC supérieur à 100. Comme l'indique l'âge radiocarbone obtenu (430 ± 30), la teneur en ^{14}C présente dans l'échantillon traduit un échantillon vieilli artificiellement, probablement par l'adultération de la cire d'abeille par une cire pétrolière telle que la paraffine. Cette cire a été achetée chez le marchand de couleur Sennelier (Paris) et l'étiquette spécifie bien « cire d'abeille ». L'analyse de cette cire en GC-MS n'a donc pas été réalisée car elle repose sur une saponification complexe et ne donnera pas uniquement les marqueurs caractéristiques de la cire d'abeille. Malgré cette observation et en étant conscients des limites liées à ce matériau, cette cire a été utilisée pour la confection des baumes expérimentaux et n'a pas posé de difficulté particulière.

ANNEXE 4-6

Simulation avec Oxcal 4.4 (INTCAL20) pour estimer l'âge radiocarbone de la momie de Padiimenipet à partir de l'âge calendaire 116 EC (20 répétitions)

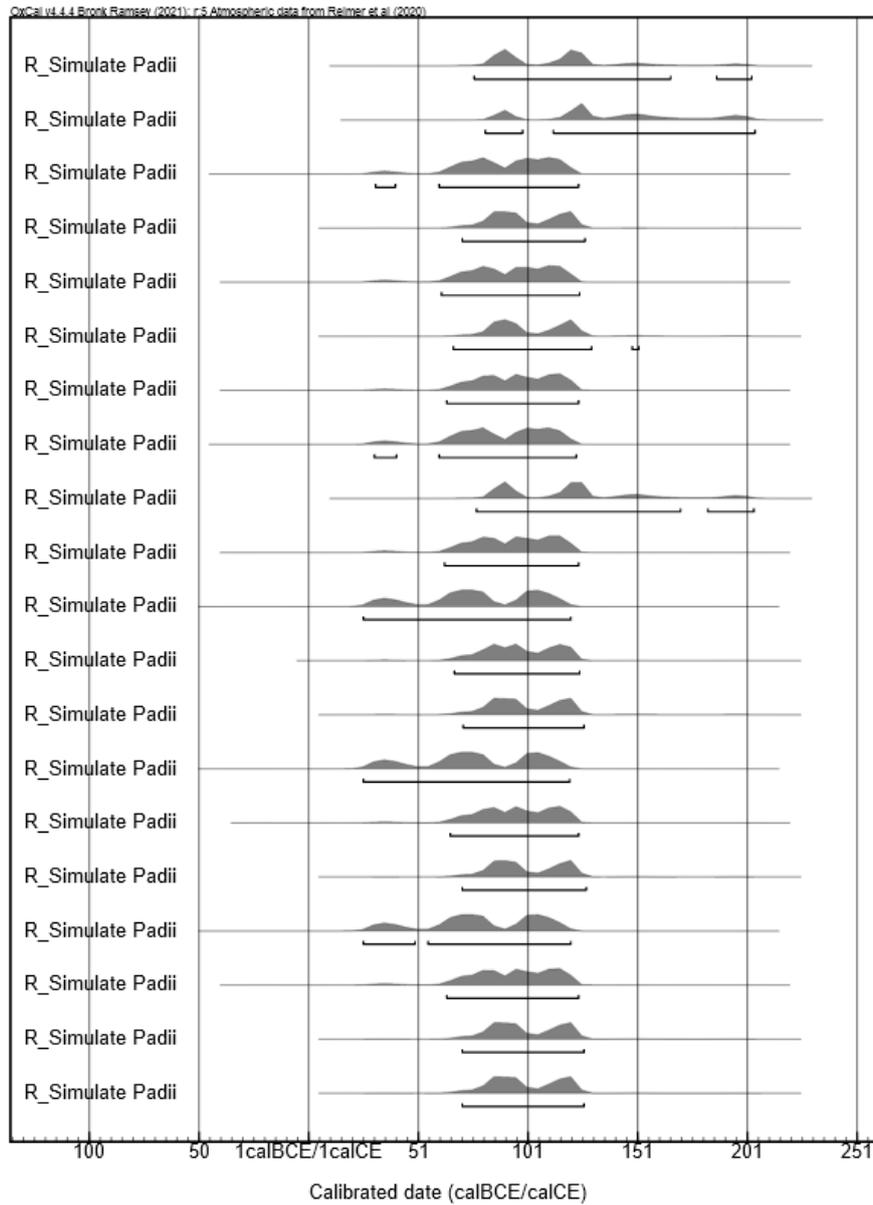


Figure A-20 : Simulations de l'âge radiocarbone de la momie de Padiimenipet à partir de son âge calendaire (20 répétitions, OxCal 4.3 et IntCal20)

Annexes Chapitre 5

Spectres infrarouges des échantillons de momies provenant de la tombe KV40

Les analyses ont été faites en janvier 2017 lors de la campagne de fouilles menée par l'University of Basel Kings' Valley Project (UBKVP), dirigée par S. Bickel. Les prélèvements et les analyses ATR-IR ont été effectués par A. Quiles et L. Bellot-Gurlet puis les traitements de spectres et interprétations ont été réalisées dans le cadre de cette thèse.

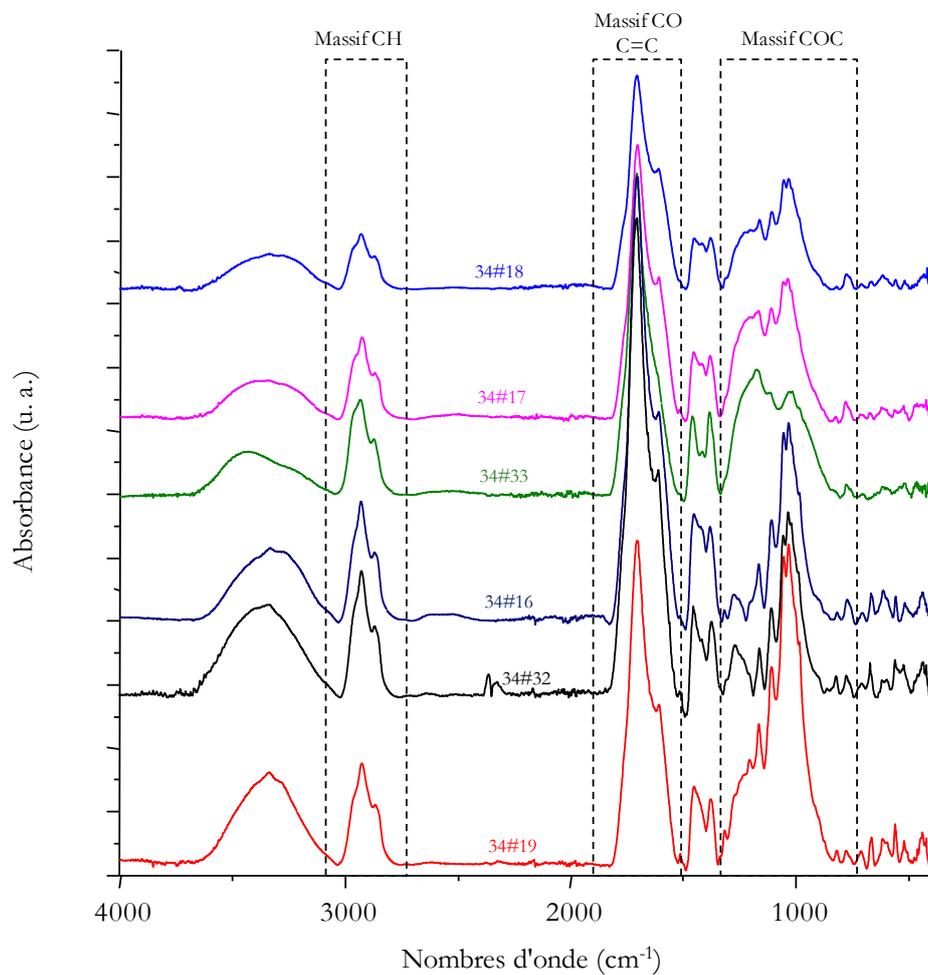


Figure A-21 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistrés pour les 6 échantillons provenant de différents endroits de la stratigraphie de la momie 34

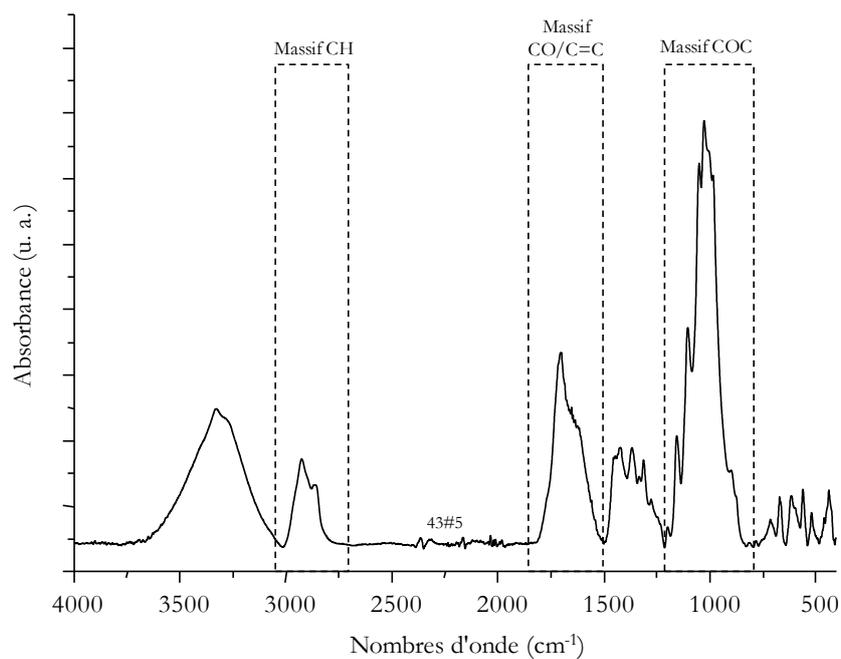


Figure A-22 : Spectre ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistré pour l'échantillon provenant de la momie 43

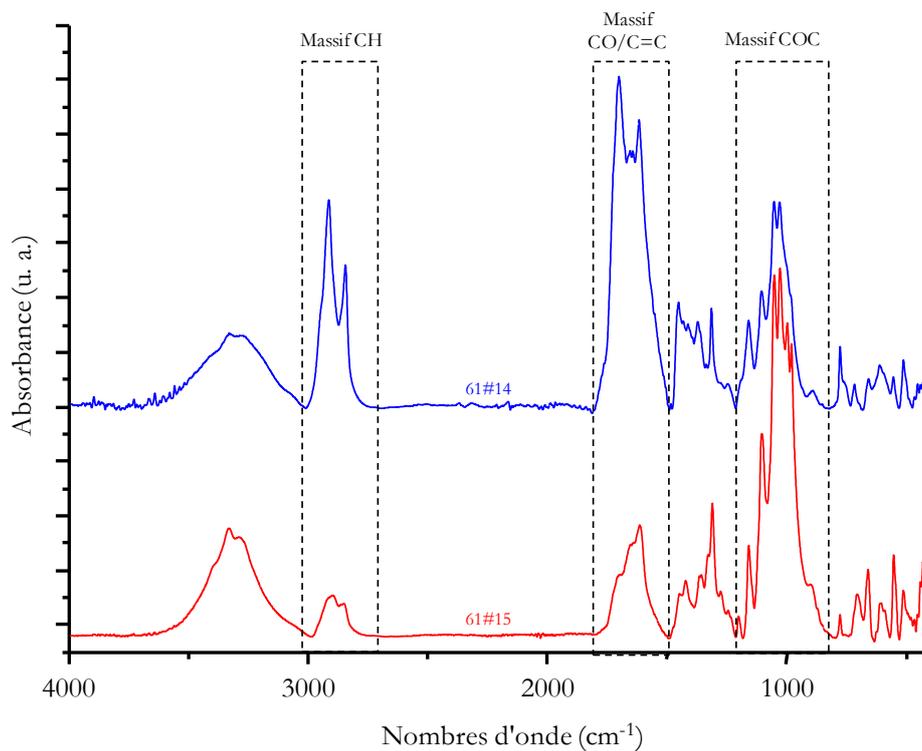


Figure A-23 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistrés pour les échantillons provenant de différents endroits de la stratigraphie de la momie 61

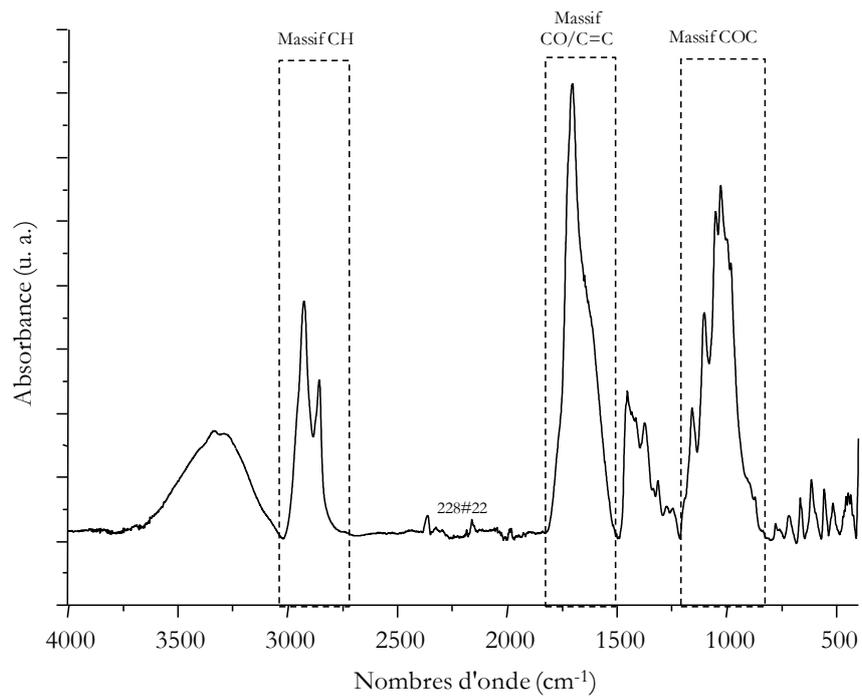


Figure A-24 : Spectre ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistré pour l'échantillon provenant de la momie 228

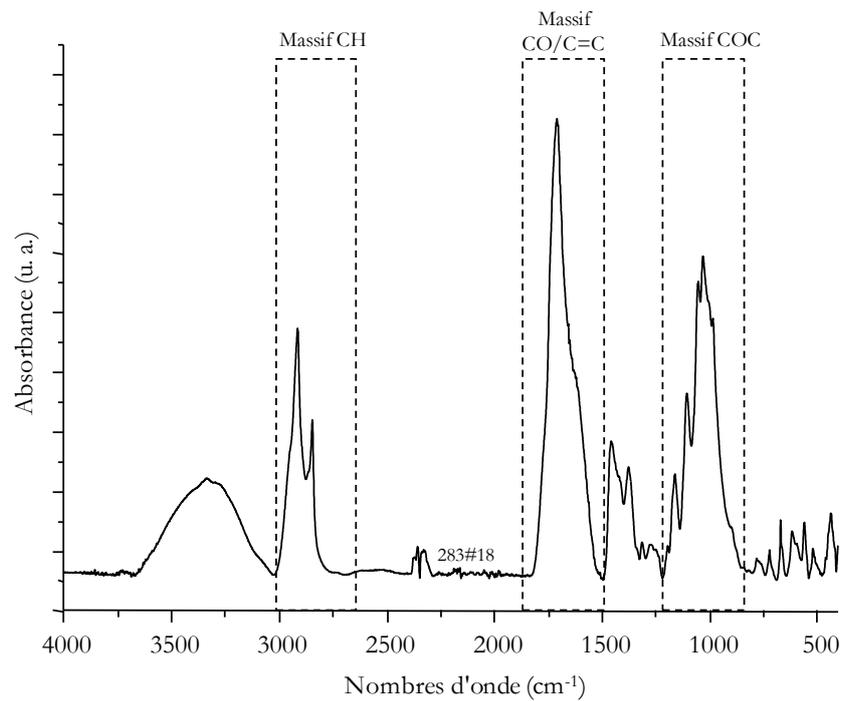


Figure A-25 : Spectre ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistré pour l'échantillon provenant de la momie 283

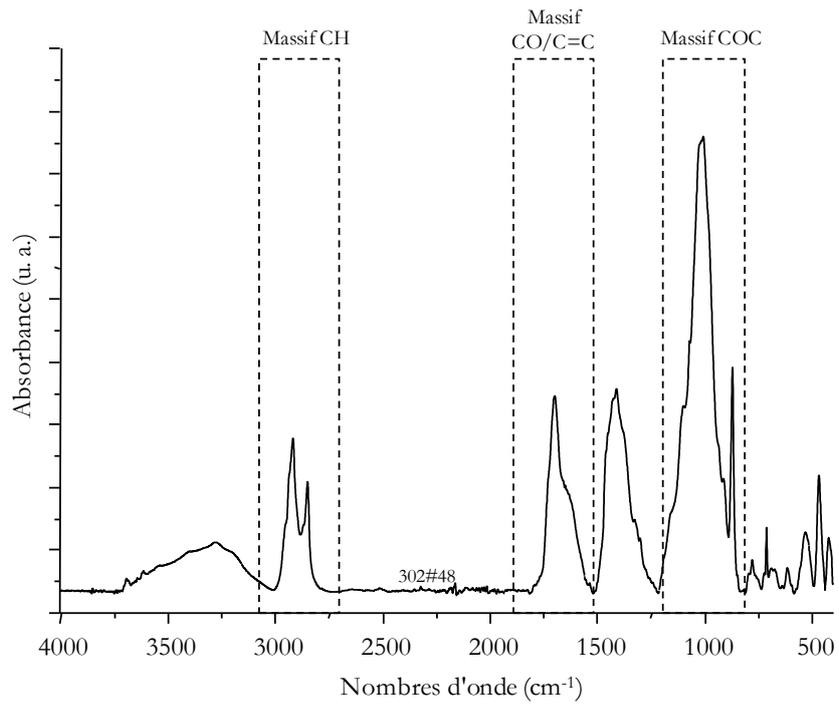


Figure A-26 : Spectre ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistré pour l'échantillon provenant de la momie 302

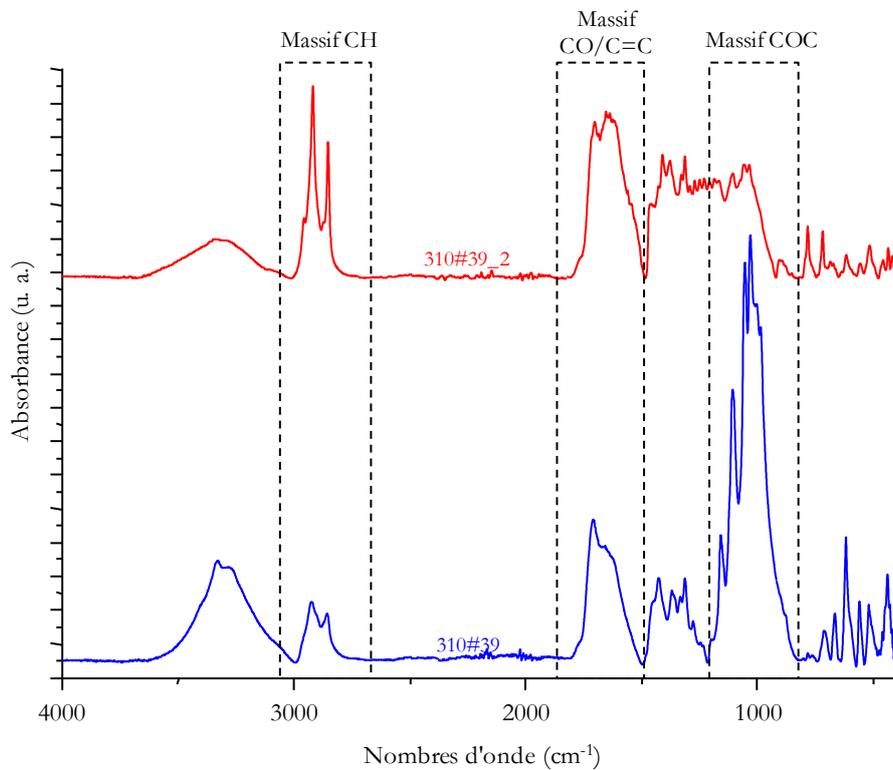


Figure A-27 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistrés pour les échantillons provenant de différents endroits de la stratigraphie de la momie 310

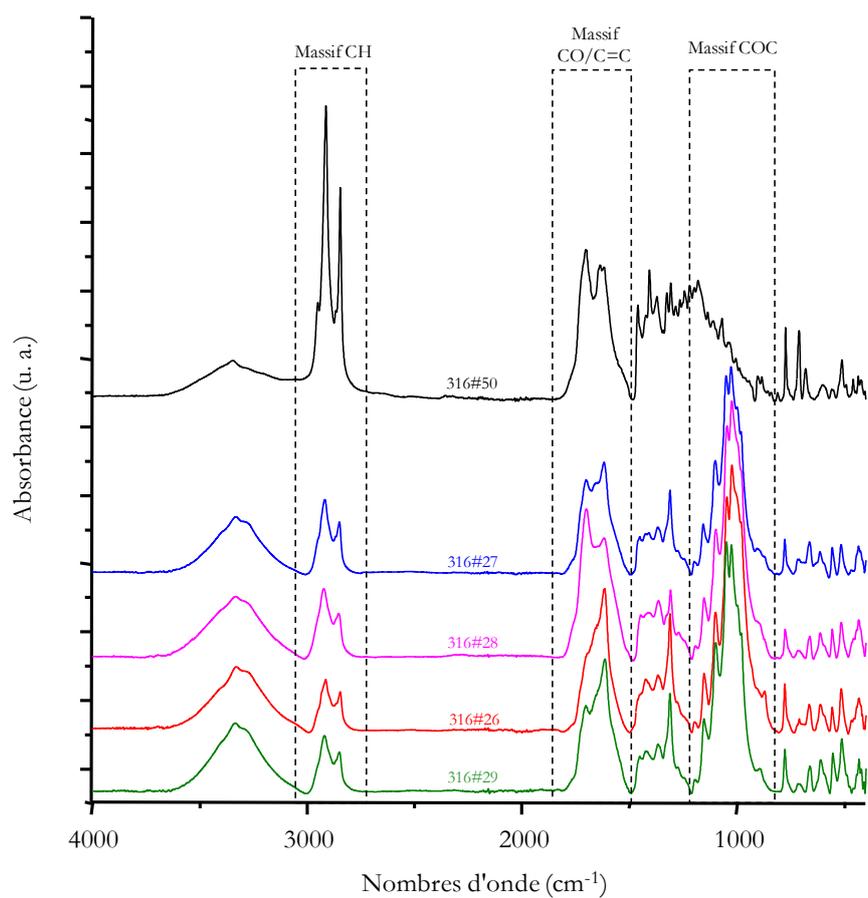


Figure A-28 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistrés pour les échantillons provenant de différents endroits de la stratigraphie de la momie 316

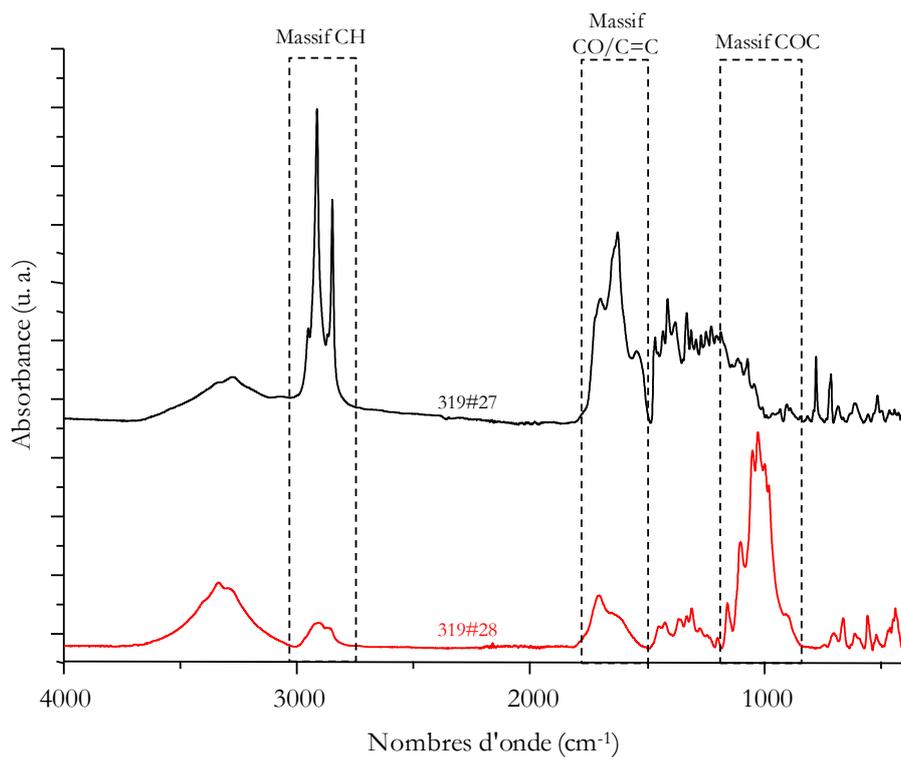


Figure A-29 : Spectres ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistrés pour les échantillons provenant de différents endroits de la stratigraphie de la momie 319

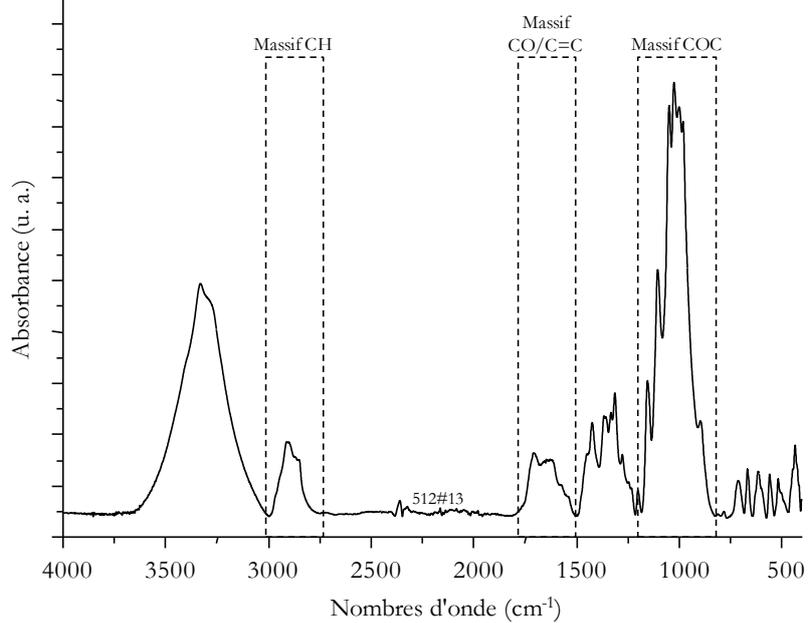


Figure A-30 : Spectre ATR-IR (iS5-Nicolet) enregistré pour l'échantillon provenant de la momie 512

Description des systèmes d'extraction testés pour nettoyage des textiles

Extraction par bain à ultrasons :

Les extractions réalisées par bain à ultrasons (Fisher Scientific, modèle FB15047 d'une puissance de 90 W) sont effectuées de la façon suivante : 1 mL de solvant organique est versé avec l'échantillon à extraire dans un tube à hémolyse puis plongé dans le bain à ultrasons pendant 15 minutes. L'ensemble est ensuite centrifugé à 6000 tours par minutes pendant 5 minutes afin de faciliter la séparation entre solvant d'extraction et culot solide. Le surnageant est ensuite prélevé et mis de côté, et le culot solide est extrait avec un 1 mL de solvant propre. Au total, le processus est réalisé trois fois.



Figure A-31 : Photographie du bain à ultrasons utilisé ainsi que les tubes à hémolyses tenus par un support de polystyrène expansé

Extraction par appareil de Soxhlet :

90 mL de solvant organique sont versés dans un ballon adapté à l'extracteur. L'échantillon à extraire est placé dans une cartouche d'extraction en cellulose Whatman. Le solvant est porté à ébullition (autour de 60°C pour le chloroforme) et le système est refroidi par une boucle d'eau froide. L'extraction de l'échantillon est réalisée pendant une heure, permettant de réaliser une dizaine de cycles d'extraction pour le nettoyage le plus complet.



Figure A-32 : Photographie de l'appareil de Soxhlet utilisé connecté à un ballon et à un montage à reflux

Extraction accélérée par solvant :

L'extraction accélérée par solvant (ASE) est réalisée sous pression et avec augmentation de la température. Ici, le modèle employé est le Dionex 150 de Thermo Scientific. Après deux premières extractions utilisées comme blanc avec le solvant d'extraction (le chloroforme ici), l'extraction de l'échantillon repose sur des cycles de 8 minutes sous pression (jusqu'à 1500 psi) à 175°C pendant un total de 35 minutes.



Figure A-33 : Photographie de l'appareil Dionex 150 (Thermo Scientific) pour ASE (extraction accélérée par solvant)

ANNEXE 5-3

Transposition des protocoles d'extraction pour SMA vers CSL (bain à ultrasons et appareil de Soxhlet)

Des datations ^{14}C ont été réalisées en spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) ainsi qu'en comptage par scintillation liquide sur des échantillons de textile imprégnés, avec ou sans vieillissement et ayant été extraits par bain à ultrasons (US) ou par appareil de Soxhlet (SOX). Il est ainsi possible de vérifier, au vu des âges très similaires obtenus après extraction, que les deux systèmes d'extraction présentent la même efficacité que l'on nettoie un petit échantillon pour SMA ou un échantillon plus volumineux pour CSL. Cette constatation permet l'utilisation de la méthodologie dans les laboratoires de datation pourvus d'un spectromètre de masse par accélérateur comme ceux équipés de compteurs à scintillation liquide.

SMA			
N°SacA	Échantillon daté	F ^{14}C (pMC/100)	Distributions calibrées en calEC (INTCAL20 et courbe de Levin)
57826	Lin + D-2-1 non extrait	0,9736 ± 0,0025	1647- 1680 (35,6 %, 2σ) 1740 - 1741 (0,4 %, 2 σ) 1763 - 1801 (45,2 %, 2σ) 1938 - 1955 (18,8 %, 2σ)
57776	Lin + D-2-1 non vieilli US	1,0300 ± 0,0024	1955,55 - 1956,89 (18,7%, 2 σ) 2012,08 - 2012,39 (1,9%, 2 σ) 2012,76 - 2014,86 (79%, 2σ) 2015,51 - 2015,56 (0,4%, 2 σ)
57774	Lin + D-2-1 non vieilli SOX	1,0350 ± 0,0024	1955,88 - 1957,12 (15,8%, 2 σ) 2010 - 2010,31 (2,3%, 2 σ) 2010,92 - 2011,38 (5,8%, 2 σ) 2011,75 - 2013,01 (58,7%, 2σ) 2013,34 - 2014,05 (16,8%, 2σ) 2014,35 - 2014,62 (0,5 %, 2 σ)
57771	Lin de référence non imprégné	1,0267 ± 0,0024	1955,47 - 1956,72 (18,9%, 2 σ) 2012,91 - 2015,05 (73,6%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (7,1%, 2 σ) 2016,5 - 2016,66 (0,3%, 2 σ)
57777	Lin + D-2-1 vieilli US	1,0270 ± 0,0023	1955,47 - 1556,74 (18,9%, 2 σ) 2012,89 - 2015,05 (75,2%, 2σ) 2015,28 - 2015,96 (5,8%, 2 σ) 2016,64 - 2016,65 (0,1%, 2 σ)
57775	Lin + D-2-1 vieilli SOX	1,0297 ± 0,0024	1955,53 - 1956,87 (18,7%, 2 σ) 2012,08 - 2012,38 (1,6%, 2 σ) 2012,77 - 2014,91 (79,1, 2σ) 2015,50 - 2015,57 (0,6%, 2 σ)

Tableau A-6 : Résultats de datation ^{14}C SMA (LMC14-LSCE, Saclay) pour les échantillons de lin imprégné de baume D-2-1, non vieilli et extraits par US ou par SOX puis vieillis 1 mois à 60°C et extraits par US ou par SOX. Ces résultats sont comparés au lin imprégné de baume D-2-1 non extrait et au lin de référence non imprégné

CSL			
N°Ly	Échantillon daté	F ¹⁴ C (pMC/100)	Distributions calibrées en calEC (INTCAL20 et courbe de Levin)
Ly-17998	Lin + D-2-1 non extrait	1,0024 ± 0,0034	1895,35 - 1902,71 (6,5%, 2σ)
			1954,72 - 1957,50 (48,8%, 2σ)
			2015,11 - 2015,21 (0,1%, 2σ)
			2017,03 - 2019,53 (44,6 %, 2σ)
Ly-17996	Lin + D-2-1 non vieilli US	1,0256 ± 0,0036	1955,40 - 1956,79 (19,5%, 2σ)
			2015,11 - 2012,13 (0,1%, 2σ)
			2012,86 - 2017,20 (79,8%, 2σ)
			2017,41 - 2017,48 (0,5%, 2σ)
Ly-17997	Lin + D-2-1 non vieilli SOX	1,0277 ± 0,0034	1955,45 - 1956,81 (19,2%, 2σ)
			2012,09 - 2012,15 (0,6%, 2σ)
			2012,79 - 2015,98 (78,8%, 2σ)
			2016,30 - 2016,67 (1,4%, 2σ)
Ly-17959	Lin de référence non imprégné	1,0317 ± 0,0039	1955,49 - 1957,03 (18,6%, 2σ)
			2010,01 - 2010,29 (0,5%, 2σ)
			2010,94 - 2011,25 (1,6%, 2σ)
			2011,77 - 2015 (78,1%, 2σ)
Ly-17977	Lin + D-2-1 vieilli US	1,0267 ± 0,0037	1955,41 - 1956,84 (19,6%, 2σ)
			2012,09 - 2012,15 (0,4%, 2σ)
			2012,80 - 2016,69 (79,3%, 2σ)
			2016,90 - 2016,98 (0,5%, 2σ)
Ly-17978	Lin + D-2-1 vieilli SOX	1,0236 ± 0,0034	2017,42 - 2017,47 (0,3%, 2σ)
			1955,38 - 1956,69 (19,1%, 2σ)
			2012,96 - 2017,93 (80,9%, 2σ)

Tableau A-7 : Résultats de datation ¹⁴C CSL (CDRC, Lyon) pour les échantillons de lin imprégné de baume D-2-1, non vieilli et extraits par US ou par SOX puis vieillis 1 mois à 60°C et extraits par US ou par SOX. Ces résultats sont comparés au lin imprégné de baume D-2-1 non extrait et au lin de référence non imprégné

Vieillessement intense (150°C, 200°C et 250°C) de lin imprégné de différents baumes

Le vieillissement intense pendant 1h à 150°C, 200°C et 250°C de fragments de lin de référence imprégnés de quatre baumes différents (C-1-4, C-2-1, D-1-4 et D-2-1) a mis en évidence l'interaction progressive entre baume et lin, identifiable sur les spectres ATR-IR par la disparition des bandes de corps gras (1742 cm^{-1}) et de résines (1710 et 1696 cm^{-1}) au profit d'une bande centrale à 1735 cm^{-1} .

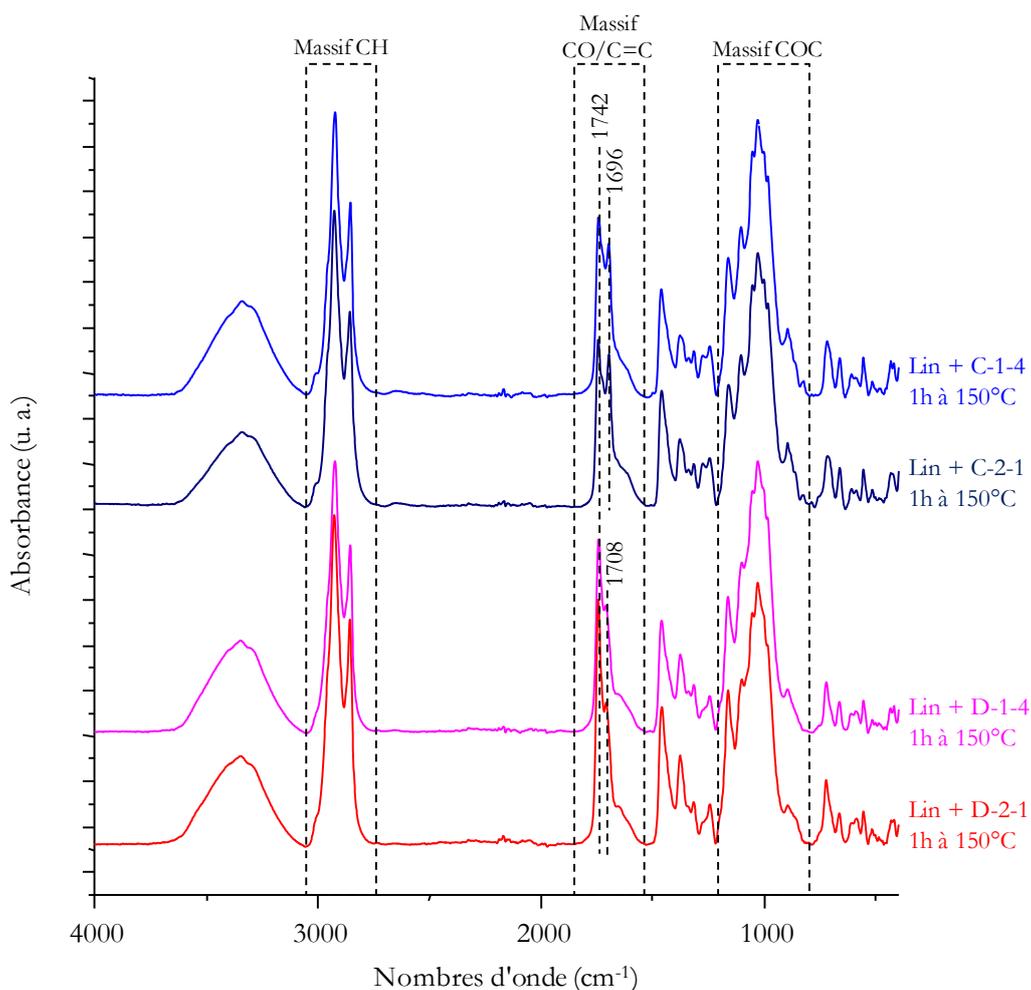


Figure A-34 : Spectres ATR-IR (Alpha) de lins imprégnés de quatre recettes de baumes (C-1-4, C-2-1, D-1-4 et D-2-1) vieillis 1h à 150°C

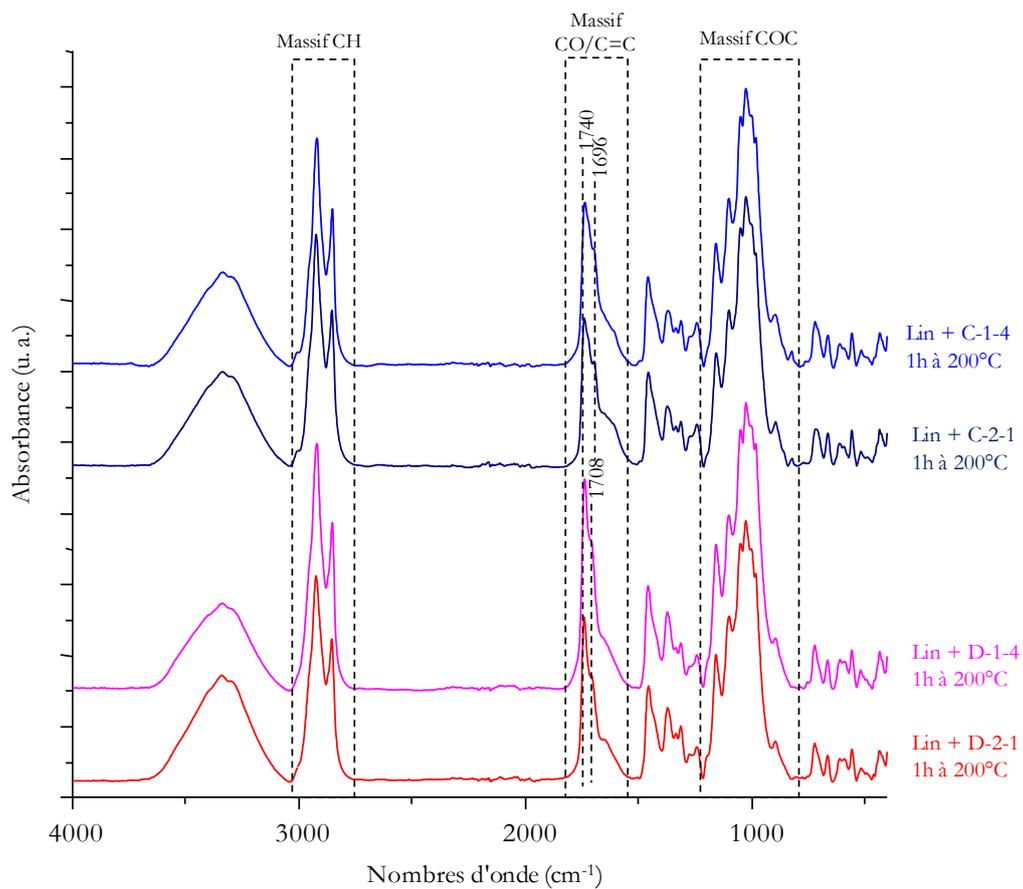


Figure A-35 : Spectres ATR-IR (Alpha) de lins imprégnés de quatre recettes de baumes (C-1-4, C-2-1, D-1-4 et D-2-1) vieillis 1h à 200°C

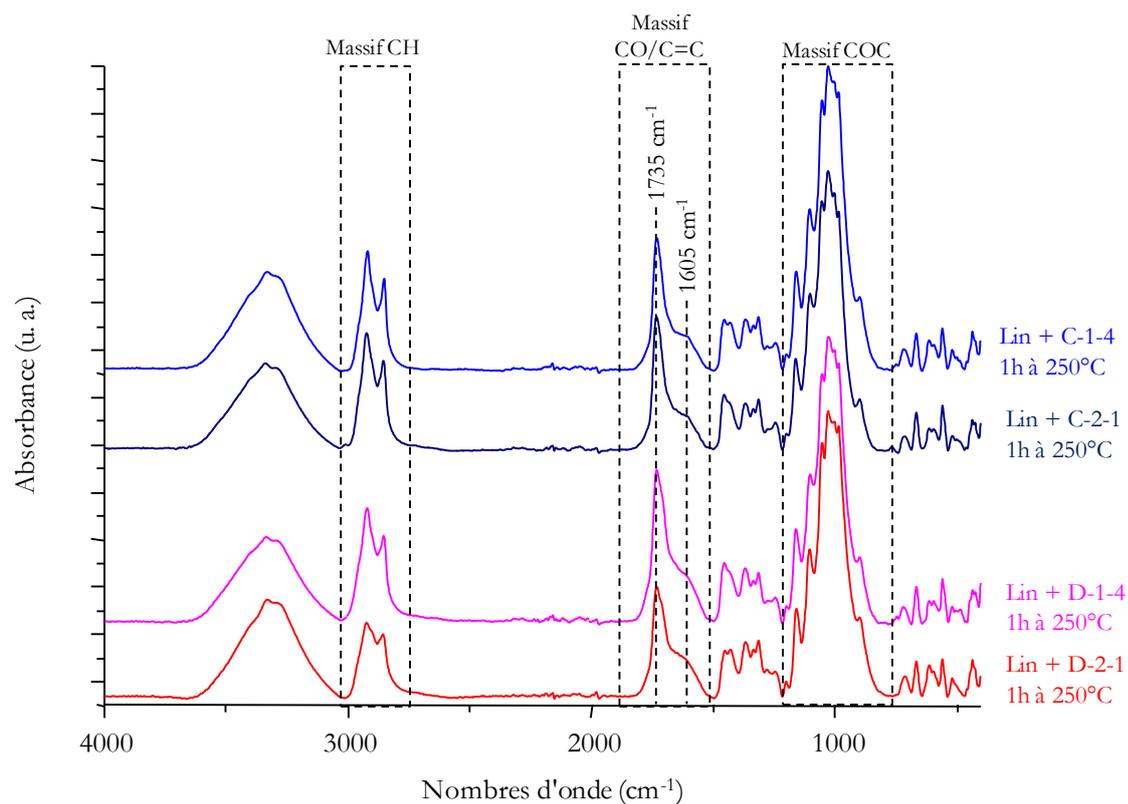


Figure A-36 : Spectres ATR-IR (Alpha) de lins imprégnés de quatre recettes de baumes (C-1-4, C-2-1, D-1-4 et D-2-1) vieillis 1h à 250°C

Photos de quelques prélèvements réalisées dans les réserves du département des Antiquités Égyptiennes (musée du Louvre)

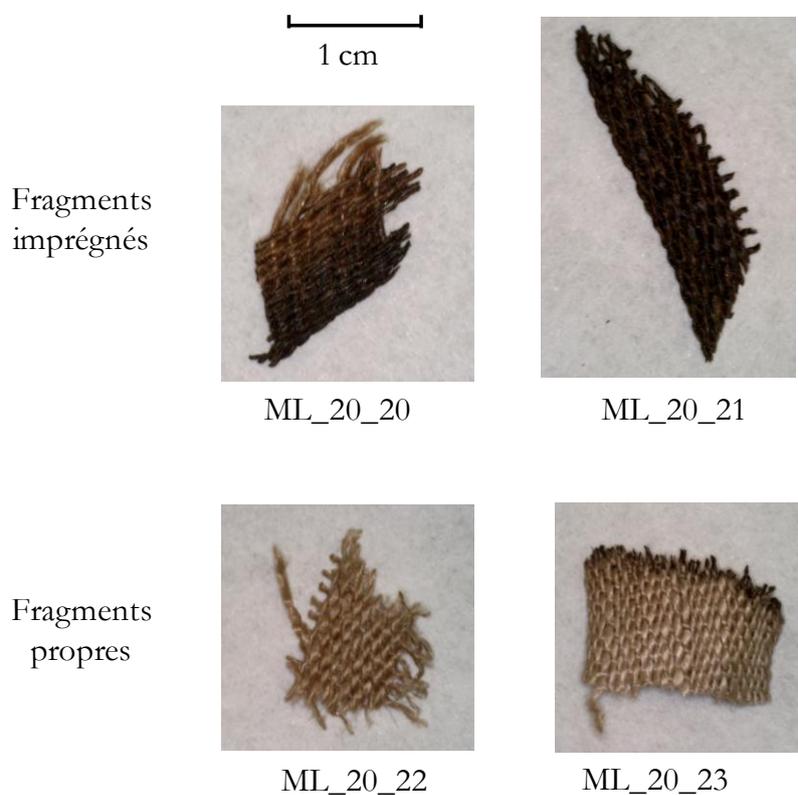


Figure A-37 : Photographies représentant la diversité des aspects macroscopiques des textiles prélevés dans les réserves du musée du Louvre. ML_20_20 et ML_20_21 sont imprégnés tandis que ML_20_22 et ML_20_23 sont plutôt propres

Photos des prélèvements réalisées sur la momie n°90001626 du musée des Confluences

L'ensemble des photos présentées ici sont la propriété du musée des Confluences.



Figure A-38 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_01



Figure A-39 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_02

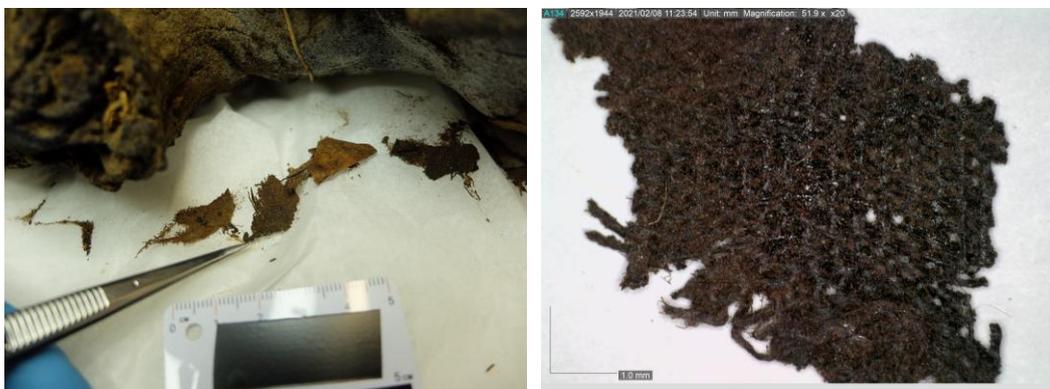


Figure A-40 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_03



Figure A-41 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_04



Figure A-42 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_05



Figure A-43 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_06



Figure A-44 : Photographies avant et après prélèvement de l'échantillon MC_21_07

Titre : De la caractérisation à la datation des textiles anciens : vers une approche analytique intégrée pour l'étude d'un « marqueur chronologique » de l'Égypte ancienne

Mots clés : Textile, Égypte ancienne, chimie analytique, archéométrie, spectroscopie infrarouge, datation radiocarbone

Résumé : Les textiles sont abondamment retrouvés sur les sites de fouilles en Égypte, dans de bons états de conservation du fait du climat souvent aride. La fibre de lin est un bon *proxy* pour la datation radiocarbone à condition d'être non seulement précisément associée à l'évènement historique que l'on cherche à dater, mais aussi de ne pas être imprégnée de matières organiques exogènes susceptibles de modifier l'âge obtenu pour l'échantillon. C'est par exemple le cas du bitume composé de carbone fossile dépourvu de ^{14}C qui conduira au vieillissement de l'échantillon, et dont l'utilisation est attestée en Égypte ancienne. C'est sur ce second enjeu que repose ce travail de thèse. Il cherche d'une part à développer un protocole analytique capable de diagnostiquer dès le site de prélèvement l'imprégnation d'un textile échantillonné pour la datation, et d'autre part à élaborer en laboratoire des protocoles d'extraction qui ciblent en particulier les hydrocarbures fossiles et permettent le nettoyage des fragments imprégnés avant leur datation.

Le choix a été fait d'utiliser une technique analytique nomade telle que la spectroscopie infrarouge afin de caractériser les biomatériaux présents. Tout d'abord, les états de dégradation du lin ont été documentés grâce à une étude comparée entre des échantillons modèles préparés au laboratoire et des fragments archéologiques de lin égyptien. Cela a permis le développement d'un diagnostic distinguant le lin dégradé des échantillons imprégnés de matières organiques exogènes. Toutefois, la spectroscopie infrarouge s'est avérée insuffisante pour diagnostiquer la présence de substances fossiles, telles que le bitume dont la signature vibrationnelle est peu spécifique. Ainsi, une approche complémentaire par chromatographie sur couche mince (CCM), a été développée sur des matières d'embaumement brutes, notamment le baume de la momie de Padiïmenipet, conservée du musée du Louvre, pour séparer les constituants organiques imprégnés par familles chimiques et distinguer les hydrocarbures. Enfin, un protocole d'extraction a été élaboré afin d'éliminer les composés organiques, éventuellement fossiles, imprégnés sur les textiles, et ainsi assurer la fiabilité de la datation radiocarbone. Cette méthodologie, mise au point sur échantillons modèles, a démontré son efficacité en étant appliquée à deux corps d'échantillons archéologiques : des toiles de lin non datées provenant des réserves du département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre (Paris) ainsi que plusieurs fragments d'une momie embaumée, d'âge inconnu, conservée au musée des Confluences (Lyon).

Title: Textile as a “time-based marker” for Ancient Egypt: a global archaeometric study using characterization and radiocarbon dating

Keywords: Textile, Ancient Egypt, analytical chemistry, archaeometry, infrared spectroscopy, radiocarbon dating

Abstract: Textiles are abundantly found on excavation sites in Egypt, in a good state of preservation due to the often arid climate. Linen fiber is a good proxy for radiocarbon dating, provided that it is not only precisely associated with the historical event to be dated, but also that it is not impregnated with exogenous organic materials that could modify the age obtained for the sample. This is for example the case of bitumen, composed of fossil carbon depleted in ^{14}C which will lead to the aging of the sample, whose use is attested in ancient Egypt. It is on this last issue that this thesis is based. It aims on the one hand to develop an analytical protocol capable of diagnosing the impregnation of a textile sampled for dating at the sampling site, and on the other hand to develop laboratory extraction protocols that target fossil hydrocarbons in particular and allow the cleaning of impregnated fragments before their dating.

The choice was made to use a mobile analytical technique such as infrared spectroscopy to characterize the biomaterials present. First, the degradation states of the linen were documented through a comparative study between model samples prepared in the laboratory and archaeological fragments of Egyptian linen. This allowed the development of a diagnosis distinguishing degraded linen from samples impregnated with exogenous organic matter. However, infrared spectroscopy proved insufficient to diagnose the presence of fossil substances, such as bitumen, whose vibrational signature is not specific. Thus, a complementary approach by thin layer chromatography (TLC) was developed on raw embalming materials, in particular the balm of the Padiïmenipet mummy, preserved in the *Musée du Louvre*, to separate the impregnated organic constituents by chemical families and to distinguish the hydrocarbons. Finally, an extraction protocol was developed to eliminate organic compounds, possibly fossil, impregnated on the textiles, and thus ensure the reliability of radiocarbon dating. This methodology, developed on model samples, has demonstrated its effectiveness by being applied to two corpuses of archaeological samples: undated linen cloths from the reserves of the Egyptian Antiquities Department of the *Musée du Louvre* (Paris) as well as several fragments of an embalmed mummy, of unknown age, preserved at the *Musée des Confluences* (Lyon)