

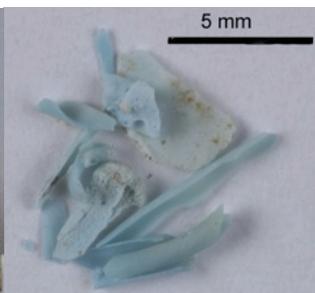
Physicochimie des archéomatériaux. Questions, problématiques et perspectives

Ina Reiche

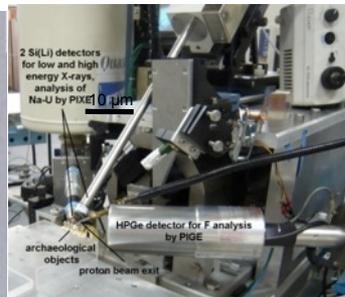
Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale
(LAMS) – UMR 8220 CNRS / UPMC



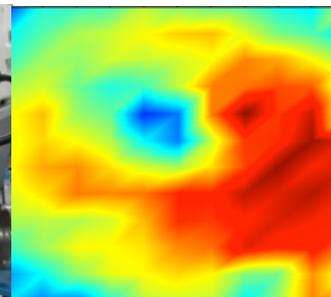
« Ivoires », Arslan Tash, 8e s. av. J.C., Musée du Louvre



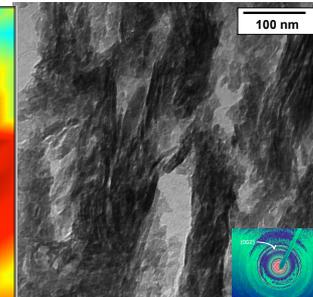
« Turquoise osseuse », San Josecito cave, Mexique



Ligne du micro-faisceau extrait, accélérateur AGLAE, C2RMF, Paris



Ostéon d'un os archéologique en imagerie microFT-IR au synchrotron



Micrographie électronique d'une coupe ultrafine d'un os archéologique

- Analyse physicochimique des œuvres archéologiques et artistiques

- Développement de recherches originales sur les techniques d'analyse moléculaire et structurale

Thème 1 : évolution des productions matérielles
Archéodendrométrie, pigments, biomatériaux

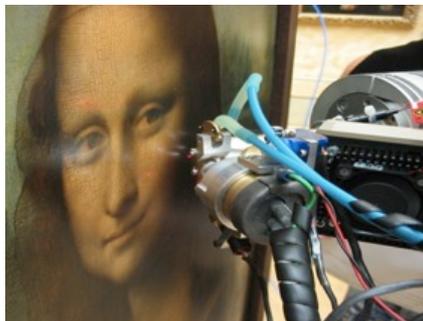
Thème 2 : évolution des matériaux à long terme
Transformations physiques et chimiques des matériaux artistiques et altérations des matériaux biologiques

Un terrain : Mission MAFTO en Egypte

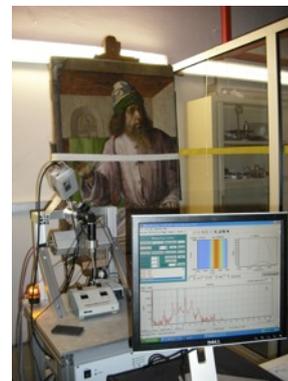
Un laboratoire mobile et un laboratoire fixe d'analyse



Castaing et al. *X-Ray Spectrometry*, 2008, 37



De Viguerie et al. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2010, 49



Reiche et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2012



Reiche et al. *en prép.*



Des **instruments mobiles** pour étudier les œuvres (FX, DRX, IRTF, Vis, Raman)



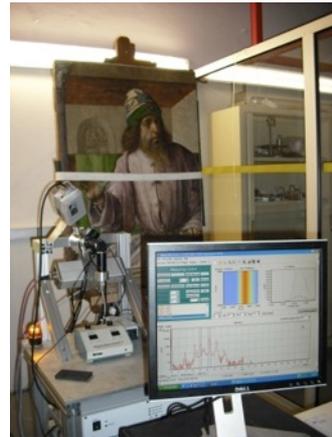
Des spectroscopies sur des prélèvements ou objets (fluorescence, absorption, diffraction X, IR, ToF-SIMS...) en **laboratoire** ou **aux sources synchrotron**

« Archéométrie » et ses défis

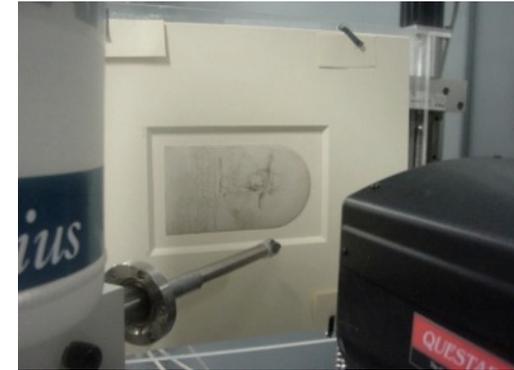
Du site archéologique ou du musée → *in situ*, au labo ou aux grands instruments



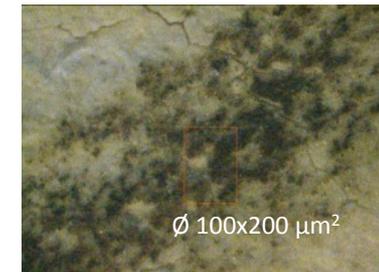
Grande grotte, Arcy-sur-Cure,
France, 24500-28000 BP



Aristote, Juste de Gand/
Pedro Berruguete, Louvre,
15th c.



Saskia, Rembrandt, Kupferstich-
kabinett SM Berlin, 1633

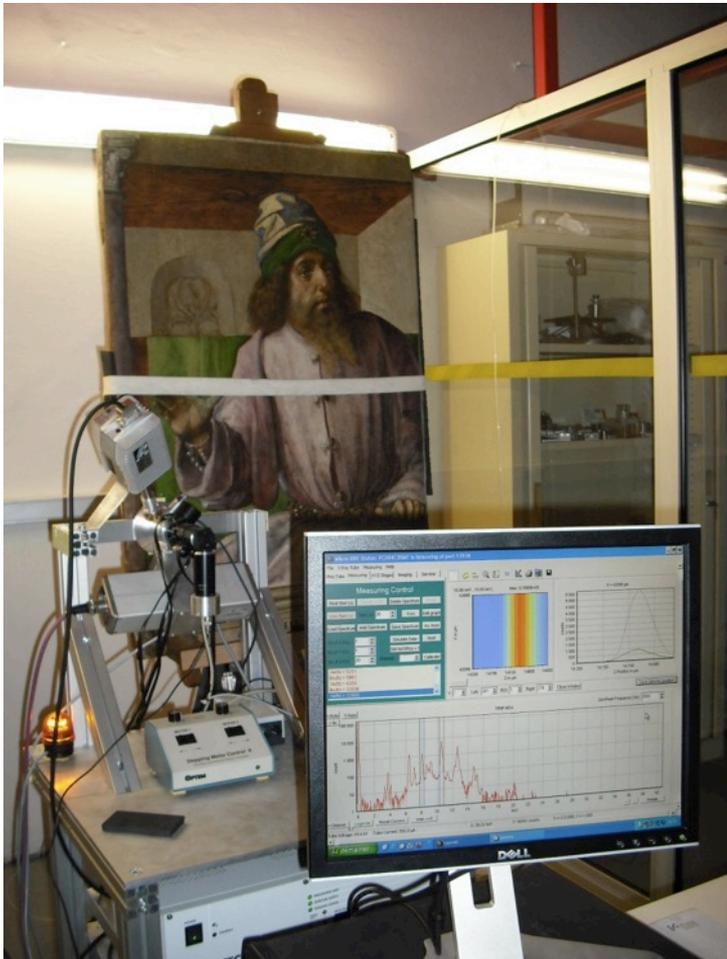


Contraintes spécifiques

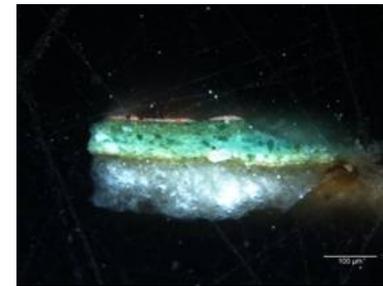
- pas d'échantillonnage permis ou seulement micro-échantillons
- observations à différentes échelles de par la nature hétérogène et altérée des matériaux du patrimoine
- combinaison de méthodes sensibles et non destructives

Développements analytiques : Microfluorescence X en mode confocal du synchrotron au laboratoire

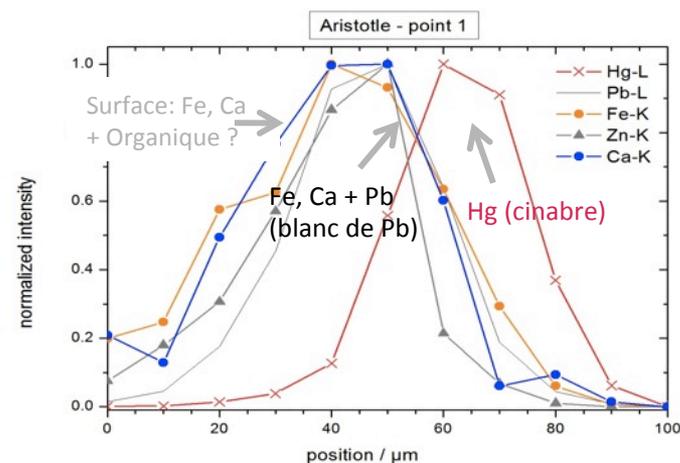
Montage LouX^{3D} avec le tableau « Aristote »,
Studiolo d'Urbino, fin 15^e s., Louvre



Coupes de peinture traditionnelles



Profils en profondeur en MFX en mode confocal



**Repeint detectable,
analyse non-
invasive des
couches de
peintures en labo**



CENTRE DE
RECHERCHE
ET DE
RESTAURATION
DES MUSÉES
DE FRANCE

Accord cadre avec
la TU de Berlin et
IfG Berlin

Axes de recherche principaux développés

Des musées aux sites archéologiques : Recherche sur les bio- et géomatériaux archéologiques

**PNRCC
Calcite 2004-06**



*Grande grotte d'Arcy-sur-Cure,
24500-28000 BP*

**ANR
Parure 2006-10**



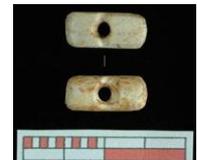
Coquilles brûlées du site de Franchthi, Grèce

**ANR
ArBoCo 2007-10**



*Défenses d'éléphant de Jinsha, Sichuan,
China, ~700-800 BC*

**ANR
MADAPCA 2007-11**



*Perles rectangulaires gravettiennes, Abri
Pataud, ~22000 BP*

**PHC Procope
Ivoire 2013-14 et
projet ANR ArchIvE**



17e s, Les Poulins, Bretagne

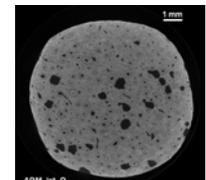
**PNRCC
OsIRIs 2010-12**



Abri Pataud

*Reiche et al. 2008, 2009
Chalmin et al. 2007, XRS 2008,
Lahlil et al. JRS 2012*

Chadefaux et al. JNanoRes 2009, Reiche et al. ABC 2010, Lebon et al. JAS 2010, Müller et al. Palaeo3, 2011, Lebon et al. JAAS 2011, dossier ArcheoSciences 2011, Zazzo et al. Radiocarbon (accepté)



*SR μ CT - objet en os de baleine,
Isturitz, ~16000 BP*

*Reiche et al. JAAS 2011,
Müller & Reiche JAS
2011*

- Identification
- Transformations anthropiques
- Phénomènes d'altération
- Conservation

Approche pluridisciplinaire intégrée



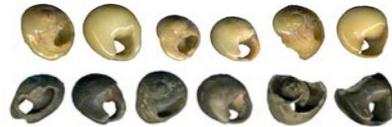
Objets

Site archéologique
caractéristique d'une
société ou période

**Interprétation des
données dans le contexte**

Étude et prise en compte des
phénomènes d'altération

Matériau

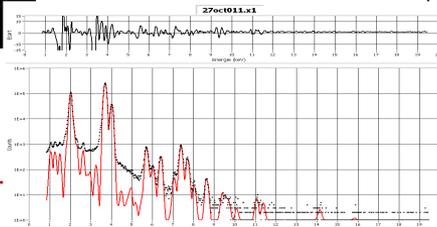
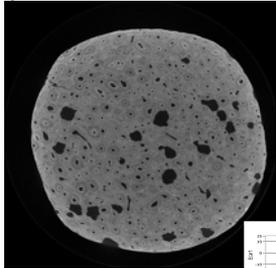


?

Définition de **marqueurs**
chimiques, isotopiques,
structuraux ou morphologiques

Examens
(microscopie,
imagerie)

μCT



**Analyses
physico-
chimiques,
tests
mécaniques**

Modélisation
des processus
(références
modernes ou
simulation
numérique)



? Datation ? Savoir faire ? Capacités cognitives ? Acquisition et circulation de la matière première ? Migration des populations ? Alimentation ? Agriculture ? Exploitation des troupeaux?

Stratégie analytique développée de la macro- à la nano-échelle

Micro-échelle

**MicroPIXE/
PIGE +**
Évaluation
qualitative
&
quantitative

*Teneur en
éléments
majeurs,
mineurs et
traces ainsi
que leur
répartition*

**MEB/MET-
EDX +**
Évaluation
qualitative &
quantitative

*Localisation
des
éléments
majeurs et
mineurs*

MicroXAS
Évaluation
qualitative et
semi-
quantitative

*Valence et
coordination
des espèces
chimiques
ainsi que leur
répartition*

**Micro-
Raman**
+
Curve fitting
et analyse
statistique

*Phases
organiques et
minérales
(cristallinité,
état de désor-
ganisation)*

**Micro-
tomo-
graphie X**
+
Analyse
d'image

*Caractéris-
tiques
micro-
morpho-
logiques et
porosités*

MicroFT-IR
(ATR &
transmis-
sion)
+
Curve fitting

*Phases
organiques et
minérales
(cristallinité,
état de désor-
ganisation)*

Nano-échelle

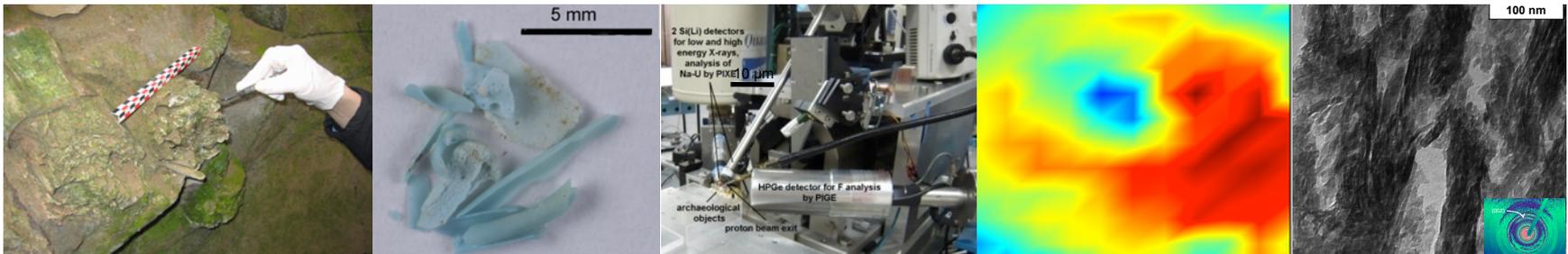
**MET sur
poudre et
coupes
fines**
+ Analyse
d'image

*Taille des
cristaux et
arrangement
des phases
organique et
minérale*

**Imagerie
microSAXS/
WAXS**
+ Analyse
d'image

*Épaisseur,
longueur et
orientation
préférentielle
des
particules et
fibres*

Paramètres définis par rapport aux analogues modernes

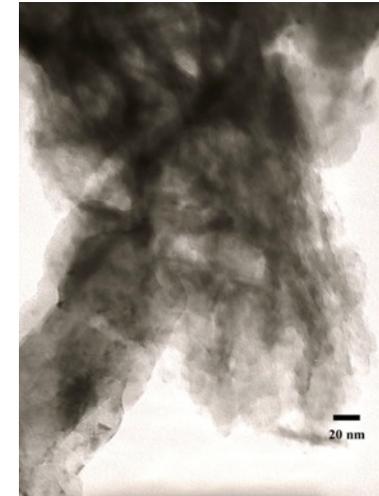


Analyse structurale à nanoéchelle :

→ Marqueur de différenciation des pigments de Lascaux



La Grande vache, Lascaux



MET-EDX

20 nm

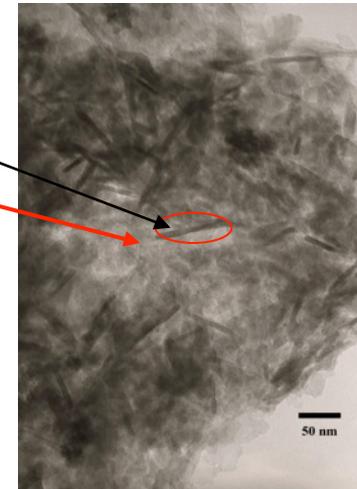
*GLAS 67,
Cheval rouge et noir dans le diverticule axial*

Identification d'un matériau osseux
(du **bois de renne**) dans les « pots
de peintures » de Lascaux



Thèse Céline Chadefaux
ED388 UPMC 2006-09

Ca, P



50 nm

*GLAS 62,
Cheval brun dans la salle des taureaux*

État de conservation des objets d'art en ivoire & redécouvertes d'anciennes polychromies



**LEWIS CHESSMEN, SCOTLAND, 12/13^e s.,
NMS EDIMBOURG & BM LONDRES**

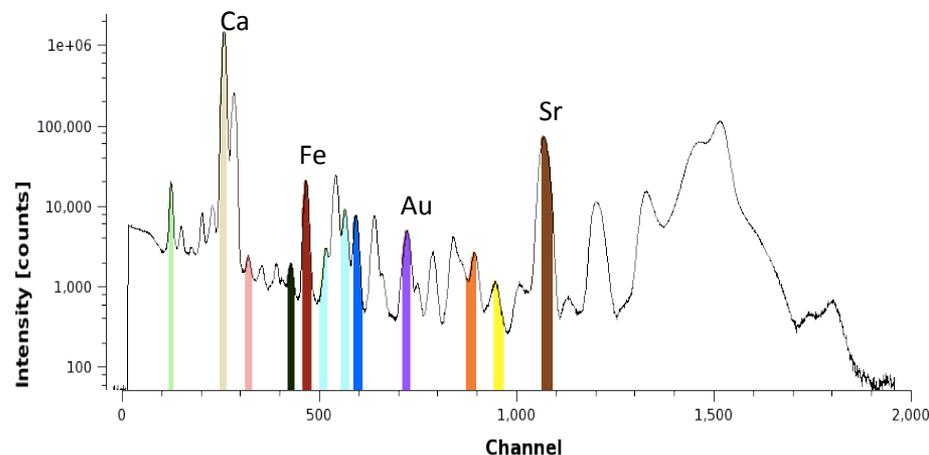
Tate et al. 2011



Fontan & Reiche 2011

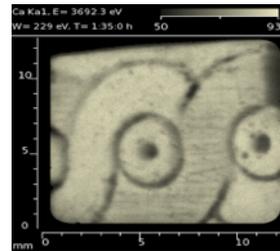
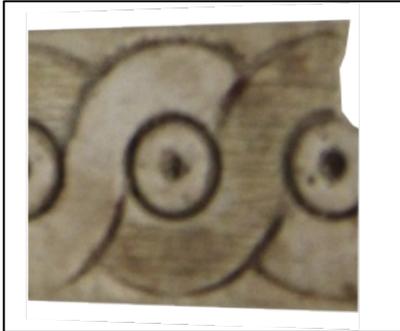
**IVOIRES D'ARSLAN TASH, 8^e s. BC, SYRIE,
DAO LOUVRE & BADISCHES LANDESM. KARLSRUHE**

Ex. Imagerie plein champ en fluorescence X au synchrotron @ ANKA fluo beamline

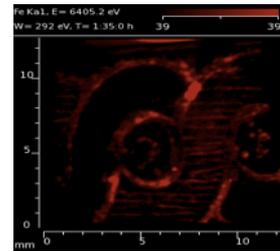


Imagerie en fluorescence X plein champ

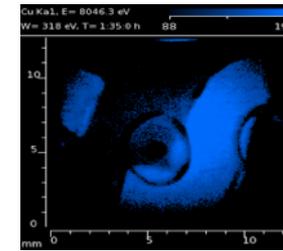
Fragment



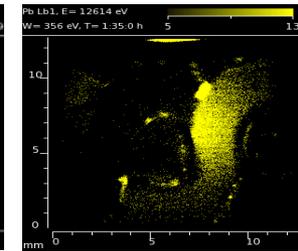
Ca (Kα)



Fe (Kα)



Cu (Kα)



Pb (Lβ)

Image somme



Répartition
hétérogène

Sédiments
(oxydes de Fe)

Répartition
homogène

Pigments
rouge, jaune ou noir

Répartition
homogène

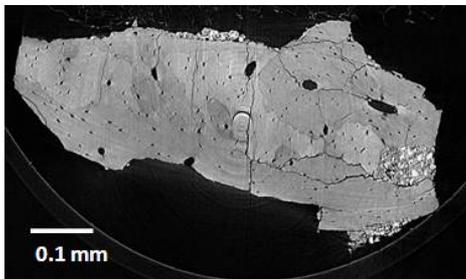
Bleu égyptien
($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)

Meilleure identification des matériaux osseux archéologiques et historiques

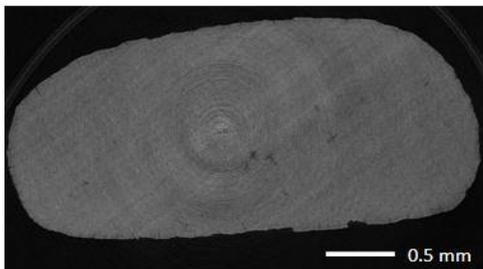
- Analyses par microPIXE/PIGE, micro-IRTF, micro-tomographie X
- Traitement statistique des données (ACP, ...)
- Établissement de bases de données (différents ivoires, os, ...)

Ivoire de mammoth ?

microtomo X



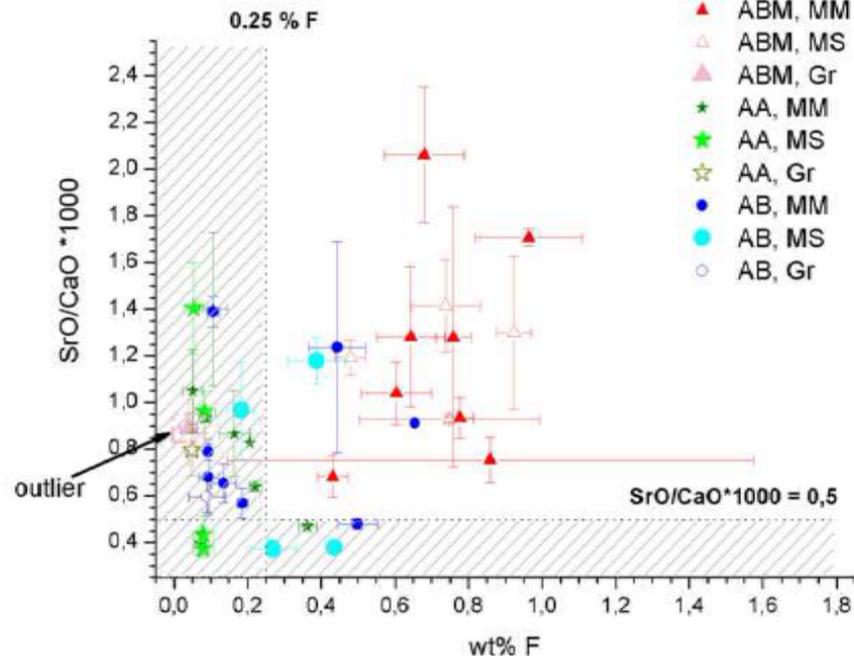
Os archéologique gravettien de l'Abri Pataud



Perle rectangulaire en ivoire de mammoth de l'Abri Pataud

Os de mammifères marins ?

microPIXE/PIGE



Os et bois de renne grotte d'Isturitz, Magdalénien (17-15000 calBP)

Mise en évidence des transformations anthropiques des vestiges osseux

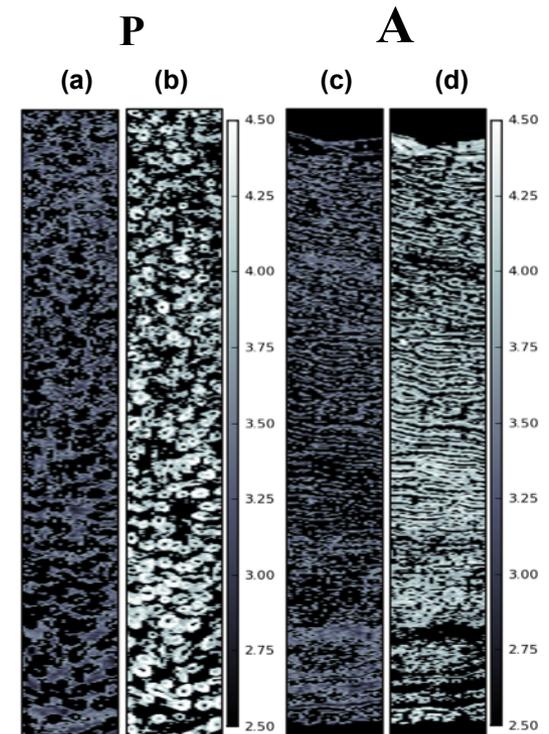
- établissement d'un référentiel très fin des modifications induites par un traitement thermique concernant aussi les inhomogénéités induites par le chauffage
(coll. : M. Lebon, MNHN, A. Gourrier, LIPhy)
- étude d'autres exemple de « turquoise osseuse » telles que celles provenant du site d'*Akrotiri Aetokremnos*, Chypre (coll. : J.-D. Vigne, A. Zazzo, MNHN)
- datation des ossements calcinés datant du Paléolithique Supérieur, le cas de l'Abri Pataud (coll.: A. Zazzo, M. Lebon, R. Nespoulet, MNHN)

PNRCC OsIRIs 2010-12
(C2RMF/LAMS/MNHN/LIPhy/ESRF)



« Turquoise osseuse » d'*Akrotiri Aetokremnos*, Chypre, ~11500 BP

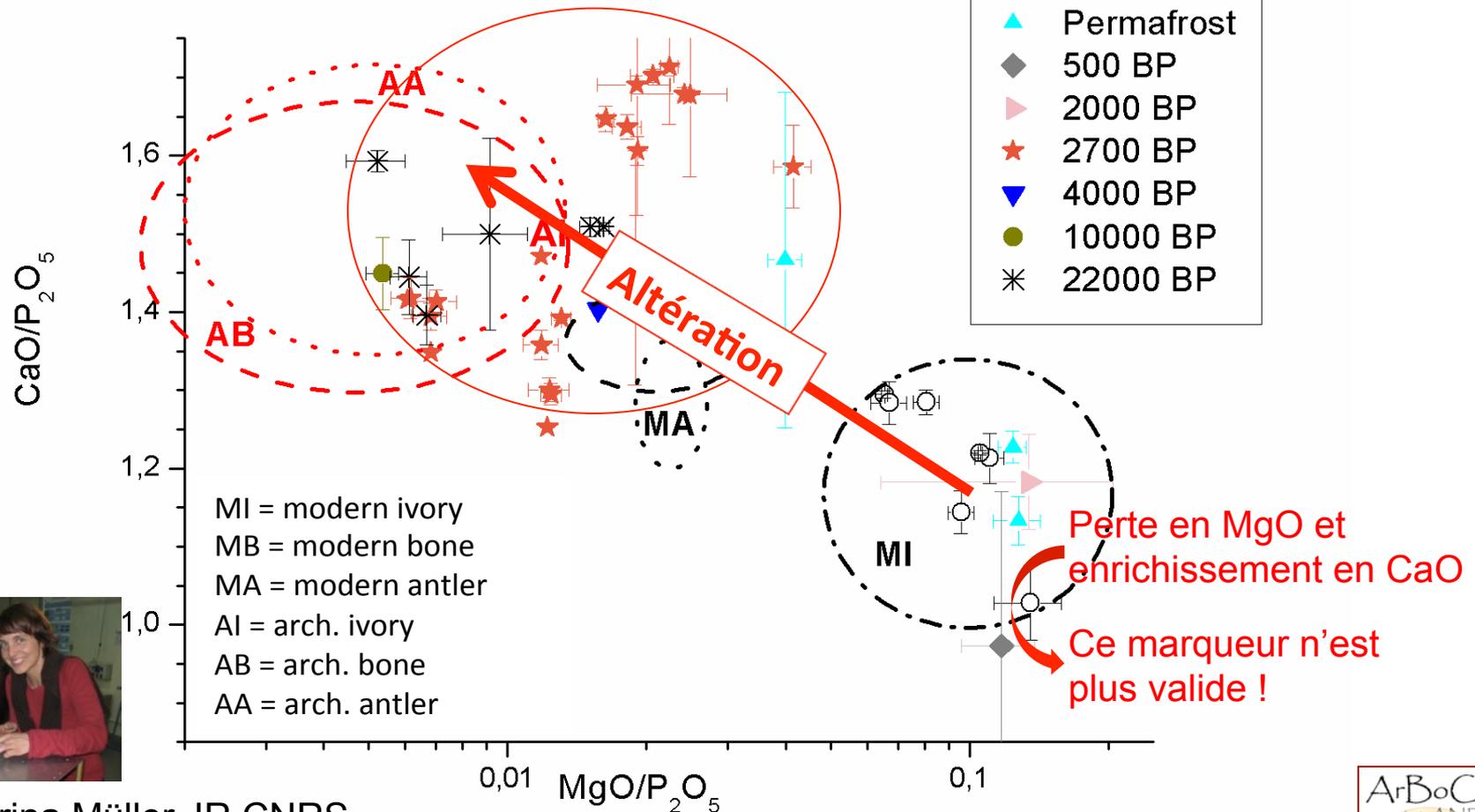
Os chauffés
expérimentalement :
taille des particules
minérales par imagerie
quantitative de
microSAXS au
synchrotron



Phénomènes physicochimiques d'altération des ivoires

Marqueur chimique de l'ivoire → rapport MgO/CaO élevé

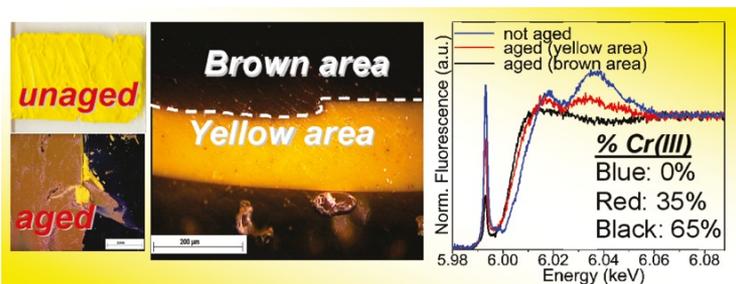
microPIXE @ AGLAE



Katharina Müller, IR CNRS

Müller & Reiche, J. Archaeol. Sci. 2011

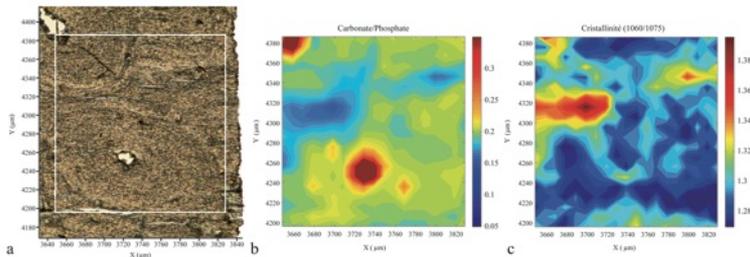
Thème 2 : évolution des matériaux à long terme



Chromate de Pb dans peinture de Vincent van Gogh (Cotte et al. Anal Chem. 2010)

1. Transformations physiques et chimiques des matériaux artistiques (pigments, peintures, ...)

2. Propriétés magnétiques des matériaux archéologiques



Os archéologique du site Song Terus, Java, teneur en CO_3^{2-} et cristallinité (Lebon et al. JAAS 2011)

3. Compréhension fine des phénomènes d'altération des matériaux issus du vivant (ivoire, os, bois, ..)

Compréhension fine des phénomènes d'altération dans différents milieux de conservation

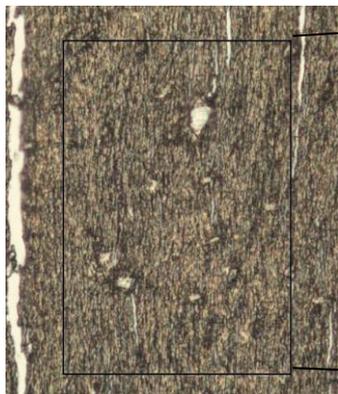


- Échantillons osseux et ivoires issus de différents environnements
- Altérations physico-chimiques, ADN et isotopes stables ?
- Imagerie à nano- et à micro-échelles
- Modélisation (vieillesse artificiel)

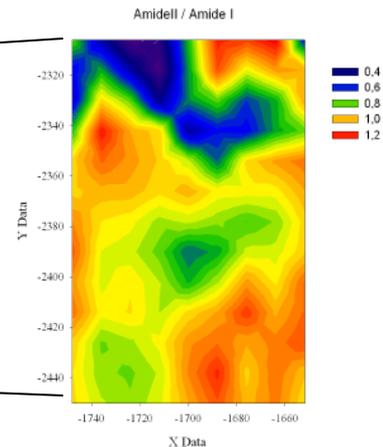


Programme OsIRIs :
LAMS - MNHN – LIPhy – LADIR

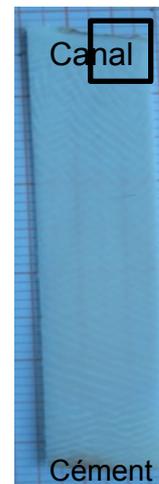
Thèse ED388 UPMC 2011-14 :
M. Albéric



*Coupe fine d'os BZ-O30-17.
de la grotte karstique de Bize-
Tourjal, France, Magdalénien
(~15000 BP)*

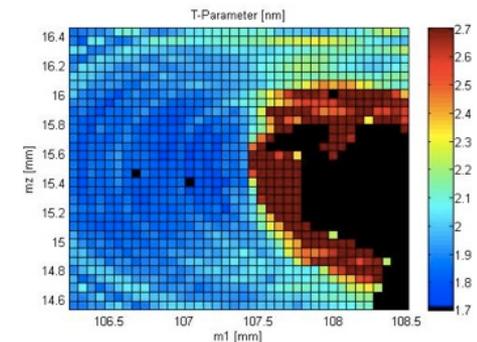


Synchrotron micro-FT-IR
imaging
@ SMIS beamline SOLEIL



Coupe fine longitudinale d'une défense d'éléphant, 17^e s.

Synchrotron
micro-SAXS
imaging
@ MySpot
beamline
BESSY II



Collaborations et projets

Échelle nationale

LIPhy/ESRF, LADIR,
ArcNucléart...

Réseau CNRS
« archéométrie » CAIRN

Collaborations
interdisciplinaires (MNHN, MAE
Nanterre, TRACES ...), les
musées (Louvre, Quai Branly)
& restaurateurs

Échelle internationale

BAM Berlin
TU Berlin, IfG Berlin
MPICI Potsdam
National Museums of Scotland
Edimbourg
Univ. Tübingen
New York Univ. ...



Équipe du LAMS - janvier 2013

Projets en cours

- **Thèse UPMC ED388 2011-14**
Marie Albéric : « Phénomènes d'altération de l'ivoire d'éléphant »
- coll. dans le cadre de la **Thèse, New York University 2011-14**
Claire Heckel: « Travail de l'ivoire de mammoth paléolithique »
- **Thèse DIM Analytics UPMC ED388 2012-15**
Marine Gay « Phénomènes d'altération des parois des grottes ornées (Rouffignac, Font-de-Gaume, Dordogne) »
- **PHC Procope LAMS, LIPhy – MPICI 2013-2014**
« L'ultrastructure de l'ivoire »
- **projet ANR ArchIvE LAMS-LiPhy-MNHN-ArcNucléart-IJM**
« Archaeological Ivories and teeth studied by a multi-scale multi-analytical imaging approach »
- **projet avec le département des Antiquités Orientales, Musée du Louvre**
« Les ivoires d'Arslan Tash et la redécouverte de leur polychromie »