

La chimie au service de la conservation des bois archéologiques

Résumé En raison de la nature particulière des bois archéologiques gorgés d'eau, il est nécessaire de procéder à des traitements spécifiques pour les conserver. En effet, ces objets organiques contiennent souvent plus de 50 % massique d'eau : les parois du tissu cellulaire ont perdu pratiquement toute leur charge fibreuse cellulosique et restent donc très fragiles. De ce fait, les bois archéologiques dégradés ne peuvent pas supporter leur propre séchage à l'air libre. Le procédé de consolidation du bois est réalisé par immersion des bois dans des bains de polyéthylène glycol (PEG), suivi d'un séchage (lyophilisation ou séchage contrôlé) pour limiter les phénomènes d'effondrement cellulaire, tout en tapissant les parois cellulaires par une croûte de PEG solidifié. Ce procédé au PEG est mondialement considéré comme un traitement de référence par de nombreux ateliers de conservation. Il est illustré par trois exemples de collections archéologiques contenant du bois : la pirogue de Brison-Saint-Innocent (Savoie), les ex-voto gallo-romains de Dijon (Côte-d'Or) et un bateau gallo-romain de Marseille (Bouches-du-Rhône).

Mots-clés Conservation, patrimoine archéologique, bois gorgé d'eau, polyéthylène glycol, PEG, lyophilisation.

Abstract Chemistry at the service of archaeological woods conservation

Due to the particular nature of waterlogged archaeological woods, it is necessary to carry out specific treatments to preserve them. In fact, these organic objects often contain more than 50% water mass and the cell walls having lost their fibrous load constituted by cellulose polymers remain very fragile. As a result, archaeological wood cannot withstand its own air-drying. The PEG-freeze-drying process makes it possible to consolidate the wood by covering the cell walls with a crust of solid polyethylene glycol (PEG). This consolidation treatment carried out by immersion in PEG baths is followed by drying (freeze drying or controlled drying) to limit the phenomena of cells' collapse. This PEG process used worldwide as a standard by numerous conservation workshops is disclosed and illustrated through three examples of French archaeological collections containing wood: the canoe from Brison St Innocent, Gallo-Roman ex-voto from Dijon and a Gallo-Roman boat from Marseille.

Keywords Conservation, archaeological heritage, waterlogged wood, polyethylene glycol, PEG, freeze-drying.

La transformation chimique du bois dans un sol humide

Le bois est l'un des matériaux les plus utilisés par nos ancêtres depuis l'aube de l'humanité pour façonner des outils, construire des abris et comme source d'énergie. Ce matériau inépuisable, très accessible et fourni gracieusement par la nature devrait être l'un des matériaux les plus représentés dans les collections archéologiques. Paradoxalement, il est finalement rarement rencontré sur les sites de fouilles. Le bois, comme tous les autres matériaux organiques issus du vivant (peaux, écorces, tissus osseux, corne, fibres végétales ou animales, graines, ...) est fortement biodégradable. Bien que la cellulose et la lignine (principaux constituants du bois) soient les polymères les plus représentés sur la Terre, ils restent néanmoins fortement périssables, soumis aux agressions extérieures : cycle humidification/séchage, acidité/alcalinité du sol, lumière solaire, et surtout très sensibles aux agents biologiques comme les insectes xylophages et les champignons (pourritures) capables de les métaboliser rapidement. Finalement, un objet en bois livré à lui-même en extérieur aura une durée de vie très limitée, de quelques mois à quelques années, et aura en effet très peu de chance de croiser ultérieurement le chemin d'un archéologue.

En revanche, si les objets ont été protégés dans des milieux secs, dans un environnement stable, en intérieur, à l'abri des intempéries, le patrimoine en bois peut se conserver sur une période illimitée, comme par exemple le mobilier découvert dans les tombeaux égyptiens en zone désertique. Toutefois, de telles conditions climatiques n'existent pas dans nos zones tempérées. Les vestiges en bois qui seront conservés seront

au contraire des objets qui auront eu la chance d'être enfouis assez rapidement dans des sédiments humides, à l'abri de l'air, soit de manière programmée (sépultures), soit de manière fortuite (objets abandonnés, jetés, entraînés ou perdus dans un milieu aquatique, par exemple au fond d'un puits, au bord d'un lac, d'une rivière ou de la mer). Ils ont bénéficié d'être à l'abri de l'oxygène de l'air pour éviter la dégradation du bois par les organismes xylophages du règne animal (vers, insectes et autres animaux souterrains), du règne végétal (racines des plantes) ou surtout du règne fongique (pourritures). La couche géologique idéale pour conserver de la matière organique sur de très grandes périodes est par exemple une couche sédimentaire argilo-calcaire saturée en eau. L'argile constitue en effet un substrat très hydrophile, étanche, pouvant stocker de l'humidité et dont le pH est stabilisé par l'effet tampon du calcaire. Néanmoins, ce type d'environnement qui constitue la principale réserve de vestiges archéologiques riches en matériaux organiques, est de plus en plus menacé en raison des phénomènes météorologiques extrêmes induits par le réchauffement climatique (érosion des sols, sécheresse, inondation, développement des racines de la couverture végétale sur d'anciennes zones marécageuses, ...).

Toutefois, même si l'enfouissement rapide des vestiges organiques au sein de couches sédimentaires protectrices est essentielle pour permettre leur bonne conservation, il n'empêchera pas leur transformation physico-chimique progressive. La première transformation du matériel archéologique est purement mécanique en considérant tout simplement le poids et/ou le mouvement des sédiments sur les objets qui ont tendance à se déformer. Généralement il faut distinguer la forme réelle de l'objet lorsque celui-ci était



Figure 1 - Vue en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une microstructure de bois archéologique dégradé montrant des parois cellulaires très fines.

en usage, de sa forme « archéologique » finale qui est plus aléatoire : objets écrasés et matricés par la pression sédimentaire sur les formes rigides des couches géologiques sous-jacentes. Le second processus d'altération est biochimique. Il est induit généralement par des souches bactériennes du sol qui vivent en anoxie. Certaines de ces populations bactériennes sont capables, grâce à des enzymes spécifiques, de métaboliser la matière cellulosique en laissant intacte la lignine (seuls les champignons sont en effet capables d'attaquer la lignine). Durant ce long processus de dégradation, principalement induit par l'érosion bactérienne, le bois perd progressivement de sa substance solide, remplacée par de l'eau liquide. Ce nouveau matériau, né dans l'eau, peut contenir plus de 50 % en masse d'eau, parfois jusqu'à 70 %, voire 80 % massique d'eau pour les états de dégradation les plus avancés. Remis à l'air libre, à l'occasion d'une fouille archéologique, le matériau se comporte comme une éponge souple gorgée d'eau et devient fortement instable lors de son propre séchage spontané à l'air libre. Les parois cellulaires très dégradées du bois sont pratiquement réduites à la lamelle intermédiaire et la paroi primaire (figure 1) et ne sont plus capables de supporter les tensions capillaires exercées par l'eau au niveau de la microstructure poreuse du bois pendant le séchage. Il s'en suit un phénomène d'effondrement cellulaire généralisé de la microstructure très poreuse du bois sur elle-même. Pour cette raison, il est essentiel de traiter les objets selon des protocoles spécifiques pour pouvoir les conserver dans leur forme d'origine.

Généralement les traitements des bois archéologiques répondent à deux objectifs : une action qui vise à consolider la structure poreuse du bois en l'imprégnant avec un agent consolidant exogène dissous dans l'eau, suivie d'une opération de séchage par lyophilisation pour éviter l'effondrement cellulaire du bois ou collapse.

Le procédé PEG-Lyophilisation, un standard mondial indétronable depuis un demi-siècle pour le traitement des bois archéologiques

Dans les années 1960-1970, des équipes scandinaves ont identifié une famille de molécules avec un fort potentiel pour le traitement des objets en bois archéologiques : le polyéthylène glycol ou PEG [1-2]. Les premiers traitements au PEG ont

pu être développés pour conserver le célèbre bateau de guerre suédois « VASA » (xvii^e siècle) [3], ainsi que les drakkars de la période Vikings de Norvège [4] et du Danemark [5]. Cette famille d'oligomères de différentes tailles est déjà très largement utilisée industriellement dans le domaine de la cosmétique (gélifiants, épaississants) et en biologie. Même si ses précurseurs issus de la pétrochimie sont particulièrement toxiques (oxyde d'éthylène, éthylène glycol), les molécules de polyéthylène glycol, après polymérisation de l'oxyde d'éthylène, sont considérées comme stables et sans danger sur les plans sanitaire et environnemental. La taille moléculaire utilisée pour traiter les bois archéologiques est comprise entre 2000 g et 4000 g molaire (respectivement PEG 2000 et PEG 4000). Cette taille permet à la fois une dissolution totale du PEG dans l'eau (indispensable pour la phase d'imprégnation du bois) et l'obtention d'un état solide lorsque l'agent consolidant est à l'état sec (après séchage par lyophilisation). Il est donc possible de tapisser l'intérieur des parois cellulaires par une croûte de PEG pur afin de les consolider mécaniquement. L'objectif du traitement est donc bien de remplir partiellement la microporosité du bois, sans chercher à combler les macroporosités. Les excès de PEG cristallisés dans la rugosité de surface du bois (traces blanches) sont d'ailleurs retirés par les restaurateurs à l'issue du traitement de consolidation. Comme il n'y a aucune réaction chimique entre le PEG et les polymères constitutifs du bois, ce traitement de consolidation est réputé comme étant parfaitement réversible sur le plan chimique dans le sens où il est possible de retirer le PEG du bois par trempage dans de l'eau pure. En effet, les seules interactions qu'il est possible d'avoir entre le PEG et les polymères constitutifs du bois sont des liaisons faibles de type Van der Waals, en particulier des liaisons « hydrogène » avec les fonctions hydroxyles terminales du PEG.

La description du protocole de traitement comporte deux étapes successives : I) une phase d'imprégnation du bois par immersion dans des solutions aqueuses de PEG à différentes concentrations entre 20 % et 35 % massique pendant plusieurs mois à température ambiante, suivie II) par une phase de séchage par lyophilisation. En effet, il n'est pas possible de procéder à un simple séchage à l'air libre du bois en raison des forces capillaires exercées par l'eau sur les parois cellulaires du bois lors du mouvement d'eau liquide induite par le séchage au sein de l'objet : du cœur de l'objet très humide vers sa périphérie desséchée. La figure 2 montre une demie rondelle de bois archéologique dégradé ayant subi un effondrement cellulaire massif du bois lors d'un simple séchage à l'air. L'objet peut être considéré comme définitivement détruit après une perte de volume conséquente, souvent supérieure à 50 %. La lyophilisation permet de garantir un meilleur respect de la forme des artefacts pendant leur séchage. En effet, après congélation, l'eau est retirée du bois par sublimation en établissant un vide primaire (10^{-1} mbar) dans une enceinte étanche. Sans phase liquide, aucune force capillaire ne peut s'exercer sur le bois qui conserve ainsi sa structure microporeuse intacte, et donc sa forme avec tous ses détails.

Toutefois, il arrive que les vestiges archéologiques dépassent les capacités dimensionnelles des cuves de lyophilisateur (par exemple pour une pirogue). Pour éviter une trop grande déformation de l'artefact, il est possible de procéder à un traitement par saturation. L'imprégnation se fera en même temps que le séchage en augmentant progressivement la concentration des bains d'imprégnation à base de PEG jusqu'à



Figure 2 - Exemple d'un fragment de bois archéologique ayant subi un séchage à l'air montrant des déformations et une fissuration importantes induites par effondrement cellulaire.



Figure 3 - Pirogue carolingienne de Brison-Saint-Innocent (lac du Bourget – Savoie) traitée par le procédé PEG-Lyophilisation.

70-80 % massique en fin de traitement. Pour faire baisser la viscosité des bains très concentrés, il est nécessaire de chauffer au moins à 50 °C les derniers bains d'imprégnation (concentration de PEG > 50 % massique), pour permettre un bon échange eau-PEG pendant l'imprégnation. Lorsque les objets sont retirés du bain et refroidis à l'air libre, une partie du PEG se fige au sein des pores et évite la déformation du bois lors de la fin du séchage. Afin de limiter au maximum les déformations du bois lors du séchage final, celui-ci est réalisé de manière très progressive pour éviter des tensions dans le bois en contrôlant l'humidité de l'air dans un espace confiné (séchage contrôlé). Ce traitement PEG à saturation était très utilisé avant que la lyophilisation ne soit employée en routine par les ateliers de conservation.

Même si d'autres traitements de conservation ont été développés depuis plusieurs dizaines d'années en utilisant différents consolidants (saccharose, tréhalose, styrène-polyester, mélamine-formol, silicone, ...) [6], les procédés à base de PEG sont encore utilisés par la plupart des ateliers de conservation spécialisés dans le traitement des matériaux organiques archéologiques. Plus précisément, ce protocole de conservation est considéré comme un standard dans le monde entier avec toutefois plusieurs variantes proposées selon les ateliers, au niveau de la concentration de PEG ou de la taille moléculaire du PEG.

Quelques exemples de traitements PEG-Lyophilisation appliqués sur différentes collections d'objets en bois archéologique

Pirogue du Bourget, Brison-Saint-Innocent

Découverte en 1989 sur le site de la Pointe de l'Ardre, dans le lac du Bourget, en Savoie, cette pirogue (*figure 3*) a fait l'objet d'une opération de sondage en 2002 sous la conduite d'Yves Billaud (DRASSM) [7], permettant un relevé d'ensemble et un prélèvement pour datation.

Elle reposait par 30 m de fond, à 130 m de la rive, au droit du petit cap marquant la terminaison nord de la vaste baie de Mémard, connue par ailleurs pour ses stations littorales du Néolithique et de l'âge du bronze. L'embarcation de type monoxyle était faiblement enfouie sur le « tombant », forte pente (ici à près de 30°) entre les zones littorales et le fond du lac. Cette embarcation monoxyle est taillée dans du bois de chêne. Une extrémité est manquante, mais elle est toutefois conservée sur une longueur de 5,6 m pour une largeur d'1 m.

La datation par le radiocarbone, effectuée sur cet objet a donné, en âge conventionnel, 1230 ± 45 BP, soit en date calibrée, 680-940 cal. AD. La morphologie de cette pirogue et son attribution au Haut-Moyen Âge s'inscrivent dans le schéma d'évolution des pirogues monoxyles en Europe occidentale ; embarcations dont elle est l'un des exemplaires les plus méridionaux.

Le 28 juin 2017, la pirogue a été réceptionnée dans les locaux d'ARC-Nucléart, à Grenoble.

Elle a reçu un traitement d'imprégnation par immersion dans un bain de 20 % de PEG 2000 dans l'eau et augmentation progressive par paliers successifs de la concentration en PEG jusqu'à 40 % pendant 2 ans. Un rinçage rapide à l'eau des excès de PEG à la surface de l'objet imprégné, et un séchage par abaissement de la température de l'objet à -30 °C, puis sublimation de l'eau à partir de la glace durant 15 jours ont suivi. Après ces étapes longues dues au traitement de conservation, le début de la restauration a pu être entamé. Suite à l'élimination des excès de polyéthylène glycol, les dépôts d'oxydes de fer qui s'étaient déposés sur la surface de la pirogue lors de l'imprégnation du bois ont été atténués. Pour ce faire, la surface du bois a été légèrement réhumidifiée afin de remettre en solution les oxydes de fer et de pouvoir les piéger à l'aide de papier absorbant. Les fragments de bois qui ont pu se détacher lors des opérations de traitements ont été recollés au Paraloid B72® dilué dans l'acétone. Quelques comblements de fentes et mises en teinte ont été effectués. Un support spécifique a été fabriqué afin de permettre l'exposition de la pirogue dans son futur lieu de présentation. La pirogue a quitté les locaux d'ARC-Nucléart le 31 août 2022. Elle fait aujourd'hui partie des collections du Musée Savoisien de Chambéry où elle est présentée au public depuis avril 2023.

Les ex-voto du musée archéologique de Dijon

Le sanctuaire des sources de la Seine est situé dans un vallon où le fleuve prend naissance, à environ une quarantaine de kilomètres de Dijon.

Plusieurs campagnes de fouilles y ont été menées entre 1836 et 1967, permettant la découverte d'un ensemble exceptionnel de quelques 300 ex-voto anatomiques en bois (*figure 4*), essentiellement en chêne, datés entre -40 et +20 de notre ère, aujourd'hui conservé au musée archéologique de Dijon.

La présence de ces ex-voto s'explique par le culte pratiqué dans ce sanctuaire, dédié à la déesse Sequana, correspondant à un culte guérisseur. Les nombreux ex-voto en bois qui y ont



Figure 4 - Les ex-voto gallo-romains des Sources de la Seine traités selon le procédé PEG à saturation.

été retrouvés sont donc des offrandes qui représentent les parties du corps humain ou de l'animal, touchées par la maladie, pour lesquelles on sollicite, ou on a sollicité, l'action divine.

Les ex-voto des sources de la Seine ont été sauvés de la destruction par les premiers gestes conservatoires effectués, dès 1966, par les archéologues qui les ont découverts (S. Deyts et O. Reignier) en les imprégnant à saturation de polyéthylène glycol de concentration moléculaire élevée (PEG 4000). Par la suite, ils ont malheureusement été placés dans une atmosphère trop humide, celle du sous-sol du musée archéologique de Dijon, sans protection particulière. Or, l'hiver, le taux d'humidité relative dépasse 90 %. Ces conditions extrêmes ont fragilisé leur structure et compromis les premiers temps de leur conservation.

Dès la fin des années 1970, il est noté une évolution, parfois alarmante, de l'état de conservation des ex-voto liée aux mauvaises conditions environnementales du lieu de présentation.

Depuis 1991, une salle climatisée les protège et, progressivement, des actes de restauration sont accomplis sur ces pièces. Les responsables successifs du musée ont tout fait pour améliorer leur conservation et leur présentation.

En 1998, une expertise menée par Christine Sirand, stagiaire au Musée Archéologique de Dijon et Xavier Hiron, Conservateur-restaurateur à ARC-Nucléart, a eu pour but de définir la nature exacte des travaux de restauration à mener et leurs



Figure 5 - Étrave Romaine de la Place Jules Verne Marseille N°8 après traitement PEG/Lyophilisation disposé sur son support muséographique.

conséquences en terme de temps de travail sur chaque ex-voto, tout en proposant par ailleurs des solutions pratiques pour assurer le suivi objectif de l'évolution des pièces dans le temps (évolution dimensionnelle et développement des fentes et fissures), ce qui n'avait jamais pu être mis en place jusqu'alors.

En 2007, Christian Vernou [8], Conservateur en chef de l'établissement, a demandé une nouvelle expertise au laboratoire ARC-Nucléart, afin d'établir un constat d'état détaillé des bois sculptés, dans l'intention de noter l'évolution éventuelle des détériorations liées notamment à l'instabilité des conditions climatiques environnementales.

Suite à une dernière expertise effectuée en 2020 sur un lot représentatif de cette collection, une campagne de restauration et de soilage est actuellement menée sur 14 pièces représentatives, par le laboratoire ARC-Nucléart de Grenoble.

Étrave romaine JV8, Marseille

Dans le cadre de « Marseille Provence capitale européenne de la culture 2013 », la Ville de Marseille a décidé de rénover, agrandir, moderniser son musée d'histoire et, pour cela, a lancé une consultation pour le traitement, la restauration et le montage de différentes épaves antiques. La Ville de Marseille possède en effet une exceptionnelle collection d'épaves de navires parmi lesquelles JV8 (figure 5), découverte avec quatre autres embarcations lors des fouilles qui se sont déroulées en 1992-1993, place Jules Verne à Marseille.

L'étrave de cette embarcation datant du III^e siècle de notre ère, traitée et restaurée par ARC-Nucléart après sa sortie de fouilles, est présentée dans le musée depuis la fin des années 1990.

Les vestiges conservés de JV8, de 1 m x 1,2 m, correspondent à l'extrémité supérieure, vraisemblablement l'avant, d'une petite barque, annexe de navire, embarcation portuaire ou de pêche. L'ensemble comporte la partie haute de la pièce d'étrave et, sur chaque flanc, cinq virures et trois membrures. Les extrémités de la pièce d'étrave et des membrures conservent des traces de sculpture rudimentaire alors que les extrémités des membrures sont taillées pour servir d'apertures. L'intérêt de l'épave est de présenter l'extrémité supérieure d'une embarcation antique alors que celle-ci est généralement détruite. Ce vestige est l'ancêtre des capians actuels qui naviguent dans le Vieux-Port.

Les bois gorgés d'eau de JV8 avaient été confiés à ARC-Nucléart en 1993, traités par imprégnation de PEG 400 (polymère à courtes chaînes moléculaires) dans un premier

temps pour le bois peu dégradé, puis de PEG 4000 pour consolider les zones de bois très dégradés, puis séchés par lyophilisation en 1994/1995, restaurés et mis sur support en 1995 et enfin, restitués au musée en 1997 pour présentation au public.

[7] Y. Billaud, Relevage de la pirogue médiévale de la Pointe de l'Ardre (Brions-Saint-Innocent, lac du Bourget, Savoie) : rapport de fouille programmée subaquatique 2017, Marseille : DRASSM, 2018, p. 34.

[8] C. Vernou, *Ex-voto – Retour aux sources – Les bois des sources de la Seine*, Musée archéologique de Dijon, 2011, p. 64.

[1] D.W. Grattan, R.W. Clarke, *Conservation of waterlogged wood*, Ed. Colin Pearson, Butterworths, 1987, p. 164-181.

[2] G. Chaumat *et al.*, Conservation-restauration du bois archéologique gorgé d'eau, *Techniques de l'Ingénieur*, août 2017, n° 4-250, p. 1-17.

[3] M. Sandström *et al.*, Deterioration of the seventeenth century warship Vasa by internal formation of sulfuric acid, *Nature*, 2002, n° 415, p. 893-897.

[4] P. Holck, The Oseberg Ship Burial, Norway: New Thoughts On the Skeletons From the Grave Mound, *Eur. J. Archaeol.*, 2013, 9 (2-3), p. 185.

[5] O. Crumlin-Pedersen, O. Olsen, The Skuldelev Ships I, Roskilde, Viking Ship Museum in Roskilde, Topography, History, Conservation and Display. Ships and Boats of the North 4.1, *Scandinavian Studies*, 2004, vol. 76, No. 1, p. 87-89.

[6] I. Stelzner *et al.*, Evaluation of conservation methods for archaeological wet wood with structured light 3D scanning and μ -CT, Proceedings of the 15th ICOM-CC Wet Organic Archaeological Materials Working Group Conference, Mainz 2023, p. 96-105.

Gilles CHAUMAT*, docteur, **Amy BENADIBA**, Conservateur du Patrimoine, **Floriane HELIAS**, Conservateur-restaurateur, **Sophie FIERRO-MIRCOVIH**, Conservateur-restaurateur, **Henri BERNARD-MAUGIRON**, Conservateur-restaurateur.

ARC-Nucléart, CEA-Grenoble, Grenoble.

*gilles.chaumat@cea.fr



CHIMISTES sans frontières

Une chimie sûre, responsable, durable

Des actions au service des causes humanitaires



Instrumentation
Monitoring qualité des eaux

Diffusion du savoir
Apprentissage actif collèges/lycées

Développement
Travaux pratiques en Réalité Virtuelle

Expertise
Traitements des effluents d'une école

Coopération
Valorisation de ressources naturelles

Avec les soutiens



contact@chimistessansfrontieres.fr
www.chimistessansfrontieres.fr

Rejoignez nous !

Chimistes sans frontières n'est pas affiliée à Médecins sans Frontières.