



Chimie ParisTech
11 rue Pierre et Marie Curie
75231 Paris Cedex 05
01 85 78 41 00
www.chimieparistech.psl.eu

Les complexes métalliques et les poussières minérales des « matières noires » : Nouveaux marqueurs des pratiques funéraires de l'Égypte ancienne

Mots-clé: Égypte ancienne, matière noire, RPE-ENDOR, marqueurs inorganiques.

Équipe: Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire (PCMTH), Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP), UMR 8247 et Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)

Financement acquis: allocation doctorale de l'ED388

Encadrement: Laurent Binet, IRCP

Co-encadrement : Didier Gourier, IRCP et Agnes Lattuati-Derieux, C2RMF

Profil: chimie-physique, chimie-analytique, spectroscopie

Contact: Laurent Binet, IRCP (contact: laurent.binet@chimieparistech.psl.eu)

Pièces à fournir: CV, lettre de motivation, lettre de recommandation du(des) encadrant(s) de stage, derniers relevés de notes.

Description du sujet:

La « matière noire » utilisée dans l'antiquité égyptienne en contexte funéraire (momies et sarcophages en particulier) regroupe tout un ensemble de mélanges, parfois complexes, de substances naturelles d'origines diverses telles que les résines végétales, cires, gommes, noir de carbone, goudron, bitume. Extrêmement complexe sur le plan chimique, sans organisation apparente, la compréhension de ces « matières noires » est un réel défi analytique. Mais l'enjeu est réel, car ces matériaux gardent imprimée, de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique, l'intégralité de leur histoire. Il doit ainsi être possible de déterminer leur origine, leur provenance, leurs procédés de fabrication, leur utilisation dans le cadre de pratiques funéraires variables dans le temps et l'espace, mais également leur évolution ultérieure durant l'inhumation (altération, biodégradation), et après la fouille du tombeau (changement d'environnement). Dans ce contexte, de nombreuses études ont déjà été menées sur la partie purement organique/bioorganique de ces matériaux, en particulier par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse basse résolution (GC-MS), qui ont largement prouvé leur pertinence sur le plan archéométrique pour déterminer l'origine de la matière biologique.

En revanche les éléments métalliques n'ont jamais encore été utilisés pour fournir des marqueurs archéométriques. Cependant, cette matière noire étant d'origine biologique soit

vivante (résines, cires, ...) soit fossile (bitume), elle doit conserver des éléments métalliques à l'état de traces issus des métalloenzymes du métabolisme. Dans le cas du bitume, largement employé dans l'Egypte antique, les porphyrines de vanadyles fournissent un marqueur idéal de son origine.

D'autre part cette matière, visqueuse lors de son utilisation et donc présentant une propriété agglomérante, a durci au cours du temps. Elle doit donc avoir piégé des poussières minérales, mais aussi biologiques, révélatrices de la géologie environnante (donc du lieu géographique de la tombe lorsque celui-ci est inconnu) du lieu de l'inhumation.

L'objectif de la thèse est avant tout l'étude de toute la composante inorganique de la matière noire, dans le but d'identifier des marqueurs à valeur archéométrique. Ce travail, tout à fait pionnier, s'effectuera dans le cadre d'une collaboration étroite entre l'équipe PCMTH de l'IRCP (L. Binet et D. Gourier) et le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF, A. Lattuati-Derieux, T. Calligaro), avec lequel l'IRCP a développé un partenariat officiel depuis 2014. Les échantillons de référence et historiques proviendront de différentes collections muséales nationales, dont le département des antiquités égyptiennes (DAE) du Musée du Louvre.

Les techniques utilisées seront principalement la Résonance paramagnétique électronique (RPE) et la double résonance électronique et nucléaire (ENDOR), ainsi que l'analyse et la cartographie par fluorescence X. Dans le cas des poussières minérales extraites de la matière noire, nous utiliserons également la spectroscopie Raman et l'analyse par faisceau d'ions à l'accélérateur AGLAE du C2RMF (FR CNRS 3506). L'analyse GC-MS basse et haute résolutions de la composante organique viendra en appui des analyses de la composante inorganique.

La stratégie analytique envisagée pour l'étude des échantillons historiques se fera en deux étapes : une étape non invasive (l'échantillon est analysé tel qu'il se présente) par RPE-ENDOR suivie de la fluorescence X, puis une étape invasive comprenant le prélèvement des poussières minérales pour l'analyse par spectroscopies Raman et par faisceau d'ions, ainsi que l'analyse de la composante organique par GC-MS.

- 1) Analyse par RPE-ENDOR : Toutes les espèces paramagnétiques sont concernées, mais seront visés en particulier les radicaux organiques (toujours présents dans la matière organique vieillie), les porphyrines de vanadyles qui sont des marqueurs des bitumes, mais également les ions Fe^{3+} , Cu^{2+} et Mn^{2+} . Les espèces étudiées en priorité seront les radicaux organiques et les complexes de vanadyles, qui présentent un temps de relaxation T_1 suffisamment long pour être analysés à température ambiante et pour permettre d'effectuer une séparation des signaux en jouant sur le T_1 . Des informations structurales très précises pour ces espèces seront fournies par l'analyse ENDOR, qui présente une résolution 1000 fois supérieure à la RPE, permettant ainsi une identification des hydrogènes avoisinants le complexe de vanadyle ou constituant les radicaux organiques. Dans le cadre du réseau national de RPE (RENARD, FR CNRS 3443), des techniques RPE à plus haute résolution, comme les spectroscopies hyperfines de type ESEEM-HYSCORE, ED-NMR etc...qui permettront d'analyser tous les types de noyaux situés dans l'environnement de l'ion métallique.
- 2) L'inventaire des espèces métalliques ainsi que leur cartographie à l'échelle de l'échantillon sera ensuite effectué par fluorescence X. Cette analyse permettra de repérer la présence de poussières minérales enfouies et de préciser éventuellement leur localisation (intérieur, surface). Ces poussières seront ensuite extraites soit globalement (dissolution de la composante organique) soit sélectivement (manuellement) pour être ensuite analysées par spectroscopie Raman et par analyse par faisceau d'ions (protons) : Emission des rayons X (spectroscopie PIXE) pour les éléments avec $Z > 11$, et émission des rayons γ (spectroscopie PIGE) pour les éléments légers.

- 3) La composante organique de ces « matières noire » sera systématiquement analysée par GC-MS pour proposer un inventaire complet de leurs compositions moléculaires , afin de les replacer dans un contexte geo-chronologique le plus complet possible.