

**Sujet de thèse:****Directeur de thèse:**

Sablier

michel.sablier@mnhn.fr

**Co-directeur(s) titulaire(s) HDR:**

Marie

**Co-directeur(s) non-titulaire(s) HDR:**

Herbin

**Equipe:**

Centre de recherche sur la conservation des collections

**Publications récentes des directeurs de thèse avec leurs anciens doctorants:**

Han B., Daheur G., Sablier M. J. Anal. Appl. Pyr. 2016, 122, 458-467.

Han B., Vial J., Inaba M., Sablier M. J. Anal. Appl. Pyr. 2017, 127, 150-158.

Arivalagan J., Yarra T., Marie B., Sleight VA, Duvernois-Berthet E, Clark MS, Marie A, Berland S. Mol Biol Evol. 2017, 34, 66-77.

Arivalagan J., Marie B., Sleight VA, Clark MS, Berland S, Marie A. Mar Genomics. 2016, 27, 69-74.

Cupello C., Brito, P., Herbin, M., Meunier, F., Janvier, P., Dutel, D., Clément G. Nature Com. 2015, 15; 6:8222.

**Descriptif du sujet de thèse et méthodes envisagées:**

L'objectif de la thèse sera de développer un protocole permettant le typage des cires utilisées pour le lutage des collections en fluide du MNHN en utilisant des méthodes modernes de séparation chromatographique et de détection par spectrométrie de masse. L'intérêt de leur description exhaustive en conservation se justifie par la diversité de l'utilisation des cires qui embrasse de nombreux domaines historiques, archéologiques ou techniques, par la diversité de leur origine : insectes, plantes, sebum ou spermaceti, et par la nécessité de comprendre les phénomènes prévalant lors de leur vieillissement. En effet, si les cires, animales ou végétales, ont été largement étudiées depuis l'avènement des méthodes séparatives, leur caractérisation n'en consiste pas moins un challenge analytique. La difficulté inhérente à leur analyse tient à leurs différentes familles de composants : alcanes, alcènes, diènes, acides, alcools, esters longues chaînes éventuellement hydroxylés, polyesters. De plus, les propriétés physico-chimiques associés à ceux-ci rendent complexes leur séparation en conditions classiques d'analyse.

Le développement des méthodes séparatives modernes avec notamment la chromatographie gazeuse haute température et leur couplage à des méthodes de détection résolutive telle que la spectrométrie de masse auront permis de mieux cerner les compositions caractéristiques des cires en fonction de leur origine. Toutefois, ces méthodes classiques d'analyse montrent leurs limites dans les cas moins favorables tels que ceux représentés par les échantillons de provenance inconnue ou plus communément dans le cas de mélanges avec d'autres matériaux (e.g. résines, huiles). L'étude des matériaux à base de cires, pures ou en mélange, justifie donc l'utilisation d'outils analytiques aux potentialités accrues en termes de pouvoir de résolution, de dynamique et de sensibilité pour la détection de l'ensemble de leurs composants.

Les mélanges à base de cires utilisées pour l'obturation hermétique des collections d'espèces naturelles en fluide, cires de lutage, seront donc abordées sous cet angle. L'approche analytique de la thèse reposera (1) sur l'utilisation de la chromatographie gazeuse intégralement bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse, technique implémentée au CRC pour son application originale dans le domaine de la conservation, (2) sur l'utilisation de la chromatographie liquide micro-LC couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (plateforme analytique du MNHN).

Dans les collections anciennes en fluide, le joint hermétique des contenants peut être constitué de cire à cacheter ou de cire de bougie associée à du bitume, des résines végétales, de la paraffine ou d'un mélange de ces composants. Il peut aussi avoir été réalisé avec des mastics de vitrier à base d'huile de lin ou avec un corps gras tels que le suif ou la vaseline. Parfois, pour compléter l'étanchéité, le couvercle pouvait être recouvert avec une vessie de porc, qui pouvait être elle-même recouverte d'une feuille d'étain ou de plomb. Actuellement, les techniques contemporaines de lutage utilisent des joints réalisés avec différents types de silicone. Il est donc possible de classifier les techniques de lutage en fonction de leur composition en faisant appel aux techniques analytiques adéquates pour l'analyse de ces mélanges complexes à base de cire sur l'ensemble du corpus constitués par les collections en fluide du MNHN.

Les attendus de cette thèse consistent ainsi en une description exhaustive des évolutions techniques de lutage dans les collections en fluide du MNHN du XVII<sup>ème</sup> siècle à nos jours par la caractérisation chimique des cires de lutage. Les spécificités de ces techniques de lutage informeront en retour sur le conditionnement en fluide puisque l'approche proposée repose sur la corrélation entre techniques de lutage et techniques de conservation des spécimens en fluide. Avant toute manipulation de collections en fluide, il est en effet nécessaire de connaître l'historique de la collection afin de déterminer au mieux les produits chimiques ayant pu être utilisés, et ainsi prendre les dispositions nécessaires pour leur maniement, leur conservation/restauration et la sécurité du manipulateur. Pour les collections du MNHN, étant donné leur valeur patrimoniale, les flûtes ou contenants ne sont ouverts pour prendre connaissance de la nature du ou des fluide(s) utilisé(s) employés qu'après confirmation de l'innocuité de cette opération au vu des dégradations irréversibles potentielle sur les échantillons ou au niveau du lutage.

L'objectif de la thèse consiste ainsi en la mise en valeur patrimoniale des collections en fluide du MNHN pour leur étude épistémologique et comme objets de recherche en muséologie. Cette étude pourra aussi s'élargir à un plus large corpus d'échantillons provenant de collections hors de notre institution ainsi qu'à d'autres types de collections d'histoire naturelle.

**Stratégie de publication:**

Les attendus pour la caractérisation de marqueurs chimiques spécifiques des cires de lutage et de leurs additifs résident dans la mise au point d'un protocole global pour typer chronologiquement l'utilisation de recettes spécifiques de fabrication en corrélation avec les données d'inventaires historiques disponibles au MNHN. Les résultats conduiront à la mise au point d'un protocole micro-destructif de caractérisation de ces cires de lutage. Un autre volet concerne le typage induit des fluides en corrélation avec le typage de ces cires. Indéniablement, la conjonction de ces données conduira à la soumission d'articles dans des revues scientifiques internationales et dans des revues inscrites dans le champ du patrimoine historique. Ces résultats feront également l'objet de présentations lors de congrès scientifiques de ces mêmes domaines.

**Réorientation possible du sujet si échecs:**

Ce projet repose sur des approches analytiques innovantes mais maîtrisées au CRC et au MCAM: le risque d'échec est donc limité

**Faisabilité sur 3 ans (échancier):**

Le travail de thèse reposera (1<sup>ère</sup> année) sur une étude bibliographique approfondie des données historiques sur les recettes spécifiques des cires de lutage et sur l'optimisation des protocoles d'analyse de cires modèles natives ou vieilles et des additifs des cires de lutage (méthodes de dérivation, couplages chromatographie/spectrométrie de masse, reconnaissance de profils spécifiques,

traitement statistique des données); (2ème année) le développement de méthodes discriminantes pour l'identification des cires et de leurs additifs sur un corpus représentatif et documenté de cires de lutage des collections en fluide; (3ème année) l'application de ces méthodes à un corpus élargi d'échantillons pour valider l'approche choisie et l'étendre à l'ensemble des collections en fluide de façon à typer chronologiquement les cires de lutage.

**Profil du candidat recherché:**

Le(la) candidat(e) aura de préférence une formation spécialisée en chimie analytique avec de bonnes notions en méthodes séparatives et en spectrométrie de masse. La connaissance des problématiques liées à la conservation des matériaux du patrimoine sera appréciée.