

# LES POLYÉTHYLÈNES GLYCOLS EN CONSERVATION DES MATÉRIAUX ORGANIQUES ARCHÉOLOGIQUES

Gwenaël Lemoine, Marine Crouzet, Catherine Didelot, Laure Meunier

**Résumé** La famille des polyéthylènes glycols (PEG) est employée depuis de nombreuses années en conservation-restauration des matériaux organiques archéologiques gorgés d'eau. De fait, si ces produits sont couramment utilisés selon des protocoles qui peuvent sembler similaires, ceux-ci varient selon les laboratoires, les collections traitées et leurs problématiques de recherche. Nous nous proposons de présenter ici deux sujets de recherche récents sur les traitements aux PEG : la question du recyclage des bains ainsi que celui de l'extraction des sulfures de fer. Enfin, les impératifs de conservation post-traitement et des exemples de traitements alternatifs seront abordés. Le polyéthylène glycol ou PEG est connu dans le milieu de la conservation-restauration des objets archéologiques en matériaux organiques gorgés d'eau car il est utilisé pour leur consolidation avant séchage, notamment par lyophilisation. Or, derrière ce produit et cette technologie, désormais validée par la communauté dans son principe et ses résultats, se cache le vaste panel des pratiques d'ateliers qui invitent à penser ce traitement de manière plus étendue et plus complexe. Depuis les années 70 les PEG sont les produits les plus couramment employés en conservation-restauration des matériaux organiques gorgés d'eau, avant un séchage lent ou avant une lyophilisation (Seborg, 1962; Christensen, 1970; Katzev, 1972; Grattan, 1981; Barbour, 1982; de La Baume, 1990), afin d'éviter les effondrements et dégradations des structures cellulaires induits par l'évaporation de l'eau.

## Les polyéthylènes glycols

Les polyéthylènes glycols sont des chaînes carbonées formées par la répétition du motif éthylène glycol, également appelé oxy-éthylène. La masse moléculaire, qui augmente avec la longueur de la chaîne, est associée aux initiales PEG : on parle de PEG 400, 1500, 4000. Il s'agit de moyennes, par exemple le PEG 400 est composé d'un mélange de PEG avec des chaînes de 8 ou 9 motifs.

La masse moléculaire permet de connaître les propriétés essentielles à la mise en œuvre d'un traitement de conservation-restauration telles que la température de fusion, l'affinité avec l'eau, la viscosité, la pénétration, le comportement après le retrait de l'eau, la compatibilité avec les cellules organiques ou avec d'autres traitements concomitants, l'hygroscopicité, l'affinité avec un certain pH, etc. (Brownstein, 1982).

La température de fusion des PEG augmente avec la masse molaire : à température ambiante, les PEG 600 et inférieurs sont liquides – il s'agit d'un liquide incolore, épais et au toucher un peu gras et visqueux -, au-delà, tous les PEG sont solides et se présentent sous la forme

de paillettes ou de petites billes blanches et cireuses. La température de fusion du PEG 1500 est d'environ 46 °C et celle du PEG 4000 est d'environ 56 °C.

La principale propriété qui nous intéresse en conservation-restauration est l'affinité avec l'eau. Jusqu'à 600, le PEG est miscible dans l'eau. Au-delà, les PEG sont solubles et pour les PEG les plus longs il est nécessaire de chauffer et agiter l'eau. L'élévation de la température améliore la solubilité et abaisse la viscosité des PEG. Les PEG sont également solubles dans des solvants organiques polaires (alcool, acétone...).

La présence de PEG dans l'eau modifie sa tension de surface en abaissant la polarité du mélange et donc les forces mises en jeu quand l'eau s'évapore. Cette propriété est utilisée quand on pratique un séchage lent après aspersion ou immersion.

Pour éviter les tensions dues à l'évaporation on peut aussi congeler l'eau; en effet, les tensions dues à la sublimation sont beaucoup plus faibles que celles liées à l'évaporation.

Or les PEG sont cryo-protecteurs : ils protègent les cellules en limitant l'augmentation de volume de l'eau quand elle se transforme en glace. Par contre, le PEG va également abaisser la température de congélation; à partir de certaines concentrations il sera difficile de congeler l'eau contenue dans les capillaires.

La présence de PEG solide à température ambiante assure une consolidation minimum, puisqu'une fois l'eau éliminée on retrouvera le PEG tapissant les parois des cavités naturelles ou dues aux dégradations.

Le PEG a également des désavantages. Les bains de PEG sont à la fois un milieu favorable au développement de microorganismes ainsi qu'un milieu corrosif pour le fer et ses sels. Enfin, son hygroscopicité - qui sera d'autant plus forte que sa masse moléculaire est faible - rend les matériaux organiques traités encore plus sensibles aux variations hygrométriques.

## Les protocoles

Le PEG en solution dans l'eau peut être appliqué par aspersion ou en imprégnation.

Les petits poids moléculaires (inférieurs à 1000) sont utilisés pour le traitement des matériaux souples tels que les vanneries (Bilz, 1998) ou les cuirs (Morris, 1978), les cordages (Wevers, 1990) ou parfois les textiles (Tarleton, 1995) en un seul bain, avec ou sans lyophilisation. La concentration dans ces cas-là reste inférieure à 35 % massique. Il est aussi possible de trouver des traitements à base de PEG de poids moléculaire un peu plus élevé associés à des assouplissants tels que le glycérol (Schaffer, 1976).

Pour le bois, le PEG 400 a surtout été retenu pour avoir le mérite de combiner une bonne mouillabilité, un effet cryo-protecteur performant et une bonne tenue mécanique au séchage sans l'aspect trop brillant ou collant (littéralement « pégueux ») que peuvent avoir les PEG de plus faibles poids moléculaires.

Les traitements des bois gorgés d'eau au moyen de PEG de faibles masses moléculaires ont d'abord été envisagés pour des épaves avant de connaître leurs limites : suintements, affaissements, empoussièremment facilité par la viscosité de surface, trop grande hygroscopicité (Masuzawa a, 1974; MacLeod, 1991 a et b; Almkvist, 2004). La première solution a été d'aller vers une augmentation de la concentration pour renforcer les structures, mais finalement des PEG de plus grandes masses moléculaires ont été préférés en une ou deux étapes d'application (Choi, 1988; Kaenel 1993), associés à des PEG de faibles masses moléculaires.

L'avantage de ces traitements en deux étapes (Hoffmann, 1986) est de combiner les propriétés de chacun des PEG. Le PEG de faible masse va pénétrer plus loin et tapisser les parois les plus fines tout en apportant sa souplesse ainsi que ses propriétés antigél nécessaires à la conservation et au traitement, tandis que le PEG de haut poids moléculaire va apporter une tenue mécanique supplémentaire et diminuer la sensibilité hygroscopique du premier. De plus, Le PEG de faible masse permet de faciliter la pénétration et l'accroche des molécules du PEG de grandes masses moléculaires (Skinner, 1993).

Différents mélanges ont ainsi pu être testés et restent très utilisés, notamment pour les épaves : 400+1500, 400+4000, 200+2000 etc. Une fois les propriétés intrinsèques de chacun prises en compte, le choix précis d'un type de PEG ou d'un autre dépend ensuite de l'histoire et de l'habitude de chaque pays ou institution (traditions, axes de recherche, facilité d'approvisionnement (Dresen, 1990).

En fonction de l'essence et de la densité du bois archéologique (la densité dépendant de l'essence et de l'état de dégradation plus ou moins avancé), la concentration peut être ajustée (Grattan, 1986) mais elle oscille généralement entre 10 et 40 % pour un bois destiné à être lyophilisé, et jusqu'à saturation à 80 % pour un bois destiné à un séchage lent contrôlé. La densité des bois gorgés d'eau est évaluée généralement au moyen d'un test empirique pratiqué avec une aiguille ou, dans le meilleur des cas, en comparant le poids de l'objet à traiter à une référence de la même essence et non altérée (système PEG-con) (Cook, Grattan, 1991).

Le temps d'imprégnation fait aussi partie des paramètres variables en fonction de la densité mais aussi des dimensions des objets (Masuzawa, 1974 b) : même pour un très petit objet très dégradé un minimum de trois semaines est nécessaire à la bonne osmose de la solution PEG-eau à l'intérieur des parois cellulaires. Des pièces de bois épaisses de plusieurs dizaines de centimètres nécessiteront plusieurs mois d'imprégnation. Ces ajustements permettent une approche adaptée à chaque objet et l'installation de protocoles d'atelier associant un diagnostic à un type de traitement pour une optimisation des solutions de traitement, des contenants et des délais.

L'optimisation des traitements au PEG ne se fait plus tant sur le choix du poids moléculaire que sur les modalités des traitements. En effet, les temps d'imprégnation ne sont pas exempts de risques pour les objets : phénomènes d'acidification des bains, d'encrassement, d'opacification, ou odeurs généralement liées au développement de microorganismes naturellement favorisé par un bain statique riche en matière organique.

Lors de l'imprégnation d'un objet avec du PEG en phase aqueuse, plus le traitement est long, plus le développement de bactéries, de moisissures et de levures est important. Elles proviennent toutes du bois, contaminé durant son enfouissement. La solution la plus immédiate à ce problème consiste à adapter la taille des bains à celle des objets, à ne pas mélanger des objets provenant de contextes archéologiques différents (risques de contaminations croisées) et surtout à éliminer les solutions de PEG après utilisation.

Différents biocides ont été ponctuellement utilisés afin de limiter les développements des microorganismes et éventuellement de permettre de réutiliser les solutions de PEG, sans qu'aucun d'eux ne s'impose. De plus, la présence de biocides dans les bois traités peut entraîner des altérations à long terme. Enfin, en cas de réutilisation des bains, le biocide doit être mis dans des doses dépassant le seuil prévu pour l'application normale du produit, avec un effet cumulatif. Cela n'empêche pas la colonisation du milieu et le développement de biofilm

en surface des objets et sur les parois du bac de traitement, en plus d'un noircissement de la surface. Ce biofilm présente des risques pour l'objet et pour l'opérateur.

## Le recyclage des bains

Le recyclage des bains est apparu comme une nécessité au laboratoire ARC Nucléart, qui gère 130 000 litres de solution de PEG, alors que le remplacement total ou partiel des solutions à la fin de chaque traitement a été considéré comme trop onéreux, entre le retraitement des déchets et l'achat de nouvelle matière première. Afin de trouver une solution efficace à moindre coût, les modèles utilisés dans les industries de retraitement de l'eau ont été examinés et adaptés.

Cette démarche, menée sur dix années, permet, au lieu de rajouter des produits dans les bains, de retirer les micro-organismes qui les contaminent<sup>1</sup>. En nettoyant et en recyclant les solutions de PEG en permanence, le bois archéologique devient le seul élément contaminant. Il n'est donc plus nécessaire de rajouter du biocide, et les bains étant nettoyés et filtrés en continu, ils peuvent être réutilisés quasiment à l'infini. Des contrôles mensuels à l'IRTF et bisannuels avec un HPLC ont permis de vérifier la stabilité des PEG employés (principalement 2000 et 4000). Les spectres obtenus sont en tout point similaires à ceux du PEG neuf. Cela permet d'éviter de gérer le problème de la conservation des biocides et de leurs adjouvants sur le long terme, en plus des problématiques de conservation des objets.

Un premier circuit de circulation a ainsi pu être mis en place, avec une filtration à 10 microns dans un premier temps, puis à 2 microns, comme pour le lait micro-filtré, dans un deuxième. Les micro-organismes supérieurs à 2 microns sont ainsi retirés, mais également les matières en suspension provenant de l'objet : sédiment brassé par le bain dynamique, particules de bois... Les filtres utilisés sont en polypropylène et se présentent sous la forme de cylindres avec une toile présentée en accordéon, permettant ainsi à chaque filtre de présenter une surface développée d'environ 5 m<sup>2</sup>. Ils sont en plus lavables, et peuvent donc être réutilisés un grand nombre de fois. Afin de compléter l'action des filtres et pour stériliser le bain, des lampes UVc ont été ajoutées au circuit. Le bain passe dans un tube à double paroi, permettant la circulation du bain autour de l'ampoule. L'eau, l'épaisseur et la vitesse de la solution lors de la stérilisation empêche le PEG d'être altéré au contact des UV.

La flore bactérienne se développant lorsque le pH est supérieur à 7, le pH des bains est contrôlé mensuellement et maintenu entre 5 et 6 par l'ajout ponctuel d'acide citrique, biodégradable et non toxique. Enfin, une partie des filtres a été remplacé par des cylindres pouvant être chargés soit avec du charbon actif, dont les grains très poreux permettent de retenir à la fois physiquement et chimiquement les grosses molécules et les gaz dissous, soit avec des résines échangeuses d'ions, qui présentent une affinité pour des molécules de plus petite taille à charge électrostatique positive ou négative. Les ions mobiles du bain sont retirés et le rendent ainsi hypotonique, pour pouvoir forcer une partie des ions mobiles du bois à sortir selon le principe de la pression osmotique. Ces charges sont changées régulièrement, générant des déchets peu volumineux et facilement « incinérables ».

<sup>1</sup> Loïc Caillat, biologiste, mis à disposition par le ministère de la Culture et de la Communication, est à l'origine de l'élaboration du système de filtration utilisé actuellement à ARC Nucléart.

Ce système de bains dynamiques permet de réaliser des économies substantielles, mais également de réduire l'impact environnemental, ainsi que l'exposition des opérateurs aux micro-organismes potentiellement pathogènes.

## Les sels de fer

Autre problème majeur des bains de PEG, les effets corrosifs du PEG au contact de certains produits de dégradation du fer présent dans les objets composites ont suscité de nombreuses recherches, notamment sur l'ajout d'un inhibiteur de corrosion (Argyroupoulos *et al.* 1999 & 2000, Bobichon *et al.* 2000).

L'accumulation des composés ferreux et soufrés dans les bois archéologiques pose de réels problèmes de conservation. Les sulfures, formés dans le bois par activité bactérienne dans le milieu archéologique (Wetherall *et al.* 2008), sont instables au contact de l'air et dans des conditions d'humidité élevée; ils s'oxydent et précipitent en sels volumineux qui affaiblissent le matériau (Sandström *et al.* 2004; Almkvist, Persson, 2006; Fors, Richards, 2010). Les inclusions minérales gênent la pénétration des résines de consolidation lors du traitement des bois gorgés d'eau (Sandström *et al.* 2005; Godfrey *et al.* 2001). Une fois secs, les bois continuent de se dégrader sous l'action de l'oxygène et des conditions d'hygrométrie trop élevée; les composés soufrés se transforment en sulfates et acide sulfurique, acidifiant le bois jusqu'à un pH inférieur à 2.

Face à cette problématique et s'inscrivant dans les recherches internationales sur ce sujet, entreprises notamment par la Suède, Arc'Antique mène une étude (avec le CNR-Ivalsa à Florence et l'École supérieure du bois à Nantes), regroupant spécialistes du bois, conservateurs-restaurateurs, anatomistes du bois, physiciens et chimistes. L'objectif de cette recherche est d'améliorer les traitements chimiques d'extraction par complexants et réducteurs et d'évaluer leur impact sur les matériaux organiques, à l'échelle microscopique par observation de l'anatomie du bois avant et après traitement, et par analyses chimiques et physiques.

Un questionnaire a été adressé en 2013 à la communauté internationale des chimistes en conservation et des conservateurs-restaurateurs, sur les traitements d'extraction des composés ferreux appliqués aux matériaux organiques. Les oxyhydroxydes de fer (lépidocrocite, goethite) sont communément extraits par voie chimique avant imprégnation et séchage des objets. Les produits cités sont les complexants : EDTA disodique ou tétrasodique, acide citrique, acide oxalique, DTPA, EDMA et EDDHMA<sup>2</sup>; le dithionite de sodium, réducteur parfois couplé au citrate d'ammonium, agent complexant alcalin (MacLeod *et al.* 1991, 1994). L'EDTA disodique donne les résultats les plus satisfaisants sur les oxydes de fer (Pelé *et al.* 2015, 2016). Les sulfures de fer, comme la pyrite, nécessitent quant à eux un puissant oxydant pour être transformés en oxy/hydroxydes de fer avant traitement à l'EDTA : le persulfate de sodium et le peroxyde d'hydrogène ont été précédemment testés (Tran *et al.* 2005; Tran, 2011). Les traitements d'extraction sont cependant à optimiser selon d'une part les niveaux de dégradation des bois et, d'autre part, les paramètres suivants : concentration, pH, durée, cinétique du traitement chimique.

<sup>2</sup> L'acide diéthylènetriamine-pentaacétique, EDMA ou EDDHMA, possède deux groupes phénol qui augmentent sa stabilité sur une large échelle de pH (entre 3 et 11) et la dissolution des oxydes de fer; mais la taille de sa molécule ralentit sa diffusion dans l'objet, augmentant considérablement les durées de traitement (Richards *et al.*, 2010).

Dans l'attente de traitements efficaces et inoffensifs pour le bois, la politique d'Arc'Antique est d'éliminer au maximum les sulfures et oxydes de fer par nettoyage des bois et lessivage au cours du stockage, d'adapter le traitement d'imprégnation et d'insister sur les préconisations de conservation à long terme. Le choix d'Arc'Antique a été de remplacer le PEG 400 par du PEG 1500, moins hygroscopique, dans le cas de bois imprégnés d'oxydes et de sulfures de fer, en attendant de trouver un traitement d'extraction adapté. Les objets traités provenant de fouilles sous-marines et, surtout, terrestres, sont de petites dimensions (généralement inférieures à 40 cm de long, pour une épaisseur de 0,5 à quelques centimètres); les bains d'imprégnation sont relativement courts, maximum 4 mois dans chaque PEG, et la concentration de PEG est comprise entre 5 et 30 %<sup>3</sup>.

La priorité est ici d'assurer la conservation à long terme, au risque d'avoir un rendu moins satisfaisant d'un point de vue esthétique, avec l'apparition de petites fissures sur la surface (car le PEG 1500 est de plus longue chaîne moléculaire que le 400 et donc pénètre plus difficilement la paroi cellulaire).

### Conservation post traitement et traitements alternatifs

L'hygroscopicité des PEG impose de conserver tout matériau organique gorgé d'eau imprégné et traité dans un climat avec peu de changements de température et surtout une humidité relative stable ne dépassant pas 55 % afin de ne pas favoriser les dégradations qui pourraient être dues aux PEG présents (Olek *et al.*, 2016). Un contrôle précis des conditions environnementales et un suivi des objets traités est donc à recommander pour tout objet traité au PEG, car les propriétés de ces matériaux sont actuellement indissociables d'une forte sensibilité à l'humidité relative et d'un risque consécutif de déformation voire d'acidification ou d'émission de composés organiques volatils (Brownstein *et al.*, 1982; Cooke *et al.*, 1993).

Ces contraintes demeurant présentes et certains laboratoires possédant d'autres traditions de traitement des matériaux organiques gorgés d'eau, de nombreuses alternatives aux PEG ont été testées telles que différents sucres (sucrose [Parrent, 1985; Hoffmann, 1993; Kennedy, 2004], le lactitol [Wevers, 2004]...) ou des sels (chrome, alun [Braovac, 2012; Häggström *et al.*, 2013] ...) dont la solubilité et la cristallisation au séchage donnent des propriétés structurales proches de l'exigence de conservation à laquelle les PEG peuvent répondre. Cependant, ces matériaux se caractérisent par un vieillissement dans le temps discutable : manque de tenue et risque d'infestation pour le premier et cristallisation et acidification pour les seconds.

D'autres composés (cellulose [Van der Veide, 1979], colophane [Mc Kerrell, 1972]) plus proches de la nature des matériaux organiques, ou au contraire des résines dérivées de la chimie du pétrole – mélamine formol ou kauramine (Camilli, 2008; Wittkopper, 2001; Kocabas, 2012), silicones (Kavvouras, 2009), styrène (Tran, 2011) – ont également été testés, mais la difficulté de mise en œuvre d'une part ou la toxicité des solutions, voire le recours à une irradiation pour permettre la polymérisation d'autre part, rendent ces procédés aujourd'hui assez marginaux, bien qu'efficaces en matière de conservation. Par ailleurs, des recherches se sont penchées récemment sur des acides gras (Chaumat, 2010) ou des protéines (chitosan [Walsh, 2016]) qui semblent bien fonctionner, mais pour lesquels le recul n'est pas encore assez grand, et qui posent un problème d'approvisionnement en matière première (rare ou

<sup>3</sup> Sans commune mesure donc avec les épaves imprégnées à saturation de PEG (jusqu'à 80 %) pendant des années avant un séchage lent contrôlé, comme ça a été le cas pour le Vasa (Stockholm).

préparation complexe). Enfin, des méthodes utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique ont également été testées sur le liège, par exemple, et sont à suivre même si, là encore, la mise en œuvre et l'équipement nécessaire sont assez complexes (Cretté, 2010).

## Conclusion

Aujourd'hui encore les PEG restent les produits les plus utilisés pour la conservation des matériaux organiques gorgés d'eau tels que le bois, le cuir et les fibres. Leurs avantages sont multiples : à la fois consolidant, tensioactif et cryo-protecteur, bonne pénétration, facilité d'utilisation et innocuité pour l'opérateur. Leurs contraintes et effets secondaires – milieu corrosif pour les métaux, hygroscopicité, surtout pour les PEG de bas poids moléculaires, milieu favorable au développement des microorganismes – sont suffisamment bien connus et documentés pour adapter les traitements, les environnements de travail et de conservation ainsi que les outils de suivi en toute prise de conscience.

## Références bibliographiques

- Almkvist G.** (2004), « The movement and stability of PEG in the Vasa wood ». Dans *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Copenhagen, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 269-278.
- Almkvist G., Persson I.** (2006), « Extraction of iron compounds from wood from the Vasa », *Holzforschung*, n° 60, p. 678-684.
- Argyropoulos V., Rameau J.-J., Dalard F., Degrygnon C.** (1999), « Testing Hostacor IT as a corrosion inhibitor for iron in polyethylene glycol solutions », *Studies in Conservation*, vol. 44, p. 9-57.
- Argyropoulos V., Degrygnon C., Guilminot E.** (2000), « Monitoring treatments of waterlogged iron-wood composite artifacts using Hostacor IT-PEG 400 solutions », *Studies in Conservation*, vol. 45, p. 253-264.
- Barbour R.J., Leney L.** (1982), « Shrinkage and collapse in waterlogged archaeological wood : contribution III, Hoko River Series », dans *Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference, Ottawa, 15-18 September 1981*, Ottawa, ICOM, p. 209-225.
- Bilz L., Grant T., Young G.** (1998), « Treating waterlogged basketry : a study of polyethylene glycol penetration into the inner bark of western red cedar », dans *Proceedings of the 7<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Grenoble, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 249-253.
- Braovac S.** (2012), « The presence of sulfuric acid in alum-conserved wood - Origin and consequences », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 13, n° 3, p. 203-208.
- Brownstein A.** (1982), « The chemistry of polyethylene glycol », dans *Proceedings of the ICOM Waterlogged wood working group conference, Ottawa, 15-18 September 1981*, Ottawa, ICOM p. 279-287.
- Camilli A.** (dir.) (2008), « Pisa. Cantiere delle navi antiche e Centro di restauro del legno bagnato. Resoconto delle attività 2007-2008 », *Notiziario Toscana*, vol.3, p. 285-292.
- Chaumat G.** (2010), « Study of the Azelaic and Palmitic Acids Associations to Treat Waterlogged Archaeological Wood ». Dans *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICOM Conservation Group on Wet Organic Archaeological Materials*, Greenville, The International Council of Museums, Committee for Conservation Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, p. 207-218.
- Choi K.-N.** (1988), « The conservation of Shinan shipwreck », dans *The conservation of Far Eastern art : preprints of the contributions to the Kyoto Congress, 19-23 septembre*, London, IIC, p. 101-102.
- Christensen B.** (1970), *The conservation of waterlogged wood in the National museum of Denmark. With a report on the methods chosen for the stabilization of the timbers of the viking ships from Roskilde Fjord and a report on experiments carried out in order to improve upon these methods*, Copenhagen, N. Museum of Denmark, (coll. Studies in museum technologies).

- Cook C., Grattan D.** (1991), « A method of calculating the concentration of PEG for waterlogged wood », dans *Proceedings of the 4<sup>th</sup> ICOM Group on wet organic archaeological materials*, Bremerhaven, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials.
- Cooke V. et al.** (1993), « Reversing old PEG treatments of objects from the Ozette site », dans *Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Portland, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, Bremerhaven, Ditzen Druch and VerlagsGmbH Deutsches Schiffarts Museum, p. 97-110.
- Cretté S.** (2010), « Conserving waterlogged archaeological corks using supercritical CO<sub>2</sub> and monitoring their shrinkage using structured-light 3D scanning », dans *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Greenville, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 257-276.
- Dresen U.** (1990), « 16<sup>th</sup> century shipwreck from Maasilinn in Islan Saaremaa - Lifting and conservation », dans *Proceedings of the 4<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Bremerhaven, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 17-24.
- Fors Y., Richards V.** (2010), « The effects of the ammonia neutralizing treatment on marine archaeological Vasa wood », *Studies in Conservation*, vol. 55, p. 41-54.
- Godfrey I., Kasi K., Richards V.** (2001), « Iron removal from waterlogged leather and rope recovered from shipwreck sites », dans P. Hoffmann (éd.), *Proceedings of the 8<sup>th</sup> ICOM WOAM*, Stockholm 2000, Stockholm, ICOM, p. 439-470.
- Grattan D.** (1982), « A practical comparative study of treatments for waterlogged wood. Part I and II », *Studies in Conservation*, vol. 27, n° 3, 1982, p. 124-136.
- Grattan D.** (1986), « Some observations on the conservation of waterlogged wooden shipwrecks », *Australian institute for the conservation of cultural material bulletin*, vol. 12, n° 3 et 4.
- Hägström C., Sandström T.** (2013), *Alum-treated archaeological wood. Characterization and re-conservation, R&D*, Stockholm, Swedish national heritage board, 95 p.
- Hoffmann P.** (1986), « On the stabilization of waterlogged oakwood with PEG. II. Designing a two-step treatment for multi-quality timbers », *Studies in conservation*, vol. 31, n° 3, p. 103-113.
- Hoffmann P.** (1993), « Sucrose for stabilizing waterlogged wood, II. Stabilization and the degree of degradation », dans *Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Portland, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, Bremerhaven, Ditzen Druch and VerlagsGmbH Deutsches Schiffarts Museum, p. 357-380.
- Kaenel G.** (1993), « PEG conservation of a gallo-roman barge from Yverdon-les-Bains (Canton of Vaud, Switzerland) », dans *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Conservation group on wet organic archaeological materials*, Portland, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, Bremerhaven, Ditzen Druch and VerlagsGmbH Deutsches Schiffarts Museum, p. 143-166.
- Katzev L.M.-L.** (1972), « Conservation of the Kyrenia ship 1971-1972 », *National geographic society research report*, vol. 12, p. 417-426.
- Kavouras P. et al.** (2009), « Use of silanol-terminated polydimethylsiloxane in the conservation of waterlogged archaeological wood », *Studies in conservation*, vol. 54, n° 2, p. 65-76.
- Kennedy A.** (2004), « Conservation of chemically degraded waterlogged wood with sugars », *Studies in conservation*, vol. 59, n° 3, p. 194-201.
- Kocabas U.** (2012), « The latest link in the long tradition of maritime archaeology in Turkey : the Yenikapi shipwrecks », *European journal of archaeology*, vol. 15, n° 2, p. 309-323.
- de La Baume S.** (1990), « Les matériaux organiques », dans Berducou M. (éd.), *La conservation en archéologie : méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*, Paris, Masson, p. 222-270
- Mac Kerrell H.** (1972), « The acetone rosin method for conservation of waterlogged wood », *Studies in conservation*, vol. 17, n° 3, p. 111-125.
- MacLeod I.D., Brooke P., Richard V.L.** (1991), « Iron corrosion products and their interactions with waterlogged wood and PEG », dans P. Hoffmann, (éd.), *Proceedings of the 4<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Bremerhaven,

International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 199-211.

**MacLeod I.D., Kenna C.** (1991), « Degradation of archaeological timbers by pyrite : oxidation of iron and sulfur species », dans P. Hoffmann, (éd.), *Proceedings of the 4<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Bremerhaven, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 133-142.

**MacLeod I.D., Mardikian P., Richards V.L.** (1994), « Observations on the extraction of iron and chloride from composite materials », dans P. Hoffmann, (éd.), *Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Bremerhaven, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 119-132.

**Masuzawa F.** (1974), « Change of waterlogged wood impregnated with PEG along the lapse of time », *Conservation science bulletin*, vol. 3, p. 52-58.

**Masuzawa F.** (1974), « Experiments on the impregnation of waterlogged wood with PEG, Part II », *Conservation science bulletin*, vol. 3, p. 39-46.

**Morris K.** (1978), « Conservation of leather and textile from the Defence », *Journal of American institute for conservation*, vol. 18, n° 1, p. 33-43.

**Olek W. et al.** (2016), « Hygroscopic properties of PEG treated archaeological wood from the rampart of the 10<sup>th</sup> century stronghold as exposed in the Archaeological reserve genius loci in Poznan (Poland) », *Journal of cultural heritage*, vol. 18, p. 299-305.

**Parrent J.** (1985), « The conservation of waterlogged wood using sucrose », *Studies in conservation*, vol. 30, n° 2, p. 63-72.

**Pelé C., Guilminot E., Labroche S., Lemoine G., Baron G.** (2015), « Iron removal from waterlogged wood : Extraction by electrophoresis and chemical treatments », *Studies in conservation*, vol. 60, n° 3, p. 155-171.

**Pelé C., Lemoine G., Labroche S., Guilminot E., Baron G.** (2016), « Extraction of iron compounds from marine organic objects », dans Grant T., **Cook C.** (éd.), *Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICOM Conservation working group on wet archaeological materials*, Istanbul,

International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 199-209.

**Richards V., Kasi K., Godfrey I.** (2010), « Iron removal from waterlogged wood and the effects on wood chemistry », dans Straetkvern K., **Williams E.** (éd.), *Proceedings of the 11<sup>th</sup> ICOM Conservation working group on wet archaeological materials*, Greenville, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 383-400.

**Sandström M., Fors Y., Jalilehvand F., Damian E., Gelius U.** (2004), « Analyses of sulfur and iron in marine archaeological wood », dans Hoffmann P., Spriggs J.A., Straetkvern K., Gregory D. (éd.), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Copenhagen, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 181-202.

**Sandström M., Jalilehvand F., Damian E., Fors Y., Gelius U., Jones M., Salomé M.** (2005), « Sulfur accumulation in the timbers of king Henry VIII's warship Mary Rose : A pathway in the sulfur cycle of conservation concern », *Proceedings of the National academy of sciences*, vol. 102, n° 40, p. 14165-14170.

**Schaffer E.** (1976), « The preservation and restoration of canadian ethnographic basketry », *Studies in conservation*, vol. 21, n° 3, p. 129-133.

**Seborg R.** (1962), « Conservation of 200-year-old waterlogged boats with polyethylene glycol », *Studies in conservation*, vol. 7, n° 4, p. 111-120.

**Skinner T.** (1993), « Methods for Investigating the physical structures of waterlogged organic materials and the penetration of PEG », dans *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Conservation group on wet organic archaeological materials*, Portland, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, Bremerhaven, Ditzén Druck and VerlagsGmbH Deutsches Schiffarts Museum, p. 63-78.

**Tarleton K.** (1995), « Stabilization Methods for Textiles from Wet Sites », *Journal of field archaeology*, vol. 22, n° 1, p. 81-95.

**Tran K.** (2011), [communication personnelle], Grenoble, Arc'Nucleart, National program of research Prév'Arch.

**Tran K. et al.** (2011), « A new protocol suitable for the treatment of composite archaeological artefacts PEG

treatment, + freeze drying + radiation curing resin consolidation », dans *Proceedings of the Shipwreck 2011 conference*, Stockholm, Royal institute of technology, p. 166-171.

**Tran K., Bertout N., Dalard F., Magnin J.P.** (2005), « Trials on chemical and microbiological processes for the oxidation of sulfur compounds in archaeological wood », dans Hoffmann P., Spriggs J.A., Straetkvern K., Gregory D. (éd), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Copenhagen, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 227-240.

**Van der Veide G.** (1981), « The present situation with respect to shipwrecks. A piece of history in conservation of waterlogged wood », dans *Conservation of waterlogged wood. International symposium on the conservation of large objects of waterlogged wood, Amsterdam, 24-28 sept. 1979*, La Haye, Govt. printing and publishing office, p. 9-24.

**Walsh Z.** (2016), « Natural polymers as alternative consolidants for the preservation of waterlogged archaeological wood », *Studies in conservation*, vol. 62, n° 3, p. 173-183.

**Wetherall K.M., Moss R.M., Jones A.M., Smith A.D., Skinner T., Pickup D.M., Goatham S.W., Chadwick A.V., Newport R.J.** (2008), « Sulfur and iron speciation in recently recovered timbers of the Mary Rose revealed via X-ray absorption spectroscopy », *Journal of archaeological science*, n° 35, p. 1317-1328.

**Wevers A.** (1990), « Treatment of waterlogged rope », dans P. Hoffmann, (éd.), *Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Bremerhaven, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 159-172.

**Wevers A.** (2004), « Experience with lactitol and xylitol », dans Hoffmann P., Spriggs J.A., Straetkvern K., Gregory D. (éd), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICOM Conservation group on wet organic archaeological materials*, Copenhagen, International council of museums, Committee for conservation, Working group on wet organic archaeological materials, p. 311-332.

**Wittkopper M.** (2001), « Current developments in the preservation of archaeological wet wood with melamine/amino resins at the Romisch- Germanisches Zentralmuseum ». En ligne : <https://www2.rgzm.de/navis/Conservation/ConservationUK.htm> (consulté le 28 mars 2017; trad. C. Chauvin-Brandscheid).

## Les auteurs

**Gwenaël Lemoine\*** conservatrice-restauratrice de matériaux organiques, Grand Patrimoine de Loire Atlantique, Laboratoire Arc'Antique, Nantes (44), [gwenael.lemoine@loire-atlantique.fr](mailto:gwenael.lemoine@loire-atlantique.fr)

**Marine Crouzet** conservatrice-restauratrice d'objets archéologiques, A-Corros expertises, Arles (13), [marinecrouzet@gmail.com](mailto:marinecrouzet@gmail.com), [mcrouzet@a-corros.fr](mailto:mcrouzet@a-corros.fr)

**Catherine Didelot** conservatrice-restauratrice d'objets archéologiques, UTICA, St-Denis (93), [uticasaintdenis@wanadoo.fr](mailto:uticasaintdenis@wanadoo.fr)

**Laure Meunier** conservatrice-restauratrice, Arc NucléArt, CEA Grenoble (38), [laure.meunier@cea.fr](mailto:laure.meunier@cea.fr)

\*Auteur auquel doit être adressée la correspondance.