

ANALYSES CHIMIQUES ORGANIQUES ET ARCHÉOLOGIE : COMMENT CONCILIER LES DEUX ?

NICOLAS GARNIER

Résumé Les fouilles archéologiques mettent au jour, outre des objets en céramique, en pierre ou en métal, toute une gamme de flacons, vaisselles, urnes en verre moulé ou soufflé. Si longtemps on s'est intéressé uniquement à l'esthétique et à la technicité des objets, des recherches portant sur leur utilisation et leur fonction ont ouvert de nouvelles voies d'étude qui permettent de documenter et comprendre l'objet dans son contexte : pourquoi a-t-il été créé? Comment a-t-il été utilisé, une seule ou plusieurs fois? A-t-il été déposé vide dans la tombe? Qu'a-t-il contenu et quelle est la valeur symbolique ou non de son contenu? Autant de questions occultées jusqu'alors, que les nouvelles techniques d'analyse chimique permettent aujourd'hui d'aborder.

Mots-clés contenu organique, analyses chimiques organiques, parfums

Quels objets étudier ?

Choix des objets

L'analyse du contenu d'un objet ou de ses matériaux constitutifs découle toujours d'une problématique archéologique et d'une demande formulée soit par l'archéologue, soit par le restaurateur ou le conservateur. L'objet doit être documenté au mieux. Les informations sur son contexte d'enfouissement et de découverte obligent parfois à écarter des objets issus de milieux trop pollués. En effet, nous recherchons des traces infimes de matière organique encore préservée dans les vases. Un milieu pollué par des matières plastiques, par un humus très riche, par des activités industrielles récentes, se caractérise par un sédiment riche en marqueurs plastiques, en marqueurs de décomposition de la végétation, etc. Les marqueurs migrent par diffusion naturelle, viennent enrichir tous les objets contenus dans le sol et peuvent s'accumuler dans les objets en matériaux non poreux (verre, métal, pierre). À l'inverse, un milieu parcouru continûment ou régulièrement par des eaux entraîne la migration des marqueurs initialement contenus dans les vases vers le sédiment, et donc la perte progressive et définitive des marqueurs recherchés.

Le choix du matériel est aussi guidé par l'état physique des objets : si l'on peut analyser le contenu de quasiment tous les objets en céramique du fait de la porosité des parois, les vases en verre totalement fragmentés ou les objets en métal dont le fond a été perdu suite à la corrosion peuvent être écartés : les contenus se sont depuis longtemps perdus et ont diffusé

dans le milieu environnant. Idéalement, les vases entiers sont ceux garantissant la meilleure conservation et protection du contenu originel et des pollutions moindres.

Les vases peuvent être issus de fouilles récentes ou anciennes. Plus le prélèvement est réalisé tôt, plus l'introduction de pollutions post-fouilles sera limitée. Cependant, des objets conservés dans des musées même pendant plusieurs années peuvent encore être analysés. Un critère incontournable est la restauration : tout objet restauré ne peut plus être analysé. En effet, pour le verre et le métal, les résidus du contenu sont infimes et déposés sur les parois. Le lavage, l'enlèvement des dépôts et, surtout, l'application de vernis protecteur sont destructeurs pour toute l'information chimique. Pour les céramiques, étant donné que les témoins moléculaires sont imprégnés au cœur de la céramique, la situation est moins critique. Cependant, un objet imprégné de consolidant ou largement recollé ne pourra plus être analysé. Aussi, l'application de scotchs pendant la phase de remontage, le contact avec des matériaux polymères (Plastiline® par exemple) laisse des empreintes moléculaires qui peuvent recouvrir les traces de contenu recherchées. Le nettoyage à l'aide de solvants, mêmes dilués à l'eau, est tout aussi néfaste : d'une part les solvants repoussent les résidus moléculaires plus profondément dans les parois de la céramique, mais surtout les solvants utilisés, de qualité technique, sont de mauvaise qualité et imbibent les tessons de molécules modernes nombreuses et concentrées.

Afin de ne pas perdre l'information chimique à tout jamais, il est indispensable de prévoir le prélèvement en vue de l'analyse organique de contenu avant même tout travail de restauration de l'objet. L'archéologue doit définir les problématiques liées à l'objet avant toute restauration. Pour déterminer le contenu, le vase doit être prélevé avant restauration. Pour les céramiques, un tesson du fond du vase peut être mis de côté et le reste du vase nettoyé et remonté. Pour le verre, la pierre et le métal, tous les prélèvements doivent être faits en amont, quitte à être conservés plusieurs mois avant d'être analysés.

La concertation entre l'archéologue, le restaurateur et le chimiste garantit non seulement la qualité de l'étude du contenu, mais aussi la sauvegarde de l'objet et de l'information chimique invisible qu'il contient.

Prélèvement pour l'analyse de contenu

Le cas le plus simple est celui des objets en céramique ou en pierre poreuse : la détermination du contenu nécessite de prélever quelques milligrammes de parois qui ont été en contact avec le contenu. Après avoir éliminé le sédiment, une surface de 1 à 5 cm² est fraisée sur 1 mm de profondeur environ à l'aide d'une micro-perceuse équipée d'un foret à pointe diamant. La poudre obtenue est recueillie sur une feuille de papier aluminium qui est repliée et transmise au laboratoire. La poudre ne doit être en contact avec aucun matériau organique : ni doigt, ni pinceau, ni spatule en bois ou plastique... La quantité de matière organique absorbée dans la poudre (quelques microgrammes) est très facilement polluée au moindre contact.

Pour le verre, le métal et les pierres non poreuses, les traces moléculaires du contenu ne sont pas imprégnées mais déposées en surface et totalement invisibles. Le prélèvement doit être fait par l'analyste lui-même, en dégageant l'objet puis en rinçant les parois avec des solvants de haute pureté (qualité « pour analyses »; protocole décrit dans Garnier, 2015. L'utilisation de tout autre solvant ne conduit qu'à une pollution irrémédiable de l'objet. Cette opération est délicate et ne peut être confiée au restaurateur. Pour la pierre et le métal, l'objet peut ensuite être nettoyé et consolidé. Pour le verre, il est préférable de stabiliser l'objet avec un

dernier rinçage à l'éthanol/eau (1 : 1 : v/v) et de laisser l'objet dans un récipient clos, avec un coton imbibé de ce mélange pour stabiliser l'atmosphère jusqu'à restauration.

Analyses physico-chimiques

Les traces des contenus, mais aussi des libations effectuées dans le cadre de rituels sur les objets, sont invisibles et imprégnées dans les parois poreuses des céramiques, ou déposées sous forme de film moléculaire très fin sur les parois internes du verre, du métal et de la pierre. L'analyse des résidus organiques est donc particulièrement délicate et demande un grand savoir-faire mais aussi des protocoles de préparation des échantillons et d'analyse précis et adaptés. Ainsi, elle ne doit être confiée qu'à des analystes spécialisés dans l'étude des matériaux organiques archéologiques, et non à des laboratoires traitant des matériaux actuels ou même à des physico-chimistes spécialisés dans les matériaux minéraux anciens. L'analyse se vouera rapidement à un échec et à de fausses conclusions, comme l'absence de matière organique conservée ou d'un contenu originel dans des vases à parfums, pourtant issus de contextes exceptionnels et malgré la conservation de résidus invisibles.

Il n'existe pas de méthodologie générale valable pour tout objet. L'analyste chimiste se doit de s'adapter à la problématique exposée par l'archéologue, par rapport à l'objet et à son contexte.

Si des résidus solides sont présents, des analyses minérales sont à envisager en amont : l'analyse par spectrométrie de fluorescence X (XRF), soit à pression atmosphérique soit sur micro-prélèvement au microscope électronique à balayage (MEB-EDX), permet de définir la composition élémentaire du dépôt, *i.e.* sa composition en éléments chimiques. Une seconde analyse par spectrométrie de diffraction des rayons X (XRD) ou par micro-spectrométrie Raman donne un spectre de diffraction ou d'émission Raman caractéristique des structures cristallisées. Ainsi, les minéraux peuvent être identifiés. C'est le cas le plus fréquent des dépôts blanchâtres de carbonate de calcium qui donnent un pic important de calcium par analyse XRF, et les raies de diffraction ou d'émission Raman propres à l'aragonite ou à la calcite. Ces techniques permettent aussi de détecter des adjuvants, comme des pigments, ou d'autres charges pour des préparations cosmétiques ou médicinales : céruse, litharge, gypse...

Tous les échantillons sont soumis à l'analyse organique. De nombreuses approches, développées depuis une quarantaine d'années, fournissent des renseignements plus ou moins fiables et pertinents. Étant donné que la matière organique conservée dans les vases en verre consiste en d'infimes traces (souvent quelques microgrammes), seules des techniques d'analyse de pointe devraient être utilisées. Les tests chimiques comme les spots tests et les tests colorimétriques, les techniques spectrales comme la spectrométrie infrarouge doivent être écartés au profit de techniques beaucoup plus sensibles, sélectives et qui permettent une identification sûre des biomarqueurs et des matériaux biologiques. Il s'agit de méthodes séparatives (la chromatographie, en phase gazeuse ou liquide, GC ou LC), couplées à des méthodes d'analyse structurale comme la spectrométrie de masse (MS). La première permet de séparer les molécules d'un mélange complexe, la seconde permet l'identification sûre de chaque molécule séparée grâce à son spectre de masse. Suivant les familles chimiques de marqueurs recherchés, on mettra en œuvre la GC-MS pour les marqueurs volatils ou peu volatils (acides gras, terpènes, stérols, sucres...), et la LC-MS pour les marqueurs non volatils (triglycérides, cécides, colorants naturels...).

Principe d'identification de biomatériaux anciens

La matière organique est particulièrement complexe, riche de millions de molécules organiques. La description de la composition chimique (ou structure moléculaire) d'un matériau biologique est le domaine de recherches propre à la phytochimie et à la pharmacognosie. La composition chimique des principaux matériaux identifiés en contexte archéologique peut être schématisée en marqueurs majoritaires et minoritaires (**tableau 1**). Identifier tous les composés chimiques (les biomarqueurs) d'un matériau biologique représente un réel défi pour les chimistes, car même pour les matériaux les plus simples, comme les huiles, plusieurs sous-familles chimiques coexistent à des concentrations très différentes. Leurs constituants ont des structures chimiques et des poids moléculaires très différents et nécessitent donc des techniques d'analyse voire des protocoles d'extraction et de purification différents. On se limite donc souvent à des empreintes globales ou à des descriptions partielles, en choisissant les marqueurs les plus pertinents.

L'interprétation des résultats chimiques aboutit à l'identification d'espèces animales et végétales, grâce à l'information chimique contenue dans les bio-marqueurs, qui peuvent être plus ou moins pertinents, ubiquistes, génériques ou spécifiques (Poynter, Eglinton, 1991). Pour être pertinent, un biomarqueur doit être distribué dans une faible proportion de la biosphère et être résistant vis-à-vis des processus de dégradation post-dépositionnels. La définition d'associations de bio-marqueurs permet de mieux cibler l'identification et de remonter aux matériaux originels, si leur état de dégradation le permet. Mais les compositions chimiques d'un matériau ancien et de son homologue moderne diffèrent; au cours de l'enfouissement, la matière organique subit plusieurs types de dégradations : physiques liées à la perte de matière par dissolution et diffusion des molécules dans le milieu, chimiques liées à la réactivité des marqueurs, et biochimiques liées à l'activité des micro-organismes du sol (Garnier, 2003, 2007, 2015). Aussi, les résidus conservés dans les objets en verre sont d'autant plus difficiles à étudier qu'ils ne sont pas imprégnés mais déposés sur les parois internes des récipients, et soumis à des altérations physiques, chimiques et biologiques. Il est donc vivement recommandé de confier les échantillons organiques anciens à des laboratoires spécialisés dans l'étude de ces matériaux, qui disposent non seulement de protocoles de prélèvement et de préparation des échantillons adaptés à ce type d'objets, mais aussi d'un savoir-faire pour interpréter les données en fonction des contextes et de l'état de dégradation de la matière.

Quelques exemples d'analyse organique

Les derniers développements technologiques et méthodologiques permettent d'aller de plus en plus loin dans la sensibilité des analyses, mais aussi la précision des identifications par les marqueurs moléculaires. Nombreuses sont aujourd'hui les études publiées. Nous donnons dans les deux tableaux suivants (**tableaux 2 et 3**) quelques exemples pour lesquels nous avons obtenu des résultats intéressants au laboratoire, couvrant un spectre large de contextes et de problématiques.

	Exsudats végétaux			Viande			Produits laitiers			Produits de la ruche						Produits de la mer			Produits fossiles						
	gomes	gomes-résines	oléorésines	goudrons, brais	huile, graisse	sang	viande	lait	fromages	beurre, crème...	miel	propolis	pollen	pain d'abeille	cire d'abeille	colorant	pains, galettes...	boissons fermentées	poisson	garum, allec...	colles protéiques	ambre	bitume	alcaloïdes, drogues	
Lipides																									
- triglycérides					+++	++	++	++	+++	+++	+++			+++					++	++					
- cérides			+		++	+	+	++	++	++				+++					+	+					
- stérols					++	+	+	+	+	+															
- terpènes		+++	+++	+++	+						+											+			
- PAH*			++																			+++			
Protéines																									
- protéines					++	+++	++	++	++			++													
- acides aminés...					+	+	+	+	+																
Saccharides (sucres)																									
- sucres, oligosaccharides	++	++					+				+++	++	++	+			+++	++	+++					+	
- poly-saccharides	+++	+++															+++	+++	+++					+	
Polyphénols			+								++			+		+++		++	++					+++	
Alcaloïdes...																								+++	

Tableau 1 Composition en familles chimiques des principaux matériaux biologiques identifiés en contexte archéologique. Les concentrations sont schématiquement représentées par + (composés mineurs) à +++ (composés majeurs).

Tableau 2 Macro-restes et résidus visibles

Aspect du macro-reste	Objet	Exemple de problématique	Prélèvement	Exemples de résultats
Résineux?	Agrégats individualisés	Nature du matériau	Fragment (1-10 mg)	Identification de résines de conifères, de ciste, de brai de bouleau...
Encroûtements, « caramels » alimentaires, dépôts visibles	Sur les parois de tout objet (céramique, pierre, verre, métal, structures)	Résidu comme témoignage d'un contenu : nature?	Fragment du résidu (1-10 mg)	Identification de matières grasses animales/végétales, chauffées ou non...

Tableau 3 Résidus invisibles.

Matériau de l'objet	Objet	Exemple de problématique	Prélèvement	Exemples de résultats
Pierre	Galets de foyers à pierre chauffés	Le galet a-t-il servi à la cuisson d'aliments? lesquels?	Imprégnation et dépôts moléculaires sur les parois	Identification de corps gras animaux chauffés, végétaux...
Pierre	Cippes, pierres votives, tables à offrandes	Libations effectuées sur les pierres?	Imprégnations des parois	Détection de libations de parfums, de vin...
Pierre / métal	Boîtes à cosmétique	Contenu de la boîte?	Dépôts moléculaires sur les parois (même si rien n'est visible)	Détection de préparations à base de corps gras, cires, résines...
Métal	Vases votifs à verser, à boire	Contenu des vases?	Dépôts moléculaires sur les parois (même si rien n'est visible et le métal corrodé)	Identification de contenus variés : vin blanc et rouge, huiles, préparations culinaires...
Verre	Balsamaire, biberons, gobelets, bouteilles...	Contenu de l'objet?	Dépôts moléculaires sur les parois (même si rien n'est visible)	Identification de contenus variés : huiles ou graisses parfumées, préparations médicinales à base de vin et de plantes...
Céramique	Toute forme fermée ou ouverte	Parois internes : contenu de l'objet?	Imprégnations moléculaires invisibles des parois poreuses	Identification de contenus variés et successifs : alimentaire, résine/ poix/encens, vin, préparations à base de plantes...
		Parois externes : libations en contexte funéraire?		Détection de coulures de vin blanc/rouge

Conclusion

L'étude du contenu originel des objets, qu'ils soient poreux (céramique, pierre) ou non poreux (métal, verre), est une approche récente désormais possible grâce aux développements technologiques, notamment dans le domaine de la chromatographie et de la spectrométrie de masse. Ces deux techniques ont largement détrôné les techniques plus abordables, rapides et moins coûteuses, telle la spectrométrie infrarouge. L'information obtenue est désormais fiable et, surtout, elle peut être obtenue à partir de microtraces de l'ordre du microgramme de matière organique conservée. Cependant, les analyses doivent être envisagées et, surtout, le prélèvement doit être anticipé avant toute action de restauration qui, si elle permet de nettoyer, consolider, protéger et mettre en valeur l'esthétique de l'objet, détruit à tout jamais l'information chimique invisible qui traduit toutes les phases d'utilisation de l'objet.

Références bibliographiques

- Argant J., Boucher Ch., Frère D., Garnier N., Gillet B., Hänni C., Lacroix S., Leroy-Langelin E., Louis E.** (2012), « De la fouille au laboratoire : analyses et interprétations des contenus de céramiques et verres archéologiques », *Revue archéologique du Nord*, n° 17, (hors-série coll. Art et archéologie), p. 479-504.
- Berthelot M.** (1877), « Nouvelle note sur un liquide renfermé dans un vase de verre très-ancien », *Revue archéologique*, nouvelle série, n° 34, p. 394-398.
- Bontrond R., Bouquin D., Cabart H., Garnier N.** (2013), « Deux objets originaux dans l'analyse des pratiques funéraires du site protohistorique et antique de Bezannes - Le Haut Torchant (Marne) », actes du Congrès de l'AFAV (Bordeaux, 2012), *Bulletin de l'AFAV*, 2013, p. 26-28.
- Formenti F., Ruby A.** (1986), « Analyse de restes organiques associés aux offrandes dans les nécropoles de Saint-Paul-Trois-Châteaux et de Lyon », dans *Nécropoles à incinération du Haut-Empire*, table ronde (Lyon, 1986). Rapports archéologiques préliminaires de la région Rhône-Alpes, p. 103-104.
- Frère D., Hugot L.** (éd.). (2012), *Les huiles parfumées en Méditerranée occidentale et en Gaule (VIII^e s. av.-VIII^e s. apr. J.-C.)*, Rennes, Presses universitaires de Rennes, (coll. Du Centre Jean Bérard n° 38, Archéologie de l'artisanat antique n° 6).
- Frère D., Dodinet E., Garnier N.** (2013), « Analyse de contenus organiques et interprétations archéologiques : l'exemple du programme Perhamo. L'étude interdisciplinaire des parfums anciens au prisme de l'archéologie, la chimie et la botanique : l'exemple de vases à parfums phéniciens (Sardaigne, VI^e-IV^e s. av. J.-C.) », *Archéosciences, revue d'Archéométrie*, n° 36, p. 47-60.
- Garnier N.** (2003), *Analyse structurale de matériaux organiques conservés dans des céramiques antiques. Apports de la chromatographie et de la spectrométrie de masse*, thèse de doctorat de Chimie, université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 405 p.
- Garnier N.** (2007), « Analyse de résidus organiques conservés dans des amphores : un état de la question », dans *LRCW2. Late roman coarse wares, cooking wares and amphorae in the Mediterranean : archaeology and archaeometry I*, Oxford, Archaeopress, (coll. BAR international series, 1662), p. 39-58.
- Garnier N., Silvino T., Bernal-Casasola D.** (2011), « L'identification du contenu des amphores : huile, conserves de poissons et poissonnage », dans *Actes du congrès de la SFECAG*, Arles, SFECAG, p. 397-416.
- Garnier N., Dodinet E.** (2013), « Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise (VI^e-V^e s. av. J.-C.). Une approche interdisciplinaire alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique », *Archéosciences, revue d'Archéométrie*, n° 37, 2013, p. 51-66.
- Garnier N.** (2015), « À la recherche du contenu des objets archéologiques en verre par les analyses chimiques », *Bulletin de l'AFAV*, 2015, p. 131-139.
- Garnier N.** (2017), L'apport des analyses chimiques organiques à la caractérisation des structures agricoles : le cas des installations oléicoles ou vinicoles et des espaces de stabulation », *Actes du colloque de l'AGER* (Clermont-Ferrand, 2014), *Aquitania* (Suppl. n° 38).

Pédoussaut L., Vial J., Garnier N. (2014), « Les balsamiques du site de Solférino : un ensemble de la seconde moitié du 1^{er} siècle à Narbonne (Aude) », *Bulletin de l'AFAV*, p. 20-23.

Poynter J., Eglinton G. (1991), « The biomarker concept : strenghts and wealths », *Fresenius J. Anal. Chem.* n° 339, 1991, p. 725-731.

Ribechini E., Modugno F., Baraldi C., Baraldi P., Colombini M.P. (2008), « An integrated analytical approach for characterizing an organic residue from an archaeological glass bottle recovered in Pompeii (Naples, Italy) », *Talanta*, vol. 74 (n° 4), p. 555-561.

L'auteur

Nicolas Garnier chercheur associé à AOROC - ENS Ulm CNRS UMR 8546, SAS Laboratoire Nicolas Garnier - LNG, 32 rue de la Porte Robin, 63270 Vic-le-Comte, labo.nicolasgarnier@free.fr