

CÉRAMIQUE ARMORICAINE
DE L'ÂGE DU BRONZE.
CLICHÉ INRAP

AR CHÉO LOGIE

Des substances biologiques

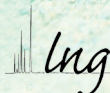
www.bioarchaeo.net

Miel
Lait
Fromage
Résine

Vin
Bière
Poix
Brai de bouleau

Hydromel
Parfum
Huile
Sauce

Cire
Viande
Poisson
Gomme



AR CHÉO LOGIE

Des substances biologiques

www.bioarchaeo.net

CE FASCICULE EST PUBLIÉ DANS LE CADRE
DU PROGRAMME DE RECHERCHE MAGI
(MANGER, BOIRE, OFFRIR POUR L'ÉTERNITÉ
EN GAULE ET ITALIE PRÉROMAINES),
LAURÉAT 2012 DE
L'AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE

Dominique Frère
Nicolas Garnier
Anne-Françoise ChereI

UNE ARCHÉOLOGIE DES CONTENUS

Subsistent parfois dans des céramiques de cuisine ou de stockage des dépôts d'encroûtement noirs souvent qualifiés de « caramels de cuisson » ou « caramels alimentaires ». Plus rarement, des vases fermés en verre ou en céramique, contiennent encore une partie de leur contenu qui s'est corrompu mais a en partie résisté à l'action du temps.

Toutefois, dans l'immense majorité des cas, les matériaux organiques ne laissent que très rarement des traces visibles après des centaines

voire des milliers d'années de dégradation en milieu archéologique. N'existent plus que des récipients, des structures de production et de stockage qui n'ont plus rien gardé de leurs contenus d'origine.

L'archéologie des substances biologiques est une archéologie de l'invisible qui permet de retrouver des marqueurs de matériaux organiques invisibles à l'œil nu mais piégés dans les parois qui les ont absorbés. Peuvent ainsi être décelées et identifiées les traces de produits alimentaires, de boissons alcooliques, de parfums, médicaments et cosmétiques qui apportent des informations précieuses sur les fonctions des vases et éclairent leurs usages culinaires, techniques, médicaux, économiques ou rituels.

DES TECHNIQUES ET DES PRATIQUES RITUELLES

L'archéologie des substances biologiques n'est pas seulement une archéologie des contenus car elle très bien adaptée à l'analyse de matériaux en bois et en pierre qui ont été en contact avec des matériaux organiques. Elle permet d'apporter des informations précieuses sur la nature des produits fabriqués dans un atelier (huile, vin, sauce de poisson, parfum, poix...) et d'éclairer les gestes rituels dans des contextes religieux et funéraires (onctions, libations sur un autel, un cippe, une stèle, une pierre tombale...).

VASE EN VERRE
DÉCOUVERT DANS UNE
TOMBE GALLO-ROMAINE
DE LYON.
1^{er} s. ap. J.-C.





ÉCHANTILLONNAGE

pour l'étude paléogénétique du résidu organique d'un balsamaire en verre gallo-romain.

Il est à noter que les protocoles de prélèvements sont beaucoup moins contraignants en chimie organique (nul besoin de précautions comme un masque ou une charlotte).

QUELLES MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE CHOISIR ?

La matière organique est particulièrement riche et complexe, constituée de lipides, protéines, sucres, polyphénols... Aucune technique analytique ne permet une caractérisation intégrale en une seule étape. Une méthodologie d'analyse doit être définie en fonction de l'objet, des matériaux recherchés et de la qualité de l'information recherchée.

Spot tests

ou tests colorimétriques : réalisés en tube à essais, ils informent sur la présence d'une fonction chimique. Aucune valeur scientifique pour des matériaux anciens complexes

Analyses élémentaires

(XRF et MEB-EDX) : X-ray fluorescence ou spectrométrie de fluores-

cence X et Microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X : étant donné que la matière organique est constituée de C, H, O (N, P...), la XRF n'apporte aucune information. Une analyse sous vide au MEB-EDX détecte la présence de carbone (organique et inorganique). Il est préférable d'adopter des méthodes d'analyse organique plus adaptées.

Spectrométrie infrarouge

(IRTF) : Infrarouge à Transformée de Fourier : méthode d'analyse globale détectant la présence de fonctions chimiques (acides, carbonyles, chaînes alkyles...). Méthode de pré-analyse utile pour des macrorestes pour savoir si de la matière organique est présente ou non, et quelles familles chimiques (lipides, résines, protéines). Inadaptée à l'étude d'imprégnations car seul le support (céramique, pierre) donne un signal. Aucune identification de matériau rigoureusement possible.

La complexité de la matière organique nécessite le couplage de **méthodes séparatives** permettant la séparation des constituants chimiques d'un mélange complexe (les chromatographies, GC ou LC) à des **méthodes d'analyse structurale** permettant d'identifier chaque marqueur séparé, un à un, par son spectre de masse (spectrométrie de masse, MS).

GC-MS ou LC-MS

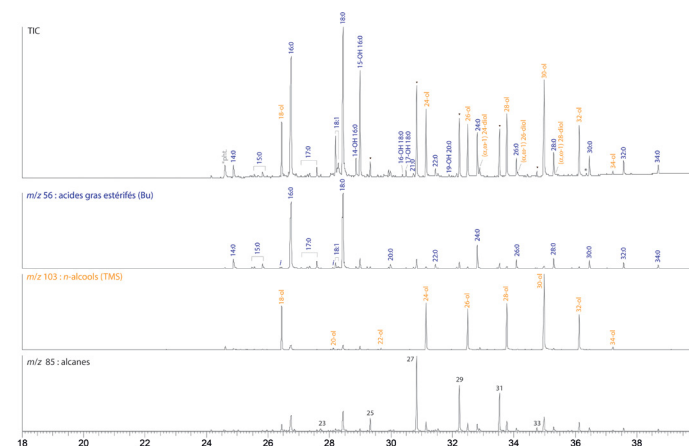
chromatographie en phase gazeuse / liquide couplée à la spectrométrie de masse : nécessite une préparation de l'échantillon selon des protocoles globaux ou spécifiques, à choisir selon les mar-

queurs recherchés. Méthode précise, sensible, adaptée à des échantillons complexes, dégradés, mélangés...

L'identification des matériaux repose sur deux étapes d'interprétation :

1) chaque constituant moléculaire est identifié par son spectre de masse,

2) les marqueurs sont regroupés en associations moléculaires caractéristiques de produits biologiques, d'où l'identification du matériau initial



CHROMATOGRAPHE (GC-MS) d'un échantillon de parfum. Balsamaire gallo-romain.

QUANTITÉ DE MATIÈRE NÉCESSAIRE pour l'analyse et information obtenue :

Echantillons	Spot tests	IR-TF	GC-MS
Macrorestes	0.1 g	→ 1 mg	→ 1 µg
Dépôts en film	0.1 g	→ 1 mg	→ 10 µg
Imprégnations invisibles	inadapté	inadapté	→ 100 mg céramique
Informations attendues	présence de fonctions chimiques	identification de fonctions chimiques	identification des marqueurs chimiques identification des matériaux



CUMES.
Fouille d'une tombe de l'Âge du Fer
(IX^e s. av. J.-C.). Cliché CJB (CNRS-EFR).

QUE PEUT-ON ÉTUDIER ?

- tous les macrorestes organiques (adhésifs, dépôts en pâte, en film, agrégats individualisés...)
- des dépôts (in)visibles très fins sur les parois de vases en céramique, verre ou métal
- des imprégnations de supports poreux en céramique, pierre, métal, enduit, textile ou sédiment

Support	Type d'objet	Ex. d'objet et utilisation
céramique	Transport, stockage Consommation	Dolia, amphores Vases à parfums, pots à onguent, vases à servir le vin
	Vases fonctionnels	Entonnoirs, faisselles, lampes, brûle-parfums...
verre	Consommation, offrandes	Vases à parfum, balsamiques, biberons...
pierre	Stockage et consommation Structures votives Décor polychrome	Vases à onguent, à huile, lampes... Autels, cippes, cupules à libation Polychromie (pigments, liants...)
	mortiers, enduits	Stockage, activité artisanale
métal	Consommation Contexte votif et funéraire Activités artisanales	Services à vin en bronze Objets de culte, urnes Cuves de teinture
	bois	Stockage Activités artisanale
textile		Tissu
	Tissu, cuir, parchemin...	Colorants, pigments (teinture, peinture)
sédiment	Activités artisanales Activités agricoles Contextes funéraires	Cuves de travail des peaux et tissus Stockage de plantes, zones de stabulation Libations sur le défunt ou dans la fosse...

Les **identifications de matériaux anciens** dépendent des protocoles d'analyse mis en œuvre (extraction et technique analytique), de la pertinence des marqueurs identifiés, de l'état de conservation-dégradation de l'échantillon, et de la connaissance des matériaux biologiques actuels. Chaque laboratoire dispose de ses propres méthodes et bases de données. Afin de pouvoir comparer les résultats, les laboratoires se doivent d'indiquer leurs protocoles et les résultats bruts.

COMMENT AGIR ?

La conservation de la matière organique est imprévisible.

Si les contextes arides (déserts froids et chauds) et anaérobies (sites lacustres, palafittes, ports, puits...) sont les plus favorables à des analyses, les parois des objets provenant des sites terrestres, humides ou sous-marins, conservent toujours des traces de leur contenu.

Des analyses peuvent aussi être menées sur des objets issus de fouilles anciennes malgré les pollutions dues à leur restauration ou à leurs conservation au sein d'un musée ou d'un dépôt de fouilles.

Les mesures suivantes peuvent être prises :

Objets en céramique

conserver le sédiment pour les analyses botaniques. Laisser une fine couche de sédiment au fond du vase ; ceci permet des analyses de contrôle du sédiment et protège aussi les parois des contaminations extérieures. Le vase peut être lavé à l'eau (jamais d'acide, encore moins de savon, détergent ou solvant). Le vase ne doit pas être restauré : les colles et les produits de consolidation interdisent toute analyse future. Eviter d'apposer du ruban adhésif et une plage d'écriture au vernis pour marquer le tesson, sur la face interne de l'objet.*

Objets en verre et en métal

Ne pas les laver.*

Pierre et mortiers

Protéger la surface par une feuille d'aluminium.*

Sédiment

Faire sécher le sédiment.

Le stocker en feuille d'aluminium (puis sachet plastique).*

Macrorestes

En flacons de verre ou dans une feuille d'aluminium repliée.*

Objets en bois

À conserver dans l'eau, jamais dans une solution de consolidant.

Le prélèvement effectué par l'analyste, surtout pour des très petits résidus, des imprégnations de support poreux ou des dépôts dans des vases en verre. Le prélèvement nécessite des solvants de haute pureté et vierges de toute contamination.

Exceptés pour les macrorestes, les endroits de prélèvement doivent être définis en accord avec l'analyste, suivant les problématiques définies et les objets.

*Tous ces objets doivent être enveloppés dans une feuille d'aluminium puis stockés en sachet plastique ou enveloppe papier.

Eviter tout contact direct de l'objet avec les matériaux organiques (plastiques, coton, tubes de pellicule photo...).



CUMES.
Fosse votive liée à la phase d'abandon
du sanctuaire du IV^e s. av. J.-C.

1. CUMES.

Détail de l'intérieur de la chambre funéraire de la tombe de Publius Anitinus Alexander avec les urnes cinéraires (I^{er} s. av. J.-C.). Cliché CJB (CNRS-EFR)



1

2. CUMES.

Urne cinéraire de Publius Anitinus Alexander (I^{er} s. av. J.-C.). Cliché CJB (CNRS-EFR).



2

3. CUMES.

Sépulture à crémation dans cippes (IIe s. av. J.-C.). Cliché CJB (CNRS - EFR).



3

QUELQUES ÉLÉMENTS ESSENTIELS À RETENIR

1

Les analyses de chimie organique peuvent être croisées dans certains cas avec des approches archéobotaniques et/ou des analyses paléogénétiques. La palynologie peut apporter des informations précieuses sur le contenu de l'objet mais aussi sur l'environnement végétal du contexte archéologique. Il est alors nécessaire de faire des prélèvements à partir des sédiments à l'intérieur et des sédiments à l'extérieur de l'objet.

La paléogénétique peut, dans certains cas, s'avérer d'une précision extraordinaire dans l'identification des espèces animales et végétales.

Toutefois, son recours est fortement limité à cause des contaminations qui peuvent intervenir à toutes les étapes de la fouille et de la manipulation de l'artefact.

Il est impératif de laisser l'objet dans sa gangue de concrétions ou du moins de ne pas le vider et de contacter l'analyste qui fera lui-même les prélèvements en laboratoire. Il est ainsi possible, pour un contenant encore rempli de son contenu d'origine ou de sédiments, de faire trois types de prélèvements différents (pour l'archéobotanique, la chimie organique et la paléogénétique).

2

Les analyses chimiques ne se limitent pas aux résidus organiques visibles. Elles s'avèrent très performantes pour l'identification des produits et matériaux biologiques qui, après un contact plus ou moins prolongé avec l'objet, ont visuellement disparu par des processus de dégradation naturelle et n'ont laissé aucune trace apparente de leur présence. La matière de l'objet (céramique, verre, métal, pierre...) a capté dans sa masse ou piégé dans des petites anfractuosités les marqueurs chimiques du contenu biologique d'origine.



1

3

Il est conseillé d'intervenir avant nettoyage et surtout restauration. Il vaut mieux ne pas manipuler les zones qui feront l'objet de prélèvements, ne pas conditionner les objets et fragments directement dans des sachets plastiques mais dans du papier aluminium, ni dans des environnements chimiquement pollués (produits de nettoyage, désinfectants, insecticides, parfums...).

Les analyses de chimie organique peuvent cependant donner des résultats à partir de matériel archéologique ayant subi ces interventions et vicissitudes.

1. CUMES.

Askos en impasto découvert dans une tombe de l'Âge du Fer (IX^e s. av. J.-C.). Cliché CJB (CNRS-EFR).

2. CUMES.

Amphore de table découverte dans une fosse votive du sanctuaire hellénistique (IV^e s. av. J.-C.). Cliché CJB (CNRS-EFR).



2

4

S'il vaut mieux que les prélèvements soient faits par l'analyste, il est tout à fait possible de les effectuer soi-même en prenant quelques précautions méthodologiques concernant l'échantillonnage et le conditionnement. L'outillage est simple et l'envoi peut se faire tout simplement par la poste.

Nous contacter pour connaître les procédures de prélèvements : postmaster@bioarchaeo.net