

# À la recherche du contenu des objets archéologiques en verre par les analyses chimiques

Nicolas GARNIER<sup>1</sup>

*mots-clés : contenu organique, analyses chimiques organiques, parfums*

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 l'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.

## 1. Quel matériel étudier ?

### 1.1 Choix des objets

L'analyse du contenu d'un objet 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 et viennent enrichir tous les objets contenus dans le sol et peuvent s'accumuler dans les

objets en verre. 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.

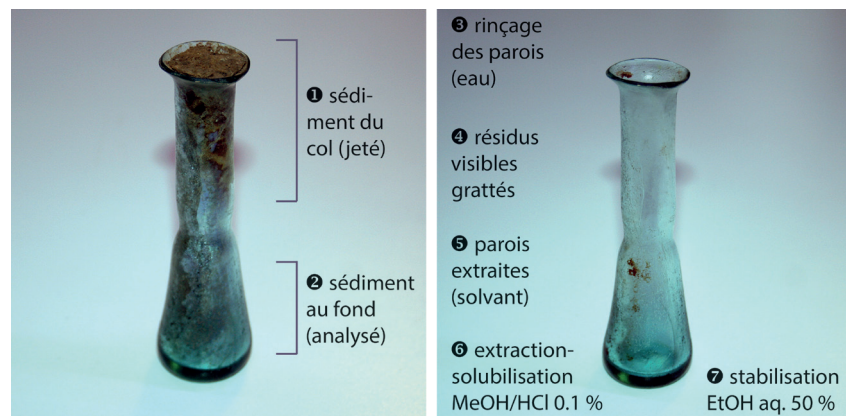
Le choix du matériel est aussi guidé par l'état physique des objets : un vase en verre totalement fragmenté ne sera pas retenu car son contenu s'est depuis longtemps perdu et a diffusé dans le milieu environnant. Seul un vase présentant encore environ un tiers de sa panse ou de son fond conservé peut faire l'objet d'analyses de contenu. Idéalement, les vases entiers sont ceux garantissant la meilleure conservation et protection du contenu original.

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. Les vases ne doivent surtout pas être restaurés : ni rincés avec des solvants organiques (qui sont de qualité très médiocre, laissant donc des pollutions importantes, et qui dissolvent la matière organique encore préservée), ni surtout recollés, même proprement, encore moins consolidés sur leurs parois internes. L'application de colles synthétiques (de nature organique, acryliques, époxy ou photopolymères méthacryliques...) ou de consolidants (polymères organiques, paraloïd, mowillith...) empêche toute analyse de contenu à tout jamais. Il est donc indispensable de prévoir le prélèvement en vue de l'analyse organique de contenu avant même tout travail de restauration de l'objet. 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.

### 1.2 Prélèvement pour l'analyse de contenu

Une fois sélectionné, l'objet doit être débarrassé de son sédiment le plus délicatement possible afin que des fragments de sédiment ne tombent pas dans le vase lors du prélèvement. Si le vase est obturé par un fragment de sédiment, le sédiment doit être dégagé et les parois progressivement

**Note**  
<sup>1</sup> SAS Laboratoire Nicolas Garnier – LNG, 32 rue de la Porte Robin, 63270 Vic-le-Comte ; chercheur associé à AOROC - ENS Ulm CNRS UMR 8546. Email : labo.nicolasgarnier@free.fr



**Fig. 1** Etapes pour le prélèvement d'un balsamaire au laboratoire, fouilles de Narbonne (Pédoussaut *et al.*, 2014).

nettoyées sans décoller les éventuels résidus généralement marrons ou noirs adhérant aux parois. Une fois l'intérieur du vase ainsi nettoyé, l'opération de prélèvement peut débuter. Plusieurs prélèvements peuvent être réalisés à différents niveaux dans le vase, suivant l'aspect du sédiment, la présence ou non de résidus sur les parois, jusqu'à atteindre le fond de l'objet (**fig. 1**). Si des résidus solides sont conservés, ils sont prélevés délicatement avec une pipette en verre ou une lame de scalpel propre ; tout objet organique (plastique, bois) est proscrit car leur contact modifie la signature moléculaire des résidus présents. Ensuite, les dépôts invisibles présents sur les parois internes sont prélevés par voie chimique. A l'aide d'une pipette Pasteur en verre, les parois internes du vase sont rincées avec différents solvants : mélange eau / chloroforme / méthanol (1:1:1 v/v/v, méthode d'extraction Bligh-Dyer, 1959) si l'objet est encore humide, mélange dichlorométhane / méthanol (1:1 v/v) si le verre est sec. L'opération se fait le plus rapidement possible, en aspirant et refoulant le solvant et en détachant le maximum de résidus. Le vase est ensuite stabilisé par rinçage avec un mélange eau / éthanol (1:1 v/v) afin de ralentir le séchage et éviter les chocs dans le cas d'un verre humide, puis placé dans une boîte hermétique pour le séchage normal de l'objet. Les extraits par solvants obtenus sont combinés et conditionnés dans un tube en verre bouché d'un septum Téflon et conservé ainsi jusqu'à la préparation de l'échantillon au laboratoire.

### 1.3 Analyses physicochimiques

Si les biomarqueurs imprègnent tous les supports poreux en contact avec les matériaux originels, tels la céramique ou la pierre, le verre, très peu poreux, n'est pas imprégné. Les marqueurs se déposent en film fin ou invisible sur les parois internes. L'analyse de ce type de résidus 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, l'analyse du contenu de récipients en verre 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.

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

Si des résidus solides sont présents, des analyses minérales sont à envisager : l'analyse par spectrométrie de fluorescence X (XRF), soit à pression atmosphérique soit sur micro-prélèvement au microscope électronique à balayages (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 microspectrométrie 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 déceler 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. Etant 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 MS), 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, cérides, colorants naturels...).

## 2. 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 propres de la phytochimie et de la pharmacognosie. La composition chimique des principaux matériaux identifiés en contexte archéologique peut être schématisée en marqueurs majoritaires et minoritaires (**Tab. 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, des poids moléculaires très différents et nécessitent donc des techniques

	Exsudats végétaux				Viande		Produits laitiers			Produits de la ruche					Produits de la mer		Produits fossiles							
	gommes	gommes-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	++	++						+			+++	++	++	++	+		+++	++						+
- polysaccharides	+++	+++															+++						+	
Polyphénols			+						+		++			+	+++		++						+++	
Alcaloïdes...																							+++	

**Tab. 1** Relations entre biomarqueurs constitutifs et matériaux biologiques.

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 biomarqueurs, qui peuvent être plus ou moins pertinents, ubiquistes, génériques ou spécifiques (Poynter et 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 biomarqueurs 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 d'étude 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.

### 3. Quelques exemples d'analyse de contenu de vases en verre

#### 3.1 Balsamiques et flacons à parfums

Les protocoles, de plus en plus sensibles, permettent aujourd'hui d'analyser le contenu de la plupart des vases en verre. Dans le cadre du programme de recherche *Perhamo*<sup>2</sup>, une série de sept vases en verre moulé sur noyau d'argile conservés au musée de Cagliari depuis plus de 20 ans ont été sélectionnés pour en analyser le contenu (Frère *et al.*, 2013). Provenant de sites sardes et datés entre le VI<sup>e</sup> et le IV<sup>e</sup> s. av. J.-C., tous ont montré de grandes quantités de marqueurs organiques, mais principalement des pollutions par des plastiques et des produits de restauration. Cependant, trois flacons ont montré des traces d'acides gras, d'acides diterpéniques et surtout de monoterpènes, notamment le camphre, très abondant, associé à d'autres monoterpènes (**fig. 2**). Leur conservation en contexte archéologique est tout aussi exceptionnelle que surprenante. Dans une amphorette en verre moulé sur noyau d'argile de Nora, on retrouve le camphre mais aussi l'*isocamphone*, le clovanediol associé à son dérivé d'oxydation partielle, le clovan-9-on-2-ol, l'oxyde de manoyle et l'oxyde d'épimanoyle. L'examen précis de la distribution du clovanediol dans les sources végétales permet de proposer des souchets, *Cyperus rotundus* (rhizome) et *C. longus* (plante entière), bien attestés par ailleurs en archéobotanique en Egypte. Quant aux oxydes d'épimanoyle et de manoyle ils pourraient provenir

Site	Prélèvement	Marqueurs identifiés	Interprétation	Réf.
Saint-Médard-Prés (Vendée)	Flacon 2009.0.20, masse organique marron noir	acides gras, odeur empyreumatique	Résine / poix de conifère	Chevreul, 1878
		acides gras, acides diterpéniques, hydrocarbures polyaromatiques	Poix de conifère et huiles végétales fortement chauffées (cuites)	Sanerot et Corson, 2012
	Balsamaire 2009.027, masse organique marron noir	marqueurs de cires végétales, sans marqueurs de graisses ni d'huiles	Décoction de plantes	Sanerot et Corson, 2012
	Unguentarium-chandelier 2009.0.31 masse organique marron noir	- spectres IRTF - acides gras, diterpéniques	- IRTF : huile mélangée à un composant non identifié - GC-MS : poix de conifères et huile végétale, mélangés et cuits	- (1) Walter et van Elslande, 2009 - (2) Sanerot et Corson, 2012
	Bouteilles carrées n° 15 et 16	acides gras et alcools	- n° 15 : huile végétale - n° 16 : cires végétales dégradées	Sanerot et Corson, 2012
Epave de Saint-Gervais 3	2 balsamiques bouchés d'un opercule qui semble être de chaux et ont conservé leur contenu	aucune indication	Un « baume... qui est satisfaisant pour un balsamaire, un onguent parfumé »	Liou et Gassend, 1990, p. 219
Nécropole de Valladas, St-Paul-Trois-Châteaux	Balsamiques contenant une substance grasse		Substance grasse d'origine végétale autre que l'huile d'olive	Formenty et Ruby, 1986
Tumulus de Vorsen (Belgique)	Unguentarium n° 5 : solide beige qui se réduit en poudre	Ac. gras (16:0, 18:0, 18:1), sesqui-, di- et triterpènes	Huile végétale, résine de conifère, gomme, un composant riche en triterpènes : « onguent, pommade, parfum ou mélange aromatique »	Massart et Fontaine-Hadiamont, 2003
	Unguentarium n° 4 : masse brune molle et légère	Diacides courts, acides gras (16:0 – 24:0), oxo et dihydroxyacides, alcanes	« huile grasse insaturée », traces de cire (bouchon)	
Pompéi, Musée archéologique de Naples	Solide mou, homogène, jaune pâle	Diacides courts, acides gras (16:0 – 24:0), oxo et dihydroxyacides	Matériau lipidique d'origine végétale modifiée par chauffage et saponification (présence d'un savon ?)	Ribechini <i>et al.</i> , 2008
Tombe des Cinq Sièges, Cerveteri (Figure 3)	Balsamaire #1	Ac. gras (7:0 – 22:0), stérols animaux et végétaux, ac. benzoïque et acétylsalicylique	Préparation à vertu médicinale à base de produits laitiers, d'huile végétale et d'extrait de plantes (saule ?)	Programme <i>Perhamo</i> , analyses N. Garnier
	Balsamiques #2-6	Ac. gras (7:0 – 18:0), stérols animaux et végétaux, traces d'ac. phénoliques	Préparation à base de produits laitiers et d'huile végétale	

**Tab. 2** Quelques exemples d'analyses récentes de contenus de balsamiques en verre.

de *Juniperus oxycedrus*, et *Cistus creticus* L. (Paolini *et al.*, 2009 ; Garnier et Dodinet, 2013), ce dernier source du labdanum. A ce stade de la recherche, une sauge ou une composée type achillée, camomille ou tanaïse représenteraient donc de bons candidats pour la confection de ce type de préparation – parfumée ou médicinale - camphrée que l'on retrouve dans plusieurs vases en verre sur noyau d'argile de Sardaigne, en mélange avec au moins un autre composant attesté par les composées diterpéniques, genévrier ou ciste-labdanum. La composition chimique des résidus, notamment les cires végétales, l'absence de marqueurs d'huiles (acides gras et stérols), orientent vers une préparation de type décoction où les fragments végétaux sont mis à bouillir dans l'eau pour en extraire les principes.

Parmi les vases en verre les plus souvent analysés, car les mieux conservés, figurent les balsamiques. Un premier exemplaire conservé

au musée du Louvre, contenant un liquide, a été analysé par le sachant Berthelot (1877) : « c'était de l'eau pure, introduite sans doute par voie d'infiltration à travers les fêlures du verre, fortement fissuré ». L'hypothèse de vases pour recueillir les larmes des pleureuses et des proches endeuillés est aujourd'hui caduque car la multiplication d'analyses organiques de contenu met en évidence des corps gras (**tab. 2**). Les techniques analytiques et la recherche précise de marqueurs spécifiques permettent de distinguer les graisses animales des huiles végétales, de préciser si la graisse provient d'un animal ruminant ou d'un non-ruminant, ou encore d'un produit laitier. L'identification totale des huiles est plus délicate car leur état de dégradation conduit à une convergence des profils moléculaires. A ce jour, seules les huiles d'olive, de sésame, de ben ou de Brassicacées peuvent se reconnaître par leur composition caractéristique en triterpènes ou



**Fig. 2** Trois vases en verre moulé sur noyau d'argile du musée archéologique national de Cagliari, provenant des sites d'Olbia (inv. 25 785), Tharros (inv. 26 866) et Nora (inv. 93, de gauche à droite).



**Fig. 3** Exemples de balsamaires en verre provenant de la tombe des Cinq Sièges à Cerveteri (programme de recherche ANR Perhamo, dir. D. Frère).



**Fig. 4** Exemple de fragment de balsamaire en verre particulièrement fin, nécropole d'Apamée (Turquie). Après dégageant minutieux du sédiment, les dépôts adhérant aux parois internes peuvent être prélevés pour être analysés.



en acides gras.

L'étude du matériel des fosses-bûchers de la nécropole sise au 62 rue du Commandant Charcot à Lyon nous a permis d'évaluer le degré de conservation de la matière organique en fonction du type de dépôts, primaire ou secondaire (Robin et Silvino, 2012). Les balsamaires jetés dans le feu du bûcher (dépôts primaires) avaient partiellement fondu et s'étaient scellés en emprisonnant leur contenu, conservé sous forme de dépôts carbonisés sur les parois internes. L'analyse a révélé que toute la matière organique avait subi une très forte dégradation thermique, de type craquage thermique. Les seuls marqueurs présents étaient des hydrocarbures, comme

ceux retrouvés dans les pétroles et les matériaux bitumineux. Les balsamaires jetés dans la fosse une fois le bûcher consumé (dépôts secondaires), et pour la plupart encore intacts, ont révélé quant à eux leur contenu original. Les analyses GC-MS ont montré la présence d'alcools, d'acides gras et d'alcane dont l'association correspond à des cires végétales dégradées. La recette contenue dans les balsamaires était obtenue par décoction de plantes, dont les composés les plus résistants sont encore conservés. Des préparations de composition chimique similaire ont été retrouvées dans les balsamaires de la tombe de Saint-Médard-des-Prés, mêlées à de grandes quantités de poix de conifère (Corson et Santrot, 2012).

#### Note

**2** « Produits et des Résidus Huileux Antiques de la Méditerranée Occidentale ». Site internet des programmes de recherche ANR Perhamo et Magi : [www.bioarchaeo.net](http://www.bioarchaeo.net).

L'étude détaillée d'une série de fragments de balsamiques provenant d'une tombe à hypogée comprenant une chambre funéraire à 9 *loculi* provenant du site d'Apamée en Turquie<sup>3</sup>, et pillée (expliquant l'état fragmentaire et dispersé des objets, **fig. 4**) a mis en évidence différentes recettes, à base de produits laitiers ou d'huile végétale principalement, aromatisée avec de la poix de conifère ou moins fréquemment, de la résine (**tab. 3**). La cire d'abeille traitée ou non en milieu basique par des cendres (savon végétal ?) pouvait aussi servir de base grasse. La conservation des seuls constituants chimiques neutres et insolubles dans l'eau, pourtant mineurs, et la perte de tous les acides gras et des sucres, solubles ou faiblement solubles dans l'eau, particulièrement si le milieu est alcalin, laissent penser à une préparation de type savon, surtout que les marqueurs solubles sont détectés dans les autres vases de la même tombe et auraient donc dû être préservés dans ce balsamaire. L'assez mauvais état de conservation des fragments et l'état très dégradé de la matière organique révélé par l'aspect des dépôts noirs sur les parois, montrent que des analyses sont envisageables dans nombre de contextes.

Ces dernières années, les fouilles d'urgence menées en France ont mis au jour de nombreux balsamiques. L'intervention de l'analyste avant tout travail de restauration a permis de sauver l'information correspondant au contenu originel. Les exemples de balsamiques se multiplient : deux sépultures romaines à Narbonne Solférino (Pédoussaut *et al.*, 2014) ont livré une préparation par décoction de plantes mélangée à une graisse animale pour l'une, une préparation grasse de type huile parfumée, probablement à base d'huile de sésame pour l'autre ; une urne en plomb découverte lors des fouilles de la nécropole du Petit Tour à Limoges (Ollivier *et al.*, 2014) en bordure de la voie Limoges-Poitiers (I<sup>er</sup> – III<sup>e</sup> s. ap. J.-C.) conservait un balsamaire dont les traces sur les parois traduisaient un mélange de graisse animale et d'huile végétale siccative riche en fucostérol (noix, noisette ?). Des contenus très similaires ont été identifiés dans une série de flacons bouteilles à section carrée découverte dans une tombe à hypogée à Sauchy-Lestrée/Marquion (Oise)<sup>4</sup> : deux mélanges de produits laitiers et d'huile végétale, et deux de graisses d'animal non-ruminant et de décoctions de plantes, sans addition de résine ni de poix de conifères.

L'identification d'autres matériaux est encore exceptionnelle. Un balsamaire globulaire (Ising 10) provenant de l'ancienne colonie romaine de Celsa (milieu du I<sup>er</sup> s. ap. J.-C.) contenait une poudre cosmétique rose à rouge clair réalisée à partir d'une laque de garance précipitée sur silicate d'aluminium et mélangée à une matrice de gypse (Pérez-Arategui et Cepriá, 2009).

### 3.2 Autres objets en verre

À ce jour, rares sont les exemples d'analyse de contenu de matériel en verre autres que des vases à parfum. Un biberon découvert dans une sépulture du III<sup>e</sup> s. ap. J.-C. à Bezannes « le Haut

Torchant » (Marne) présentait un solide blanc remplissant la moitié de la panse du vase environ, constitué d'un mélange de carbonate de calcium finement broyé et de silice. L'analyse organique a révélé un mélange organique complexe, un corps gras d'origine animale dont un produit laitier, une ou plusieurs huiles végétales, produits extraits de plantes feuillues (Bontrond *et al.*, 2012). Un autre biberon provenant des fouilles de Compertrix<sup>5</sup>, et présentant des dépôts analogues, contenait un produit laitier, sans addition de substances végétales.

Une tombe à hypogée de la nécropole gallo-romaine de Lauwin-Planque (6 km de Douai), datée de la seconde moitié du I<sup>er</sup> s. ap. J.-C., a livré une bouteille en verre décorée et un petit pot en céramique commune grise de forme globulaire à col tronconique, entre lesquels reposaient les ossements en connexion d'un petit animal (porcelet) ont été récoltés (Argant *et al.*, 2012). La bouteille, en parfait état de conservation, présente dans son goulot les traces d'un bouchon organique. Le liquide encore contenu à l'intérieur, d'aspect aqueux, n'a révélé à l'analyse aucun composé organique, sinon des marqueurs de pollutions plastiques. Nos conclusions sont semblables à celles de M. Berthelot en 1877 concernant les balsamiques : seule de l'eau était contenue. Soit la cruche a été déposée ainsi remplie d'eau, soit la cruche a été déposée vide et l'eau résultant des infiltrations s'est accumulée. Les résidus laissés par le bouchon font pencher pour la première hypothèse.

### Conclusion

L'étude du contenu originel des objets en verre est une approche nouvelle de ce matériel fragile découvert souvent fragmenté. Seuls les objets ayant conservé un fragment conséquent de leur fond ou de leur panse, où des traces du contenu natif ont pu se déposer, peuvent être soumis à ce type d'analyse. Les techniques d'analyse organique actuelles permettent d'identifier des matériaux biologiques grâce à la conservation de traces infimes de marqueurs moléculaires (de l'ordre du microgramme ou inférieur). Les balsamiques, *unguentaria* ou vases miniatures en verre moulé ou soufflé déposés dans des tombes livrent progressivement leur contenu. Ce sont la plupart du temps des préparations à base de corps gras, graisse, huile végétale, produit laitier ou cire, dans lesquelles ont été ajoutés des produits odorants comme la résine ou la poix de conifère, ou des extraits de plantes obtenus par décoction. Les analyses, coordonnées avec le travail de restauration et de préservation de l'objet, permettent aujourd'hui de documenter un pan encore trop peu connu de la vie de l'objet, à savoir son utilisation dans le cadre de cérémonies funéraires.

#### Note

<sup>3</sup> Etude confiée par Odile Dus-sart et Catherine Abadie-Reynal, 2008.



Objet	Prélèvements	Analyses
n° 700, tessons de verre d'un flacon soufflé au moule à décor côtelé (III <sup>e</sup> – IV <sup>e</sup> s. ; Figure 4)	• sédiment beige (partie médiane du col)	- odeur fleurie (de rose ?) - très fortes pollutions plastiques - cholestérol abondant (corps gras animal)
	• rinçage des parois	- cire d'abeille - graisse de ruminants - poix de conifère
	• dépôts noirs	- très fortes pollutions plastiques - cire d'abeille - graisse de ruminants - poix de conifère hypothèse d'une préparation en milieu basique (chaux, cendres) pour éliminer les acides gras et les sucres (purification de la cire / miel)
n° 17, fragments sur les parois d'un flacon compte-goutte (III <sup>e</sup> – IV <sup>e</sup> s.)	un grain noir individualisé	- très fortes pollutions plastiques - huile végétale (contenant du fucostérol et de l'ac. linoléique) - résine de conifères ( <i>Abies</i> sp. ?)
n° 18, fragments sur les parois d'un flacon compte-goutte (III <sup>e</sup> – IV <sup>e</sup> s.)	grains noirs	- très fortes pollutions plastiques - produit laitier abondant - poix de conifère
n° 20 : bouchon d'argile du col d'un balsamaire (II <sup>e</sup> – III <sup>e</sup> s.)	sédiment beige	- très fortes pollutions plastiques - corps gras animal - poix de conifère
n° 704 lot 1, nodules noirs sur divers fragments de verre	grains noirs	- très fortes pollutions plastiques - corps gras animal - résine de conifère - ni huile, ni cire
n° 16 : bouchon d'argile du col d'un balsamaire (III <sup>e</sup> s.)	petits grains individualisés	- très fortes pollutions plastiques - corps gras animal et huile végétale (fucostérol) - poix de conifère
	dépôts noir-rose internes	- très fortes pollutions plastiques - corps gras animal et huile végétale (fucostérol) - poix de conifère

**Tab. 3** Analyse du contenu de balsamaire provenant du site d'Apamée (Turquie, O. Dussart, C. Abadie-Reynal) à partir de micro-fragments prélevés sur les parois internes des vases (analyses N. Garnier).



**Fig. 5.** Bouteille en verre et son contenu aqueux, Argant *et al.*, 2012.

#### Notes

**4** Fouilles INRAP de tombes à hypogée sur le canal Seine-Nord Europe, Coordinateur scientifique Gilles Prilau, responsable scientifique Claire Barbet.

**5** Fouilles de Compertrix Saint-Pierre (Marne), resp. Nathalie Achard-Corompt (INRAP).

### Bibliographie

**Argant 2012** : Argant (J.), Boucher (Ch.), Frère (D.), Garnier (N.), Gillet, (B.), Hänni (C.), Lacroix (S.), Leroy-Langelin (E.), Louis (E.) : « De la fouille au laboratoire : analyses et interprétations des contenus de céramiques et verres archéologiques », *Revue Archéologique du Nord*, 17 Hors série collection Art et archéologie, 2012, 479-504.

**Berthelot 1877** : Berthelot (M.) : « Nouvelle note sur un liquide renfermé dans un vase de verre très-ancien », *Revue Archéologique, Nouvelle Série*, 34, 1877, 394-398.

**Bontrond et al. 2012** : Bontrond (R.), Bouquin (D.), Cabart (H.), Garnier (N.) : « Apports de l'étude de deux objets originaux dans l'analyse des pratiques funéraires du site protohistorique et antique de Bezannes "Le Haut Torchant" (Marne) », Congrès AFAV, 2012.

**Formenti, Ruby 1986** : Formenti (F.), Ruby (A.) : « Analyse de restes organiques associés aux offrandes dans les nécropoles de Saint-Paul-Trois-Châteaux et de Lyon », in : « Nécropoles à incinération du Haut-Empire », table ronde (Lyon, 1986). Rapports archéologiques préliminaires de la région Rhône-Alpes, 1986, 103-104.

**Frère, Hugot 2012** : Frère (D.), Hugot (L.) éd. : *Les huiles parfumées en Méditerranée occidentale et en Gaule (VIII<sup>e</sup> s. av. – VIII<sup>e</sup> s. apr. J.-C.)*, Centre Jean Bérard n°38, Archéologie de l'artisanat antique n° 6, Presses Universitaires de Rennes, 2012.

**Frère et al. 2013** : Frère (D.), Dodinet (E.), Garnier (N.) : « 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<sup>e</sup> – IV<sup>e</sup> s. av. J.-C.) », *Archéosciences, revue d'Archéométrie*, 36, 2013, 47-60.

**Garnier 2003** : Garnier (N.) : *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), Paris, 2003, 405 p.

**Garnier 2007** : Garnier (N.) : « Analyse de résidus organiques conservés dans des amphores : un état de la question », *LRCW2. Late Roman Coarse Wares, Cooking Wares and Amphorae in the Mediterranean: Archaeology and Archaeometry I*, 2007, 39-58.

**Garnier et al. 2011** : Garnier (N.), Silvino (T.), Bernal-Casasola (D.) : « L'identification du contenu des amphores: huile, conserves de poissons et poisson », *SFECAG*, Arles, 2011, 397-416.

**Garnier, Dodinet 2013** : Garnier (N.), Dodinet (E.) : « Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise (VI<sup>e</sup>-V<sup>e</sup> s. av. J.-C.). Une approche interdisciplinaire alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique », *Archéosciences, revue d'Archéométrie*, 37, 2013, 51-66.

**Garnier 2015** : Garnier (N.) : « L'apport des analyses chimiques organiques à la caractérisation des structures agricoles : le cas des installations oléicoles ou viticoles et des espaces de stabulation », Actes du colloque AGER, Clermont-Ferrand 2014, *Revue archéologique du Centre de la France (Suppl.)*, 2015 (accepté, à paraître).

**Liou, Gassend 1990** : Liou (B.), Gassend (J.-M.) : « L'épave Saint-Gervais 3 à Fos-sur-Mer (milieu du II<sup>e</sup> s. ap. J.-C.). Inscriptions peintes sur amphores de Bétique. Vestiges de la coque », *Archaeonautica*, 10 (10), 1990, 157-264.

**Ollivier et al. 2014** : Ollivier (J.), (dir.) : *1 Rue de la Mauvendière, Limoges (Haute-Vienne) : rapport d'opération archéologique*, Hadès. Limoges : SRA Limousin, 2014.

**Paolini et al. 2009** : Paolini (J.), Falchi (A.), Quilichini (Y.), Desjobert (J.-M.), Cian (M.-C.), Varesi (L.), Costa (J.) : « Morphological, chemical and genetic differentiation of two subspecies of *Cistus creticus* L. (*C. creticus* subsp. *eriocephalus* and *C. creticus* subsp. *corsicus*) », *Phytochemistry*, 70 (9), 2009, 1146-1160.

**Pédoussaut et al. 2014** : Pédoussaut (L.), Vial (J.), Garnier (N.) : « Les balsamiques du site de Solférino : un ensemble de la seconde moitié du I<sup>er</sup> siècle à Narbonne (Aude) », *BullAFAV*, 2014, 20-23.

**Pérez-Arategui, Cepriá 2009** : Pérez-Arategui (J.), Cepriá (G.) : « Colorants and oils in Roman make-ups – an eye witness account », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28 (8), 2009, 1019–1028

**Pline l'Ancien** : Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, XXII, texte établi, traduit et commenté par J. André, société d'édition Les Belles Lettres, Paris, 1970.

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

**Ribechini et al. 2008** : Ribechini (E.), Modugno (F.), Baraldi (C.), Baraldi (P.), Colombini (M.P.) : « An integrated analytical approach for characterizing an organic residue from an archaeological glass bottle recovered in Pompeii (Naples, Italy) », *Talanta*, 74 (4), 2008, 555-61.

**Robin, Silvino 2012** : Robin (L.), Silvino (T.) : « Les balsamiques en contexte funéraire à Lyon / *Lugdunum* (I<sup>er</sup>-II<sup>e</sup> s. ap. J.-C.) », in : Frère, Hugot 2012, 179-189.

**Santröt, Corson 2012** : Santröt (J.), Corson (S.), avec la coll. de Bernard (E.), Delamare (F.), Garnier (N.), Robin (L.) : « Pigments, cosmétiques ou médicaments ? Dans la tombe gallo-romaine de Saint-Médard-des-Prés (Vendée) », in : Frère, Hugot 2012, 191-220.

**Théophraste / Nicolas Duval 2008** : Théophraste, *De odoribus*. Edition, traduction et commentaire du *De Odoribus* de Théophraste d'Érésos, thèse de doctorat de B. Nicolas Duval, dirigée par Paul Demont, soutenue le 3 décembre 2008, Université de Lyon-2, UMR 8167 Orient & Méditerranée, 2008, 605 p.

**Vial et al. 2015** : Vial (J.), Pédoussaut (L.) Garnier (N.) : « Vieille-Toulouse : du milhàs dans un puits gaulois ? », *Archéothéma*, 37, 2015, 66-69.

### Remerciements.

Je remercie vivement Dominique Frère et Elisabeth Dodinet pour les recherches et les discussions menées autour des vases à parfum en verre moulé du musée de Cagliari, Tony Silvino, Laetitia Pédoussaut, Julien Vial, Julien Ollivier, Odile Dussart, Catherine Abadie-Reynal pour m'avoir confié l'étude des vases en verre découverts sur les sites de fouilles, ou Jacques Santröt pour les objets redécouverts dans les musées.



## Fiche méthodologique

Nicolas GARNIER,

SAS Laboratoire Nicolas Garnier – LNG, 32 rue de la Porte Robin, 63270 Vic-le-Comte ; chercheur associé à AOROC - ENS Ulm CNRS UMR 8546

Email : [labo.nicolasgarnier@free.fr](mailto:labo.nicolasgarnier@free.fr), site web : [www.labonicolasgarnier.eu](http://www.labonicolasgarnier.eu)

### Préserver un objet en verre avant analyses organiques et restauration

- sélectionner l'objet à étudier : il ne doit pas être fragmenté en dizaines d'éclats mais doit avoir conservé environ un tiers de sa panse/fond, où du contenu a pu stagner. Plus le verre est cassé et fêlé, plus le contenu aura diffusé et les eaux de ruissellement infiltrées auront participé à sa perte.

- un objet présentant des résidus visibles à l'intérieur donnera des résultats mais ces résidus sont, pour la plupart, minéraux. Les matériaux organiques ne laissent, en général, pas de résidus visibles. Le contexte archéologique, les assemblages d'objets, la typologie sont alors les critères dominants pour savoir s'il est intéressant de demander une analyse de contenu ou non.

- ne pas accélérer son séchage et sa détérioration : prélever avec du sédiment et le conserver dans une boîte hermétique. Pour maintenir la cohésion de l'objet, l'envelopper éventuellement de film plastique mais éviter surtout le contact du film avec les parois internes qui seront prélevées. Si le contact doit se faire, glisser une feuille de papier aluminium propre (papier alu de cuisine).

- éviter de trop manipuler l'objet : éviter le contact de l'objet avec des matériaux organiques (doigts, bois, plastique). Ne surtout pas consolider l'objet avec des polymères synthétiques (Paraloid, Mowillith...) ni avec du scotch. Si le vase a été consolidé sur le terrain avant d'être prélevé en motte, les adhésifs utilisés ou les mousses injectées risquent d'avoir pollué l'objet, même sans contact direct. Seuls les papiers de type Kimwipes ou Tork ne laissent pas de contaminants. Le coton hydrophile laisse aussi des traces grasses, contrairement à la laine de verre.

- contacter le laboratoire d'analyse pour effectuer les prélèvements le plus rapidement possible : d'une part pour éviter le séchage du verre, d'autre part pour éviter le développement de microorganismes dans la boîte hermétique et humide, car ces organismes vivants assimilent les traces de matière organique encore préservée et rajoutent des pollutions en se développant.

- l'analyste effectue le prélèvement : après le dégagement méticuleux du sédiment (qui est conservé pour d'autres analyses, botaniques notamment), les parois internes sont prélevées par rinçage très rapide avec une série de solvants de qualité « pour analyses ». Le verre est ensuite stabilisé par rinçage avec une solution éthanol/eau (1:1 v/v), replacé dans la boîte hermétique et confié au restaurateur.

N'oublions pas qu'un seul prélèvement pour l'analyse de contenu organique est possible. Autant ne pas perdre l'information chimique du contenu et coordonner les interventions de chaque spécialiste pour documenter et conserver au mieux les objets.

# afav

*Association Française pour l'Archéologie du Verre*

2  
0  
1  
5

*Paris, 29<sup>e</sup> Rencontres (2014)*



Siège social : C/o Les Arts Décoratifs - Musée des Arts Décoratifs - Département du Verre  
107 rue de Rivoli, 75001 PARIS  
<http://www.afaverre.fr>

## Au sommaire de ce numéro



- 2** Sommaire
- 4** Éditorial
- 9** *Brut C.*  
État de la recherche sur le verre archéologique trouvé à Paris.
- 13** *Arveiller V., Vanpeene N.*  
Essai de synthèse sur le verre antique trouvé à Paris.
- 20** *Roussel-Ode J.*  
Des verres antiques mosaïqués à damiers à Alba-la-Romaine (Ardèche).
- 22** *Excoffon P., Foy D., Roussel-Ode J.*  
Les verres de l'îlot Camelin à Fréjus (Var). Un aperçu du mobilier des I<sup>er</sup> et II<sup>e</sup> siècles apr. J.-C.
- 32** *Klein M.*  
Un encrier romain de Mayence (Mainz- *Mogontiacum*) en Germanie supérieure.
- 36** *Foy D.*  
Le verre romain du secteur des Ferrailleurs à Toulon, quartier Besagne-Dutasta.
- 40** *Eristov H.*  
Des verres dans un décor mural de *Lutèce*.
- 41** *Simon L.*  
Le verre et ses substituts, le site gallo-romain de Mallemort-sur-Corrèze (Corrèze).
- 44** *Guérit M., Ferber E.*  
Découverte de deux ateliers de verriers de la fin du II<sup>e</sup> et du début du III<sup>e</sup> siècle au Pègue (Drôme).
- 50** *Simon L.*  
Le verre du site gallo-romain de la Prairie de Fort-Clan à Châtellerault (Vienne).
- 53** *Mandrizzato L.*  
A note on vasa diatreta / cage cups in *Aquileia*.
- 56** *Brut C.*  
La verrerie du haut Moyen Âge à Paris. Un état de la question.
- 61** *Foy D.*  
À propos de quelques verreries des VIII<sup>e</sup> - X<sup>e</sup> siècles du Midi de la France.
- 66** *Raux S., Gratuze B., Langlois J.-Y., Coffineau E.*  
Indices d'une production verrière du X<sup>e</sup> siècle à La Milesse (Sarthe).
- 71** *Roussel-Ode J.*  
Deux vases en verre d'époque médiévale découverts à Saillans (Drôme).
- 73** *Pactat I., Gratuze B., Derbois M.*  
Un atelier de verre carolingien à Méry, "ZAC Nouvelle-France" (Oise).
- 79** *Weiss V.*  
Cartographie des verriers parisiens (XII<sup>e</sup>-XVIII<sup>e</sup> siècles)
- 88** *Lagabrielle S., Velde Br.*  
Le verre des vitraux de la Sainte-Chapelle (1243-1248) : l'apport des analyses
- 92** *Berthon A., Caillot I.*  
Le verre du Carreau du Temple, Paris (3<sup>e</sup> arr.), présentation des ensembles clos (XIV<sup>e</sup> - XVIII<sup>e</sup> siècles).
- 97** *Vanriest E.*  
La verrerie de Paris (1597-1610).
- 101** *Lefrancq J.*  
A propos d'un article récent : la coupe fragmentaire en verre façon de Venise, gravée d'un texte en néerlandais, trouvée dans les fouilles de la cour Napoléon du Louvre.
- 104** *Mérigot E.*  
Les Raux, une famille d'émailleurs parisiens, du règne de Louis XIV au siècle des Lumières.
- 105** *Mérigot E.*  
Charles François Hazard, émailleur oculiste (1758-1812) et son père Louis François Hazard (1728-1802), cordonnier.
- 106** *Palaude S.*  
La thévenotte, célèbre bouteille parisienne axonaise d'Ancien Régime.
- 109** *Carré A.-L.*  
Les collections de verrerie au Musée des arts et métiers.
- 113** *Cho S. M.*  
Jean Luce et le renouveau du service de table à Paris dans l'entre-deux-guerres.
- 117** *Ayroles V.*  
Commerce et diffusion de la verrerie d'art à Paris au XX<sup>e</sup> siècle.
- 121** *Rolland J.*  
Expérimentation archéologique : fabrication de parures celtiques à partir d'un bloc de verre brut daté de la fin du III<sup>e</sup> siècle av. J.-C. provenant de l'épave des Sanguinaires A.
- 124** *Fontaine-Hodiamont Ch., collab. Kappes M., Leroy-Lafaurie P.*  
Du sol à l'atelier de restauration : conseils pour la sauvegarde temporaire des verres archéologiques.  
Fiche technique : Les gestes qui sauvent, les gestes qui tuent...
- 131** *Garnier N.*  
À la recherche du contenu des objets archéologiques en verre par les analyses chimiques.  
Fiche méthodologique.
- 140** Projet Veinar
- 145** Nouveautés, Actualités, Addenda
- 152** Nouvelles parutions et bibliographie récente
- 159** Assemblée générale
- 161** *In Memoriam*
- 163** Liste des membres et correspondants
- 165** Travaux universitaires, Annonces