



HAL
open science

Sur la piste des matériaux organiques grâce à la spectrométrie de masse

Armelle Charrié-Duhaut, Marc Leroy, Sylvie Deffressigne, Fabienne Médard,
Hélène Barrand-Emam, Thomas Fischbach

► **To cite this version:**

Armelle Charrié-Duhaut, Marc Leroy, Sylvie Deffressigne, Fabienne Médard, Hélène Barrand-Emam, et al.. Sur la piste des matériaux organiques grâce à la spectrométrie de masse. Métal et matériaux périssables : 7e Journées d'étude Corpus - Étude du mobilier ORPUS métallique et de l'instrumentum, Mar 2018, Strasbourg, Sélestat, France. 17-26 (pagination provisoire). hal-03027603

HAL Id: hal-03027603

<https://hal.science/hal-03027603v1>

Submitted on 27 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sur la piste des matériaux organiques grâce à la spectrométrie de masse

Auteurs :

Armelle Charrié-Duhaut avec la collaboration de Marc Leroy, Sylvie Deffressigne, Fabienne Médard, Hélène Barrand-Emam et Thomas Fischbach

Mots-clés :

Spectrométrie de masse, biomarqueurs, analyse chimique, identification moléculaire, matériau organique archéologique, mobilier métallique, altération

Résumé :

Identifier les matériaux organiques présents, établir leur provenance, comprendre leur procédé de fabrication, leur utilisation et les processus d'altération, autant de questionnements qui nécessitent des études interdisciplinaires faisant intervenir étroitement spécialistes des matériaux et des sciences humaines. Dans ce contexte très spécifique, la spectrométrie de masse est devenue un outil clé pour améliorer les connaissances des civilisations passées mais aussi pour mieux conserver et restaurer ces vestiges discrets que sont les archéomatériaux. L'identification de marqueurs moléculaires diagnostiques de substances naturelles est une stratégie maintenant reconnue pour caractériser les matériaux organiques amorphes (corps gras, cires d'abeille, substances végétales telles que des résines et des goudrons). De nouvelles avancées permettent également de caractériser en contexte archéologique les protéines, molécules de haut poids moléculaires constituant majoritairement par exemple les fourrures, les lainages, les plumes. Deux exemples illustreront le challenge que constituent ces études mais également le potentiel informatif apporté par la spectrométrie de masse : un adhésif végétal dans le cabochon d'une fibule de l'âge du Fer, et des matériaux très dégradés à proximité d'une d'épée et d'un scramasaxe du haut Moyen Age.

Abstract :

Identifying the organic materials present, establishing their origin and degree of preservation, understanding their manufacturing process and their use, all of which require interdisciplinary studies involving closely specialists in materials and human sciences. In this very specific context, mass spectrometry has become a key tool to improve knowledge of past civilizations but also to better preserve and restore the discrete remains of archaeomaterials. The identification of diagnostic molecular markers of natural substances is now a recognized strategy for characterizing amorphous organic materials (fats, beeswaxes, vegetable substances such as resins and tars). New advances have also made it possible to characterize, in archaeological context, proteins, molecules of high molecular weight that mainly constitute furs, wools and feathers. Two examples will illustrate the challenge of these studies and also the informative potential provided by mass spectrometry: a plant adhesive in the cabochon of an Iron Age fibula, and very degraded materials near a sword and a scramasaxe from the early Middle Ages.

Introduction

Apparue au début du XX^{ème} siècle, la spectrométrie de masse (SM) est une technique d'analyse chimique -puissante et sensible- qui permet d'étudier des matériaux organiques solides, liquides ou gazeux par obtention d'informations sur la structure des molécules les constituant. Son champ d'application est vaste : chimie de synthèse, toxicologie, recherche biomédicale, astronomie, étude environnementale, etc... Elle est devenue un outil clé en archéométrie biomoléculaire, domaine qui s'attache à l'étude des matériaux organiques appartenant au patrimoine culturel (découvertes archéologiques ou œuvres d'art). Ces matériaux sont par nature très dégradés et les indices organiques restant sont généralement très discrets voire invisibles, non identifiables par observation macro- ou microscopique. Des analyses chimiques permettant d'atteindre la composition moléculaire des échantillons sont alors requises afin entre autre de documenter l'histoire matérielle des objets considérés. Etant donné la complexité de ces matériaux, la spectrométrie de masse est le plus souvent utilisée en couplage avec une technique chromatographique (en phase liquide ou gazeuse) qui permet de séparer les différents constituants moléculaires, ce qui facilite ensuite leur identification par SM. La spectrométrie de masse a été utilisée en archéométrie dès la fin des années 80 (Regert et Rolando 1996) et connaît depuis un réel essor profitant des avancées technologiques dans les autres domaines mais également des développements spécifiques au contexte archéométrique. D'abord limitées à l'analyse des « petites molécules » (poids moléculaire inférieur à 1500 Da), les études couvrent maintenant une gamme de masse plus étendue pouvant aller jusqu'aux protéines (poids moléculaire supérieur à 100 000 Da) (Solazzo *et al.* 2014 a et b, Fresnais *et al.* 2017).

Il est bien entendu que les premières observations macro- et microscopiques restent primordiales (Pollard *et al.* 2007). Au-delà de la reconnaissance de la présence d'un matériau organique (étape qui est loin d'être évidente), ces observations fournissent les premières informations sur la nature ou le degré de préservation du matériau. Les techniques spectroscopiques infra-rouge ou UV-visible sont toujours utilisées mais leur manque de sensibilité ainsi que le fait qu'elles ne fournissent qu'une empreinte globale du résidu organique rend l'interprétation des résultats délicate. Utilisées de façon isolée, elles ne permettent généralement pas de déterminer les constituants présents dans les mélanges. L'approche moléculaire basée sur le couplage de la chromatographie avec la spectrométrie de masse va permettre d'identifier de façon précise les différentes molécules présentes dans l'extrait organique, réalisé à partir de l'archéomatériau. Ainsi un cortège de molécules diagnostiques appelées biomarqueurs (ensemble de composés spécifiques à un produit naturel, à une famille ou espèce végétale qui ne sera retrouvé que dans ces derniers) peut être attribué à chaque substance naturelle : il définit l'empreinte moléculaire de la substance (Charrié-Duhaut *et al.* 2009, Charrié, Leprovost 2012). Cette empreinte va permettre en premier lieu de déterminer l'origine biologique des constituants du matériau. De plus, tout processus de transformation qu'il soit anthropogénique ou naturel va modifier de façon spécifique la structure des molécules. La caractérisation par spectrométrie de masse de ces modifications structurales permet de documenter les procédés de fabrication des objets, leur utilisation ainsi que les conditions environnementales. Concernant ces dernières, des processus de biodégradation, d'oxydation, de lessivage, d'évaporation ainsi que des contributions du milieu environnant pourront être mis en évidence. Il restera cependant délicat de distinguer entre les conditions environnementales au moment de l'utilisation, de l'enfouissement ou post-découvertes puisqu'au final, toutes les contributions se superposent. Une réflexion entre les différents spécialistes (chimistes, archéologues, conservateurs-restaurateurs) concernant l'adéquation de la présence d'un biomarqueur au contexte archéologique et historique du site s'avère indispensable et déterminante. Les matériaux organiques archéologiques peuvent ainsi être considérés comme des documents

pouvant être lus comme des textes anciens à la lumière de la spectrométrie de masse (fig. 1). Un autre atout non négligeable de cette approche moléculaire réside dans la possibilité de déterminer des degrés de préservation et d'identifier les processus d'altération, informations primordiales pour une meilleure conservation et restauration des matériaux du patrimoine. En effet, comme indiqué ci-dessus, toute action humaine (chauffage, mélange de substances, tannage, coloration, etc.) et tout mécanisme d'altération naturelle (biodégradation, oxydation, polymérisation) vont modifier les empreintes moléculaires (disparition ou apparition de composés, modification des structures des biomarqueurs) et ce, de façon spécifique à chaque processus. Il est alors possible de reconnaître d'éventuels mécanismes de dégradation, d'évaluer leur impact et de proposer des solutions pour en limiter l'action.

En résumé à partir d'une signature moléculaire invisible à notre œil, l'approche analytique basée sur la spectrométrie de masse propose de nouveaux angles de vue aux différents acteurs des sciences du patrimoine et apporte des réponses à leurs questionnements. Cependant, force est de constater que la réalité n'est pas si simple. Les compositions chimiques des matériaux analysés sont extrêmement complexes et révèlent une grande diversité à plusieurs niveaux : composition, processus de fabrication, usage, degré de préservation. De réels développements méthodologiques sont donc à mettre en place dans ce contexte spécifique d'autant plus que les échantillons sont disponibles en faibles quantités et précieux.

Dans cet article, l'accent sera mis sur les matériaux organiques associés au mobilier métallique archéologique, matériaux qui, à l'heure actuelle, n'ont fait l'objet que de peu d'analyses mais dont le potentiel informatif n'est plus à démontrer (Médard *et al.* 2018). Quels sont ces matériaux ? Comment les reconnaître grâce à la spectrométrie de masse ? D'un point de vue très pratique, le protocole d'étude moléculaire sera présenté avec ses contraintes. Deux exemples de travaux illustreront cette approche par spectrométrie de masse. Le premier traite d'un adhésif végétal clairement identifiable dans un cabochon de fibule découverte sur le camp fortifié de la « Cité d'Afrique » (Messein en Meurthe-et-Moselle), le deuxième d'échantillons très dégradés collectés sous une épée et un scramasaxe du haut-Moyen-Age (« Obere Reben » à Merxheim dans le Haut-Rhin, Médard *et al.* 2018).

1. Les biomarqueurs associés aux matériaux organiques à proximité du mobilier métallique.

La gamme de matériaux organiques susceptibles d'être conservés intégralement, partiellement ou sous forme minéralisée est vaste. Elle englobe des produits végétaux aussi bien qu'animaux, des substances brutes ou transformées, possédant une morphologie définie ou, au contraire, totalement amorphes. Peuvent être ainsi cités à titre d'exemple les restes culinaires, les bois, les cuirs, les fourrures, les textiles et toutes substances utilisées lors de la fabrication ou de l'utilisation des objets (enduits, colorants, etc.). L'attention qui leur est portée va croissante et leur analyse enrichit la culture matérielle des populations anciennes. A ce jour, les travaux présentés dans la littérature concernent majoritairement les fibres textiles analysées au microscope électronique à balayage (Médard 2017, 2014, Médard, Sindonino 2014) ou suivant une approche protéomique, plus récemment (Solazzo *et al.* 2013, 2014a) ; les contextes sont principalement funéraires. Le champ d'investigation pour les années futures reste encore très ouvert et prometteur.

Les matériaux organiques sont par essence périssables. Il peut alors paraître curieux de les rechercher dans des sépultures, lieux où ils ont été soumis aux processus de dégradation chimique liés à la décomposition du corps du défunt mais aussi aux processus diagénétiques liés à l'enfouissement (lessivage, oxydation, biodégradation). Cependant, dans des conditions d'enfouissement particulières,

peu fréquentes et qui peuvent être qualifiées d'extrêmes (anoxiques, très froides, très sèches ou au contraire très humides, Püntener, Moss 2010, Stankiewicz *et al.* 1997), des traces de matériaux organiques sont conservées. Il apparaît également que la proximité de mobilier métallique favorise cette conservation (Pariat, Dussère 2013, Solazzo *et al.* 2014b). Les matériaux organiques se retrouvent alors emprisonnés et donc protégés dans les gangues de corrosion des métaux (cf. §2). Dans certains cas, l'empreinte moléculaire peut donc être conservée.

Comme indiqué précédemment, à chaque substance naturelle est associée une empreinte moléculaire constituée d'un cortège de molécules dont certaines sont diagnostiques et servent de référence pour les caractérisations. Les substances naturelles peuvent être regroupées par groupe suivant la famille chimique de leurs constituants chimiques principaux. Ainsi des lipides de bas poids moléculaires (fig. 2) sont utilisés pour identifier un certain nombre de matériaux amorphes : pétroles et bitumes, cires d'abeille, corps gras (d'origine végétale ou animale), résines terpéniques et goudrons dérivés. Les résines terpéniques se divisent en deux familles (Langenheim 2003): les gymnospermes (plantes à graine nue) dont les biomarqueurs sont des diterpènes (structures cycliques comprenant 20 atomes de carbone) et les angiospermes (plantes à fleurs) dont les biomarqueurs sont des triterpènes (structures cycliques comprenant 30 atomes de carbone). Ces lipides sont également utilisés pour identifier les fibres végétales constituant les textiles ou les cordages. Les glucides simples ou complexes forment une autre famille chimique et vont permettre de caractériser des substances naturelles tels que le miel, les gommes végétales, les produits végétaux à base de cellulose ou d'amidon, et également les viandes puisqu'elles contiennent du glycogène. Depuis les dernières années, la mise en place et le développement d'une approche ciblée sur les protéines présentes dans les matériaux du patrimoine a ouvert de nouvelles voies de recherche pour la caractérisation de matériaux telles que les cuirs, les fourrures, les plumes, les lainages, les liants picturaux...

L'étude fine des distributions de biomarqueurs obtenues par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse permet d'affiner les diagnostics en livrant des informations sur les origines géographiques, les espèces, les familles, les procédés de fabrication et aussi les degrés de préservation.

2. Le protocole d'étude moléculaire :

En théorie, l'approche moléculaire apparaît simple à mettre en place : utiliser la spectrométrie de masse pour identifier des biomarqueurs diagnostiques d'un produit naturel. Mais derrière chaque mot se cache une difficulté, un choix à faire, une stratégie à mettre en place, une expertise à acquérir.

« Sur la piste des matériaux organiques » ... La première action, délicate mais primordiale puisqu'elle conditionne la suite des opérations, va être de reconnaître et de prélever ces matériaux organiques. Même si la corrosion des métaux avoisinants permet leur conservation, la matière organique risque de n'être présente qu'à l'état de traces. En effet, les produits de corrosion métalliques vont conduire à une minéralisation du matériau qui peut rester superficielle (information chimique conservée) mais qui peut aussi être totale, positive ou négative (perte de l'information chimique) (Chen *et al.* 1998, Moulhéat 2008). Par ailleurs, l'altération est une donnée propre liée aux archéomatériaux. Elle peut apparaître dès la fabrication de l'objet (traitement thermique par exemple), pendant son utilisation, lors de son enfouissement et même après sa découverte. Cette altération induit des modifications moléculaires parfois importantes et se traduit par des changements physiques conséquents. Il devient parfois difficile de distinguer un matériau organique très dégradé -devenu le plus souvent brun et poudreux- d'un sédiment. Un changement de couleur peut alors être le seul indice utilisable. Des prélèvements larges (en bloc ou en motte) sont alors préférables. Il est également souhaitable de prévoir un prélèvement de sédiment avoisinant qui servira de témoin de la matière organique

environnante. De plus, il est important de s'affranchir de toute contamination et détérioration post-fouilles. Le port de gants est conseillé. Le contact avec les plastiques étant à éviter, les échantillons secs sont à emballer dans du papier aluminium (face mate au contact du prélèvement). Dans la mesure du possible, après prélèvement, il serait souhaitable de les garder à l'abri de la lumière et au frais ce qui ralentit les processus d'oxydation et de biodégradation. Si les échantillons sont humides, il est également préférable de les laisser sécher de manière lente afin d'éviter la prolifération de moisissures. La conservation d'un matériel humide dans du papier aluminium peut provoquer une corrosion galvanique de ce dernier qui elle aussi est à éviter. Cette étape de prélèvement des matériaux organiques à proximité du mobilier métallique se complique encore par le fait de la nature composite des matériaux, la priorité étant donnée à la conservation de l'artefact métallique. Si une analyse moléculaire est envisagée, le prélèvement devra être fait avant tout traitement de conservation-restauration, ceci incluant à la fois les traitements de nettoyage qui sont destructifs (élimination des sédiments et produits de corrosion externe recouvrant la surface d'origine) et les étapes de consolidation et stabilisation qui transforment la matière par usage de produits chimiques. Cependant, toutes ces indications ne sont pas forcément réalisables au moment de la fouille ou au laboratoire de restauration ; il convient de les adapter au mieux en fonction des découvertes faites.

En phase de laboratoire d'analyse, la stratégie d'analyse moléculaire sera adaptée à chaque matériau tant au niveau de la préparation de l'échantillon (extraits, traitement chimique) que des séparations chromatographiques (préparative, en phase gazeuse ou en phase liquide) et des techniques de spectrométrie de masse (choix de la source d'ions : EI, MALDI, ESI ; choix de l'analyseur : TOF, quadripôle). L'expertise à la fois du chimiste et de l'archéologue est primordiale pour mettre en place le protocole le plus adéquat. A titre d'exemple, lorsque les biomarqueurs recherchés sont des lipides de bas poids moléculaires, un extrait organique au moyen de mélanges de solvants, classiquement le dichlorométhane et le méthanol, est réalisé. L'extrait après purification est analysé par chromatographie en phase gazeuse (séparation des composés) couplée à la spectrométrie de masse en mode EI (identification de la structure d'un composé sur la base de son spectre de masse) (fig. 3). Pour les protéines, des extraits aqueux ainsi que les techniques d'ionisation MALDI et ESI seront privilégiés.

3. Des adhésifs végétaux de l'âge du Fer (« Cité d'Afrique », Messein, Meurthe-et-Moselle) : exemple de macro-résidus organiques clairement identifiables (Armelle Charrié-Duhaut, Marc Leroy, Sylvie Deffressigne)

Découverts lors de fouilles du camp fortifié de l'âge du Fer appelé « Cité d'Afrique », site occupé entre le VI^{ème} et le IV^{ème} siècle av. J.-C. (Lagadec *et al.* 1989), des matériaux aisément attribuables à de la matière organique ont été découverts et ont fait l'objet d'analyses chimiques (fig. 4). Il s'agit d'une part d'agrégats libres de couleur noire et, d'autre part, de traces de résidus également noirs dans un cabochon de fibule en bronze. Aucune morphologie n'étant identifiable, la question principale concernait la composition de ces matériaux : brai de bouleau, bitume, poix, mélange ? L'objectif était également d'établir si oui ou non les agrégats libres et le résidu dans le cabochon étaient apparentés.

Le fait que les matériaux soient entièrement solubles dans les solvants organiques (dichlorométhane/méthanol 60 :40) confirmant leur nature purement organique, a conduit à utiliser un protocole expérimental classique basé sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) (fig. 3). Les chromatogrammes des extraits organiques des agrégats libres et des résidus sont très similaires (fig. 5). Ils sont dominés par un massif de composés

triterpéniques de la famille du lupane et plus particulièrement de la famille de la bétuline (lup-20(29)-en-3 β , 28-diol, composé 1, Hayek *et al.* 1989), diagnostique d'un produit végétal issu du bouleau. La bétuline est en effet, le composé responsable de la couleur blanche cireuse de l'écorce de bouleau. Aucun autre biomarqueur n'a été détecté indiquant un matériau pur dans chaque cas : pas d'ajout de cires, de corps gras ou de produits issus d'autres végétaux (résines ou goudrons).

Une interprétation plus fine des distributions de biomarqueurs permet de distinguer entre les biomarqueurs permettant l'identification de l'origine biologique du matériau et ceux liés aux transformations anthropiques (traitement thermique contrôlé pour préparer le brai à partir de l'écorce et/ou du bois) ou au vieillissement naturel du matériau (Regert 2004, Orsini *et al.* 2015). Couramment, un cortège de cinq composés est utilisé pour reconnaître l'écorce du bouleau : bétuline (fig. 5, composé 1), bétulone (fig. 5, composé 2), lupéol (fig. 5, composé 3), lupénone (fig. 5, composé 4), acide bétulinique. Ces biomarqueurs sont bien présents dans tous les échantillons. Les Δ^2 -lupènes (lupa-2,20(29)-dien-28-ol fig. 5 composé 5, le lupa-2,20(29)-diène fig. 5 composé 6) formés par déshydratation de la bétuline et du lupéol, associés aux allobétulanes (allobétul-2-ène fig. 5 composé 7, 3-oxoallobétulane fig.5 composé 8) formés par réarrangement intramoléculaire acido-catalysé du cycle E de la bétuline sont des marqueurs de dégradation produits durant le processus de chauffage (Modugno *et al.* 2006). Les agrégats libres ont pu être répartis en deux groupes selon leur degré d'altération plus important dans le groupe B que dans le groupe A (marqueurs de dégradation en quantité plus importantes dans le groupe B).

Les matériaux étudiés correspondent donc tous à un brai de bouleau, adhésif végétal bien connu. L'étude réalisée a prouvé que cet adhésif a été utilisé par les artisans métallurgistes/joilliers de la « Cité d'Afrique » pour fixer des éléments décoratifs sur les fibules. Les agrégats pourraient correspondre à des restes d'activités artisanales, preuve supplémentaire d'un travail de confection de fibules sur le site.

4. Des fourreaux d'épée et de scramasaxe du Haut-Moyen Âge (nécropole de Merxheim « Obere Reben », Haut-Rhin) : exemple de matière organique « fantôme » (Armelle Charrié-Duhaut, Fabienne Médard, Hélène Barrand-Emam et Thomas Fischbach)

Les sépultures mérovingiennes de Merxheim « Obere Reben » (Haut-Rhin) ont livré un mobilier métallique important (Médard *et al.* 2018). A proximité de ce mobilier, une coloration différente du sédiment laisse supposer la présence de matériaux organiques mais ces derniers semblent complètement dégradés (fig. 6). Il aurait pu y avoir le cuir du fourreau, un textile, une fourrure. Contrairement au cas précédent, cette étude nécessite la mise au point d'une stratégie expérimentale spécifique permettant de mettre en évidence ce que certains qualifieraient de « fantômes » organiques. Des prélèvements ont été réalisés sous une épée longue et sous un scramasaxe de la sépulture 91, ainsi que dans le sédiment environnant. Ce dernier échantillon est utilisé comme référence des contaminations organiques apportée par l'environnement (végétation de surface en particulier).

Un extrait organique a tout d'abord été réalisé au moyen d'un mélange dichlorométhane/méthanol (60 :40). Il permet de mettre en évidence les biomarqueurs de bas poids moléculaires. Le résidu d'extraction est ensuite extrait une nouvelle fois par un mélange eau/ 0.1% acide trifluoroacétique (extrait aqueux) afin d'avoir accès aux macromolécules telles que les protéines. Les extraits représentent moins de 1% des prélèvements qui sont essentiellement constitués de sédiments, ce qui

est très faible et pourrait suggérer la perte définitive de toute signature organique originelle. Cependant, les analyses CG-SM réalisées sur les extraits organiques ont révélé la présence de biomarqueurs répartis en quatre groupes avec des distributions très similaires dans chaque échantillon archéologique prélevé sous l'épée et sous le scramasaxe (fig. 7). Le premier ensemble de biomarqueurs est constitué d'acides et d'alcools linéaires à chaînes courtes non diagnostiques d'un produit naturel particulier. Dans le deuxième, un cortège de triterpènes comprenant des composés ubiquistes chez les végétaux supérieurs (β -amyrine par exemple) a été identifié. Ces deux ensembles se retrouvent avec la même distribution dans le sédiment avoisinant analysé, et résulte selon toute vraisemblance de la contribution des végétaux environnants. Cette forte contamination récente est problématique puisqu'en quantité importante. Elle masque toute autre empreinte moléculaire dans ces zones du chromatogramme, empreinte qui aurait pu révéler la présence d'un produit naturel constituant l'artefact archéologique.

Les deux derniers groupes de biomarqueurs identifiés dans les échantillons archéologiques mais pas dans le sédiment témoin sont constitués d'une part d'alcane linéaires (distribution de C_{27} à C_{33}) à forte prédominance impaire et de cériques (distribution de C_{40} à C_{46}) à prédominance paire. L'association de ces deux groupes de biomarqueurs indique la présence inattendue d'une cire d'abeille, produit ayant pu être utilisé pour l'entretien des parties en cuir. Il peut paraître étonnant de retrouver de façon aussi claire de la cire alors que toute matière organique semble être dégradée. Ce n'est pas un fait rare en contexte archéologique et ceci est dû au fait que les biomarqueurs de la cire d'abeille sont relativement résistants à la biodégradation, insolubles dans les eaux de percolation et présents dans des zones du chromatogramme où peu de biomarqueurs apparaissent.

Aucune autre substance n'a pu être mise en évidence par CG-SM (en particulier aucun marqueur de cuir). Cependant l'analyse de l'extrait aqueux des échantillons par MALDI-MS a révélé la présence d'une structure polymérisée ayant des motifs décalés de 192 Da pouvant correspondre à des tannins condensés (Behrens *et al.* 2003). Ces composés pourraient être les derniers indices de la présence d'un cuir. D'autres analyses sont prévues afin d'étayer cette hypothèse.

Conclusion

L'archéométrie biomoléculaire est une discipline pluri- et interdisciplinaires alliant étroitement sciences chimiques et sciences humaines. Il ne peut y avoir d'avancées dans les connaissances sans une collaboration étroite entre l'archéologue, le conservateur - restaurateur et le chimiste pour définir les problématiques, fixer la stratégie d'analyse la plus adaptée et interpréter les résultats. Même si les matériaux organiques n'apparaissent qu'en tant que vestiges discrets (parfois invisibles) comparativement au mobilier métallique, leur analyse moléculaire permet d'améliorer nos connaissances dans divers domaines. Ainsi, la mise en évidence d'un adhésif organique sur une fibule de l'âge du Fer documente les techniques de fabrication en orfèvrerie. La cire d'abeille utilisée comme produit d'entretien et/ou de conservation fait référence quant à elle aux pratiques liées à l'armement. Dans ce dernier exemple, la présence de cuir/peau n'a pu être attestée : dégradation des matériaux trop avancée ? Influence des conditions d'enfouissement/taphonomie ? Même si certaines limites persistent, la spectrométrie de masse est devenue essentielle dans ces projets de « bioarchéologie » et a ouvert de nouveaux champs d'investigation. L'approche repose sur l'identification structurale précise par spectrométrie de masse de molécules de référence appelées biomarqueurs, spécifiques à chaque substance naturelle et à chaque transformation anthropogénique ou naturelle à laquelle les matériaux sont susceptibles d'être exposés. Durant les dernières décennies, des protocoles d'analyses ont été spécifiquement développés et adaptés au contexte archéométrique. Cependant, cette

méthodologie semble encore trop peu utilisée par rapport au bénéfice possible. Une réflexion est donc à entreprendre entre les différents interlocuteurs intervenant sur les matériaux afin de systématiser ces analyses dans les meilleures conditions possibles et en respectant les problématiques liées aux objets archéologiques.