



**HAL**  
open science

# Études moléculaires des ambres archéologiques d'Alsace : problématique et intérêt pour l'identification de leurs origines géographiques

Alice Fradet, Swann Schmitt, P. Adam, P. Schaeffer, Matthieu Michler,  
Clément Féliu, Delphine Minni, Éric Boës, Dimitri Mathiot, Emilie Demongin

## ► To cite this version:

Alice Fradet, Swann Schmitt, P. Adam, P. Schaeffer, Matthieu Michler, et al.. Études moléculaires des ambres archéologiques d'Alsace : problématique et intérêt pour l'identification de leurs origines géographiques. 2024. hal-04787998

**HAL Id: hal-04787998**

**<https://hal.science/hal-04787998v1>**

Preprint submitted on 18 Nov 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

<h1> Études moléculaires des ambres archéologiques d'Alsace : problématique et intérêt pour l'identification de leurs origines géographiques

Alice Fradet, Swann Schmitt, Pierre Adam, Philippe Schaeffer, Matthieu Michler, Clément Féliu, Delphine Minni, Éric Boës, Dimitri Mathiot, Émilie Demongin

Affiliations des auteurs

<author>

Alice Fradet

Doctorante

Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France  
[alice.fradet@etu.unistra.fr](mailto:alice.fradet@etu.unistra.fr)

Swann Schmitt

Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France  
[swann.schmitt@yahoo.fr](mailto:swann.schmitt@yahoo.fr)

Pierre Adam

Directeur de Recherche

Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France  
[padam@unistra.fr](mailto:padam@unistra.fr)

Philippe Schaeffer

Directeur de Recherche

Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France  
[p.schaef@unistra.fr](mailto:p.schaef@unistra.fr)

Matthieu Michler, auteur correspondant

Responsable de recherches archéologiques

06 74 98 71 17

INRAP GE, 10 rue d'Altkirch, CS 10042, 67027 Strasbourg cedex

UMR 7044-Archimède, Université de Strasbourg, MISHA, 5 allée du Général Rouvillois - CS 50008, 67083 Strasbourg Cedex

[matthieu.michler@inrap.fr](mailto:matthieu.michler@inrap.fr)

Clément Féliu

Responsable de recherches archéologiques

INRAP GE, 10 rue d'Altkirch, CS 10042, 67027 Strasbourg cedex

UMR 7044-Archimède, Université de Strasbourg, MISHA, 5 allée du Général Rouvillois - CS 50008, 67083 Strasbourg Cedex

[clement.feliu@inrap.fr](mailto:clement.feliu@inrap.fr),

Delphine Minni

Gestionnaire des collections  
INRAP GE, 10 rue d'Altkirch, CS 10042, 67027 Strasbourg cedex  
[delphine.minni@inrap.fr](mailto:delphine.minni@inrap.fr)

Éric Boës  
Directeur adjoint scientifique et technique  
INRAP GE, 10 rue d'Altkirch, CS 10042, 67027 Strasbourg cedex  
UMR 7044-Archimède, Université de Strasbourg, MISHA, 5 allée du Général Rouvillois - CS 50008, 67083 Strasbourg Cedex  
[eric.boes@inrap.fr](mailto:eric.boes@inrap.fr)

Dimitri Mathiot  
Directeur des Musées et Archives  
Musées et Archives de Haguenau, 9 rue du Mal Foch, 67500 Haguenau  
UMR 7044-Archimède, Université de Strasbourg, MISHA, 5 allée du Général Rouvillois - CS 50008, 67083 Strasbourg Cedex  
[dimitri.mathiot@agglo-haguenau.fr](mailto:dimitri.mathiot@agglo-haguenau.fr)

Émilie Demongin  
Régisseuses des collections  
Musée Historique de Haguenau, 9 rue du Maréchal Foch 67500 Haguenau  
[emilie.demongin@agglo-haguenau.fr](mailto:emilie.demongin@agglo-haguenau.fr)

## Résumé

Découverts ponctuellement dans des sépultures protohistoriques ou plus récentes, les artefacts en ambre, souvent de la parure, permettent d'étudier le savoir-faire des populations anciennes tout comme la circulation de matières premières à longue distance. Les diverses méthodes d'étude de compositions (spectrales ou par pyrolyse) ont souvent identifié une origine baltique des ambres qu'il fallait vérifier sur de nouveaux objets issus de fouilles en Alsace.

Une méthode différente élaborée par le laboratoire de Biogéochimie Moléculaire de Strasbourg, s'appuyant sur l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, permet d'identifier la distribution des biomarqueurs lipidiques des résines anciennes à partir de très petits prélèvements effectués sur la surface des objets, ce qui fournit des indications quant à l'origine et le degré d'altération de l'ambre.

Dans cette perspective, quinze objets en ambre, principalement des perles en provenance de sépultures du Bronze moyen de la forêt de Haguenau (NE de la France), ont fait l'objet de prélèvements non invasifs révélant une origine baltique ainsi qu'une altération très limitée. Ces résultats très encourageants nous poussent à poursuivre les investigations à la fois sur des artefacts et des blocs bruts de matière première.

Mots-clés : âge du Bronze, ambre, analyses GC-MS, baltique, parures, succinates

## Abstract

Occasionally discovered in protohistoric or more recent burials, amber artefacts, often ornaments, enable us to study the knowledge of ancient populations as well as the long-distance

exchanges of raw materials. The various methods to study their compositions (spectral or by pyrolysis) have often identified a Baltic origin for amber, which had to be verified on new objects from recent excavations in Alsace.

A different method developed by the laboratory of Molecular Biogeochemistry in Strasbourg, based on the analysis of small samples at the milligram scale using gas chromatography coupled with mass spectrometry, makes it possible to identify the distribution of lipid biomarkers in ancient resins. We can then learn more about the question of the origin and level of alteration of the amber.

In this perspective, fifteen amber objects, mainly beads from Middle Bronze Age burials from the Haguenau forest (NE France), were sampled non-invasively, revealing a Baltic origin, along with a very limited degree of alteration. These very encouraging results lead us to continue investigations on both artefacts and raw material blocks.

<keywords> Keywords: Bronze Age, amber, GC-MS analysis, Baltic, ornaments, succinates

À l'instar d'autres matières premières employées pour la fabrication d'ornements corporels, les artefacts en ambre se retrouvent volontiers (de manière plus ou moins fréquente) dans des tombes de l'âge du Bronze européen, plus rarement en contexte d'habitat<sup>1</sup>. Tout comme les objets de parures en alliage cuivreux par exemple, les produits issus de l'ambre peuvent nous renseigner sur la technicité des artisans protohistoriques, mais aussi sur les réseaux d'échanges et d'approvisionnement pour cette ressource dont les principaux gisements sont localisés dans le nord de l'Europe. C'est cette propriété de « traceur » d'échanges qui sera surtout abordée dans cet article en s'appuyant sur une technique de prélèvement non invasive permettant l'échantillonnage et l'analyse de très petits échantillons d'ambre provenant d'objets archéologiques.

Suite à un premier essai sur des perles et des petits fragments en ambre provenant de différents sites archéologiques alsaciens de l'âge du Bronze et du haut Moyen Âge<sup>2</sup>, un nouveau lot de quinze objets (en majorité des perles) en provenance de sépultures de l'âge du Bronze de la forêt de Haguenau (NE de la France) a été analysé. L'étude a été réalisée par GC-MS - qui signifie en anglais *Gas chromatography coupled with mass spectrometry*, soit chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse -. Cette approche permet d'identifier la distribution des biomarqueurs lipidiques.

Les collaborations entre archéologues de l'Inrap et biogéochimistes sont bien ancrées en Alsace depuis plusieurs années. La chimie moléculaire a permis de répondre à de nombreuses questions concernant les types d'activités agraires anciennes pratiquées sur ou à proximité des habitats dès l'âge du Bronze<sup>3</sup>, la nature de matériaux utilisés pour la fabrication de parures<sup>4</sup> ou l'identification de substances organiques contenues dans les vases<sup>5</sup>).

<h2> Origine botanique , sites de formation et composition de l'ambre

Les objets façonnés en ambre sont connus depuis le Paléolithique et l'intérêt pour cette matière est présent en Europe dans de nombreuses cultures matérielles. Ces résines fossiles

---

<sup>1</sup> DU GARDIN 2021a.

<sup>2</sup> SCHMITT 2019 ; SCHMITT, ADAM, SCHAEFFER *et al.* 2021a.

<sup>3</sup> COUREL, SCHAEFFER, ADAM *et al.* 2017.

<sup>4</sup> COUREL, SCHAEFFER, FELIU *et al.* 2018.

<sup>5</sup> MICHLER, AUXIETTE, JODRY *et al.* 2023.

polymérisées, exsudées par des arbres, peuvent avoir un âge situé entre 320 et 20 millions d'années<sup>6</sup>. Elles sont présentes dans de nombreuses régions d'Europe, notamment autour de la Baltique<sup>7</sup>, en Espagne<sup>8</sup>, en Roumanie<sup>9</sup>, en Italie<sup>10</sup> et en France<sup>11</sup>. Il existe aussi de nombreux sites hors de l'Europe, comme par exemple en Asie (Birmanie<sup>12</sup>) ou en Amérique (République Dominicaine<sup>13</sup>). L'origine des ambres est aussi diverse qu'il y a eu d'espèces d'arbres producteurs de résines à l'origine de l'ambre dans les temps géologiques.

L'identification de l'origine géographique de cette matière première en archéologie s'appuie fréquemment sur l'utilisation de méthodes spectrales comme la spectroscopie infra-rouge<sup>14</sup> ou la résonance magnétique nucléaire<sup>15</sup> ainsi que sur des études par pyrolyse-GC-MS<sup>16</sup>. L'analyse directe de la composition chimique des objets archéologiques en ambre par GC-MS (sans pyrolyse préalable) afin d'en déterminer l'origine géographique est moins fréquemment utilisée. En effet, cette méthode est réputée n'être applicable que sur des quantités d'échantillons relativement grandes car elle s'intéresse à la partie non macromoléculaire, généralement mineure, des ambres. Elle semble donc relativement incompatible à une application sur des objets en ambre archéologiques ou issus de collections de musées. Elle présente cependant le meilleur potentiel en termes de spécificité.

À l'instar des résines dont ils sont issus, les ambres sont généralement constitués de terpénoïdes qui sont des composés du métabolisme secondaire des plantes<sup>17</sup>. Il existe plusieurs types de terpénoïdes dont la classification dépend du nombre d'unités isopréniques nécessaires à leur construction : les monoterpènes en C<sub>10</sub>, les sesquiterpènes en C<sub>15</sub>, les diterpènes en C<sub>20</sub> et les triterpènes en C<sub>30</sub>. Ceux-ci dépendant du métabolisme secondaire spécifique de la plante, il est en principe possible de remonter à l'origine botanique de l'ambre à partir de leur étude moléculaire. Par exemple, il est généralement facile de distinguer un ambre issu d'un conifère d'un ambre d'angiosperme. En effet, les résines et ambres de conifères sont principalement constitués de diterpènes (C<sub>20</sub>) dont on peut distinguer trois séries : les séries du pimarane, de l'abiétane et du labdane, respectivement, alors que les résines et ambres de la plupart des angiospermes comprennent fréquemment des triterpènes (C<sub>30</sub>). Ces composés cependant apparaissent plus tardivement au cours des temps géologiques (Crétacé, 140 Ma) lorsque les plantes à fleurs ont fait leur apparition, alors que l'on retrouve les premiers conifères durant le Carbonifère (350 Ma).

De la résine fossile, dont la taille des éléments peut se situer de celle de grains à celle de blocs, peut être trouvée en France, notamment en Alsace (gisement de Lobsann dans le Bas-Rhin mentionné par C. du Gardin<sup>18</sup>), mais il est plus rare de retrouver des blocs d'ambre en contexte archéologique. La récente découverte de Guînes dans le Pas-de-Calais est à ce titre

---

<sup>6</sup> BRAY, ANDERSON 2009 ; cf. Fig. 1.5 dans PASTORELLI 2009.

<sup>7</sup> LANGENHEIM 2003; WOLFE, TAPPERT, MUEHLENBACHS *et al.* 2009, WOLFE, MCKELLAR, TAPPERT, *et al.* 2016.

<sup>8</sup> MENOR-SALVAN, NAJARRO, VELASCO *et al.* 2010.

<sup>9</sup> TEODOR, TEODOR, VIRGOLICI *et al.* 2010.

<sup>10</sup> VAN DER WERF, FICO, DE BENEDETTO *et al.* 2016.

<sup>11</sup> NOHRA, PERRICHOT, JEANNEAU *et al.* 2015 ; NÉRAUDEAU, PERRICHOT, DEJAX *et al.* 2002.

<sup>12</sup> XING, MCKELLAR, WANG *et al.* 2016; YU, THOMSON, MU *et al.* 2019.

<sup>13</sup> LAMBERT, FRYE, POINAR *et al.* 1985 ; Fig. 1.7 dans PASTORELLI 2009.

<sup>14</sup> BECK, WILBUR, MERET 1964 ; CHALER, GRIMALT 2005 ; NOHRA, PERRICHOT, JEANNEAU *et al.* 2015.

<sup>15</sup> LAMBERT, FRYE, POINAR *et al.* 1985 ; LAMBERT, SANTIAGO-BLAY, JORGE *et al.* 2008.

<sup>16</sup> LAMBERT, SANTIAGO-BLAY, JORGE *et al.* 2008; BRAY, ANDERSON 2009.

<sup>17</sup> LANGENHEIM 2003.

<sup>18</sup> DU GARDIN 1986, p. 577.

exceptionnelle<sup>19</sup> puisque les nodules se trouvaient dans trois vases du Bronze final. Mentionnons également les quelques fragments d'ambre brut parmi des perles en contexte de dépôt à Ribécourt-Dreslincourt<sup>20</sup>.

<h2>

<h2> Les techniques physico-chimiques d'étude des ambres et leur intérêt pour l'archéologie

Une récente publication concernant le dépôt de l'âge du Bronze final de Mathay<sup>21</sup> (Doubs) fait état de l'étude d'un lot complet d'objets placés dans une céramique, dont quinze perles en ambre associées à des perles en verre et en or au sein de plusieurs colliers. L'étude qu'en fait Colette du Gardin<sup>22</sup> permet d'aborder la morphologie de ces petits objets de parure ici majoritairement de forme biconique (courte ou longue<sup>23</sup>). L'analyse y est principalement macroscopique et permet d'obtenir des informations concernant les techniques de mise en œuvre. Aujourd'hui, certaines études sur l'ambre mettant en œuvre l'imagerie 3D à haute résolution permettent, de plus, l'identification de traces de fabrication ou d'usures sur ces objets, suggérant par exemple des traitements thermiques pour la mise en œuvre d'objets en ambre dès 4000 av. J.-C<sup>24</sup>. En complément à ces études, l'archéologie expérimentale permet de vérifier des hypothèses, comme l'illustre le travail de Jemma McGloin<sup>25</sup>. Même si ces problématiques dépassent le cadre de cet article, il nous semble important de les rappeler ici. En effet, lors de notre passage au musée de Haguenau lors de la phase d'échantillonnage, la diversité de mise en œuvre des objets en ambre, tout comme les différences de surfaces, nous ont interpellés, au point d'envisager des observations plus poussées à l'aide d'un microscope adapté dans un second temps qui seront réalisées dans le futur dans le cadre d'un projet interdisciplinaire soutenu par le CNRS (**Fig. 1**).

<<fig. 1>>

<caption> **Fig. 1** : Exemples de quelques altérations de surface et de particularités sur des perles en provenance de la forêt de Haguenau. (a) Traces de brûlures, perle N617a-6 issue de Schelmenhofstadt, T1/inhumation 7. (b) Perle N617a-2 dont la perforation est bouchée par une pâte blanche, Schelmenhofstadt, T1/inhumation 7. (c) Double perforation centrale visible sur la perle N614-4 de Schelmenhofstadt, T1/inhumation 4 (Photographies et montage M. MICHLER).

Si l'on revient sur la question de l'origine de l'ambre du dépôt de Mathay, force est de constater que l'analyse effectuée par Céline Paris et Aude Tsuvaltsidis ne porte que sur une seule perle sur les quinze mises au jour<sup>26</sup>. C'est l'emploi de la spectroscopie infrarouge qui a été privilégié. Cette méthode connue depuis les années 60<sup>27</sup> permet d'obtenir un spectre pour un échantillon d'ambre qui peut alors être comparé à ceux d'ambres de référence. L'allure du spectre était très proche de celle décrite pour la succinite qui correspond à une variété d'ambre de la Baltique. L'application de produits de restauration sur les autres perles n'a pas permis leur étude, rendant

---

<sup>19</sup> LEROY-LANGELIN, MASSE, MERKENBREACK 2019.

<sup>20</sup> GUERIN, MELIN, NORDEZ *et al.* 2022.

<sup>21</sup> PININGRE, GANARD, 2021.

<sup>22</sup> DU GARDIN 2021b.

<sup>23</sup> *ibid.* fig. 99.

<sup>24</sup> ANGELINI, VIDALE 2020.

<sup>25</sup> MCGLOIN 2021.

<sup>26</sup> PININGRE, GANARD, 2021.

<sup>27</sup> BECK, WILBUR, MERET 1964 ; BECK, LIU, NUNAN 1975 ; PÉTREQUIN, BECK, PININGRE *et al.* 1987.

l'interprétation limitée pour le lot. Dans ce cas, l'utilisation d'une méthode analytique alternative, comme, par exemple, l'analyse par GC-MS, pourrait permettre de distinguer les constituants de l'ambre de ceux des substances utilisées pour la restauration.

Bien que la succinite semble largement employée à la Pré- et Protohistoire, sa prédominance masque potentiellement l'emploi d'autres types d'ambres fossiles pour l'élaboration d'objets de parure ou autres objets. Ainsi, Ivana Angelini et Massimo Vidale rappellent à juste titre l'existence d'autres sources d'ambre comme la simétite du sud de l'Italie, la ruménite des monts Colti (Roumanie) et plusieurs variétés d'ambre ibérique<sup>28</sup>. Il est cependant à noter que l'ambre de Roumanie présente des analogies avec l'ambre de la Baltique dans la mesure où il s'agit de succinite thermiquement altérée<sup>29</sup>. L'intérêt des analyses moléculaires effectuées ici, comparé à une analyse spectrale classique, réside dans la possibilité d'identifier individuellement les composants et de mieux comprendre les processus d'altération de l'ambre. La comparaison des résultats d'analyse en est simplifiée.

<h2> Analyse moléculaire d'artefacts en ambre issus de sépultures sous terre de la forêt de Haguenau (âge du Bronze moyen)

<h3> Choix et présentation des artefacts

Dans une perspective exploratoire, le choix des quinze objets retenus, provenant de six nécropoles tumulaires de la forêt, a été fait de manière arbitraire, en dehors de leur datation du Bronze moyen (soit le Bronze B et C de la chronologie allemande, entre 1600 et 1350 av. J.-C.). Il s'agit principalement de perles de différentes formes (cylindriques, biconiques irrégulières ; **Fig. 2**) avec des surfaces, des couleurs et des types de perforations différents. L'étude typologique proprement dite sera intégrée dans une publication consacrée aux nécropoles protohistoriques du massif forestier de Haguenau. Il s'avère qu'une trentaine d'ensembles ou sépultures de la forêt de Haguenau a livré des artefacts en ambre, soit plus d'une dizaine en plus de la vingtaine récemment mentionnée<sup>30</sup>. Les divers objets renvoient à des types bien identifiés pour le Bronze moyen européen<sup>31</sup>. Mis à part une plaquette triangulaire perforée en son centre (**Fig. 2, D**) qui pourrait constituer un pendentif (un modèle proche à perforation transversale est connu pour un élément de collier de la tombe 304 de Geisenfeld-Ilmendorf, en Allemagne<sup>32</sup>), il s'agit en majorité de perles à finitions différentes, de forme biconique asymétrique (**Fig. 2, A**) ou cylindrique avec des facettes laissées brutes (**Fig. 2, H**) correspondant peut-être à des ébauches comme pour des pièces connues en Allemagne sous le terme « Rohlinge » (perles trouvées dans la tombe 1 du tertre 2 de Rainrod à Schotten (Hesse, Allemagne)<sup>33</sup>). Certaines perles ont été taillées et polies en forme de goutte (**Fig. 2, E**) probablement pour s'insérer harmonieusement dans des colliers. Enfin, une étude plus approfondie des surfaces de ces perles avec des zones laissées brutes, de petites cupules en surface, ou des polissages particuliers, serait à mener.

<<fig. 2>>

<caption>**Fig. 2** : Planche récapitulative des artefacts échantillonnés pour analyse (coupe en rouge) issus de plusieurs sépultures de la forêt de Haguenau. (Dessin et DAO, L. TREMBLAY-

<sup>28</sup> ANGELINI, VIDALE 2020, p. 237-238.

<sup>29</sup> STOUT, BECK, ANDERSON 2000.

<sup>30</sup> WOLTERMANN 2016,

<sup>31</sup> DU GARDIN 1995 ; WOLTERMANN 2016.

<sup>32</sup> BERGER, CLAßEN 2012, p. 70, fig. 24.

<sup>33</sup> WOLTERMANN 2016, fig. 23.

CORMIER, excepté Koenigsbruck, Tum. 4, Sép. 2 ; les chiffres correspondent au catalogue en cours ; mise en page et photographie du collier de Deielsberg, M. MICHLER).

### <h3>Protocole

Le protocole employé pour échantillonner des perles en provenance de sépultures de la forêt de Haguenau est relativement simple, non destructif, nécessite très peu de matière (quelques milligrammes) et peut être effectuée sur place (au musée, par exemple). On emploie une petite quantité de coton (pré-extrait aux solvants organiques) imbibé d'éthanol redistillé afin de frotter légèrement l'objet en ambre. De retour au laboratoire, on utilise un mélange de méthanol et de dichlorométhane pour extraire les résidus lipidiques du coton (**Fig. 3**).

<<fig. 3>>

<caption>

**Fig. 3** : Étapes d'un prélèvement sur un objet en ambre avant analyse par GC-MS.

Ceux-ci sont par la suite séchés et les acides qu'ils contiennent sont méthylés pour les rendre moins polaires et compatibles avec les analyses de GC-MS. Les extraits organiques ainsi traités sont alors solubilisés dans de l'acétate d'éthyle et analysés par GC-MS afin d'obtenir la distribution des biomarqueurs lipidiques, qui représente en quelque sorte une « empreinte digitale » spécifique à chaque ambre. Comme le soulignait déjà Gisela Wolterman<sup>34</sup>, cette technique est encore peu employée pour ce type de matériau, mais s'avère prometteuse.

### <h3>Résultats

L'ensemble des prélèvements issus des échantillons étudiés a pu être analysé par GC-MS et les constituants principaux des ambres ont pu être identifiés. Ces ambres proviennent d'une même source botanique, car les distributions moléculaires sont très similaires et dominées par des diterpènes de la série de l'abiétane et du pimarane (**Fig. 4**) avec comme composés majeurs l'acide déhydroabiétique (**D11, Fig. 4**) et un dérivé de l'acide pimarique (**P1, Fig. 4**). De telles distributions indiquent que ces ambres sont issus de résines de conifères. Elles comprennent également des succinates, qui sont des composés très spécifiques uniquement présents dans la structure macromoléculaire d'ambres géologiques de la classe Ia<sup>35</sup>. Ces ambres ne sont trouvés en Europe que dans une seule région : la Baltique. Les similitudes entre les distributions moléculaires des échantillons archéologiques (**Fig. 4**) et celles d'ambres de la Baltique que nous avons étudiés (**Fig. 5 et 6**), toutes caractérisées par la présence des succinates (E1-E3, **Fig. 4-3**), confirment donc une telle origine.

<<fig. 4>>

<caption>**Fig. 4** : Chromatogramme en phase gazeuse de l'échantillon N617a (âge du Bronze, sépulture 7 du tumulus de 1 Schelmenhofstadt, forêt de Haguenau). En rouge : succinates. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

Malgré de grandes similitudes en termes de composition lipidique, les échantillons archéologiques présentent une certaine variabilité au niveau des proportions relatives entre les principaux composés selon les échantillons considérés (**Fig. 7**). Ces différences peuvent s'expliquer, notamment, par un degré d'altération plus ou moins marqué des ambres. En effet, si l'on compare la distribution moléculaire du cœur d'un échantillon d'ambre de la Baltique non altéré à celle de la croûte de surface d'un échantillon d'ambre de même origine très altéré

<sup>34</sup> WOLTERMANN 2016, p. 242.

<sup>35</sup> ANDERSON 1995 ; POULIN, HELWIG 2014 ; SCHMITT, ADAM, SCHAEFFER *et al.* 2021a et b.



(**Fig. 5 et Fig. 6**), on observe, notamment, une augmentation relative des succinates avec l'altération croissante, alors que toutes les familles de composés terpéniques, bien que relativement moins abondantes, peuvent encore être détectées. Globalement, les distributions moléculaires des ambres archéologiques étudiés se sont révélées correspondre à celles d'ambres étonnamment peu altérés. Cela est peut-être lié à leur contexte de découverte (tombe bien protégées ?), mais à ce stade de nos recherches, une autre hypothèse pourrait être envisagée. Une sélection a peut-être été faite lors de la fabrication des perles, privilégiant l'utilisation de nodules d'ambre de gros volume de préférence non altérés. Ceux-ci auraient peut-être été taillés de façon à utiliser le cœur des nodules moins soumis aux altérations ou aux attaques bactériennes que la surface.

<<fig. 5>>

<caption>**Fig. 5** : Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon d'ambre de la Baltique (croûte altérée). En rouge : succinates. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. En violet : composés de la série du labdane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

<<fig. 6>>

<caption>**Fig. 6** : Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon d'ambre à l'état naturel de la Baltique (cœur de l'ambre non altéré). Modifié d'après Schmitt et al., 2019. En rouge : succinates. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

<<fig. 7>>

<caption>**Fig. 7** : Comparaison des distributions moléculaires de quatre échantillons d'ambre provenant de sépultures de la forêt de Haguenau (âge du Bronze moyen. (A) N617A, sépulture 7 du tumulus de 1, nécropole de Schelmenhofstadt ; (B) N528b-3, sépulture 3 du tumulus 53, nécropole de Kirchlach ; (C) N376, sépulture 2 du tumulus 5, nécropole de Fischerhübel-Kurzgeland ; (D) N234-1a, sépulture 2 du tumulus 4, nécropole de Koenigsbruck). En rouge : zone des succinates ; en bleu : zone des composés de la série du pimarane ; en orange : zone des composés de la série de l'abiétane.

Ponctuellement, la présence de marqueurs de pollutions liés aux manipulations des échantillons et à leur éventuel contact avec, par exemple, des matières plastiques, a pu être identifiée. Par ailleurs, dans le cas d'un des échantillons, l'analyse par GC-MS a permis de détecter, outre l'empreinte moléculaire caractéristique d'un ambre de la Baltique, la présence de triterpènes de la série du dammarane issus de résines d'angiospermes de type dammar (résines originaires d'Asie) (T2, T3, T5 ; **Fig. 8**), une composante pouvant correspondre à une colle ou un verni employé pour la restauration. Les autres perles analysées ne semblent cependant pas avoir été restaurées ou vernies.

<<fig. 8>>

<caption>**Fig. 8** : Chromatogramme en phase gazeuse de l'échantillon d'ambre N543 provenant de la sépulture 1 du tumulus 76 de la nécropole de Kirchlach (forêt de Haguenau). En rouge : succinates ; en bleu : composés de la série du pimarane ; en vert : composés de la série de l'abiétane ; en violet : composés triterpéniques. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

Les résultats obtenus confirment ainsi l'origine baltique de l'ambre employé pour l'élaboration d'éléments de parures datant de l'âge du Bronze moyen pour les sépultures haguenviennes, mais il serait des plus pertinents de procéder à ce même type d'analyses à partir d'objets plus anciens (Néolithique) et plus récents (Bronze final, âge du Fer) afin de pouvoir vérifier l'existence ou non de sources d'approvisionnement différentes au cours du temps ou durant une même période. Une nouvelle session d'échantillonnage dans les ensembles de l'âge du Fer de la forêt de Haguenau est en cours. De plus, un groupe d'étude des objets en ambre d'Alsace a été constitué au sein de l'UMR 7044 afin de faire le point sur ce type d'artefacts et de mieux comprendre leur production et leurs usages.

## <h2> Conclusion et perspectives

L'étude réalisée a permis d'identifier de façon certaine l'origine baltique des différentes perles d'ambre analysées. Au-delà de la possibilité d'identifier leur origine, ces analyses ont aussi vocation à constituer un référentiel moléculaire d'ambres géologiques européens provenant non seulement de la région baltique, mais également de divers autres sites en France et, plus largement, en Europe et dans le pourtour méditerranéen. Dans le cadre d'une thèse de doctorat menée par l'une d'entre nous (A.F.), outre l'analyse chimique d'ambres archéologiques, l'étude moléculaire d'ambres géologiques non travaillés issus de gisements souterrains ou affleurants (**Fig. 9**), comme ceux connus dans l'Ouest (Vendée, Charente-Maritime) et le Sud (Provence, Aude) de la France, notamment, est en cours de réalisation afin de constituer un référentiel moléculaire d'ambres non issus de l'aire baltique. Certains de ces ambres, en effet, auraient également pu avoir été utilisés pour l'élaboration d'objets et de parures. Dans la mesure où les ambres des différents sites sont liés à des sources botaniques distinctes, il est possible, en principe, de les distinguer uniquement par leur signature moléculaire. Par exemple, les ambres géologiques issus du site de Scorbé-Clairvaux (Vienne)<sup>36</sup>, ont une signature moléculaire très distincte de celle des ambres de la Baltique, avec une prédominance des diterpènes de la série de l'abiétane, alors que les diterpènes de la série du pimarane sont peu abondants. Par ailleurs, contrairement aux ambres de la Baltique, ces ambres ne contiennent pas de succinates.

<<fig. 9>>

<caption>**Fig. 9** : Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon d'ambre provenant de la carrière de Scorbé-Clairvaux (Vienne). En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

Pour conclure, cet article démontre le potentiel de l'approche liée à l'analyse moléculaire d'échantillons prélevés de manière non invasive à partir d'artefacts archéologiques en ambre, qui permet à la fois d'identifier l'origine de l'ambre et l'existence d'éventuels travaux de restauration. En outre, il constitue également un appel aux collègues archéologues et scientifiques qui sont les plus à même de nous renseigner sur la présence de gisements d'ambre en dehors de la région de la Baltique. La prise en compte de ces gîtes et la poursuite d'analyses par GC-MS permettraient d'avoir une meilleure idée des échanges de matières premières à diverses périodes en Europe.

## <h1> Bibliographie

ANDERSON, Ken B. New evidence concerning the structure, composition and maturation of Class I (polylabdanoid) resinates. *In* : ANDERSON, Ken B. et CRELLING, John C. (éd.).

---

<sup>36</sup> VALENTIN, GARCIA, GOMEZ *et al.* 2020.

*Amber, Resinite, and Fossil Resins*. ACS Symposium Series, n° 617, Washington DC, 1995, p. 105-129. ISBN : 9780841233362.

ANGELINI, Ivana, VIDALE, Massimo. The Bronze Age amber industry in Northern Italy in light of high-resolution 3D imaging. *ArcheoSciences*. 2020, n° 442-2, p. 237-249. ISSN : 1475-4754.

BECK, Curt W., LIU Theresa, NUNAN Richard. Die Herkunft der Bernsteinfunde vom Hagenauer Forst. *Bericht der staatlichen Denkmalpflege im Saarland*. 1975, n° 22, p. 5-11. ISSN : 0341-9657.

BECK, Curt W., WILBUR, Elizabeth, MERET, Silja. Infra-red spectra and the origin of amber. *Nature*. 1964, n° 201, p. 256-257. ISSN : 1476-4687.

BERGER, Bettina, CLAßEN, Erich. Restaurierung und Konservierung von Bernsteinfunden aus mittelbronzezeitlichen Grabhügeln. *Restaurierung und Archäologie*. 2012, n° 5, p. 51-72. ISSN : 1866-7007.

BRAY, P. Sargent, ANDERSON, Ken B. Identification of Carboniferous (320 million years old) class Ic amber. *Science*. 2009, n° 326, p. 132-134. ISSN : 0036-8075.

CHALER, Roser, GRIMALT, Joan. O. Fingerprinting of Cretaceous higher plant resins by infrared spectroscopy and gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Phytochemical Analysis*. 2005, n° 16, p. 446-450. ISSN : 0958-0344.

COUREL, Blandine, SCHAEFFER, Philippe, ADAM, Pierre *et al.* Molecular, isotopic and radiocarbon evidence for broomcorn millet cropping in Northeast France since the Bronze Age. *Organic Geochemistry*. 2017, n° 110, p. 13-24. ISSN : 0146-6380.

COUREL, Blandine, SCHAEFFER, Pierre, FÉLIU, Clément *et al.* Birch bark tar and jewellery: the case study of a necklace from the Iron age (Eckwersheim, NE France). *Journal of Archaeological Science: Reports*. 2018, n° 20, p. 72-79. ISSN : 2352409X.

DU GARDIN, Colette. La parure d'ambre à l'âge du Bronze en France. *Bulletin de la Société préhistorique française*. 1986, n° 83-11, p. 546-588. ISSN : 0037-9514.

DU GARDIN, Colette. *La parure d'ambre au Néolithique et à l'âge du Bronze en Europe occidentale et nordique*. Thèse de doctorat. Archéologie. Université de Rennes 1, 1995. 396 p..

DU GARDIN, Colette. La question de l'ambre au cours de l'âge du Bronze : un point sur les données. In : MORDANT, Claude et MARCIGNY, Cyril (dir.). *Bronze 2019, 20 ans de recherches*. [Actes du colloque international anniversaire de l'APRAB2021, Bayeux, 19-22 juin 2019]. Bulletin de l'APRAB, supplément 7, Dijon, 2021a, p. 271-280. ISBN 978-2-8151-0613-9.

DU GARDIN, Colette. Les perles en ambre. In : PININGRE, Jean-François, GANARD, Véronique (dir.). *Parures cérémonielles en France orientale au Bronze final : le dépôt de Mathay (Doubs)*. Collection Art, archéologie et patrimoine, Revue archéologique de l'Est, supplément, n° 53. Dijon : éditions universitaires, 2021b, p. 97-105. ISBN : 978-2-36441-421-1.

GUERIN, Samuel, MELIN, Muriel, NORDEZ, Marilou *et al.* Le site à dépôts multiples du Bronze moyen atlantique 2 de Ribécourt-Dreslincourt (Oise) Approche pluridisciplinaire d'un ensemble d'exception. *Bulletin de la Société préhistorique française*. 2022, n° 119-4, p. 633-720. ISSN : 0037-9514.

LAMBERT, Joseph B., FRYE, James S., POINAR, George O. Jr. Amber from the Dominican Republic: Analysis by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Archaeometry*. 1985, n° 27, p. 43-51. ISSN : 1475-4754.

LAMBERT, Joseph B., SANTIAGO-BLAY, Jorge A., ANDERSON, Ken B. Chemical signatures of fossilized resins and recent plant exudates. *Angewandte Chemie, International Edition*. 2008, n° 47, p. 9608–9616. ISSN : 1521-3773.

LANGENHEIM, Jean. H. *Plant Resins : Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*. Portland : Timber Press, 2003, 586 p. ISBN : 978-0-88192-574-6.

LEROY-LANGELIN, Emmanuelle, MASSE, Armelle, MERKENBREACK, Vincent. Après l'or, l'ambre : nouvelle découverte remarquable de l'âge du Bronze à Guînes (Pas-de-Calais). *Bulletin de l'Association pour la Promotion des Recherches sur l'Âge du Bronze*. 2019, n° 17, p. 159-163. ISSN : 2257-1248.

McGLOIN, Jemma. *Of Beads and Burials. A Microwear and Experimental Study of Early Medieval Glass and Amber Beads from the Merovingian Site of Lent-Lentseveld*. Thèse de doctorat. Archéologie. Université de Leiden, 2021. 179 p.

MENOR-SALVAN, César, NAJARRO, Maria, VELASCO, Francisco *et al.* Terpenoids in extracts of Lower Cretaceous ambers from the Basque-Cantabrian Basin (El Soplao, Cantabria, Spain): Paleochemotaxonomic aspects. *Organic Geochemistry*. 2010, n° 41-10, p. 1089–1103. ISSN : 0146-6380.

MICHLER, Matthieu, AUXIETTE, Ginette, JODRY, Florent *et al.* Le site de l'âge du Bronze moyen de Berstett Langenberg (Bas-Rhin), approches croisées. *Gallia Préhistoire*. 2023, n° 63, en ligne <https://doi.org/10.4000/galliap.3554>. ISSN 2109-9642.

NÉRAUDEAU, Didier, PERRICHOT, Vincent, DEJAX, Jean *et al.* Un nouveau gisement à ambre insectifère et à végétaux (Albien terminal probable) : Archingeay (Charente-Maritime, France). *Geobios*. 2002, n° 35, p. 233-240. ISSN : 0016-6995.

NOHRA, Youssef A., PERRICHOT, Vincent, JEANNEAU, Laurent *et al.* Chemical characterization and botanical origin of French ambers. *Journal of Natural Products*. 2015, n° 78, p. 1284-1293. ISSN : 0163-3864.

PASTORELLI, Gianluca. *Archeological Baltic amber: degradation mechanisms and conservation measures*. Thèse de doctorat. Sciences pour la Conservation. Université de Bologne, 2009, 194 p.

PÉTREQUIN, Pierre, BECK, Curt W., PININGRE, Jean-François *et al.* L'importation d'ambre balte : un échantillonnage chronologique de l'est de la France. *Revue Archéologique de l'Est*. 1987, n° 38, p. 273-284. ISSN : 0035-0745.

PININGRE, Jean-François et GANARD, Véronique (dir.). *Parures cérémonielles en France orientale au Bronze final : le dépôt de Mathay (Doubs)*. Collection Art, archéologie et patrimoine, Revue archéologique de l'Est, supplément, n° 53. Dijon : éditions universitaires, 2021. 302 p. ISBN : 978-2-36441-421-1.

POULIN, Jennifer, HELWIG, Kate. Inside amber: The structural role of succinic acid in Class Ia and Id resinite. *Analytical Chemistry*. 2014, n° 86, p. 7428-7435. ISSN : 0003-2700.

SCHMITT, Swann. *Analyse moléculaire d'échantillons d'ambres géologiques et archéologiques. Origines botaniques et géographiques*. Mémoire d'étude de Master 2. Biogéochimie moléculaire. Université de Strasbourg, 2019, 33 p.

SCHMITT, Swann, ADAM, Pierre, SCHAEFFER, Philippe *et al.* Molecular investigation of archaeological ambers from Alsace (NE France): Origins and alteration processes. *30<sup>ème</sup> rencontre internationale de géochimie organique*, conférence virtuelle, 12-17/09/2021. 2021a, p. 1-2. DOI: 10.3997/2214-4609.202134073 (Earthdoc, Online Geoscience Database).

SCHMITT, Swann, ADAM, Pierre, SCHAEFFER, Philippe *et al.* Structural investigation of the macromolecular component of Baltic amber by chemical degradation. *30<sup>ème</sup> rencontre internationale de géochimie organique*, conférence virtuelle, 12-17/09/2021. 2021b, p. 1-2. DOI: 10.3997/2214-4609.202134076 (Earthdoc, Online Geoscience Database).

STOUT, Edith C., BECK, Curt W., ANDERSON Ken B. Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber). *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000, n° 27, p. 665-678. ISSN: 0342-1791.

TEODOR, Eugen S., TEODOR, Eugenia D., VIRGOLICI, Marian *et al.* Non-destructive analysis of amber artefacts from the prehistoric Cioclovina hoard (Romania). *Journal of Archaeological Science*. 2010, n° 37-5, p. 2386-2396. ISSN : 0305-4403.

VALENTIN, Xavier, GARCIA, Géraldine, GOMEZ, Bernard *et al.* New fossil assemblage with amber, plants and vertebrates from the lower Cenomanian near Châtellerault (Vienne, western France). *BSGF – Earth Sciences Bulletin*. 2020, n° 191, n° 29.

VAN DER WERF, Inez D., FICO, Daniela, DE BENEDETTO, Giuseppe E. *et al.* The molecular composition of Sicilian amber. *Microchemical Journal*. 2016, n° 125, p. 85-96. ISSN : 0026-265X.

WOLFE, Alexander P., TAPPERT, Ralf, MUEHLENBACHS, Karlis *et al.* A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009, n° 276, p. 3403-3412. ISSN : 0962-8452.

WOLFE, Alexander P., McKELLAR, Ryan C., TAPPERT, Ralf *et al.* Bitterfeld amber is not Baltic amber: Three geochemical tests and further constraints on the botanical affinities of succinate. *Review of Palaeobotany and Palynology*. 2016, n° 225, p. 21-32. ISSN : 0034-6667.

WOLTERMANN, Gisela. *Die prähistorischen Bernsteinartefakte aus Deutschland vom Paläolithikum bis zur Bronzezeit: methodische Forschungen zu Lagerstättenengese, Distributionsstrukturen und sozioökonomischem Kontext*. Universitätsforschungen zur

prähistorischen Archäologie, vol. 290. Bonn : Verlag Dr. Rudolf Habelt GmbH, 2016. 398 p. ISBN : 9783774940529.

XING, Lida, McKELLAR, Ryan C., WANG, Min *et al.* Mummified precocial bird wings in mid-Cretaceous Burmese amber. *Nature Communications*. 2016, n° 7, n° 12089. ISSN : 2041-1723.

YU, Tingting, THOMSON, Ulysses, MU, Lin *et al.* An ammonite trapped in Burmese amber. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*. 2019, n° 116-23, p. 11345-11350. ISSN : 0027-8424.

## <h1> Légendes des figures

**Fig. 1 :** Exemples de quelques altérations de surface et de particularités sur des perles en provenance de la forêt de Haguenau. (a) Traces de brûlures, perle N617a-6 issue de Schelmenhofstadt, T1/inhumation 7. (b) Perle N617a-2 dont la perforation est bouchée par une pâte blanche, Schelmenhofstadt, T1/inhumation 7. (c) Double perforation centrale visible sur la perle N614-4 de Schelmenhofstadt, T1/inhumation 4 (Photographies et montage M. MICHLER).

**Fig. 2 :** Planche récapitulative des artefacts échantillonnés pour analyse (coupe en rouge) issus de plusieurs sépultures de la forêt de Haguenau. (Dessin et DAO, L. TREMBLAY-CORMIER, excepté Koenigsbruck, Tum. 4, Sép. 2 ; les chiffres correspondent au catalogue en cours ; mise en page et photographie du collier de Deielsberg, M. MICHLER).

**Fig. 3 :** Étapes d'un prélèvement sur un objet en ambre avant l'analyse GC-MS.

**Fig. 4 :** Chromatogramme en phase gazeuse de l'échantillon N617a (âge du Bronze, sépulture 7 du tumulus de 1 Schelmenhofstadt, forêt de Haguenau). En rouge : succinates. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

**Fig. 5 :** Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon d'ambre de la Baltique (croûte altérée). En rouge : succinates. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. En violet : composés de la série du labdane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

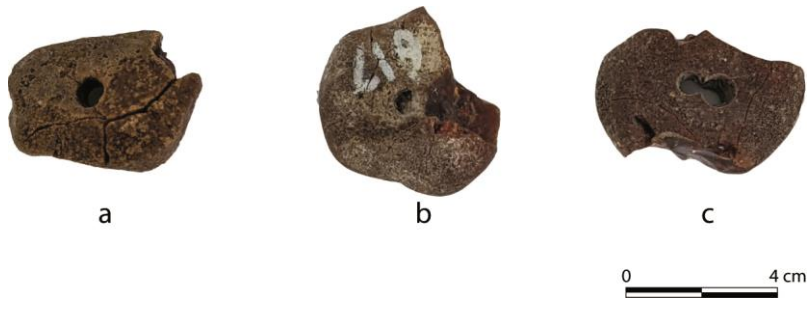
**Fig. 6 :** Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon d'ambre de la Baltique (coeur de l'ambre non altéré). Modifié d'après Schmidt et al, 2019. En rouge : succinates. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

**Fig. 7 :** Comparaison des distributions moléculaires de quatre échantillons d'ambre provenant de sépultures de la forêt de Haguenau (âge du Bronze moyen). (A) N617A, sépulture 7 du tumulus de 1, nécropole de Schelmenhofstadt ; (B) N528b-3, sépulture 3 du tumulus 53, nécropole de Kirchlach ; (C) N376, sépulture 2 du tumulus 5, nécropole de Fischerhübel-Kurzgeland ; (D) N234-1a, sépulture 2 du tumulus 4, nécropole de Koenigsbruck). En rouge : zone des succinates ; en bleu : zone des composés de la série du pimarane ; en orange : zone des composés de la série de l'abiétane.

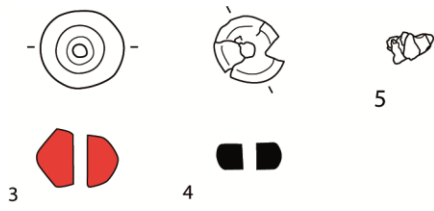
**Fig. 8 :** Chromatogramme en phase gazeuse de l'échantillon d'ambre N543 provenant de la sépulture 1 du tumulus 76 de la nécropole de Kirchlach (forêt de Haguenau). En rouge : succinates ; en bleu : composés de la série du pimarane ; en vert : composés de la série de l'abiétane ; en violet : composés triterpéniques. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

**Fig. 9 :** Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon d'ambre provenant de la carrière de Scorbé-Clairvaux. En vert : composés de la série de l'abiétane. En bleu : composés de la série du pimarane. Les acides sont analysés sous la forme d'esters méthyliques.

Fig. 1

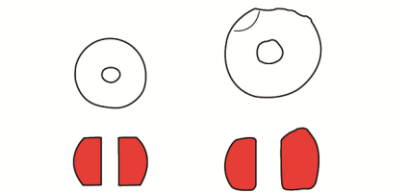






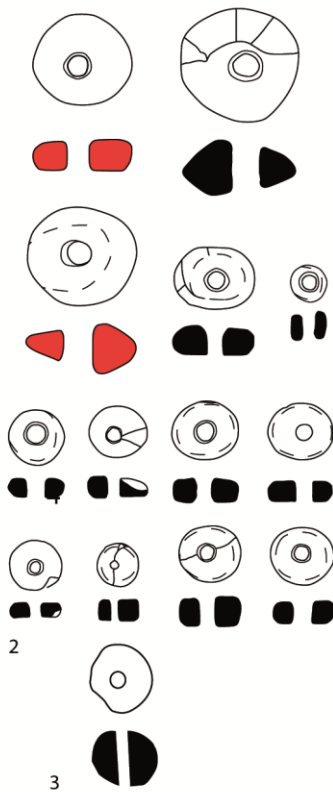
Kirchlach, Tum. 53, Sép. 3

**A**



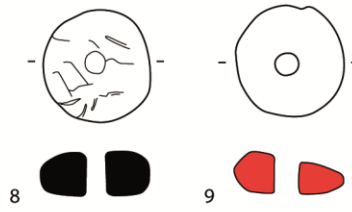
Deielsberg, Tum. 5 Sép. 2.

**C**



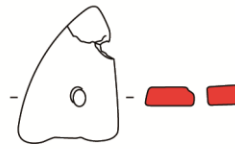
Koenigsbruck, Tum. 4, Sép. 2

**E**



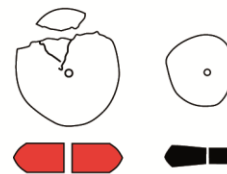
Kirchlach, Tum. 76, Sép. 1

**B**



Fischerhübel-Kurzgeland, Tum. 22, Sép. 1

**D**



Maegstub Tum. 31, Sép. 1

**F**



Schelmenhofstadt, Tum. 1, Sép. 4

**G**



Schelmenhofstadt, Tum. 1, Sép. 7

**H**

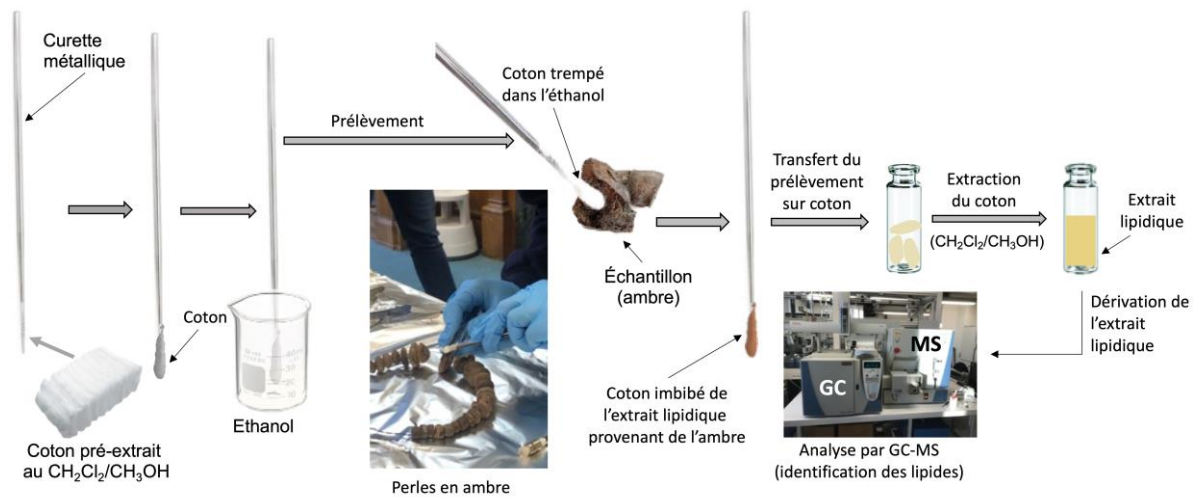


Fig..3

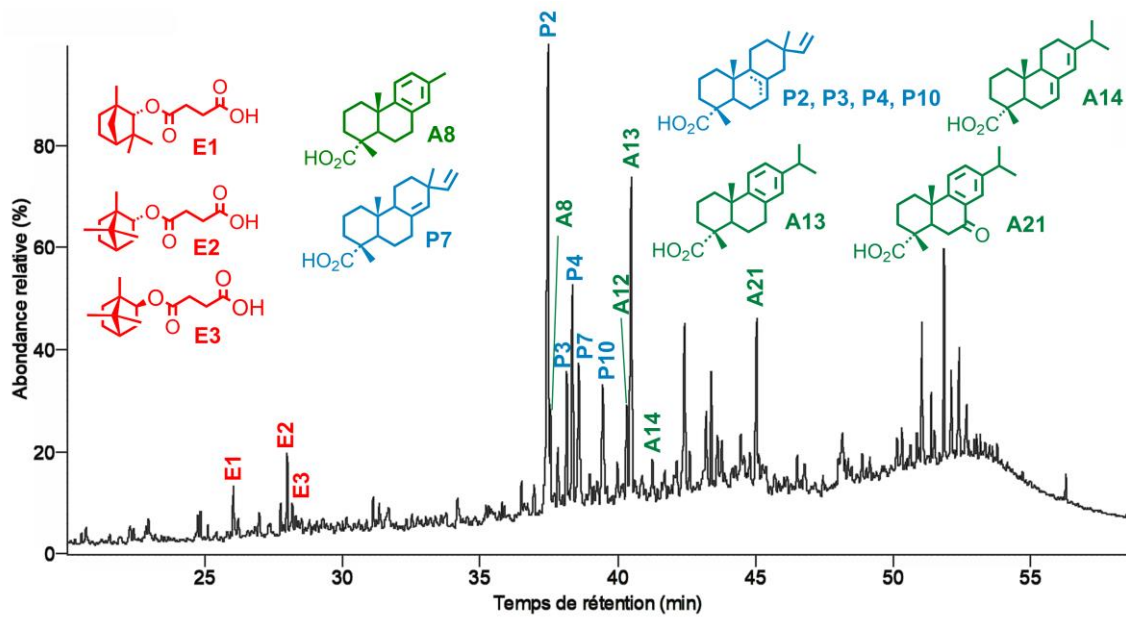


Fig. 4

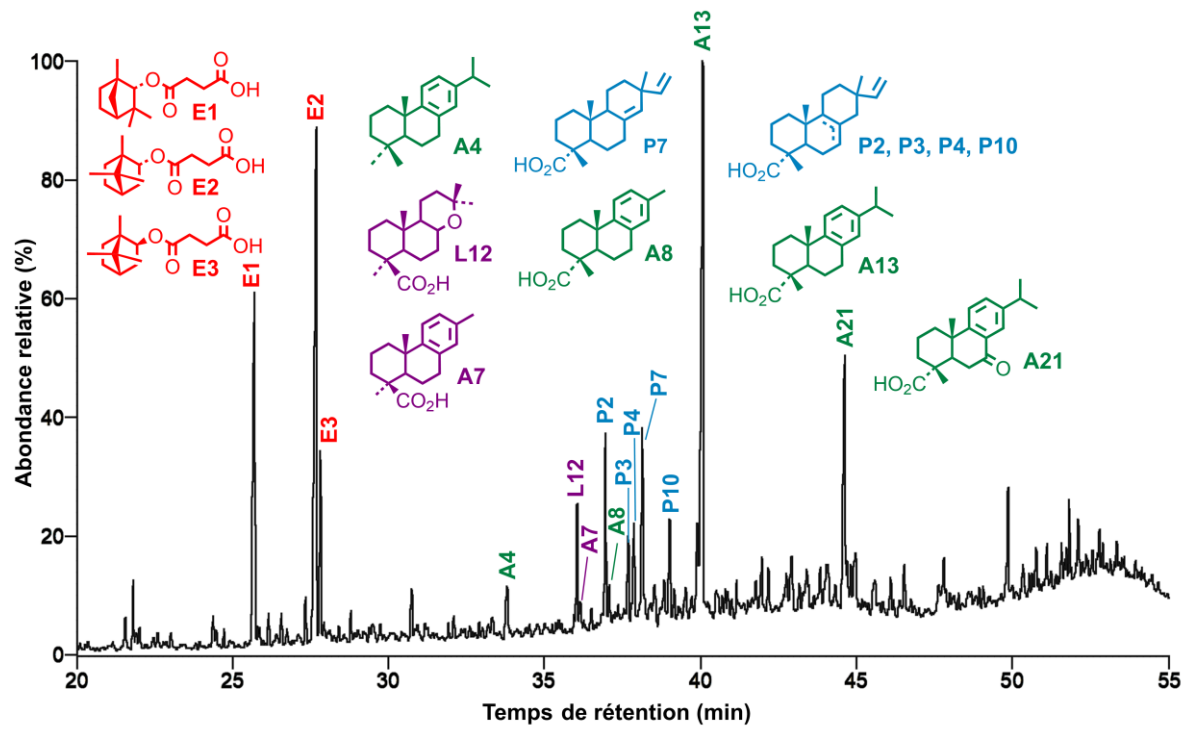


Fig. 5

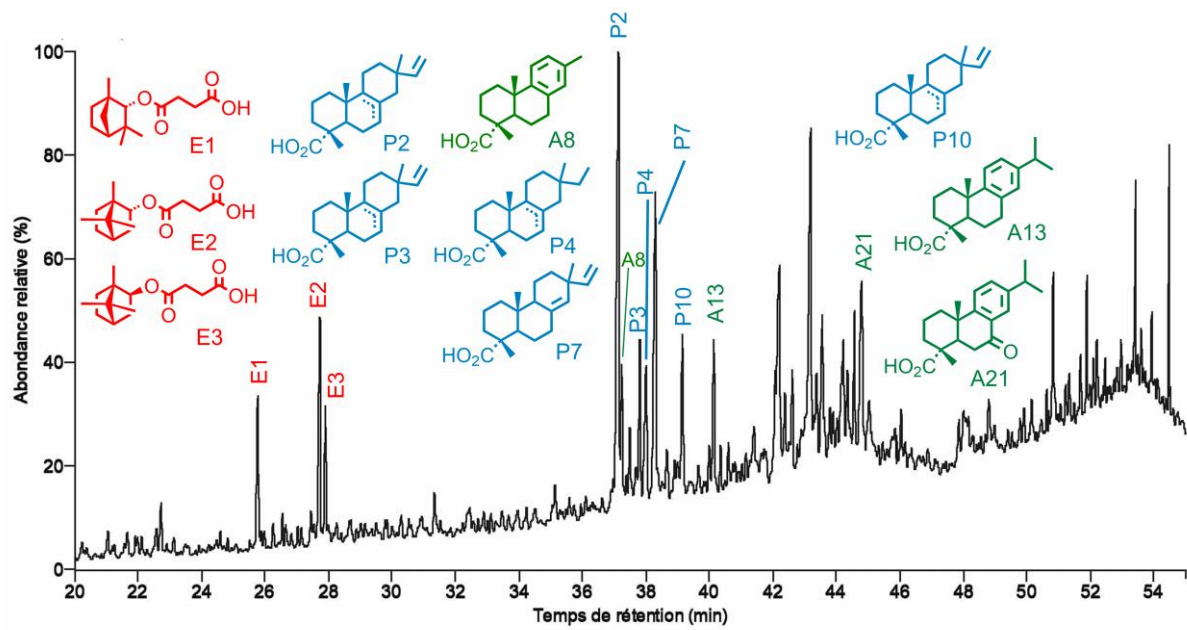


Fig. 6

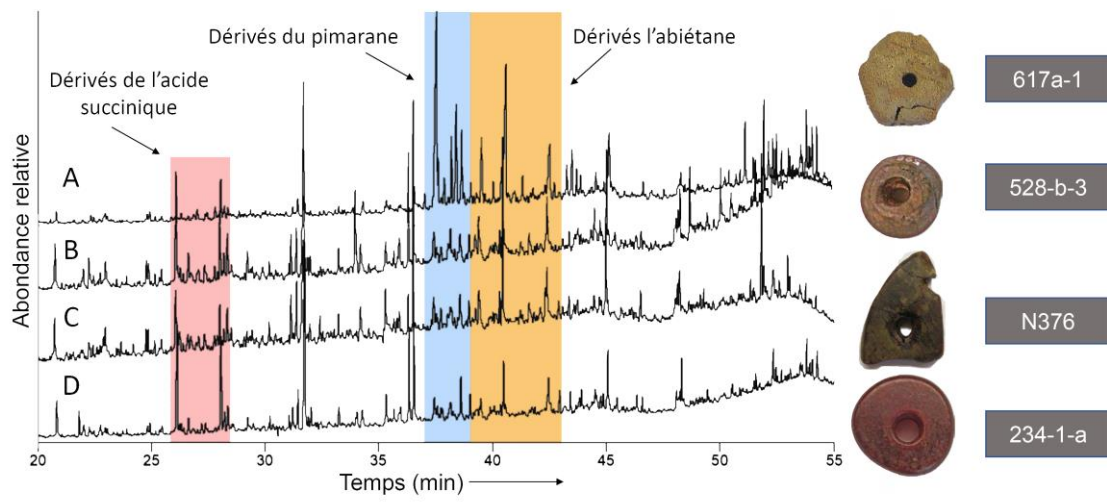


Fig. 7

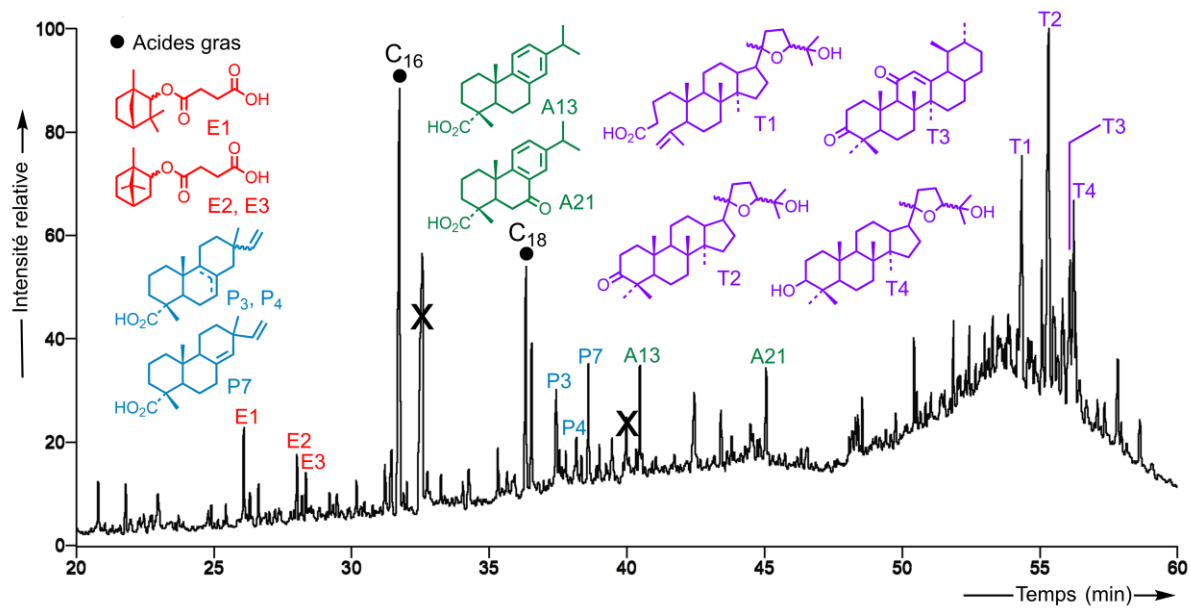


Fig. 8

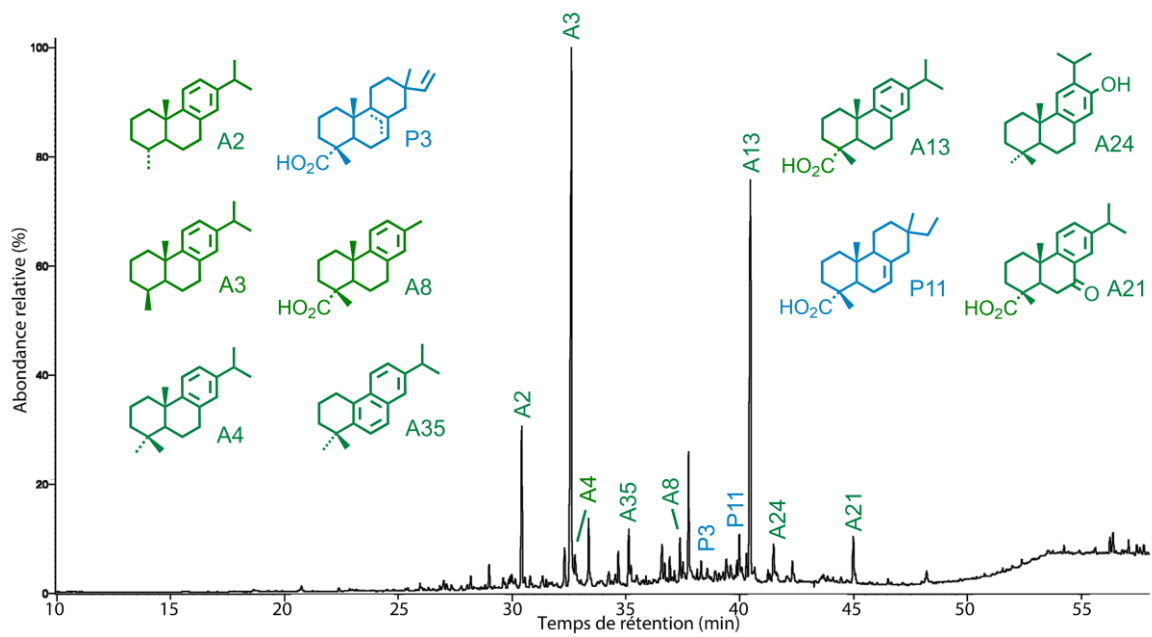


Fig. 9