

# ANALYSES ISOTOPIQUES ( $\delta^{13}\text{C}$ ET $\delta\text{D}$ ) DES GOUDRONS DE PINACÉES : VERS UNE APPLICATION EN ARCHÉOLOGIE MOLÉCULAIRE?

Lucile Bailly <sup>a</sup>, Pierre Adam <sup>a</sup>, Armelle Charrié-Duhaut <sup>b</sup>, Jacques Connan <sup>c</sup>, Estelle Motsch-Mastio <sup>a</sup>

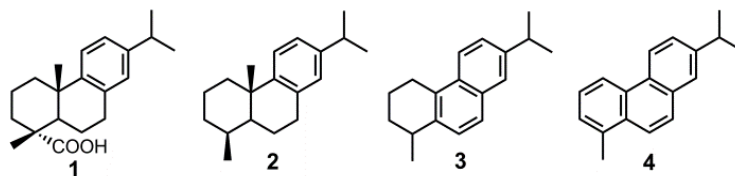
a Laboratoire de Biogéochimie Moléculaire, UMR 7177, Université de Strasbourg

b Laboratoire de spectrométrie de masse des interactions et des systèmes (LSMIS), UMR7140, Université de Strasbourg

c 23, Rue Saint Exupéry, 64000 Pau, France.

L'utilisation de substances organiques fabriqués à partir de Pinacées, à l'instar des poix (Goudrons de conifères issus de la chauffe de bois de Pinacées dans un milieu pauvre en oxygène), est majoritairement reconnue depuis l'Antiquité, en tant qu'enduits de calfatage, agents d'imprégnation de cordages.... Les empreintes moléculaires de ces matériaux retrouvés en contexte archéologique sous-marin ont souvent été modifiées par divers processus d'altération rendant délicate une identification précise de la substance. Il n'existe, par exemple, à ce jour aucun paramètre fiable permettant la détermination de l'espèce d'arbre, ainsi que sa provenance géographique, utilisé pour la préparation du matériau étudié, ce qui est néanmoins un des challenges archéologiques majeur dans le domaine des goudrons végétaux. Nous avons donc réalisé une étude moléculaire (GC-MS) et isotopique (GC-iRMS) approfondie d'une quarantaine d'échantillons (poix et résines d'origine biologique et géographique connue, et prélèvements d'origine inconnue provenant d'épaves en contexte européen atlantique ou méditerranéen) afin de répondre à ces questions.

L'étude moléculaire conduite n'a généralement pas rendu possible la détermination de nouveaux critères d'identification taxonomique et géographique des matériaux. Nous nous sommes donc focalisés sur l'apport potentiel des mesures de  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$  de molécules diagnostiques (molécules **1-4**, figure 1) par GC-iRMS. Diverses études ont en effet montré que les compositions isotopiques de lipides de végétaux sont fonction de leur origine biosynthétiques (origine biologique), mais aussi fonction de divers paramètres environnementaux caractérisant le lieu de croissance de la plante considérée (origine géographique), le défi étant de pouvoir reconnaître ce marquage d'origine malgré les processus de chauffe induits par la préparation du goudron et les processus d'altération liés au vieillissement des matériaux.



**Figure 1: Biomarqueurs diterpéniques caractéristiques de conifère**

Si la mesure de  $\delta^{13}\text{C}$  des biomarqueurs diterpéniques aromatiques ou acides des goudrons de Pinacées ne semble pas, à première vue, porteuse d'informations discriminantes, les valeurs de  $\delta\text{D}$  augmentent, quant à elles, de manière significative et systématique avec l'accroissement du degré d'aromatisation des molécules (du 18-norabiétatriène **2** vers le rétène **4**). Il s'avère que ces variations pourraient être corrélées au mode de préparation (température et durée de chauffe) ainsi qu'au type d'altération (conditions réductrices ou non) subis par les échantillons. D'autre part, une composition isotopique plus riche en deutérium des molécules **1** et **2** pour les échantillons provenant de la plus basse latitude de notre panel donne une piste qui peut s'avérer prometteuse quant à la définition de l'origine biologique et géographique d'une poix ancienne.