ArcheoSciences
Revue d'archéométrie

37 | 2013
Varia

Analyse de baumes issus de tête momifiée (Thèbes)

Analysis of Balms from Mummy Head

Matthieu Ménager, Annie Perraud et Catherine Vieillescazes

Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/archeosciences/3950>
DOI : 10.4000/archeosciences.3950
ISBN : 978-2-7535-2755-3
ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 17 avril 2013
Pagination : 7-18
ISBN : 978-2-7535-2757-7
ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Matthieu Ménager, Annie Perraud et Catherine Vieillescazes, « Analyse de baumes issus de tête momifiée (Thèbes) », *ArcheoSciences* [En ligne], 37 | 2013, mis en ligne le 17 avril 2015, consulté le 01 février 2022. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/3950> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/archeosciences.3950>

Analyse de baumes issus de tête momifiée (Thèbes)

Analysis of Balms from Mummy Head

Matthieu MÉNAGER*, Annie PERRAUD** et Cathy VIEILLESCHAZES*

Résumé : L'étude de trois baumes, prélevés sur un crâne momifié appartenant à la collection du musée des Confluences de Lyon, a pu être réalisée. Les analyses radiographiques et morphologiques ont mis en évidence une perte de substance occipito-pariétale, secondaire à un traumatisme crânien, ayant entraîné la mort du sujet. Ceci a donc permis de comparer les formulations des baumes intra- et extra-crâniens par spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier et chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse. Les baumes extra-crâniens présentent de fortes teneurs en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des traces de composés hopanes et stérans, indiquant la présence d'un bitume pyrolysé, ainsi que des pimaranes impliquant l'utilisation d'une résine non chauffée provenant d'arbres de l'embranchement des Conifères (ou Pinophyta). L'échantillon prélevé dans l'endocrâne présente une composition très différente avec la présence d'huile ou graisse et d'une résine provenant d'arbres de l'embranchement des Conifères. Nous avons donc pu mettre en évidence une spécificité de technique (chauffage ou non) et de matériaux entre différentes localisations d'un même baume.

Abstract: The study of three balms, sampled from mummified head belonging to the collection of the "musée des Confluences" in Lyon, was realized. X-ray and morphologic analysis underlined the lost of occipito-parietal material, induced by cranial traumatism, that caused the death of the subject. This allowed to study the differences between intra- and extra-cranial balms formulations by Fourier transform infrared spectrometry and gas chromatography coupled with mass spectrometry. Intra-cranial balms are composed of high concentrations of different Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and traces of sterane and hopane compounds from pyrolysed bitumen. We also found different pimaranes molecules from non-heating resin taken from trees of the Coniferae phylum. Sample from endocranium had a really different composition with oil or fat mixed with a coniferous resin. Thus, we brought to light the specificity in term of techniques (heating or not) and materials between two different localizations of the same skull.

Mots-clés : biomarqueurs, CPG/SM, HAP, momies, diterpènes, baumes, crâne.

Keyword: biomarkers, GC/MS, PAH, mummies, diterpènes, balms, skull.

* Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, IMBE, UMR CNRS/IRD, 33, rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, (matthieu.menager@univ-avignon.fr).

** Laboratoire d'Anthropologie anatomique et de Paléopathologie, Département de Biologie humaine, université Claude Bernard, 8, Avenue Rockefeller, 69373 Lyon cedex 08 Lyon I – Doctorante au Institut d'Égyptologie François Daumas, université Paul Valéry, Montpellier III, Route de Mende, 34199 Montpellier cedex 5.

INTRODUCTION

L'Égypte antique a de tout temps passionné les scientifiques et le grand public. Durant cette période, la croyance des Égyptiens voulait que les corps des défunts soient préservés de façon à assurer leur vie éternelle dans l'au-delà, nommé la Douât. L'importance de la préservation du corps est notamment soulignée dans le *Livre des Morts*, « mon corps est durable, il ne périra pas et il ne disparaîtra pas dans ce pays, jamais » (Barguet, 1967). Ceci explique la fascination de ce peuple pour la momification et son savoir-faire dans ce domaine. Les textes égyptiens retrouvés ne contiennent ni descriptions des techniques d'embaumement, ni les ingrédients utilisés.

Le Rituel de l'Embaumement

Certaines étapes du déroulement de la momification, en Égypte ancienne, nous sont connues grâce à des documents tardifs datant du 1^{er} siècle avant au 1^{er} siècle après J.-C. (Hérodote, 86-87, Sauneron, 1952). Ce sont des documents lacunaires, copies d'un document beaucoup plus ancien, correspondant à un rituel royal. Chaque étape comprend des opérations techniques et des textes rituels réécrits par le prêtre, tout au long de la momification. Différents produits rituels, huiles et onguents, y sont nommés. Les uns, étaient utilisés en massages, après la dessiccation du corps par le natron, afin de redonner un peu de souplesse au corps du défunt. Les autres étaient versés à haute température et liquides, à l'intérieur des cavités, afin d'obtenir une stérilité bactériologique du corps. D'autres, enfin, permettaient de coller les différentes couches de textiles constituant l'habillage de la momie, et pouvaient recouvrir les enveloppements externes et être versés au fond du cercueil.

Traitement de la tête et excérébration

Lors de la momification, le traitement de la tête, et, notamment, de l'endocrâne, nécessitait diverses opérations complexes. Cependant, ces techniques pouvaient ou non être réalisées, sans, pour cela, porter préjudice à la conservation de la momie. La première étape de la « phase chirurgicale », comprenant éviscération crânienne ou excérébration, consistait à vider l'endocrâne de son contenu : les viscères cérébraux. À l'aide d'un crochet, introduit dans la boîte crânienne, par voie rhino-septale ou trans-ethmoïdale gauche, le plus fréquemment, le cerveau était réduit en bouillie, puis évacué en mettant la tête en position déclive. Un produit solvant, introduit dans l'endocrâne, permettait de parfaire cette opération. Après la dessiccation du corps par

natron, l'intérieur du crâne était séché à l'aide de textiles, puis plus ou moins empli de baumes de momification, versés chauds et liquides, se solidifiant par la suite. Un rembourrage par bandelettes pouvait compléter cette opération.

L'utilisation des baumes, au cours de la momification, correspond à un usage rituel, énoncé dans le *Rituel de l'Embaumement* (Goyon, 1972), et à une valeur symbolique et magique, contribuant à la transformation du corps humain périssable en celui, inaltérable, d'un nouvel être divin, mais elle est également liée à leurs propriétés pharmacologiques, car ils apportent une stérilité bactériologique au corps, grâce à leurs propriétés antiseptiques, bactéricides et bactériostatiques, mais aussi un parfum particulier, associé à la vie.

L'excérébration a été pratiquée à partir de la XVIII^e dynastie (1550 av. J.-C.), jusqu'à l'époque romaine, sans qu'elle ne se soit jamais généralisée. De même, le versement de baumes à l'intérieur du crâne n'était pas systématique, notamment à la Basse Époque.

La composition de ces baumes a été à la base de nombreuses analyses et spéculations au cours des 20^e et 21^e siècles (Buckley *et al.*, 2004 ; Lucas, 1962 ; Clark, 2006 ; Colombini *et al.*, 2000 ; Proefke et Rinehart, 1992 ; Tchapla *et al.*, 1999 ; Vieillescazes et Archier, 2002). Les avancées dans le domaine de l'analyse chimique ont permis de lever certains mystères concernant les formulations de ces mélanges complexes. Ainsi, on sait qu'ils pouvaient être constitués de résines diverses, cires, gommes, huiles ou graisses d'origines animales et végétales, bitumes, écorces et épices diverses (Lucas, 1962 ; Serpico et White, 2000).

De nombreuses résines, gommes-résines et oléo-gommo-résines étaient accessibles aux Égyptiens, celles-ci peuvent être classées en deux catégories (cf. tableau 1) :

- celles exsudées d'arbres de l'embranchement des Conifères où l'on retrouve des arbres de la famille des Pinaceae et des Cupressaceae ;
- celles provenant des arbres de l'embranchement des Angiospermes, provenant des familles des Anacardiaceae, des Cistaceae, des Umbelliferae et des Burséraceae.

Ces résines étaient utilisées pour leurs propriétés antimicrobiennes, hydrofuges, odorifères ainsi que, probablement, pour le symbolisme religieux associé à chaque plante (Watterson, 1996).

Les corps gras étaient également employés pour la confection de baumes. Ainsi, différentes huiles végétales (ricin, balanite, carthame, raifort, lin, sésame, olive, amande, radis, coloquinte, laitue, pavot, cannellier, souchet, colza) et graisses animales (canard, bœuf, oie, suif de mouton, lait de vache, de chèvre, de brebis, œuf de poule) ainsi que la cire d'abeille auraient pu être utilisées pour la réalisation de baumes de momification (Serpico et White, 2000).

Embranchement	Famille	Genre	Nom commun
<i>Pinophyta</i> ou Conifères	Pinaceae	<i>Abies</i>	pin
		<i>Pinus</i>	sapin
		<i>Cedrus</i>	cèdre
	Cupressaceae	<i>Cupressus</i>	cyprés
		<i>Juniperus</i>	genévrier
<i>Magnoliophyta</i> ou Angiospermes	Anacardiaceae	<i>Pistacia</i>	pistachier
	Cistaceae	<i>Cistus</i>	ciste
	Ombelliferaes	<i>Opopanax</i>	opopanax
		<i>Boswellia</i>	boswellia
	Burséraceae	<i>Commiphora</i>	balsamier

Tableau 1 : Résines disponibles pour les Égyptiens de la période ptolémaïque.

Table 1: Resins available for Egyptians during ptolemaic period. Serpico et White, 2000 ; Mills et White, 1994 ; Langenheim, 2003 ; Stern et al., 2003.

L'utilisation de bitumes pour la momification a été longtemps un sujet de discussion entre scientifiques. En effet, la couleur noire des baumes vieilliss était souvent, à tort, associée à la présence de bitume ; cette coloration pouvant être le produit du noircissement naturel des baumes contenant de la résine et/ou des corps gras. Différentes études ont maintenant démontré l'utilisation occasionnelle de ces produits pétrogéniques pour la confection de baumes et dans des objets funéraires (Clark, 2006 ; Serpico et White, 2000 ; Rullkötter et Nissenbaum, 1988 ; Connan, 1999).

L'identification chimique des baumes constitue une part très importante dans la compréhension des données archéologiques et apporte des indications sur le rôle et le sens mystique associés à chaque matériau. Cette étape passe nécessairement par un travail d'analyse de substances standards. Ceci permet d'établir une liste de biomarqueurs, et marqueurs de dégradation naturelle et/ou anthropique. La composition moléculaire des échantillons peut donc renseigner sur la nature des constituants, l'état de conservation de l'échantillon ainsi que le traitement subi par le matériau lors de la préparation du baume (Mills et White, 1994).

En effet, au cours du temps, certains constituants chimiques vont être le siège de différentes réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, d'aromatisation, de polymérisation, de saponification, de biodégradation, etc. (Mills et White, 1994 ; Buckley et al., 1999 ; Evershed et al., 2002). Il est donc impératif de prédire ces réactions et de savoir analyser les différents produits de dégradation des marqueurs chimiques pour identifier correctement les matériaux utilisés.

Les techniques mises en œuvre pour la préparation des baumes vont également conduire à la formation de

composés spécifiques d'un matériau et d'une technique. Par exemple, certaines molécules comme le rétène, le 7-méthyl-rétène, le 18-nor-7-oxo abiétane et le méthyl-déhydroabiétate peuvent être des marqueurs chimiques caractéristiques du chauffage intense de résines provenant d'arbres de la famille des Pinaceae *via* la dégradation thermique des abiétanes et pimaranes (Evershed et al., 1985 ; Connan et Nissenbaum, 2003).

Afin de déterminer la composition exacte des baumes, la technique de spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet de donner des renseignements précieux sur la nature des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon et d'avoir une approche préliminaire vers l'identification des composés (Daher et al., 2010 ; Derrick et al., 1999). Nous l'utilisons comme une méthode globale et directe de l'analyse de l'échantillon solide sans étape de préparation préalable. Ces analyses sont toutefois limitées par la présence de mélanges et l'altération des composés présents.

Dans le cadre de cette étude, ces informations ont été confrontées à des analyses en Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG/SM) réalisées après extraction et préparation des produits dérivés. Cette technique analytique est largement utilisée dans ce domaine scientifique (Buckley et al., 2004 ; Serpico et White, 2000 ; Mills et White, 1994 ; Buckley et al., 1999 ; Connan et Nissenbaum, 2003 ; Regert et al., 2005) et donne une identification des biomarqueurs en présence par leur temps de rétention et leur spectre de masse.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Description des échantillons archéologiques

L'étude des baumes de la tête momifiée entre dans celle d'une série de têtes de momies appartenant à la collection du musée des Confluences de Lyon¹.

Les échantillons proviennent de la tête de momie B29 (inventaire n° 30000 132) : la tête, partiellement débandelettée, d'un adulte mature, de sexe masculin, présente une perte de substance occipito-pariétale, secondaire à un traumatisme crânien, ayant entraîné la mort du sujet. La datation indiquée est comprise entre la XI^e et la XX^e dynastie (2000-1100 av. J.-C.), l'origine est thébaine.

Les baumes, de couleur noire brillante, ont été versés en grande quantité par l'ouverture occasionnée par la blessure, après la réalisation de l'excérébration. Ils se sont accumulés

1. Cette étude sera prochainement publiée dans la revue *Paléobios*.

Figure 1 : (Voir planche couleur) Prélèvements effectués sur la tête de momie B29.

Figure 1: (See colour plate) Sampling localization of balms for B29 mummy head.

Figure 2 : (Voir planche couleur) Radiographie de face et de profil sur la tête de momie B29.

Figure 2: (See colour plate) Fullface and profile radiography of mummified head B29.

au niveau du frontal, la tête étant en position déclive. Trois échantillons ont été prélevés : le premier, au niveau de l'oreille gauche, le second, sur le cuir chevelu, en marge de la fracture de l'occipital, le dernier, à l'intérieur de l'endocrâne, au niveau du pariétal droit.

La radiographie met en évidence l'ampleur du traumatisme *ante-mortem*, cloison et fosses nasales sont intactes (cliché de face).

Réactifs et solvants

Dans le cadre de cette étude, différentes molécules de référence ont été utilisées : les HAP : phénanthrène, acénaphthène, naphthalène, fluorène, fluoranthène, pyrène ont été fournis par Sigma Aldrich (St Louis, USA), les standards d'abiétanes et pimaranes par Helix Biotech (Richmond, Canada), le diéthyl éther et le dichlorométhane par VWR (Leuven, Belgique) et Merck (Darmstadt, Allemagne). La préparation des échantillons a pu être réalisée à l'aide de pyridine anhydre, d'hexaméthylidisilazane, de triméthylchlorosilane (Sigma Aldrich, St Louis, USA), et de KBr (Merck, Darmstadt, Allemagne).

Préparation des échantillons

En premier lieu, la texture des échantillons de baumes prélevés est décrite sous microscope optique.

Pour les analyses par IRTF, les baumes étant constitués de matières naturelles vieilles, déshydratées et dégradées, souvent très dures, l'analyse en phase solide a été privilégiée (pastilles de KBr). 4 mg de l'échantillon sont ainsi broyés et mélangés à 100 mg de KBr. Le mélange solide est ensuite comprimé sous une pression d'environ 10 t.cm⁻², à l'aide d'une presse hydraulique, pour former des pastilles fines analysées par spectrométrie Infrarouge.

Pour les analyses par CPG/SM, 15 mg de l'échantillon sont broyés et dérivés *via* triméthylsilylation. Cette réaction est réalisée par ajout de 500 µL de pyridine anhydre, 450 µL d'HexaMéthylDiSilazane (HMDS) et de 300 µL de

TriMéthyl-ChloroSilane (TMCS), à température ambiante pendant 30 min. La solution obtenue est évaporée à sec sous flux d'air comprimé puis solubilisée dans 1 mL de diéthyl éther ou de dichlorométhane. Cette solution est filtrée sur filtre 0,22 μm (Sartorius stedim biotech, Goettingen, Allemagne) et 2 μL sont injectés en CPG/SM. Les analyses sont réalisées en triplicat.

Spectrométrie IRTF

Les analyses IR ont été réalisées sur un spectromètre Thermo Nicolet Avatar 360 FT-IR (Thermo Nicolet, Madison, Wisconsin, États-Unis) ESP (résolution: 4 cm^{-1} , accumulations: 64) équipé d'un détecteur DTGS KBr fonctionnant avec le logiciel d'acquisition EZ OMNIC version 6.0.

Les résultats sont comparés à une banque de standards (résines, corps gras, bitumes, sels, argiles... frais et vieillis) établie par notre laboratoire depuis de nombreuses années.

CPG/SM

Ces analyses ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse de type Varian Saturn 3900, équipé d'un injecteur Varian 1177 et couplé à un spectromètre de masse muni d'un analyseur de type trappe à ions Varian 2100 T. La phase mobile est constituée d'hélium à un débit de 1 mL/min. Une colonne capillaire avec une phase stationnaire composée de 5 % phényle et de 95 % diméthylsiloxane, de diamètre interne 0,25 mm et de longueur 30 m et d'épaisseur 0,25 μm a été utilisée pour ces expériences (colonne CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS, Varian). L'injecteur est maintenu à une température de 250 °C en mode split 1 : 20. La trappe ainsi que la ligne de transfert sont maintenues respectivement à 200 et 300 °C.

Le programme de température du four démarre à une température initiale de 50 °C, stable pendant 2 min, puis augmente de 8 °C.min⁻¹ jusqu'à 250 °C, suivi d'une deuxième élévation de température à 3 °C/min jusqu'à 350 °C, température maintenue pendant 15 min.

Les identifications des différents composés ont été réalisées par comparaison aux standards commerciaux et à la base de données NIST 2005.

RÉSULTATS

Les échantillons proviennent donc de différentes localisations du crâne embaumé. Les spectres infrarouges des échantillons B29_{og} et B29_{ext} sont donnés en figure 3.

Figure 3: (Voir planche couleur) Spectres IRTF des échantillons B29_{og} (noir) et B29_{ext} (rouge).

Figure 3: (See colour plate) IRTF spectra of B29_{og} and B29_{ext} samples.

Figure 4 : Spectre IRTF de l'échantillon B29_{int}.

Figure 4: IRTF spectrum of B29_{int} sample.

Les spectres IRTF des baumes B29_{ext} et B29_{og} sont extrêmement semblables. Ils montrent des bandes centrées sur 3030 et 730 cm^{-1} . Celles-ci correspondent à l'absorption de liaisons $-\text{CH}=\text{CH}-$ de cycloalcènes aromatiques polycycliques (Bellamy, 1956). Ces valeurs ont été confirmées par superposition au spectre infrarouge de l'anthracène. Ces analyses nous indiquent donc un contenu de baume contenant des composés carbonés aromatiques et peu fonctionnalisés et démontrent également la grande similitude de composition entre ces deux prélèvements.

Pour affiner les résultats obtenus en spectrométrie IRTF, nous avons analysé ces échantillons par CPG/SM après dérivation par triméthylsilylation. Les chromatogrammes sont exposés en figures 5 et 7, les différentes formules chimiques et masses caractéristiques des composés majoritaires en tableau 2.

Figure 5 : (Voir planche couleur) Chromatogrammes CPG/SM des échantillons B29_{og} et B29_{ext} après triméthylsilylation (TIC).

Figure 5: (See colour plate) CPG/SM chromatograms of B29_{og} and B29_{ext} samples after trimethylsilylation (TIC).

Figure 6 : Chromatogramme CPG/SM de l'échantillon B29_{og} après triméthylsilylation ($m/z = 217$).

Figure 6: CPG/SM chromatogram of B29_{og} sample after trimethylsilylation ($m/z = 217$).

Figure 7: Chromatogramme CPG/SM de l'échantillon B29_{int} après triméthylsilylation (TIC et fragments de masse m/z 117).
 Figure 7: CPG/SM chromatograms of B29_{int} sample after trimethylsilylation (TIC and mass fragments with m/z 117).

Pour les échantillons B29_{ext} et B29_{og}, les compositions chimiques sont exactement identiques. On note la présence majoritaire d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), avec une répartition dominée par le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène. Il est important de noter la présence de traces d'acide déhydroabiétique (DHA) et de différents pimaranes (Pim): les acides pimariques (t_r = 27.4 min), sandaracopimariques (t_r = 27.63 min) et isopimariques (t_r = 27.7 min). Toutes ces molécules ont été identifiées par comparaison aux standards commerciaux et comparaison à la base de données NIST 2005.

Certains composés, présents à l'état de trace, ont un spectre de masse avec fragment majoritaire à m/z = 217 ou m/z = 191. Ces fragmentations sont caractéristiques des composés respectivement de type stéranes (figure 6) et hopanes. Ces

molécules ont pu être identifiées par comparaison aux spectres donnés dans la littérature (Ekweozor *et al.*, 1979, Ekweozor *et al.*, 1979, Kenig *et al.*, 1995, Peters *et al.*, 2008). Ainsi, le composé sortant à t_r = 30,7 min possède une fragmentation caractéristique des stéranes et plus spécifiquement de molécules type dicholestanes (principaux fragments observés : m/z = 372 / 357 / 259 / 217 / 189 / 109 / 95).

L'échantillon prélevé à l'intérieur du crâne, révèle une composition largement dominée par les acides gras et les diterpènes de type abiétane (figure 7), soit les acides 15-déhydroabiétiques (15-DH-DHA), déhydroabiétiques (DHA), 7-oxodéhydroabiétiques (7-oxo-DHA), et 15-hydroxy 7-oxodéhydroabiétiques (15-OH-7-oxo-DHA). Le fragment m/z = 117 est caractéristique des acides gras (FA14:0 à FA18:0).

t _r (min)	Composés	Structures*	Abréviations	B29 _{tot}	B29 _{co}	B29 _{org}	Fragments (%)
11,51	Naphtalène		Napht				128 (100)
12,47	Glycérol			xx			218 (18), 205 (64), 149 (98), 147 (92), 117 (32), 73 (100)
16,74	Acénaphthène		AcN		x	x	154 (82), 153 (100)
17,90	Acide pimélique		DA7:0	T			289 (64), 173 (43), 156 (38), 147 (38), 125 (41), 75 (100), 73 (68), 55 (32)
18,36	Fluorène						166 (77), 165 (100)
19,30	Acide subérique		DA8:0	T			303 (100), 187 (42), 169 (53), 149 (39), 75 (79), 73 (65)
20,63	Acide azélaïque		DA9:0	x			317 (100), 201 (27), 149 (40), 75 (55), 73 (51)
21,30	Acide myristique		FA14:0	x			285 (100), 129 (44), 117 (83), 75 (47), 73 (39)
21,31	Phénanthrène		Phen		x	x	178 (100)
21,44	Anthracène		Anth		x	x	178 (100)
22,60	Acide pentadécanoïque		FA15:0	x			299 (100), 129 (41), 117 (70), 75 (42), 73 (33)
23,80	Acide palmitique		FA16:0	xx			313 (100), 129 (42), 117 (73), 75 (35), 73 (31)
24,83	Fluoranthène		Fluo		x	x	202 (100)
25,06	Acide heptadécanoïque		FA17:0	x			327 (100), 129 (45), 117 (94), 75 (38), 73 (45)
25,62	Pyène		Pyr		x	x	202 (100)
26,00	Acide stéarique		FA18:0	x			341 (100), 129 (39), 117 (72), 75 (32), 73 (28)
27,54	Acide 15-déhydro-déhydroabétique		15-DH-DHA	x			252 (8), 237 (100), 195 (10)
27,81	Acide déhydroabétique		DHA	x	x	x	357 (6), 239 (100), 73 (10)
29,69	Benzo[a]Anthracène et isomères				x	x	228 (100)
29,84	Benzo[a]Anthracène et isomères				x	x	228 (100)
30,50	Acide 7-oxodéhydroabétique		7-oxo DHA	x			386 (9), 327 (29), 285 (24), 268 (52), 253 (100), 187 (16), 73 (25)
33,20	Acide 15-hydroxy 7-oxodéhydroabétique		15-OH-7Oxo-DHA	x			459 (100), 401 (26), 341 (29), 251 (49), 75 (38), 73 (33)
34,53	Benzo[k]fluoranthène ou isomère				x	x	252 (100)
35,00	Benzo[k]fluoranthène ou isomère				x	x	252 (100)
35,81	Benzo[k]fluoranthène ou isomère				x	x	252 (100)
36,09	Benzo[k]fluoranthène ou isomère				x	x	252 (100)
41,77	Benzopérylène ou isomère				x	x	276 (100)
43,13	Benzopérylène ou isomère				x	x	276 (100)

Tableau 2 : Temps de rétention, noms et structures des composés, fragments observés après triméthylsilylation et analyse en CPG/SM.
 Table 2: Retention times, compounds names and structures, observed fragments after trimethylsilylation and GC/MS analysis.

*Structures des composés avant la dérivation.

*Compound structures before derivation.

DISCUSSION

Les échantillons prélevés à la surface du crâne montrent une composition largement dominée par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

Ces molécules peuvent être d'origine naturelle (différents processus géochimiques, activité volcanique, feux de forêt), correspondant, dans le cas présent, à une contamination des échantillons, ou d'origine anthropique (procédés de combustion de la biomasse, utilisation en tant qu'ingrédient de matériaux pétrogéniques). Dans le cadre de cette étude, les teneurs très importantes en HAP confirment fortement leur origine anthropique, liée à une technique ou un matériau utilisé par les Égyptiens.

La présence de composés hopanes et stérans associés aux HAP, permet de conclure à la présence d'un bitume dans ces échantillons (Connan et Deschesne, 1996, Boëda *et al.*, 1996).

De plus, il est possible d'obtenir des informations sur l'origine des HAP en analysant les rapports phénanthrène/anthracène et fluoranthène/pyrène (Sicre *et al.*, 1987, Colombo *et al.*, 1989). En effet, ces molécules étant particulièrement stables, leur concentration varie peu dans le temps. Le phénanthrène et l'anthracène sont des isomères de constitution et le phénanthrène est thermodynamiquement plus stable que l'anthracène. Le rapport Phe/Anth peut être relié directement à la température, les températures élevées conduisant à la formation d'anthracène. Ceci a pour effet d'abaisser le rapport Phe/Ant (Magi *et al.*, 2002). *In fine*, la dégradation de la matière organique naturelle conduit soit par maturation lente à des matériaux pétrogéniques de rapport Phe/Ant élevé, Phe/Ant = 50 à 373 K pour le pétrole (Socolo *et al.*, 2000, Benner *et al.*, 1990), soit par combustion à haute température à un rapport allant de 4 à 10 (Budzinski *et al.*, 1997). Les HAP d'origine purement pétrogénique possèdent donc un rapport Phe/Ant en moyenne supérieur à 30 (Perra *et al.*, 2009). Le fluoranthène et le pyrène sont des isomères de constitution présentant une grande stabilité. De façon analogue au rapport Phe/Ant, ces molécules sont de bons marqueurs chimiques des processus d'altération ayant conduit à leur formation (origine pétrogénique ou pyrolytique). Ainsi, l'association de ces deux rapports donne des informations sur l'origine des HAP (Perra *et al.*, 2009, Khim *et al.*, 1999):

– Fluo/Pyr < 1 et Phe/Ant > 30 indiquent une origine pétrogénique des HAP;

– Fluo/Pyr > 1 et Phe/Anth < 10 signent une origine pyrolytique des HAP.

Dans le cadre de ces échantillons, les aires relatives des différents composés ont conduit au calcul des deux rapports:

- pour B29_{og}, Fluo/Pyr = 1,05 et Phe/Anth = 7,14;
- pour B29_{ext}, Fluo/Pyr = 1,06 et Phe/Anth = 6,9.

Les valeurs de ces deux rapports semblent donc indiquer l'origine pyrolytique de ces HAP.

De plus, les pimaranes et l'abiétane rencontrés, montrent la présence de résine issue d'arbre de l'embranchement des Conifères (ou Pinophyta). Les pimaranes et abiétanes sont des composés sensibles au traitement thermique (Proefke et Rinehart, 1992, Colombini, 2009) et se dégradent notamment en rétène, différents méthyle et diméthyle rétènes, 18 nor-7-oxo-abiétane et méthyl-déhydroabiétate (Connan et Nissenbaum, 2003). La présence des pimaranes, associée à l'absence des biomarqueurs type rétène, implique que les deux types de matériaux, résine et bitume, n'ont pas subi le même traitement thermique.

L'échantillon B29_{int}, prélevé à l'intérieur de l'endocrâne, possède une composition différente, les acides gras (FA14:0 à FA18:0), le glycérol ainsi que les diacides carboxyliques (DA7:0 à DA9:0). Ces derniers sont des produits d'oxydation d'acide gras insaturés. L'ensemble de ces composés semble indiquer l'utilisation d'une huile ou d'une graisse dont la composition chimique s'est altérée au cours du temps. Bien qu'il y ait absence de cholestérol, il est important de noter que ces composés peuvent également provenir de restes de graisse humaine présents dans l'endocrâne. La présence de composés abiétanes (DHA, 15-OH-7-oxo-DHA, 7-oxo DHA, 15-DH-DHA), associée à l'absence de pimaranes (Pim) est la preuve de la présence d'une résine de Conifère vieillie et fortement oxydée, probablement extraite d'arbres de la famille des Pinacées.

Le cas présent montre que la composition du baume peut dépendre étroitement de sa localisation et de son utilisation. La différence entre baume intra- et extra-crânien a pu être clairement établie avec un baume intra-crânien composé d'une résine de Pinacées et d'une huile ou graisse, et un baume extra-crânien composé d'un bitume, soumis à un procédé thermique, et une résine de l'embranchement des Conifères (ou Pinophyta). Nous avons donc une spécificité de technique (combustion ou non) et de matériaux.

Bibliographie

- BARGUET, P. *Le Livre des Morts des anciens Égyptiens*. Éd. du Cerf, Paris, 1967.
- BELLAMY, L. J. *The infrared spectra of complex molecule*. Methuen, 1956.
- BENNER, B. A., BRYNER, N. P., WISE, S. A., MULHOLLAND, G. H., LAO, R. C. & FINGAS, M. F., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from combustion of crude oil on water. *Environmental Science & Technology*, 24: 1418-1427.
- BOËDA, E., CONNAN, J., DESSERT, D., MUHESEN, S., MERCIER, N., VALLADAS, H. & TISNÉRAT, N., 1996. Bitumen as a hafting material on Middle Palaeolithic artefacts. *Nature*, 380: 336-338.
- BUCKLEY, S. A., CLARK, K. A. & EVERSLED, R. P., 2004. Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies. *Nature*, 431: 294-299.
- BUCKLEY, S. A., STOTT, A. W. & EVERSLED, R. P., 1999. Studies of organic residues from ancient Egyptian mummies using high temperature-gas chromatography-mass spectrometry and sequential thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 124: 443-452.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIÉRARD, C. & GARRIGUES, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 28: 85-97.
- CLARK, A. K., 2006. Tracing the evolution of organic balm used in egyptian mummification via molecular and isotopic signature. Doctorat.
- COLOMBINI, M. P., MODUGNO, F., 2009. Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology. John Wiley & sons, Ltd.
- COLOMBINI, M. P., MODUGNO, F., SILVANO, F. & ONOR, M., 2000. Characterization of the balm of an egyptian mummy from the seventh century B.C. *Studies in conservation*, 45: 19-29.
- COLOMBO, J. C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M. & CATOGGIO, J. A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata, Argentina. *Environmental Science & Technology*, 23: 888-894.
- CONNAN J., 1999. Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations. *Trans. R. Soc. Lond. B*, 354: 33-50.
- CONNAN, J. & DESCHESNE, O., 1996. *Le bitume à Suse : Collection du Musée du Louvre*. Éd. nationaux, É.d.I.R.d.m., Paris.
- CONNAN, J. & NISSENBAUM, A., 2003. Conifer tar on the keel and hull planking of the Ma'agan Mikhael Ship (Israel, 5th century BC): identification and comparison with natural products and artefacts employed in boat construction. *Journal of Archaeological Science*, 30: 709-719.
- DAHER, C., PARIS, C., LE HÔ, A. S., BELLOT-GURLET, L. & J.P., E., 2010. A joint use of Raman and Infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41: 1204-1209.
- DERRICK, M. R., STULIK, D. & LANDRY, J. M., 1999. *Infrared spectrometry in conservation science*. Éd. conservation, S. t. f., The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- EKWEZOR, C. M., OKOGUN, J. I., EKONG, D. E. U. & MAXWELL, J. R., 1979. Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger delta (Nigeria) I. Analyses of crude oils for triterpanes. *Chemical Geology*, 27: 11-28.
- EKWEZOR, C. M., OKOGUN, J. I., EKONG, D. E. U. & MAXWELL, J. R., 1979. Preliminary organic geochemical studies of samples from the niger delta (Nigeria): II. Analyses of shale for triterpenoid derivatives. *Chemical Geology*, 27: 29-37.
- EVERSLED, R. P., DUDD, S. N., COPLEY, M. S., BERSTAN, R., STOTT, A. S., MOTTRAM, H., BUCKLEY, S. A. & CROSSMAN, Z., 2002. Chemistry of archaeological animal fats. *Accounts of Chemical Research*, 35: 660-668.
- EVERSLED, R. P., JERMAN, K. & EGLINTON, G., 1985. Pine wood origin for pitch from the Mary Rose. *Nature*, 314: 528-530.
- GOYON, J. C., 1972. *Rituels funéraires de l'ancienne Égypte. Le Rituel de l'Embaumement, Le Rituel de l'Ouverture de la Bouche, Les Livres des Respirations*. Éd. du Cerf, Paris.
- HÉRODOTE, 86-87. *L'enquête*. Éd. Les Belles Lettres.
- KENIG, F., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., FREWIN, N. L., HAYES, J. M. & DE LEEUW, J. W., 1995. Molecular indicators for palaeo-environmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and ^{13}C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed. *Organic Geochemistry*, 23: 485-526.
- KHIM, J. S., KANNAN, K., VILLENEUVE, D. L., KOH, C. H. & GIESY, J. P., 1999. Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. *Environ. Sci. Tech.*, 33: 4199-4205.
- LANGENHEIM, J. H., 2003. *Plant resin, Chemistry, evolution, ecology, ethnobotany*. Timber press, Portland, Cambridge.
- LUCAS, A., 1962. *Ancient egyptian materials and industries*. Edward Arnold, London, Fourth edition.
- MAGI, E., BIANCO, R., IANNI, C. & DI CARRO, M., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic sea. *Environmental Pollution*, 119: 91-98.
- MILLS, J. S. & WHITE, R., 1994. *The organic chemistry of museum objects*. Butterworth-Heinemann, second edition.
- PERRA, G., RENZI, M., GUERRANTI, C. & FOCARDI, S. E., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments: distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy). *Transitional Waters Bulletin*, 3: 45-58.

- PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, J. M., 2008. *The Biomarker Guide: Volume 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge.
- PROEFKE, M. L. & RINEHART, K. L., 1992. Analysis of an Egyptian mummy resin by mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 3: 582-589.
- REGERT, M., LANGLOIS, J. & COLINART, S., 2005. Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. *Journal of Chromatography A*, 1091: 124-136.
- RULLKÖTTER, J. & NISSENBAUM, A., 1988. Dead sea asphalt in egyptian mummies: Molecular evidence. *Naturwissenschaften*, 75: 618-621.
- SAUNERON, S., 1952. *Le Rituel de l'Embaumement*. Imprimerie Nationale, La Caire.
- SERPICO, M. & WHITE, R., 2000. *Ancient egyptian material and technology*. Cambridge university press, Cambridge.
- SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J. & ALBAIGES, J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21: 2247-2259.
- SOCLO, H., GARRIGUES, P. & EWALD, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40: 387-396.
- STERN, B., HERON, C. & CORR, L., 2003. Compositionnal variations in aged and heated pistacia resin found in late bronze age canaanite amphorae and bowls from amarna, Egypt. *Archaeometry*, 45: 457-469.
- TCHAPLA, A., J., B., GOURSAUD, S. & P., M. L., 1999. Contribution à la connaissance des substances utilisées en Égypte ancienne. *Encyclopédie religieuse de l'univers végétal – Croyances phyto-religieuses de l'Égypte ancienne*: 445-487.
- VIEILLESCHAZES, C. & ARCHIER, P., 2002. Contribution de la chimie analytique à l'étude de vestiges de l'égypte ancienne. *Memnonia*, cahier supplémentaire n° 1: 111-120.
- WATTERSON, B., 1996. *Gods of ancient Egypt*. Sutton Publication, Stroud.