

Bulletin
de
l'A.M.I.S.

Figure 2 : Coupe au horizontal, base XX^e - XIX^e siècles vs A.C.

Numéro 22

2ème trimestre 1997

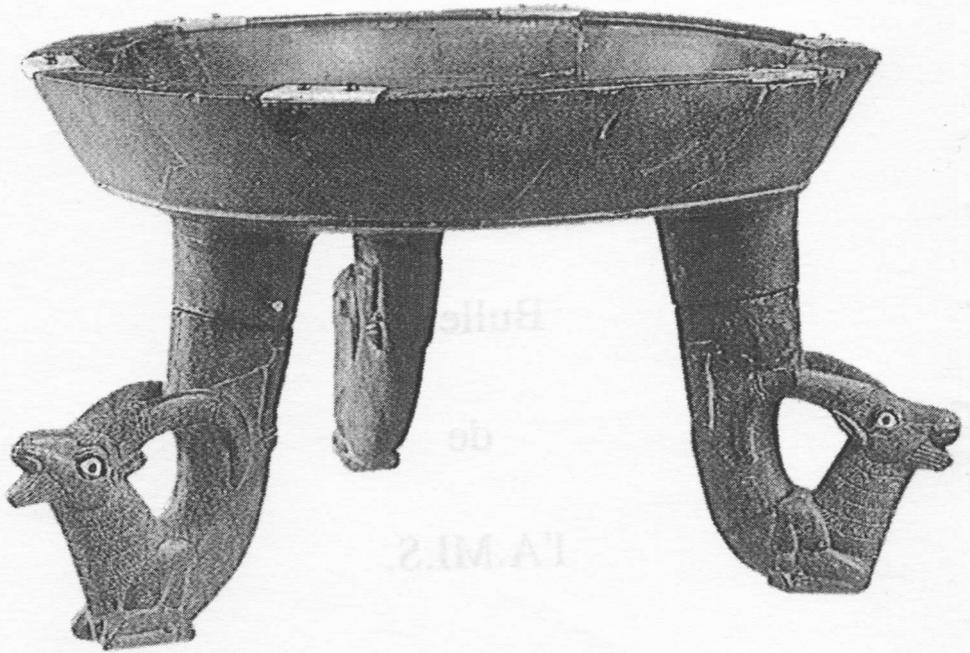


Figure 2 : Coupe au bouquetin, Suse XX° - XIX° siècles av J.-C.

LE BITUME DANS L'ANTIQUITE

Jacques Connan ; conférence du 25 janvier 1997.

Le conférencier.

Jacques Connan est expert international en géochimie organique à la Direction Exploration de Elf Aquitaine (Pau). Le propos de la conférence était de montrer comment une étude physico-chimique fouillée, par les techniques habituelles de la géochimie organique pétrolière permet de répondre à nombre d'interrogations des archéologues, à propos des produits pétroliers de l'Antiquité. Ces études viennent de faire l'objet d'un important travail en collaboration entre le Musée du Louvre et la société Elf.

Jacques Connan a publié vingt cinq articles consacrés à l'étude des bitumes archéologiques et des baumes de momies égyptiennes, nous en citons notamment trois en références.(1) à (3)

Avertissement.

Dans le texte qui va suivre les références (1) et (2) ont été largement utilisées pour compléter les notes de conférence et réaliser ce compte-rendu; le propos n'est peut-être pas fidèle dans le déroulement de la conférence mais nous espérons qu'il restitue convenablement l'objectif du conférencier.

Nous n'avons pas d'images d'objets en bitumes dignes d'être reproduites en noir et blanc; les références aux collections des Antiquités Orientales sont une incitation à aller admirer cet étonnant département à la recherche des objets archéologiques en bitume. *Rédigé par Annick Gervais.*

Les bitumes dans l'Antiquité.

Les bitumes ne sont pas une invention moderne mais leur emploi remonte à la plus haute Antiquité; on en a trouvé en Syrie sur des objets lithiques datés de 40.000 (Néandertal) et il existe même des pièces bituminées encore plus anciennes (150.000 ans). Son utilisation débute aux environs des 7-8^e millénaires av. J.-C. au Pakistan, en Mésopotamie. Les égyptiens se procuraient du bitume pour les procédés de momification - ils le faisaient venir de la Mer Morte - mais c'est la Mésopotamie, au Proche Orient, qui a été de loin le plus gros producteur de bitume et il est donc logique de le voir en tête des pays utilisateurs. Je me bornerai à parler de l'utilisation du bitume en cette contrée, la Mésopotamie; l'usage s'y est poursuivi jusqu'au XV^e siècle après J.-C. et pratiquement jusqu'à nos jours.

L'usage du bitume, lié à ses propriétés, était très divers comme nous le verrons plus loin, il devait représenter une part non négligeable des échanges dans l'économie du Proche-Orient ancien au même titre que le cuivre, la diorite ou le lapis-lazuli.

Dans le Proche-Orient le bitume est abondant en surface; un contexte géologique tourmenté, affecté de fortes secousses telluriques, a favorisé l'apparition en surface de sources de bitume liquide ou de filons d'asphaltites solides. Le bitume exploité dans l'Antiquité l'est essentiellement sous sa forme liquide ou semi-solide. Il s'écoule par des fissures et s'étale plus ou moins largement en mares et bassins.(2)

A sa sortie le bitume est liquide et relativement pur . En s'étalant, il s'oxyde, perd ses composants volatils, se charge d'impuretés minérales et/ou végétales qui changent son aspect physique et ses propriétés. Le bitume issu d'une même source peut- donc être liquide, visqueux ou solide, selon l'endroit où il est prélevé.

Le bitume liquide, collecté à l'aide de pelles, est transporté dans des outres en cuir, des jarres, elles-mêmes transportées par des bateaux exclusivement consacrés à cet usage. Le bitume visqueux est aussi conditionné sur place sous forme de boules roulées dans le sable pour éviter qu'elles collent entre elles . On a retrouvé dans les fouilles d'Our, de Tell el'Ouili de telles boules et la méthode est encore utilisée.(2)

Les ressources naturelles du Proche-Orient.

Les textes anciens, qu'ils datent de la fin du III^e millénaire, qu'il s'agisse des récits d'auteurs grecs et romains comme Xénophon,

Ptolémée, Hérodote, Plutarque, Strabon et Pline ou de la Bible, s'accordent tous sur l'existence de trois zones à gisements de bitume (figure 1):

- les principaux gisements d'asphaltes connus, et pour certains encore exploités, sont localisés à l'ouest de Bagdad en Irak, sur la rive droite de l'Euphrate: Abou-jir, Hit, Ramadi.
- Le pays de Magda dans l'actuelle région de Kirkuk entre les rivières Diyala et Petit Zab ,
- Plus à l'est le Louristan et la Susiane dans l'actuel Khouzistan au sud-ouest de l'Iran comptent plusieurs gisements

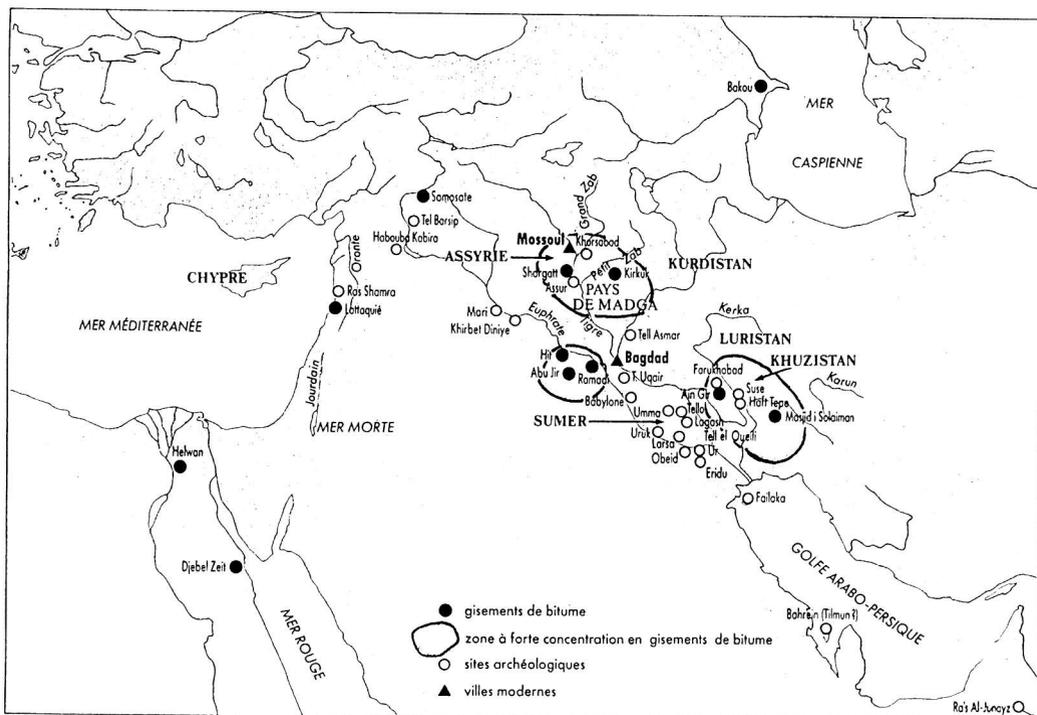


Figure 1 : Les gisements de bitume sont répartis selon trois zones à concentrations importantes (voir texte); quelques gisements secondaires s'étagent depuis le Caucase jusqu'à la Mer Rouge. On sait maintenant que le bitume utilisé à Babylone provenait du gisement de Hit, tandis que les villes Sumériennes s'approvisionnaient probablement dans le pays de Magda ou à Tilmun

Le bitume n'a pas été employé partout au Proche-Orient avec la même intensité. Son utilisation varie selon les époques, en relation avec les ressources naturelles des pays concernés; comme on l'a dit plus haut c'est la Mésopotamie qui a été de loin le plus gros producteur de bitume .

Le matériau brut (asphalte, huile, roche bitumineuse, etc.) qui sert à l'élaboration du bitume archéologique, peut être originaire de l'environnement immédiat des sites, comme en Susiane (Iran), mais il peut être un matériau exotique, importé de loin, donc rare.

Les tablettes cunéiformes, enfin, nous indiquent des producteurs (pays de Magda..) et révèlent chez les anciens mésopotamiens une bonne connaissance des possibilités du matériau. Les nombreux termes mentionnés reflètent la diversité des bitumes utilisés, liquides, solides, mélanges. Les quantités tirées et les prix , variables, sont indiqués.(6-1)

Les principales utilisations des bitumes dans l'Antiquité.

Les propriétés du bitume résultent en une multiplicité d'emploi dont nous citerons les principaux tels qu'ils apparaissent au travers des fouilles archéologiques.(1) et (6)

- c'est un liant utilisé pour la fabrication de mortiers de construction et de mastic imitant la pierre.

- il est utilisé en matériau d'étanchéité pour les sols, les bases des murs (6-2), locaux sanitaires, canalisations, citernes.

- on l'emploie pour calfater bateaux , paniers, outres, nattes et céramiques.

- C'est un adhésif puissant qui sert à fixer des outils dans leurs manches, à réparer des objets , à assembler des éléments de statue, à coller des incrustations.(6-3)

- Les propriétés antiseptiques ont été utilisées en médecine, comme remède; dans les pratiques funéraires de la momification.

- C'est un colorant employé dans la sculpture de pierre comme dans la peinture murale (6-4)

- Le bitume est aussi présent dans l'art du Proche-Orient ancien. Les susiens se sont fait un monopole du mastic de bitume, imitant une pierre noire - très dur - dans lequel ils ont sculpté en ronde bosse ou en relief statuettes, supports, vases, perles, cachets et sceaux cylindres, petits objets de la vie courante. Un exemple tiré des collections du Louvre:

Coupe au bouquetin, Suse XX°-XIX° siècles av J.-C., Figure 2
mastic de bitume H9cm, L22cm (fouilles R. de Mecquenem)

La prospérité dont bénéficia Suse au début du II° millénaire est attestée par la richesse du mobilier des tombes. Outre des parures d'or et d'argent, on plaçait à la disposition des morts de la nourriture dans de la vaisselle commune et dans des vases de luxe taillés dans le mastic de bitume pour imiter une pierre exotique. On ne sait toujours pas pourquoi un tel matériau, le mastic de bitume, a été fabriqué à Suse alors que les calcaires gris-noirs abondent dans la région.- ces mastics étaient employés, en tant qu'objets de luxe, pour les palais et les cultes.

Interrogations des archéologues relatives aux produits pétroliers de l'Antiquité.

Le Louvre possède une collection unique d'objets dits en bitume, en particulier ceux en provenance du site de Suse fouillé dès la fin du XIX° siècle par des missions françaises successives. S'il est fréquent sur les sites archéologiques, le bitume est paradoxalement mal connu. Les archéologues se posent des questions sur son conditionnement à l'état brut, sur l'existence de différentes recettes utilisées, sur la fabrication des mélanges, et enfin sur l'origine géographique des bitumes archéologique.(1)

Il revient à C.Lahanier (1977), du laboratoire des Musées de France, d'avoir jeté les bases d'une classification des objets variés de la collection de Suse en quatre catégories: les pierres, les bitumes, les bitumes siliceux, les mastics de bitume. Parmi ces quatre classes c'est le mastic de bitume qui a paru le plus énigmatique; c'est ainsi que la matière organique de ces mastics est tantôt définie comme un produit pétrolier trouvé en surface, tantôt définie comme matière organique sédimentaire ou kérogène.

Pour palier à des erreurs éventuelles de diagnostic dues à une approche monodisciplinaire, le département des Antiquités Orientales du Musée du Louvre a fait appel à la Société Elf Aquitaine car ses chercheurs travaillant sur les produits pétroliers sont en effet à même de satisfaire la curiosité des archéologues. Pour un pétrolier, un bitume archéologique peut être soumis, comme n'importe quel autre produit pétrolier, à des analyses qui permettent d'en localiser l'origine, de définir à partir de quel matériau brut (asphalte- trouvé en surface-, roche bitumineuse, huile, etc.) il a été préparé.

La géochimie comme support des études archéologiques.

A partir des gisements connus, afin de retracer l'origine géographique des objets bitumineux et leur identification une méthodologie adéquate a été mise au point; elle est schématisée sur la figure 3.(1)

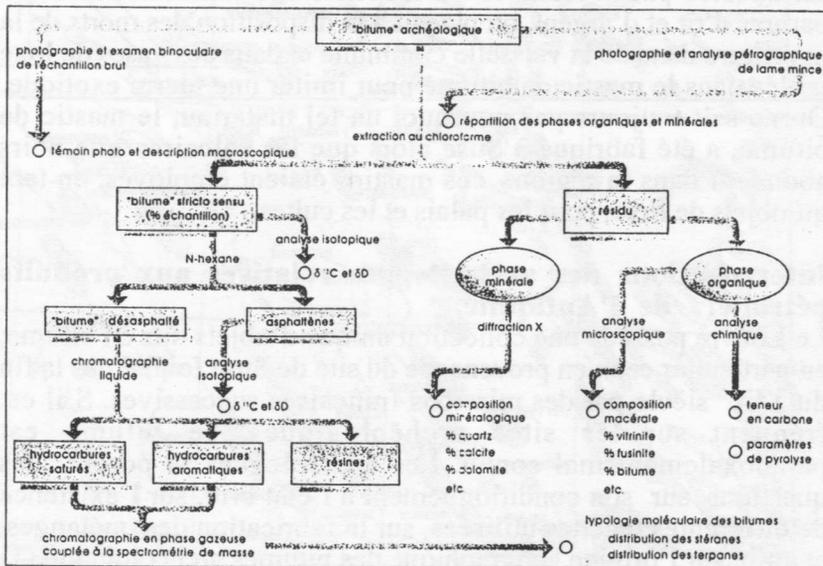


Figure 3 : Protocole utilisé pour l'analyse des bitumes archéologiques.

1.- Une description microscopique et pétrographique est effectuée préalablement à l'analyse chimique de l'échantillon. Cette première étape a évidemment comme but le choix des échantillons microscopiques et significatifs dans l'objet archéologique étudié. Sont alors définis les constituants de base, la granulométrie, la forme des minéraux et la répartition du bitume(1); c'est l'ensemble de ces éléments qui serviront à reconstituer le processus de fabrication du bitume.

2.- On procède ensuite aux analyses physico-chimiques détaillées après une première étape d'extraction au chloroforme:

- si la teneur des produits extractibles au chloroforme dépasse 7 à 10%, on a affaire à ce que l'on baptise **bitume**;
- si la teneur en bitume soluble ne dépasse pas 2% l'échantillon a de fortes chances d'appartenir à la catégorie des

mastics de bitumes; l'identification finale dépend de l'étape suivante.(2-p63)

- on définit également la proportion de résines et asphaltènes (8) dans la partie soluble au chloroforme, et dans la fraction insoluble mesure la part des éléments organiques et minéraux (figure 4)

3.- Viennent ensuite l'analyse moléculaire et l'analyse isotopique.

3.a- L'analyse moléculaire

Comme son nom l'indique, cette étape permet d'identifier les molécules présentes dans le produit d'extraction au chloroforme. En particulier elle va permettre de déterminer si le pétrole a subi une biodégradation. (9)

On peut ainsi caractériser les hydrocarbures contenus dans les matériaux bitumineux(figure 5) et en tirer des informations; par exemple les asphaltes naturels biodégradés présentent un net appauvrissement en n-alcanes dans les hydrocarbures saturés tandis qu' à l'opposé des n-alcanes abondants dans les hydrocarbures saturés sont caractéristiques des mastics de bitume.

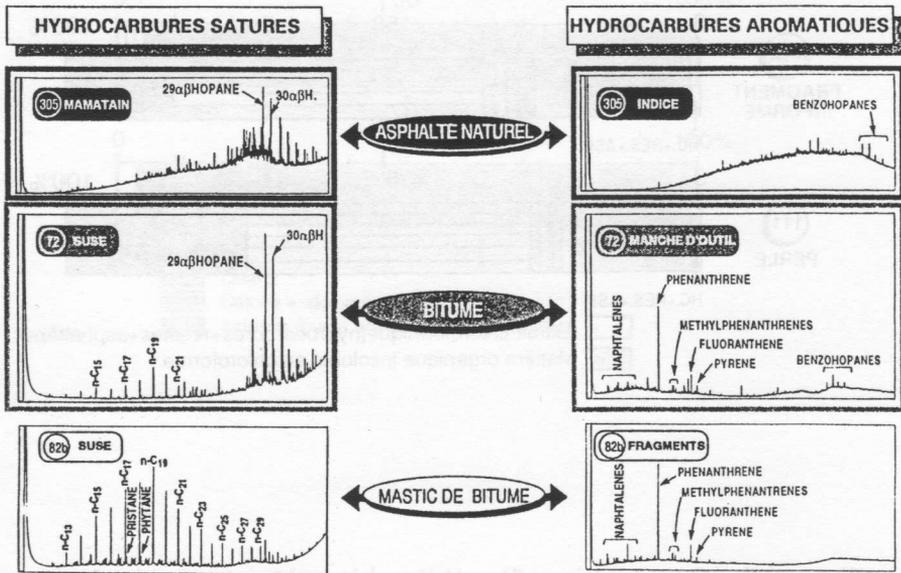


Figure5 : Analyse moléculaire des hydrocarbures. Les mastics de bitume sont caractérisés par des n-alcanes abondants dans les hydrocarbures saturés.

COMPOSITION DES OBJETS BITUMINEUX

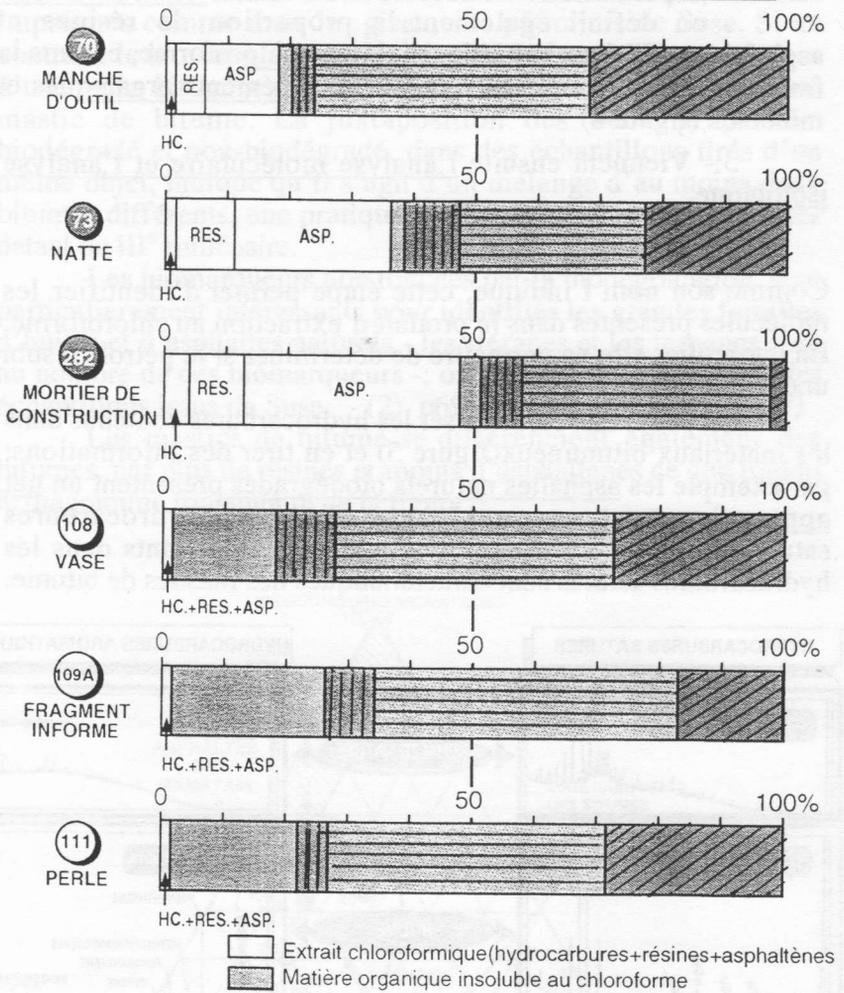
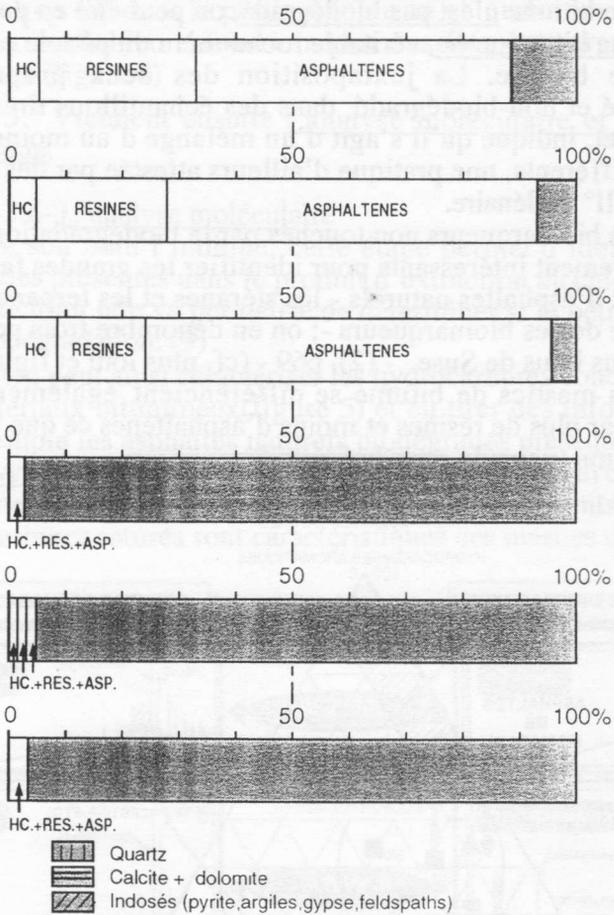


Figure 4 : Composition des objets bitumineux exprimée en pourcentage des éléments principaux : matière organique soluble et insoluble au chloroforme, quatz, calcite+ dolomite, indosés (pyrite, argiles, gypse, feldspaths, etc). La composition de la

COMPOSITION DE LA PHASE ORGANIQUE



phase organique fait ressortir la démarcation tranchée entre **bitumes** (70, 73, 282) et **mastics de bitume** (108, 109, 111) HC pour hydrocarbures.

S'il y a biodégradation (1), le bitume provient de sources d'eau salée avec huile comme à Hit et Abou Jir en Irak ou de réservoirs imprégnés comme dans les gisements pétroliers de Suse. Si au contraire le bitume n'est pas biodégradé, on peut-être en présence d'une roche bitumineuse, véritable roche-mère du pétrole ou d'un mastic de bitume. La juxtaposition des deux propriétés, biodégradé et non-biodégradé, dans des échantillons tirés d'un même objet, indique qu'il s'agit d'un mélange d'au moins deux bitumes différents, une pratique d'ailleurs attestée par des textes datant du III^e millénaire.

Les biomarqueurs non touchés par la biodégradation sont particulièrement intéressants pour identifier les grandes familles d'huiles et d'asphaltes naturels - les stéranes et les terpanes sont au nombre de ces biomarqueurs -; on en dénombre trois pour les échantillons issus de Suse. - (2), p69 - (cf. plus loin et figure 7)

Les mastics de bitume se différencient également des bitumes, par plus de résines et moins d'asphalènes ce que traduit le diagramme triangulaire de la figure 6.

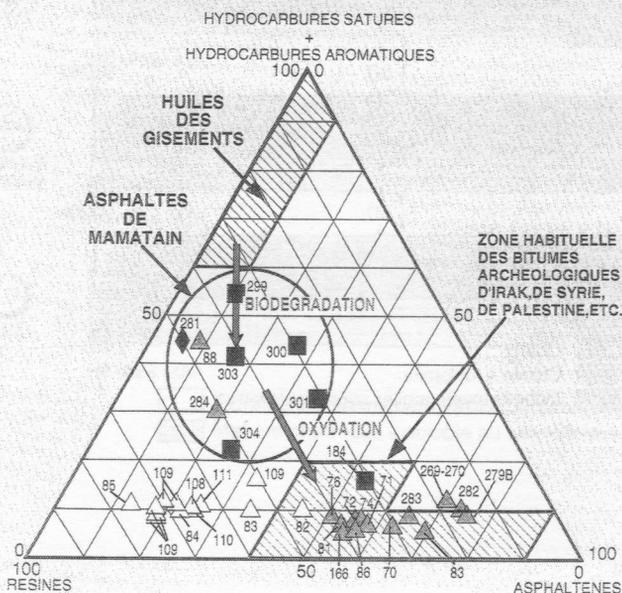


Figure 6 : Diagramme triangulaire représentant la composition des échantillons bitumineux de Suze par référence à d'autres bitumes archéologiques et quelques asphaltes du Louristan et du Khouzistan.

- 3b.- L'analyse isotopique.

Il a été établi que le rapport $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ des asphaltènes fournit un paramètre "génétique" fiable de l'huile originelle car peu affecté par les processus de biodégradation-oxydation qui dégradent les asphaltés naturels.(10); on le détermine en parallèle avec le rapport D/H (10) qui contrairement au rapport précédent se montre très sensible aux agents atmosphériques par suite d'échanges isotopiques avec l'hydrogène de l'eau. A cet égard il est un bon indicateur de la dégradation du bitume par lessivage-oxydation (2).

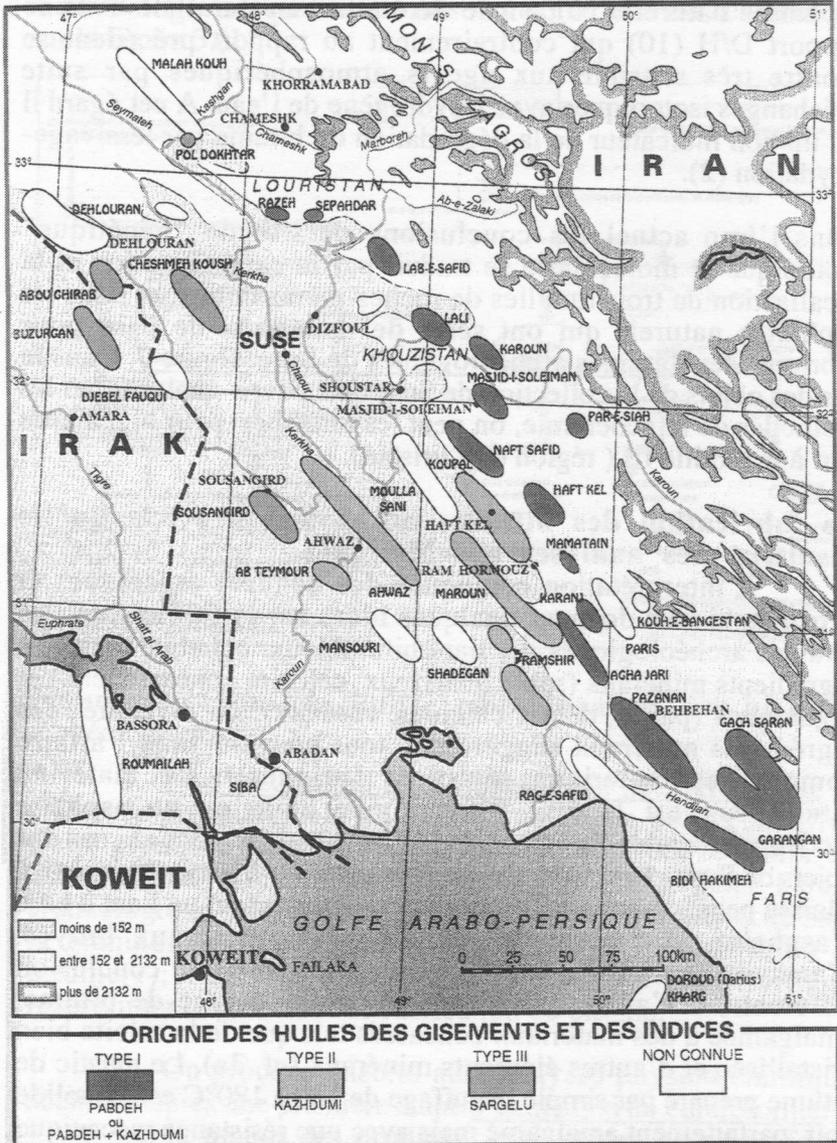
Dans l'Iran actuel les conclusions de l'étude "génétique" isotopique et moléculaire se traduit par la caractérisation et la localisation de trois familles de roches-mères dont sont issus les asphaltés naturels qui ont servi de matériaux de base pour fabriquer les bitumes archéologiques de Suse, figure 7. Dans le cas des objets de la collection de Suse au Louvre analysés par les méthodes de la géochimie, on peut les rattacher pour la majeure part à la famille III (région du Luristan).

La fabrication des bitumes archéologiques tels qu'ils résultent des analyses géochimiques.

L'interprétation conjuguée des données organiques et pétrographiques donnent quelques idées sur la fabrication des bitumes archéologiques. Le liant bitumineux cohabite avec des ingrédients minéraux (sable quartzéux, calcaire concassé, etc.) et organiques (paille, débris calcinés, roseaux). La diversité des ingrédients minéraux suggère que tout pouvait faire l'affaire comme des matériaux réutilisés (briques)). Le matériau bitumineux est le plus souvent une huile ou un asphalte biodégradé semblable à ceux de Hit ou Abou-Jir. Dans le cas des objets de Suse, la texture des objets façonnés à partir des mastics a laissé penser à une texture similaire, comportant un liant à base d'asphalte ou d'huile biodégradé et de minéraux broyés. L'analyse géochimique au contraire a donné une conclusion différente, il s'avère que c'est une poudre à base de bitume, amalgamée à des matériaux concassés tels que de la calcite bien cristallisée et d'autres éléments minéraux (cf. 3a). Le mastic de bitume préparé par simple chauffage de 160 à 180°C est un solide noir, parfaitement amalgamé mais avec une résistance mécanique insuffisante. Cette résistance est acquise lors d'un recuit à 250°C, (par la perte des composés volatils et craquage). C'est par ces procédés que les objets en mastic de bitume acquièrent leur

résistance mécanique permettant ainsi de les sculpter et de les polir comme une véritable roche brute.

L'ÉTUDE ARCHÉOMÉTRIQUE



traduit par la localisation de trois familles de roches-mères dont sont issus les asphaltes naturels ayant servi de matériaux de base aux bitumes archéologiques de Suse.

Conclusion.

Nombre d'interrogations concernant les bitumes archéologiques relèvent directement des méthodes de la géochimie pétrolière; on peut ainsi parler "d'archéologie moléculaire et/ou isotopique" comme le définit l'auteur de la conférence (3) dans la mesure où le champ d'application de l'analyse moléculaire et isotopique est assez varié; citons la détermination des flux d'approvisionnement du site De Tell el'Oueili, ou d'une façon générale le commerce du bitume dans l'Antiquité, l'identification et l'origine des bitumes présents dans les procédés de momification.(3)

Si les procédés des techniques antiques sont connus, il reste encore à en comprendre les motivations

Références

- (1) Le bitume dans l'antiquité.
La Recherche, 22, 152-159, 1991.
- (2) Le Bitume à Suse, collection du Musée du Louvre,
en collaboration avec madame Odile Deschesne,
publication du département des Antiquités Orientales du
Louvre, 444 pages, 1996
- (3) De la géochimie pétrolière à l'étude des bitumes antiques:
l'archéologie moléculaire.
Analisis magazine, 24, M21, 1996
- (4) Les Antiquités Orientales et Islamiques.
Le Louvre, 1991.
- (5) La colle au collagène, innovation du Néolithique.
La leçon inattendue d'une analyse de géochimie
organique.
La Recherche, 284, 33, 1996.
- (6) **Remarque;** le bitume archéologique au Louvre.
Pour les lecteurs désireux de se familiariser avec les objets
en bitumes archéologiques, les collections des Antiquités
Orientales en présentent un certain nombre dans les salles
dédiées à la Mésopotamie et à l'Iran.
- (6-1) On trouvera également une vitrine (sans titre) dans la salle
3, Mésopotamie 2^o et 1^o millénaire av. J.-C. ; cette vitrine
est dévolue au bitume dans l'antiquité et réalisée en écho
au travail réalisé en collaboration entre Odile Deschesne,
archéologue et historienne de l'art et Jacques Connan (4)
N.B. la vitrine, un peu difficile à trouver, se situe à
proximité de la stèle connue sous le nom de "code des lois
de Hammourabi"; côté rue et juste avant le passage vers la
salle 5 des Civilisations Anatoliennes.

- (6-2) salle 6, les peintures murales assyriennes provenant de Til Barsip au IX^e siècle av. J.-C. (Euphrate, Syrie du nord) étaient réalisées au dessus d'une "plinthe" de 50 cm faite de bitume.
- (6-3) Étendard de Mari salle 1; supports de Tepe Ali Abad, salle 9.
- (6-4) Salle 6, peintures de Til Barsip.
- (7) On peut trouver dans la référence (1) un bref historique des analyses antérieures réalisées par des "pétroliers" sur des échantillons archéologiques; l'approche Odile Deschesne, archéologue, et de Jacques Connan semble s'en distinguer par des études systématiques. L'expérience acquise au travers d'une "base de données" accumulée sur une dizaines d'années est exploitée à présent. (2) (3)
- (8) Le bitume, on l'a déjà dit, est un matériau instable par excellence, il durcit, vieillit et se dégrade par action de la chaleur (évaporation), de la lumière (photo-oxydation), de l'eau (lessivage, échanges isotopiques), de l'air (oxydation) et des bactéries (biodégradation); cette évolution irréversible, s'amorce dès l'arrivée du pétrole en surface et se poursuit tout au long des millénaires qui accompagnent l'histoire des objets auquel il est incorporé. (2)
- (9) Dans la figure 4, la composition de la phase organique se scinde en deux fractions; la partie soluble au chloroforme (hydrocarbures = HC, résines, asphaltènes) et la matière organique insoluble au chloroforme. Dans le glossaire (2, p108) les asphaltènes sont définis comme la fraction pétrolière qui précipite dans le n-hexane; elle comporte des agrégats de hauts poids moléculaires (2000 à 20.000, riches en soufre, azote et oxygène)
- (10) en géochimie on tire parti des corrélations des rapports isotopiques de $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ exprimé en $\delta^{13}\text{C}$ en
- $$\%_0 / \text{PDB} = \left[\frac{^{13}\text{C} / ^{12}\text{C} \text{ échantillon}}{^{13}\text{C} / ^{12}\text{C} \text{ étalon}} - 1 \right] \times 1000$$
- et δ^{D} en $\%_0 / \text{SMOW} = \left[\frac{\text{D} / \text{H} \text{ échantillon}}{\text{D} / \text{H} \text{ étalon}} - 1 \right] \times 1000;$

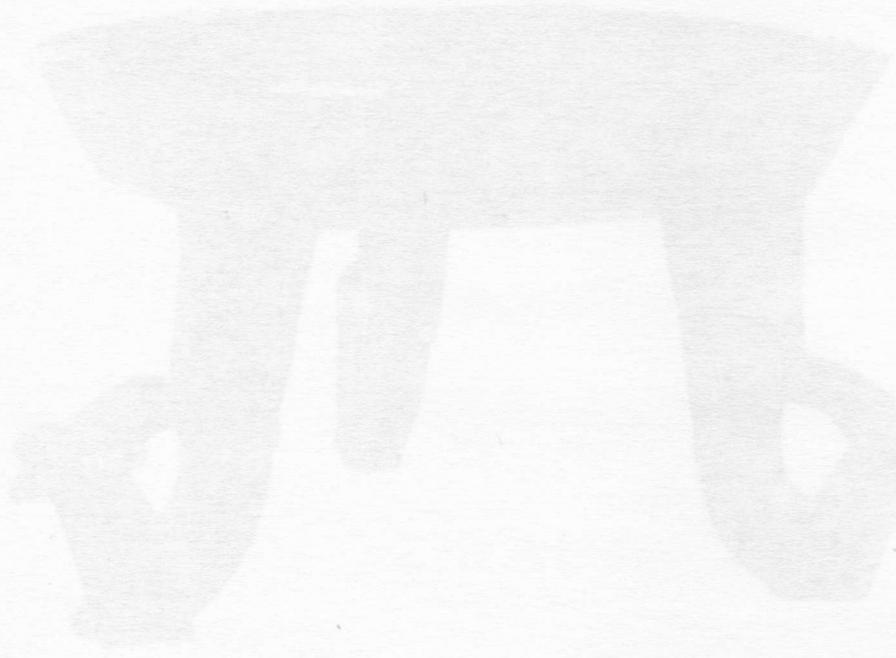


Figure 2: Coupe au benquista, S^{IX} - X^{IX} siècles av. J.C.

A.M.I.S

**Association des Amis
de la Collection de Minéraux de la Sorbonne**

Tour 25 - Rez-de-Chaussée

4, place Jussieu
75252 PARIS Cedex 05