

Des chasseurs de miel néolithiques aux sculpteurs du XIX^e siècle

Une histoire des produits de la ruche et des cires revisitée par la chimie analytique

Martine Regert

Résumé Les matériaux à base de cire ont été exploités depuis des temps reculés pour un panel d'utilisations diversifiées. Constitués de mélanges moléculaires complexes présentant une large gamme de masse molaire, de volatilité et de polarité, ils ont pu se conserver au sein de différents objets archéologiques et œuvres d'art. L'un des seuls moyens de déterminer leur nature, leur degré d'altération et leur histoire est d'élucider leur composition moléculaire. Cet article montre comment, à partir de microéchantillons prélevés sur divers objets, il est possible d'identifier les cires et leurs adjuvants à partir de leurs constituants à longue chaîne hydrogénéocarbonée grâce à des méthodologies analytiques spécifiques fondées sur la mise en œuvre de techniques complémentaires tant séparatives que structurales et élémentaires.

Mots-clés Cire d'abeille, CPG-SM, altération, archéologie, patrimoine culturel.

Abstract From neolithic honey hunters to XIXth century sculptors: the history of wax products highlighted by analytical chemistry

Wax substances have been exploited since ancient times for a large variety of uses. Made of complex molecular mixtures presenting a wide range of molecular weight, volatility and polarity, they may be preserved in archaeological objects and works of art. The only way to assess their nature, their degree of alteration and their history is to proceed to their chemical analysis in order to elucidate their complex molecular composition made of long chain constituents. This paper shows that combining complementary analytical techniques (separative, elementary and structural analyses) is an heuristic way to elaborate the history of waxy substances exploited through time.

Keywords Beeswax, GC-MS, alteration, archaeology, cultural heritage.

De tout temps, les substances naturelles ont constitué des ressources indispensables au développement de l'être humain en lui permettant de se nourrir et de se soigner (produits laitiers, matières grasses animales, huiles végétales, etc.). Certaines de ces substances étaient dotées d'une valeur symbolique non négligeable, que ce soit en raison de leur odeur, de leur aspect ou de leur rareté (encens, myrrhe, ambre, miel et cire). Parmi elles, les produits de la ruche (cire, miel, propolis), ou plus largement l'ensemble des cires, qu'elles soient d'origine animale (cire d'abeille, spermaceti), végétale (carnauba, candellila) ou fossile (paraffine), constituent une catégorie de matériaux présentant des propriétés spécifiques qui ont été recherchées et utilisées par l'Homme à différentes périodes.

Comment appréhender la chronologie d'exploitation de ces ressources pour les temps anciens ? À partir de quelle période ont-elles été recherchées ? Quels étaient les savoir-faire liés à leur exploitation et quelles étaient leurs utilisations ?

Jusqu'au début des années 1990, ces questions n'avaient toujours pas de réponse, même si quelques peintures rupestres dont la chronologie était incertaine semblaient indiquer que les propriétés des produits de la ruche étaient connues de longue date. C'est grâce aux développements réalisés dans le domaine de la chimie analytique et surtout à leur utilisation dans le champ de l'archéologie qu'il a été possible d'appréhender de telles problématiques.

Les premières ruches exploitées étaient des ruches sauvages. L'acquisition, l'utilisation ou la consommation de cire d'abeille ou de miel n'a donc laissé que peu voire pas de traces visibles sur les sites archéologiques. Les recherches initiées il y a une quinzaine d'années visant à identifier le contenu organique de vases préhistoriques ou à déterminer la nature de matières adhésives utilisées pour emmancher des outils lithiques ou osseux ont ouvert la voie à la reconnaissance de la cire d'abeille grâce à son empreinte chimique dans différents contextes archéologiques.

Après avoir présenté les vestiges ou œuvres d'art en cire qui nous sont parvenus à travers les âges et abordé la composition moléculaire des matériaux cireux, nous montrerons comment le défi analytique de la caractérisation de matériaux organiques complexes, transformés par l'Homme et altérés, a pu être relevé en utilisant les techniques chromatographiques et la spectrométrie de masse. Nous aborderons alors la question de l'histoire de la cire d'abeille et des autres matériaux cireux à travers divers exemples en contexte archéologique ou muséal.

Les cires à travers les âges : quels vestiges conservés ?

Avant les recherches menées en chimie analytique sur le contenu des céramiques néolithiques, les plus anciens vestiges témoignant de la récolte des produits de la ruche

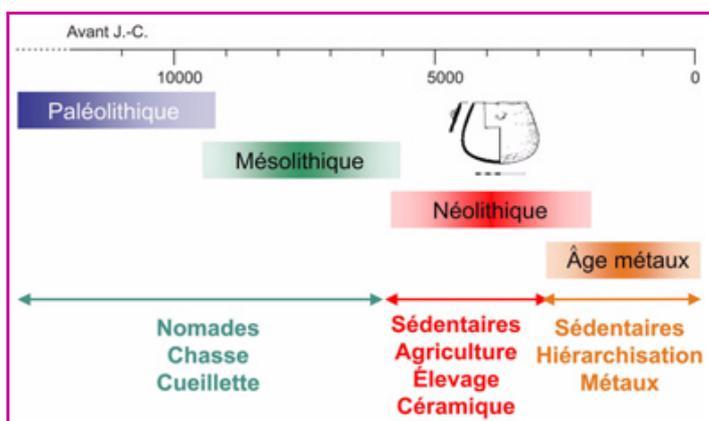


Figure 1 - Jalons chronologiques pour la préhistoire européenne indiquant les grandes phases d'évolution depuis le Paléolithique jusqu'aux âges des métaux divisés en âges du bronze et du fer.

étaient des peintures rupestres du levant espagnol, remontant vraisemblablement à la fin du Mésolithique ou au début du Néolithique (figure 1) [1]. À cette époque, seules les ruches sauvages étaient connues. Sur les représentations sont clairement visibles des échelles de cordes, probablement tendues à flanc de falaise, sur lesquelles grimpent des individus en direction de ruches faciles à reconnaître par la présence des abeilles représentées. Dans certains cas, les « chasseurs de miel », pour le dire comme Éric Valli [2-3], portent un panier probablement destiné à recueillir une partie de la ruche riche en miel et en cire. La chronologie du passage de l'exploitation des ruches sauvages aux ruches domestiques n'est pas connue mais les plus anciens témoins de ruches domestiques remontent à la 5^e dynastie égyptienne (2^e moitié du 2^e millénaire avant notre ère). Il s'agit de scènes représentant des activités de récolte de cire et de miel à partir de ruches en terre crue [4]. Des ruches sont également connues pour les périodes hellénistique et romaine [5].

À partir de l'Antiquité, plusieurs auteurs, dont Pline l'Ancien et Dioscoride, mentionnent l'usage et les modes de préparation de la cire d'abeille.

Outre ces sources textuelles et iconographiques, certains objets et œuvres d'art contenant encore de la cire d'abeille, constituent des témoins directs de l'utilisation des produits de la ruche (figure 2).

La cire a ensuite continué à être utilisée pour divers usages, que ce soit pour la réalisation de portraits funéraires (figure 2, centre), de sculptures ou encore pour l'éclairage [6-9].



Figure 2 - Exemples d'objets et œuvres d'art contenant de la cire d'abeille. De gauche à droite : récipient néolithique en céramique ayant contenu de la cire d'abeille, portrait du Fayoum à l'encaustique, tablette à écrire antique recouverte d'une couche de cire.

Bien que rarement utilisée brute et fréquemment altérée au cours du temps, la cire d'abeille peut se conserver pendant des millénaires dans des récipients en céramique (figure 2, dessin gauche). On ne la détecte alors qu'après analyse chimique à partir de résidus carbonisés au fond de récipients ou après extraction à partir de tessons poreux au sein desquels elle a été piégée. Utilisée sur des tablettes à écrire antiques, elle est souvent noire car teintée dans la masse (figure 2, photo à droite). Dans des sculptures, il est difficile de savoir si seule de la cire d'abeille a été utilisée ou si d'autres cires composent l'œuvre d'art, en particulier à partir du XIX^e siècle, période au cours de laquelle la sculpture en cire a connu un renouveau lié à la diversification des matériaux employés [10]. Différentes cires peuvent alors avoir été mélangées entre elles et à d'autres matériaux jouant le rôle de pigments (ocres, oxydes de fer, pigments au cuivre, etc.), de charges (amidon, carbonates de calcium par exemple), d'opacifiants (carbonate de plomb) ou de durcissants (résines).

La détermination de la nature des matériaux impliqués dans les objets contenant des cires repose sur une bonne connaissance de leur composition chimique et des altérations qui les ont affectées, dont nous fournissons maintenant un rapide aperçu.

Composition chimique et altération des matériaux cireux

Les cires sont des mélanges moléculaires complexes contenant des composés à longue chaîne hydrogénéocarbonée tels que des *n*-alcanes, des acides gras, des alcools ou des esters. Certains matériaux, essentiellement à base de triglycérides, sont aussi considérés comme des cires car ils en présentent toutes les propriétés (cire du Japon). En règle générale, les processus biosynthétiques à l'origine de la formation des constituants lipidiques des cires donnent naissance, en fonction des espèces considérées, à des assemblages spécifiques caractérisés par des distributions d'homologues moléculaires typiques d'un matériau donné. Le tableau 1 résume les principaux biomarqueurs présents dans les différentes cires qu'il est possible de retrouver en contexte patrimonial.

Parmi l'ensemble de ces cires, la cire d'abeille est sans conteste celle qui a été la plus étudiée. En fonction du contexte environnemental dans lequel elle s'est conservée, différents processus d'altération ont pu être mis en évidence [11]. Dans des contextes chauds et secs, tels que les tombes égyptiennes, il est fréquent que la distribution en *n*-alcanes soit profondément modifiée. L'exposition à des températures relativement élevées de l'ordre de 30 à 40 °C pendant des millénaires provoque en effet une vaporisation de ces composés. Les alcanes les plus légers sont préférentiellement affectés par ce processus. Le traitement thermique de la cire par l'Homme peut également être à l'origine de ce phénomène et conduire à la disparition totale des alcanes. À la surface de sculptures en cire, des cristallisations blanches, témoignant de la migration d'acides gras et/ou d'alcanes sont souvent observées. Les esters, quant à eux, sont sensibles aux phénomènes d'hydrolyse. Dans des contextes humides, des profils d'esters modifiés, dans lesquels les esters de plus faible poids moléculaire sont préférentiellement hydrolysés, ont été décrits dans plusieurs échantillons archéologiques. Dans ce cas, de l'acide palmitique et des alcools à nombre pair d'atomes de carbone sont libérés. Enfin, les polyphénols présents en faible quantité

Nom de la cire	Origine	Constituants moléculaires majoritaires
Cire d'abeille	animale produite par les abeilles	- <i>n</i> -alcanes nombre impair d'atomes de carbone (C ₂₁ à C ₃₁ , C ₂₇ majoritaire) - acides gras nombre pair d'atomes de carbone (C ₂₂ à C ₃₄ , C ₂₄ majoritaire) - esters palmitiques nombre pair d'atomes de carbone (C ₄₀ à C ₅₂ avec maxima à C ₄₀ et C ₄₆)
Spermaceti	animale produit dans le crâne des cachalots	- esters nombre pair d'atomes de carbone (C ₂₆ à C ₃₄ , C ₃₀ majoritaire)
Carnauba	végétale issue des feuilles de divers arbres, en particulier <i>Copernicia cerifera</i> qui pousse en Amérique, notamment au Brésil	- alcools linéaires nombre pair d'atomes de carbone (C ₂₈ à C ₃₄ , C ₃₂ majoritaire) - esters à longue chaîne de carbone nombre pair d'atomes de carbone (C ₄₈ à C ₆₂ , C ₅₆ majoritaire)
Candelilla	végétale produite par les feuilles de diverses variétés d'euphorbes (surtout Mexique et sud des États-Unis)	- <i>n</i> -alcanes nombre impair d'atomes de carbone (C ₂₉ à C ₃₃ , C ₃₁ majoritaire)
Cire du Japon	végétale, agent protecteur des noyaux de plantes du genre <i>Rhus</i> (sumacs) poussant en Chine et au Japon	- triglycérides nombre pair d'atomes de carbone pour les acides gras de C ₄₈ à C ₅₄ (C ₄₈ majoritaire)
Paraffine	substance fossile	- <i>n</i> -alcanes nombre pair et impair d'atomes de carbone généralement compris entre 21 et 35 atomes de carbone, avec un maximum autour de C ₂₇ ou C ₂₉
Ozokérite	substance fossile	- <i>n</i> -alcanes nombre pair et impair d'atomes de carbone généralement compris entre 21 et 60 atomes de carbone répartition bimodale autour de C ₂₇ et C ₄₂

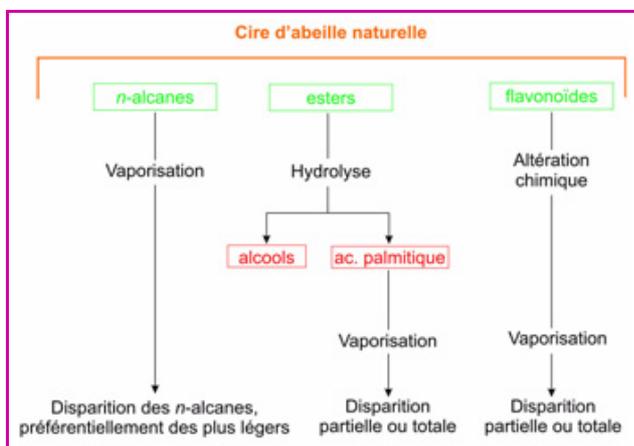


Figure 3 - Bilan des mécanismes d'altération et des produits de dégradation identifiés dans des cires d'abeilles archéologiques. En vert : biomarqueurs initiaux de la cire d'abeille. En rouge : marqueurs de dégradation.

dans la cire d'abeille et responsables de sa couleur sont également susceptibles d'être dégradés et vaporisés au cours du temps. Le schéma de la *figure 3* résume les principales altérations qui ont été caractérisées à partir de l'analyse d'échantillons anciens contenant de la cire d'abeille.

Cet aperçu synthétique de la composition chimique des cires et de leur altération révèle toute leur diversité et leur complexité à partir desquelles il a été possible de mettre au

point des stratégies analytiques spécifiques adaptées à leurs caractéristiques.

L'identification des cires anciennes : une stratégie analytique spécifique

Les cires sont des matériaux constitués de mélanges moléculaires particulièrement complexes. Elles contiennent à la fois des composés polaires et apolaires répartis sur une large gamme de volatilité et de masse molaire (d'environ 300 pour les acides gras à plus de 800 pour les esters et triglycérides). Lorsqu'elles sont issues d'objets ou d'œuvres du patrimoine, elles ont été transformées par l'Homme, éventuellement mélangées à d'autres substances, puis altérées par un ensemble de processus naturels. En raison du caractère unique et précieux de certains objets, seuls des microprélèvements, parfois invisibles à l'œil nu, peuvent être réalisés. À cela s'ajoute le fait que dans la plupart des cas, aucune information n'est disponible sur la nature des matériaux présents dans un échantillon, ni sur leur concentration ou leur degré d'altération.

Afin de séparer et d'identifier les constituants moléculaires présents dans des matériaux cireux anciens, une méthodologie analytique spécifique a dû être élaborée. Dans certains cas, les échantillons sont tout d'abord étudiés par des techniques d'analyse globale qui peuvent être mises en œuvre sans aucune préparation de l'échantillon. Elles permettent d'obtenir une empreinte spectrale, que ce soit par spectrométrie infrarouge ou par spectrométrie de masse [8,12-13]. Par comparaison des spectres obtenus à ceux

issus de bases de données, il est possible d'avoir une idée de la nature des matériaux à rechercher. S'ils contiennent des cires, il est alors nécessaire de disposer de techniques séparatives rapides (chromatographie en phase gazeuse, CPG), permettant en une seule analyse d'avoir accès à un maximum de composés moléculaires après une préparation minimale de l'échantillon pour éviter toute perte de matière. Certains auteurs ont privilégié les analyses de ces matériaux après une étape de pyrolyse [14] ou de méthanolyse [15]. Cependant, force est de constater que dans ce cas, certaines liaisons chimiques sont coupées préalablement à l'analyse et seuls les produits d'hydrolyse des esters ou des triglycérides sont retrouvés. Il en résulte une perte d'information sur le degré d'altération des matériaux étudiés. Lorsque des mélanges de cires différentes ont été élaborés, le signal obtenu est relativement complexe, et il est difficile d'attribuer chaque alcool et acide gras à son ou ses précurseur(s) et donc d'obtenir des informations complètes sur l'ensemble des substances mélangées.

Les recherches les plus récentes tendent ainsi à montrer qu'en travaillant dans des conditions particulières de chromatographie en phase gazeuse, avec couplage à la spectrométrie de masse si nécessaire (CPG-SM), il est possible en une seule analyse et après préparation minimale de l'échantillon de caractériser des mélanges très complexes et dégradés [7, 16]. En outre, lorsque la présence de composés plus lourds (mono-, di- et hydroxyesters) le nécessitait, des analyses en spectrométrie de masse avec ionisation par électrobulbion (ESI, electrospray) suivies de spectrométrie de masse tandem (MS/MS) ont permis d'élucider leur structure moléculaire (figure 4) [17].

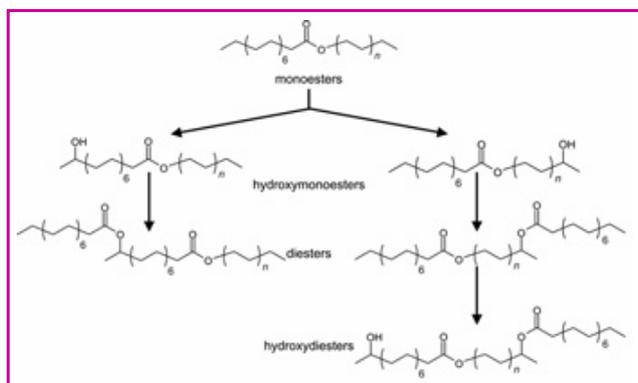


Figure 4 - Formules des mono-, di- et hydroxyesters identifiés dans la cire d'abeille par spectrométrie de masse (d'après Garnier *et al.*, 2002, p. 4872 [17]).

Enfin, dans le but de détecter et caractériser des pigments, charges et opacifiants, des tests microchimiques pour la recherche d'amidon et des analyses élémentaires et structurales non invasives se sont révélés être des techniques complémentaires des analyses séparatives. Grâce à cette méthodologie originale, il a été possible d'appréhender l'histoire des matériaux cireux depuis le Néolithique jusqu'à des périodes récentes.

De l'identification physico-chimique à l'histoire des cires

Les recherches menées par diverses équipes, particulièrement en Angleterre et en France, sur la caractérisation des constituants moléculaires piégés dans

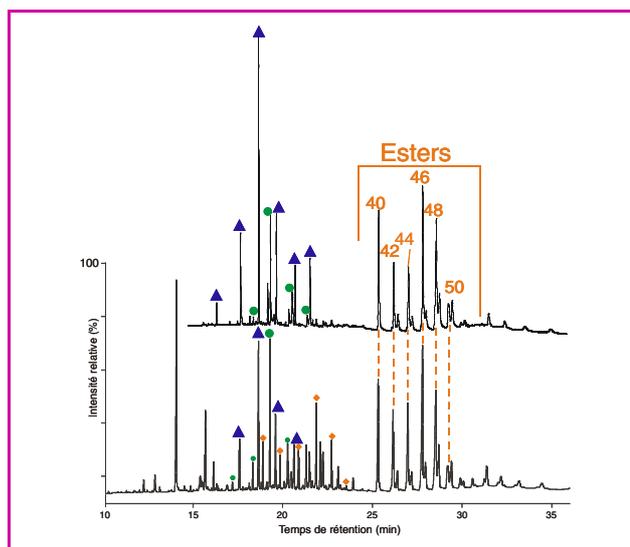


Figure 5 - Chromatogramme d'une cire d'abeille actuelle de référence (en haut) et d'une cire d'abeille fortement hydrolysée provenant d'une céramique néolithique du site de Bercy à Paris (en bas).

Orange : esters de la cire d'abeille avec indication du nombre d'atomes de carbone. Triangles bleus : n -alcane de la cire d'abeille. Disques verts : acides gras de la cire d'abeille. Losanges oranges : alcools libérés lors de l'hydrolyse naturelle des esters de la cire d'abeille.

des céramiques archéologiques ont rapidement donné lieu à la découverte de cire d'abeille. Il est ainsi apparu que les premières manifestations de l'utilisation de cette substance naturelle remontaient au début du Néolithique en Europe [11, 18-20]. Dans les plus anciens vases néolithiques, la cire est retrouvée pure dans un état plus ou moins altéré. La figure 5 présente un chromatogramme obtenu sur un échantillon de céramique du site néolithique de Bercy contenant une cire d'abeille fortement hydrolysée, comparé à celui d'une cire actuelle de référence. À partir du Néolithique moyen, la cire est parfois mélangée à d'autres matériaux dans certains récipients. Sur le site néolithique de Chalain par exemple, mais cela a aussi été décrit pour des sites médiévaux [16], des biomarqueurs de cire d'abeille ont été repérés au sein d'assemblages moléculaires complexes d'acides gras, de stérol, mono-, di- et triglycérides, indiquant la présence d'une matière grasse animale (figure 6). Quel est le rôle de la cire dans un tel cas ? Les hypothèses sont multiples. Elle peut avoir été utilisée pour imperméabiliser les récipients poreux. Mais il est aussi possible qu'elle soit le seul vestige de l'utilisation d'un miel mal purifié qui aurait été ajouté à un ragoût afin de l'agrémenter. On serait alors en présence des premières recettes au miel au 3^e millénaire avant notre ère. Les propriétés de la cire d'abeille en font un matériau qui a été employé à de multiples usages au cours du temps (figure 7) et d'autres hypothèses sont probablement envisageables.

Plus tardivement encore, à l'âge du fer, sur le site du Grand Aunay dans la Sarthe, un tesson a livré un profil chromatographique particulier à partir duquel les esters de la cire d'abeille se sont révélés être les seuls biomarqueurs de la cire conservés [21]. Ils étaient associés à des composés triterpéniques typiques de brai de bouleau (figure 8). Ce matériau est probablement la première matière adhésive organique fabriquée par l'Homme par chauffage d'écorce de bouleau blanc. Le brai ressemble à un goudron noir, odorant et collant, dont les premiers indices ont été retrouvés sur le

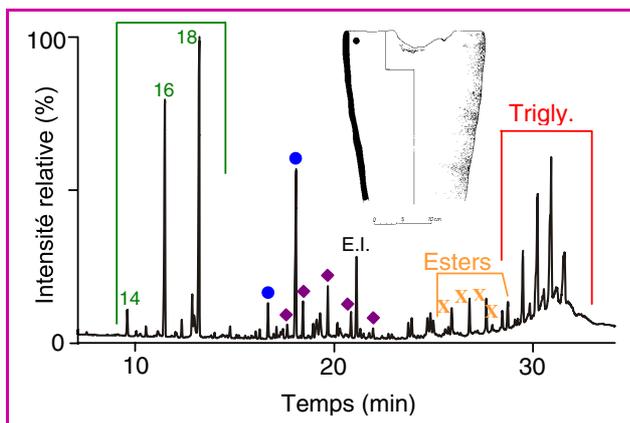


Figure 6 - Chromatogramme d'un résidu organique conservé dans un récipient en céramique néolithique d'un des sites de Chalain dans le Jura caractérisé d'un mélange de cire d'abeille et de matière grasse animale.

Rouge : triglycérides des graisses animales. Vert : acides gras saturés à 14, 16 et 18 atomes de carbone issus de l'hydrolyse des esters et des triglycérides. Orange : esters de la cire d'abeille. Cercles bleus : *n*-alcane de la cire d'abeille. Losanges violets : alcools linéaires issus de l'hydrolyse des esters de la cire d'abeille.

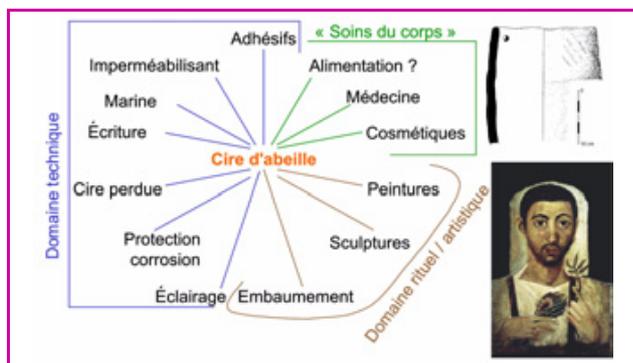


Figure 7 - Les différentes utilisations possibles de la cire d'abeille. Le dessin correspond à un vase néolithique ayant contenu un mélange de graisses animales et de cire d'abeille et la photo à un portrait funéraire du Fayoum réalisé à l'encaustique.

site de Königsau en Allemagne [22] datant du Paléolithique moyen, donc du temps de l'Homme de Néandertal. L'adjonction de cire d'abeille à du brai de bouleau, qui a été pour l'instant retrouvée sur un unique exemple, tend à faire penser que des innovations se produisent pendant les âges des métaux dans la fabrication des adhésifs. Il n'est pas impossible que la fabrication de ces matériaux ait bénéficié de l'avancée des connaissances des populations de l'époque dans les arts du feu pour améliorer les propriétés des adhésifs en y incorporant des adjuvants tels que la cire d'abeille qui est un excellent plastifiant, témoignant ainsi de l'inventivité des artisans à cette époque charnière entre la préhistoire et les périodes historiques.

À ces périodes pré- et protohistoriques, les matériaux contenant de la cire d'abeille demeurent cependant relativement simples et ne contiennent qu'un ou deux ingrédients. À partir de l'Antiquité, les mélanges à base de cire d'abeille se diversifient par l'addition de pigments pour la réalisation de tablettes à écrire en cire, ou encore pour la création de portraits, tels que ceux du Fayoum.

Force est de constater que les données chimiques sur la cire sont ensuite très rares pour toute la période médiévale

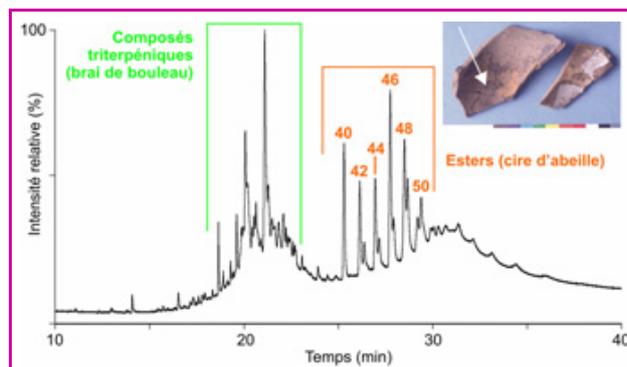


Figure 8 - Chromatogramme obtenu sur un résidu contenu dans un tesson du site de l'âge du fer du Grand Aunay (Sarthe), montrant un mélange de brai de bouleau et de cire d'abeille.

et même les siècles suivants. En revanche, à partir du XIX^e siècle, nous disposons de données sur les sculptures en cire. À cette époque, d'autres cires que la cire d'abeille ont été exploitées et l'analyse chimique de plusieurs œuvres a apporté des informations intéressantes sur les savoir-faire des sculpteurs. La cire d'abeille demeure certes toujours utilisée mais elle est fréquemment mélangée à un grand nombre d'autres ingrédients. Si dans le cas d'échantillons archéologiques, la quantité de matière disponible pour l'analyse est souvent suffisante, les sculptures en cire posent le problème différemment. Œuvres d'art à part entière, elles sont uniques, et seuls des microprélèvements invisibles à l'œil nu sont envisageables. Une combinaison de techniques d'analyse non invasives pour la caractérisation de matières inorganiques et de techniques d'analyse des substances organiques sur microprélèvement est alors de rigueur. Afin de comprendre l'architecture interne de la sculpture et de repérer les épisodes de restauration, photographies en lumière naturelle et sous UV puis radiographies sont également pratiquées. La figure 9 met par exemple en évidence les armatures métalliques internes d'une petite sculpture du Musée d'Orsay (parties claires sur la radiographie au niveau de la colonne vertébrale, des jambes et des bras), tandis que la photographie sous ultraviolet souligne les épisodes de restauration localisés autour de fissures (base du cou, haut de la cuisse gauche et tibia droit), permettant de mieux connaître l'œuvre, sa genèse et son état de conservation.

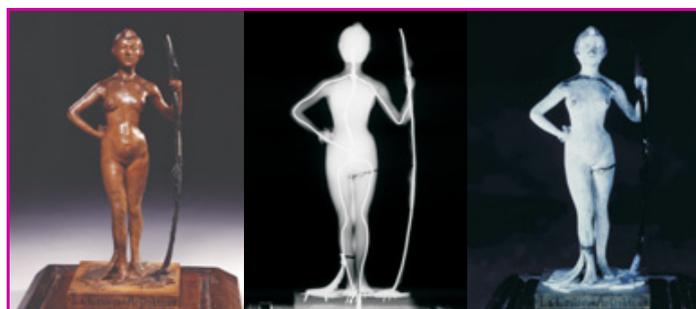


Figure 9 - De gauche à droite : photographie sous lumière naturelle, radiographie et photographie sous UV d'une sculpture du Musée d'Orsay, *La critique artistique* par François-Rupert Carabin (1862-1932).

La radiographie met en évidence les armatures métalliques internes et l'assemblage entre la sculpture et le socle ; la photographie sous UV révèle des fractures ou des fissures et des épisodes de restauration localisés autour de ces lacunes. © C2RMF, photographies Dominique Bagault ; radiographie Thierry Borel.

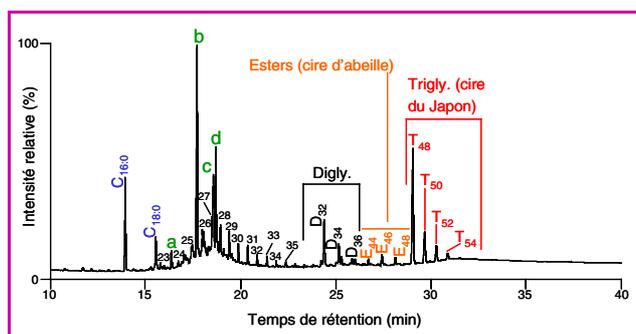


Figure 10 - Chromatogramme d'un échantillon prélevé sur une sculpture de A.-J. Dalou comprenant un mélange de cire d'abeille en faible quantité (esters (cire d'abeille) en orange), cire du Japon (diglycérides en noir et triglycérides en rouge), résine de conifère (diterpènes a, b, c et d en vert), paraffine (alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone de 23 à 35 éluant entre 15 et 25 min) et peut-être stéarine (acides gras en bleu).

Certains sculpteurs ont élaboré des mélanges particulièrement complexes afin de rechercher des propriétés bien spécifiques pour travailler la matière. Aimé-Jules Dalou (1838-1902), qui n'a pourtant que rarement utilisé la cire dans ses œuvres, a réalisé un mélange original dans l'une de ses productions artistiques (figure 10). Étonnamment, il a utilisé de la cire du Japon comme substance majoritaire et non de la cire d'abeille, néanmoins décelée en faible quantité. Outre ces deux matériaux, de la résine de conifère, détectée grâce à la présence de diterpènes spécifiques, a été ajoutée. Son rôle est de durcir la cire, de la colorer et de la rendre plus collante. La paraffine rajoutée à ces substances naturelles avait vraisemblablement pour but de diminuer le coût des matières premières utilisées. Les acides gras présents (acides palmitique et stéarique) indiquent peut-être l'ajout de stéarine, un corps gras synthétisé à partir du XIX^e siècle par saponification de graisses animales. En outre, l'analyse par microfluorescence X a permis de montrer la présence d'une charge à base de calcium et d'un pigment contenant du fer. La couleur sombre de la sculpture est ainsi probablement à attribuer à la présence d'une résine de conifère maintenant oxydée et à celle de ce pigment à base de fer. Cet exemple représente probablement l'un des cas de recettes les plus complexes témoignant de l'ingéniosité et de l'inventivité technique de certains sculpteurs dans le courant du XIX^e siècle.

Conclusion

L'histoire des matériaux à base de cire était essentiellement appréhendée à partir des données textuelles ou iconographiques. Des recherches analytiques sur les sculptures en cire ont débuté dans les années 1980, mais les colonnes chromatographiques étaient alors peu adaptées à la séparation des constituants moléculaires des cires. De plus, les laboratoires de musées ne disposaient pas alors du couplage avec la spectrométrie de masse, ce qui limitait considérablement les interprétations. Les recherches sur les cires ont réellement émergé et se sont développées dans le courant des années 1990, à partir du moment où il a été possible de travailler dans des conditions chromatographiques spécifiques en CPG. Plus récemment, l'utilisation de l'ionisation par électrobulbation a permis des avancées novatrices, ouvrant la possibilité de caractériser des biomarqueurs dont la structure était encore mal connue. On est maintenant passé de l'élaboration d'une méthodologie analytique adaptée à ces

matériaux à son application à des corpus conséquents et cohérents d'objets archéologiques et d'œuvres d'art permettant de remonter aux origines mêmes des premières exploitations des produits de la ruche au Néolithique, d'en comprendre l'évolution et d'en dresser un panorama général à l'échelle du continent européen.

Références

- [1] Crane E., *The archaeology of beekeeping*, Cornell University Press, New York, 1983.
- [2] Valli E., *Nomades du miel*, Éditions de La Martinière, 1998.
- [3] Valli E., Majani A., *Chasseurs d'éternel - Chasseurs de miel, chasseurs des ténébres*, DVD, Éditions Montparnasse, 2002.
- [4] Serpico M., White R., Oil, fat and wax, *Ancient Egyptian Materials and Technology*, P.T. Nicholson, I. Shaw (eds), University Press, Cambridge, 2000.
- [5] Evershed R.P., Dudd S.N., Anderson-Stojanovic V.R., Gebhard E.R., New chemical evidence for the use of combed ware pottery vessels as beehives in Ancient Greece, *J. Archaeol. Sc.*, 2003, 30, p. 1.
- [6] von Schlosser J., *Histoire du Portrait en Cire*, Macula, Paris, 1997.
- [7] Regert M., Langlois J., Colinart S., Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures, *J. Chrom. A*, 2005, 1091, p. 124.
- [8] Regert M., Langlois J., Laval E., Le Hô A.-S., Pagès-Camagna S., Elucidation of the molecular and elementary composition of organic and inorganic substances involved in 19th century wax sculptures using an integrated analytical approach, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 577, p. 140.
- [9] Evershed R.P., Vaughan S.J., Dudd S.N., Soles J.S., Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from Late Minoan Crete, *Antiquity*, 1997, 71, p. 979.
- [10] Colinart S., Matériaux constitutifs, *Sculptures en Cire de l'Ancienne Egypte à l'Art Abstrait*, sous la direction de J.-R. Gaborit et J. Ligot, Éditions RMN, Paris, 1987.
- [11] Regert M., Colinart S., Degrand L., Decavallas O., Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts, *Archaeometry*, 2001, 43(4), p. 549.
- [12] Regert M., Rolando C., Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2002, 74, p. 965.
- [13] Regert M., Guerra M.-F., Reiche I., Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel, *Techniques de l'Ingénieur*, 2006, P 3780, p. 1-21 ; P 3781, p. 1-11 ; P 3782 pour la bibliographie.
- [14] Bonaduce I., Colombini M.P., The characterization of beeswax in works of art by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry procedures, *J. Chrom. A*, 2004, 1028, p. 297.
- [15] Bleton J., Tchaplà A., de Bazelaire A., Contribution à l'étude de matériaux d'inclusion prélevés sur des dalles épigraphiques dans trois églises de la région parisienne, *Rev. Archéom.*, 2001, 25, p. 217.
- [16] Charters S., Evershed R.P., Blinkhorn P.W., Denham V., Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics, *Archaeometry*, 1995, 37, p. 113.
- [17] Garnier N., Cren-Olivé C., Rolando C., Regert M., Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2002, 74, p. 4868.
- [18] Heron C., Nemcek N., Bonfield K.M., Dixon D., Ottaway B.S., The chemistry of Neolithic beeswax, *Naturwissenschaften*, 1994, 81, p. 266.
- [19] Regert M., Dudd S.N., Pétrequin P., Evershed R.P., Fonction des céramiques et alimentation au Néolithique final sur les sites de Chalain : de nouvelles voies d'étude fondées sur l'analyse chimique des résidus organiques conservés dans les poteries, *Rev. Archéom.*, 1999, 23, p. 91.
- [20] Regert M., Dudd S.N., van Bergen P.F., Pétrequin P., Evershed R.P., Investigations of solvent extractable lipids and insoluble polymeric components: organic residues in Neolithic ceramic vessels from Chalain (Jura, France), *British Archaeological Reports*, 2001, S 939, p. 78.
- [21] Regert M., Vacher S., Moulherat C., Decavallas O., Study of adhesive production and pottery function during iron age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France), *Archaeometry*, 2003, 45, p. 101.
- [22] Grünberg J.M., Middle Palaeolithic birch-bark pitch, *Antiquity*, 2002, 76, p. 15.



Martine Regert

est chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*. Elle a reçu le prix de la division de Chimie analytique de la SFC en 2002.

* Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), UMR 171 CNRS, Palais du Louvre. Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris. Courriel : martine.regert@culture.gouv.fr