

Du défi analytique aux interprétations archéologiques

Caractérisation des substances organiques piégées dans les poteries préhistoriques

Martine Regert

Résumé Malgré leur exploitation importante pendant les périodes préhistoriques, les substances naturelles d'origine organique demeurent difficiles à étudier en raison de leur faible degré de conservation. Les recherches menées ces dernières années sur des résidus lipidiques piégés dans des poteries anciennes montrent néanmoins que la combinaison d'approches isotopique et moléculaire est un outil efficace pour identifier la nature de vestiges porteurs d'informations primordiales sur les modes de vie et de fonctionnement des sociétés qui nous ont précédés. Après avoir brossé un tableau des récents développements analytiques dans le domaine de l'archéologie biomoléculaire pour la caractérisation des archéomatériaux organiques, cet article montre comment il est maintenant possible d'accéder à la longue histoire de matériaux méconnus en archéologie tels que les produits laitiers, les résines et goudrons végétaux, ou encore les produits de la ruche. Ces recherches interdisciplinaires permettent également de mieux comprendre les fonctions des poteries archéologiques, qu'elles soient liées à des préparations culinaires ou à d'autres usages.

Mots-clés **Archéologie biomoléculaire, résidus organiques archéologiques, poteries préhistoriques, lipides, graisses animales, cire d'abeille, résines et goudrons végétaux, spectrométrie de masse.**

Abstract **From analytical challenge to archaeological interpretations: characterisation of organic substances preserved in prehistoric pottery vessels**

Although organic natural substances were largely exploited by ancient societies, their study is rather difficult due to their low degree of preservation. Recently, specific analytical strategies based on the combination of molecular and isotopic approaches allowed the identification of lipid residues trapped into ancient pottery vessels. This paper shows how research developed in the field of biomolecular archaeology for the study of organic archaeomaterials opened up new avenues to understand the long history of organic substances such as dairy products, plant resins and tars, and beehive products. Identifying the organic content of archaeological ceramic vessels also provides evidence for pottery function, whatever vessels were used as culinary or non-culinary utensils.

Keywords **Biomolecular archaeology, archaeological organic residues, prehistoric ceramic vessels, lipids, animal fats, beeswax, plant resins and tars, mass spectrometry.**

La chimie des archéomatériaux

Les vestiges matériels sont les témoins privilégiés des activités humaines du passé sur lesquels la recherche archéologique s'appuie pour reconstituer les modes de vie, pour comprendre l'évolution des groupes humains et pour appréhender l'emprise sur l'environnement des sociétés qui nous ont précédés. Constitués de matériaux très diversifiés, les objets et biorestes archéologiques ont enregistré au niveau de leur surface, de leur morphologie, de leur structure cristalline et de leur composition élémentaire, isotopique et moléculaire, un ensemble d'informations sur leur histoire naturelle et anthropique [1]. De ce fait, une science des archéomatériaux s'est construite récemment à l'instar de la science des matériaux. Par essence largement interdisciplinaires, les travaux menés à l'interface de l'archéologie, ou plus largement du patrimoine culturel, et des sciences physico-chimiques nécessitent une organisation propre qui

transcende les découpages disciplinaires classiques. C'est afin de structurer et dynamiser ce type de recherche qu'un groupement de recherche ChimArt a été créé il y a quelques années [2], auquel a succédé le GdR ChimARC en 2008⁽¹⁾. Ce GdR a pour objectif de développer et fédérer des recherches interdisciplinaires à l'interface de la chimie, de l'archéologie et du patrimoine culturel. Il permet de mettre au point de nouvelles méthodologies analytiques afin d'appréhender les techniques de fabrication des objets archéologiques et de musée, d'identifier les sources de matière première, de définir les routes commerciales et les réseaux d'échange des matériaux anciens, mais aussi d'étudier les processus d'altération et les procédés de traitement, de restauration et de conservation en contexte muséal.

Dans ce numéro spécial, il n'était pas possible de brosser en un seul article un tableau de l'ensemble des recherches menées en « archéo-chimie », tant elles sont larges et diversifiées. Nous avons décidé de focaliser notre propos sur

des matériaux relativement mal connus car mal conservés en contexte archéologique, à savoir les matériaux organiques issus de substances naturelles, dont la caractérisation nécessite des développements analytiques pointus et spécifiques. Une fois identifiés, ces matériaux permettent de dévoiler de larges pans des activités des populations du passé, qu'elles soient liées aux habitudes alimentaires (résidus organiques conservés dans des céramiques culinaires), aux savoir-faire techniques (exploitation de certaines ressources pour leurs propriétés adhésives, imperméabilisantes et/ou odoriférantes), au fonctionnement économique des sociétés considérées (acquisition de certains matériaux par échange ou voie commerciale) ou encore aux relations hommes/milieu (gestion des produits de la ruche, des résines végétales, etc.). L'étude de ces biomatériaux relève d'un champ d'investigation qui se développe depuis la fin du XX^e siècle, notamment dans les pays anglo-saxons. Connue sous le nom d'archéologie biomoléculaire [3], il ouvre des perspectives inespérées dans de nombreux domaines de la connaissance des sociétés du passé, comme l'illustre cet article.

Au sein du vaste ensemble des substances naturelles susceptibles de se conserver en contexte archéologique, nous centrerons notre propos sur les matériaux organiques amorphes, en particulier de nature lipidique, qui se conservent particulièrement bien au sein de la matrice argileuse des récipients en céramique dont l'origine remonte au début du Néolithique⁽²⁾.

Les vestiges organiques conservés dans les poteries archéologiques

Qui aurait cru il y a seulement deux décennies, que l'on serait un jour à même de déterminer la nature du contenu de récipients en céramique datant de plusieurs millénaires ? Il est en effet resté longtemps illusoire de pouvoir retrouver et identifier des produits laitiers, des huiles végétales, de la cire d'abeille, de l'encens ou encore des matières adhésives dans des poteries archéologiques. Même si dès le XIX^e siècle, des savants ont remarqué que des résidus visibles à la surface de récipients pouvaient témoigner de leur contenu et de leur fonction, aucun moyen n'était alors disponible pour étudier ce type de vestige. En outre, on ne soupçonnait pas à l'époque que des matières organiques aient pu être absorbées à l'intérieur même des parois poreuses des récipients (figure 1).

C'est seulement à partir du début des années 1990 que les recherches ont fait des progrès considérables dans l'étude des résidus organiques d'origine archéologique grâce

à trois avancées majeures [4] : la systématisation de l'utilisation de la CPG-SM dans le domaine de l'archéologie dès 1990 [5], rapidement suivie par le développement conjoint des méthodes isotopiques [6-7], auxquelles est venue s'ajouter à partir des années 2000 l'exploitation des méthodes d'ionisation douce en spectrométrie de masse [8-9].

Jusqu'à présent, ces développements analytiques se sont focalisés sur la recherche de matières lipidiques même si récemment quelques incursions dans la connaissance des matières protéiques sont à signaler [10-11]. Ceci s'explique par le fait que les recherches menées dans le champ de la géochimie organique ont montré que les lipides sont parmi les constituants les mieux conservés en contexte sédimentaire. La variété de leurs structures moléculaires (cycliques, linéaires, ramifiées, etc.), leur ubiquité dans le monde vivant, alliées à leur hydrophobicité à l'origine de leur bonne conservation, en font des constituants de choix pour remonter à une partie des substances naturelles exploitées durant les périodes anciennes. D'un point de vue analytique, l'enjeu était de taille en raison de la complexité des matériaux considérés et de la faible quantité de matière généralement conservée. En outre, les résidus organiques piégés dans les céramiques peuvent être extrêmement variés (résines, produits laitiers, boissons fermentées, cire d'abeille, etc.). Ils contiennent un grand nombre de constituants moléculaires répartis sur une large gamme de masse molaire et de volatilité ; ils peuvent avoir été transformés par l'homme sous l'effet de diverses actions, notamment du traitement thermique, et ils ont été soumis à un ensemble de processus naturels d'altération au cours de leur séjour en contexte sédimentaire. Lorsqu'ils imprègnent la paroi poreuse des récipients en céramique, les résidus organiques doivent être extraits d'une matrice complexe et hétérogène avant de pouvoir être analysés.

Les recherches menées ces dernières années ont permis de dépasser ces difficultés et la combinaison des approches moléculaire et isotopique apparaît maintenant comme un outil puissant pour comprendre la nature des matériaux conservés dans une grande diversité de récipients anciens [12].

Prouesses analytiques pour la détermination du contenu des céramiques archéologiques

Les matériaux concernés ici étant systématiquement constitués de mélanges moléculaires complexes, il va de soi que les techniques de choix permettant leur étude sont les techniques séparatives. Cependant, leur mise en œuvre est nécessairement précédée de phases de préparation des échantillons (extraction, dépolymérisation, fractionnement,



Figure 1 - Différents types de résidus dans des céramiques néolithiques.

De gauche à droite : encroûtement carbonisé typique d'une préparation alimentaire ; résidu de réparation d'un récipient en céramique ; vase sans aucun résidu visible mais qui a pu piéger de la matière organique au sein de sa matrice poreuse.

purification, dérivation, etc.), fortement dépendantes de la nature des matériaux à étudier. Face à des résidus de constitution totalement inconnue, un ensemble d'analyses micro-destructives, notamment spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse après introduction directe, nécessitant un simple prélèvement, donnent lieu à l'obtention d'empreintes spectrales fournissant des informations préliminaires sur la gamme des matériaux conservés [13]. Il est alors possible de déterminer les conditions chromatographiques et le type de préparation idoine pour le traitement et l'analyse des échantillons.

Dans la majorité des cas, les chromatogrammes obtenus sur l'extrait lipidique total sont caractérisés par la présence d'acides gras auxquels sont parfois associés des stérols, des mono-, di- et triglycérides (figure 2). Les biomarqueurs moléculaires identifiés ainsi que leur distribution montrent qu'il s'agit de matières grasses, la plupart du temps d'origine animale. Cependant, ce niveau de détermination demeure peu informatif en termes archéologiques et il est primordial d'appréhender la nature (graisses sous-cutanées ou produits laitiers) et l'origine spécifique (ruminants, non-ruminants, etc.) de ces substances.

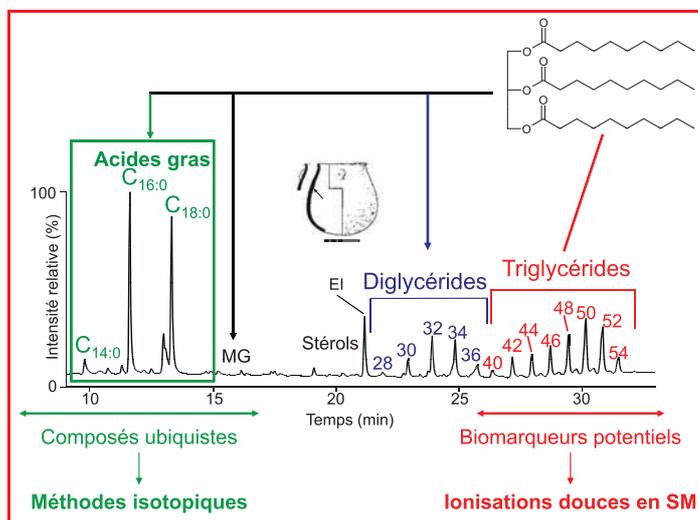


Figure 2 - Chromatogramme obtenu en CPG-FID avec des conditions particulières (colonne capillaire courte de 15 m de longueur, injecteur « on-column », programmation haute température jusqu'à 350 °C) d'un résidu organique provenant d'une céramique néolithique de produit laitier dégradé (large distribution des triglycérides de C₄₀ à C₅₄). En fonction du degré de conservation des résidus dans les céramiques, il est possible d'exploiter le potentiel informatif des acides gras grâce aux mesures isotopiques et, lorsque les triglycérides sont conservés, de déterminer les caractéristiques et la distribution de ces composés grâce aux développements en spectrométrie de masse en utilisant des méthodes douces d'ionisation et en particulier l'electrospray.

Dans la majorité des cas, seuls les acides gras, parfois accompagnés de certains de leurs produits d'altération, ont survécu aux millénaires d'enfouissement. L'ubiquité de ces constituants dans la nature a d'abord laissé peu d'espoir quant au pouvoir informatif des résidus organiques dans les céramiques. La possibilité de mesurer les rapports des isotopes stables du carbone, non plus de façon globale, mais sur chaque constituant moléculaire conservé, en exploitant le potentiel de la GC-C-IRMS (« gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry »), a démultiplié nos capacités interprétatives, ouvrant notamment la voie à l'identification de produits laitiers et de matières grasses animales [7, 14].

Parallèlement à ces développements sur les mesures isotopiques, initialement menés en Angleterre et maintenant mis en œuvre dans plusieurs laboratoires, nous avons eu la chance de travailler sur des restes extrêmement bien conservés provenant de sites néolithiques lacustres [9]. La plupart des récipients étudiés contenaient encore des quantités conséquentes de triglycérides, caractérisés par trois types de distributions différentes. La confrontation de ces données à celles obtenues sur des échantillons actuels vieilliss artificiellement en laboratoire a permis de conclure que les larges distributions de C₄₀ à C₅₄ étaient caractéristiques de produits laitiers dégradés, que les distributions étroites signaient la présence de matières grasses sous-cutanées, tandis que les distributions intermédiaires demeuraient difficiles à interpréter. Cela étant, les données obtenues en CPG-SM par impact électronique permettent simplement de classer les échantillons en fonction de leur distribution en triglycérides sans qu'il soit possible de déterminer avec précision les caractéristiques de ces composés (position des acides gras sur le squelette glycérol, longueur de la chaîne hydrogène-carbonée des acides gras, nombre et position des doubles liaisons). En l'absence de ces informations, aucune donnée ne pouvait être obtenue à partir des triglycérides sur l'origine spécifique des matières grasses détectées. L'étude détaillée de la fraction triglycérides d'échantillons de référence et de matériaux archéologiques a permis d'aller plus loin et de discriminer l'origine des matières grasses animales en fonction de l'espèce en distinguant notamment les produits de bovins⁽³⁾ de ceux issus de petits ruminants (mouton/chèvre) [9].

À l'issue des recherches menées par différentes équipes au niveau moléculaire et isotopique, nous disposons ainsi d'un arsenal de méthodes – dont la combinaison devra être mise en œuvre plus systématiquement – permettant de dépasser les interprétations initiales sur les matières grasses identifiées dans les récipients archéologiques. La combinaison de plusieurs critères aboutit à des niveaux interprétatifs inespérés il y a seulement quelques années (voir tableau p. 123).

Cela étant, si les matières grasses animales sont prépondérantes dans des céramiques anciennes, probablement en raison de leur consommation répandue mais aussi de leur conservation préférentielle, ce ne sont pas les seules matières organiques susceptibles de se conserver. Cire d'abeille, huiles végétales et, dans le cas de céramiques non culinaires, résines et goudrons végétaux sont également régulièrement identifiés grâce à des assemblages moléculaires spécifiques.

Au-delà des matériaux organiques qu'il est maintenant possible d'identifier en contexte archéologique grâce à des développements analytiques novateurs, c'est maintenant tout un champ de connaissances insoupçonné qui s'ouvre à nous dans le domaine de l'archéologie, en particulier pour les périodes sans écriture, comme l'illustrent les trois exemples qui suivent.

La longue histoire des produits laitiers

Depuis quand les sociétés humaines ont-elles tiré le lait des animaux qui les entouraient (figure 3) ? Quelle place ont occupé les produits laitiers dans le processus de domestication des espèces animales ? Quel était le rôle de la production laitière dans les économies néolithiques ? Autant de questions auxquelles il est resté longtemps difficile de répondre en l'absence de témoin direct des produits laitiers eux-mêmes. Des témoins indirects permettaient néanmoins d'aborder ces questions, que ce soit à travers la

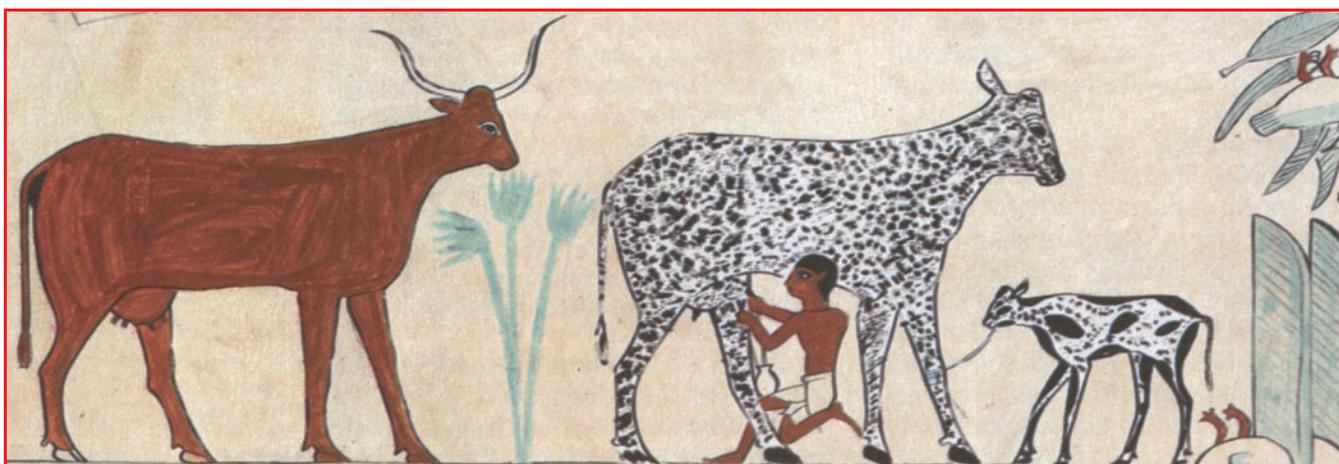


Figure 3 - Iconographie égyptienne montrant une scène de traite au cours de laquelle le veau est attaché à la mère pour stimuler la lactation.

découverte de certains types de récipients percés interprétés comme des faisselles, ou encore grâce à l'étude d'ossements animaux par la reconstitution des courbes d'abattage⁽⁴⁾.

La possibilité de mettre en évidence des produits laitiers dans des poteries a redynamisé les recherches sur ces questions [15]. Des produits laitiers ont été mis en évidence dans différents sites en Angleterre, sur le continent européen, aussi bien en Europe de l'ouest qu'en Europe centrale, ainsi que dans des récipients très anciens au Proche-Orient. Malgré un faible degré de conservation de la matière organique dans les céramiques, ces recherches ont montré, essentiellement grâce à la signature isotopique des acides gras conservés, que les produits laitiers ont été consommés dans le nord-ouest anatolien dès le 7^e millénaire avant notre ère [15]. Ces données sont à mettre en regard avec celles obtenues sur la faune qui font remonter l'exploitation des produits laitiers aux toutes premières phases de la domestication animale au Proche-Orient, suggérant que la traite des animaux a pu être un des moteurs du processus de domestication [16].

Si pour le début du Néolithique, les lipides ne sont pas informatifs sur le type d'espèces exploitées pour leur lait en raison de leur faible degré de conservation, pour des périodes plus récentes, et notamment sur des sites lacustres, les premières hypothèses peuvent être émises. Ainsi, sur le site de Clairvaux XIV dans le Jura remontant au 4^e millénaire avant notre ère, la très bonne conservation des triglycérides a permis de déterminer la présence de lait, ou de produits dérivés, de bovins et de petits ruminants [9]. En outre, la diversité des récipients dans lesquels les produits laitiers ont été identifiés, et leur association ou non avec des traces de chauffe, ont conduit à proposer des hypothèses quant aux modes d'utilisation de certains récipients (figure 4).

Ainsi, malgré la grande sensibilité des produits laitiers aux processus bio- et physico-chimiques d'altération, la signature moléculaire et isotopique de ces substances est capable d'être conservée pendant plusieurs millénaires. Deux décennies de développements analytiques ont été nécessaires pour mettre au point des méthodes de caractérisation de ces produits largement dégradés en contexte archéologique. Nous disposons maintenant d'une source d'information directe pour mettre en évidence l'exploitation laitière. Outre la nécessité de poursuivre les recherches,

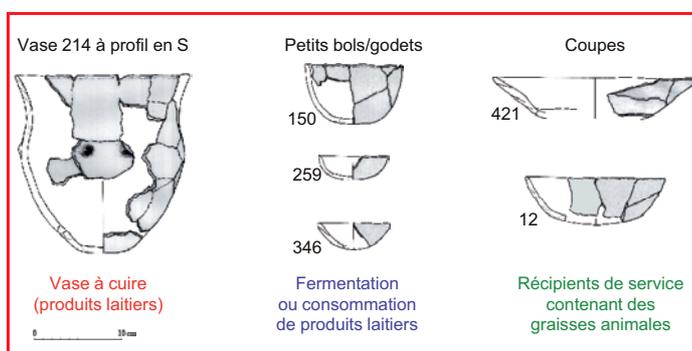


Figure 4 - Vases néolithiques du site de Clairvaux XIV (dessins de A.-M. et P. Pétrequin) montrant la fonction des récipients déterminée à partir de la combinaison du contenu organique, de la morphologie des vases et des traces de chauffe.

Les numéros indiqués en bas à gauche des vases correspondent à leur référence archéologique. Pour les coupes 421 et 12, le contenu a été identifié avec précision, respectivement matière grasse sous-cutanée de petits ruminants et mélange de matière grasse sous-cutanée de bovins/cire d'abeille [9].

notamment au niveau de la détermination spécifique des matériaux conservés ou encore de leur état (lait ou produits dérivés), tout l'enjeu des recherches à venir consiste à articuler les résultats obtenus à partir des différentes archives archéologiques (typologie des récipients, ossements, caractérisation chimique des résidus lipidiques dans les céramiques). C'est en effet lorsque l'ensemble de ces approches seront mises en œuvre conjointement sur un même site qu'elles montreront toute leur force et leur pouvoir heuristique pour une meilleure compréhension de la gestion des cheptels au Néolithique.

L'exploitation des résines et des goudrons végétaux

La majorité des céramiques archéologiques dont le contenu a été étudié s'est révélée correspondre à des récipients culinaires contenant des préparations riches en matières grasses animales ou en produits laitiers. Certains résidus organiques sont cependant de toute autre nature comme en témoignent les marqueurs terpéniques décrits par plusieurs auteurs qui révèlent la présence de résines ou goudrons végétaux. Dans le cas où ces matériaux ont été récoltés, fabriqués ou stockés dans les récipients étudiés, ils

Tableau – Liste des critères utilisés pour discriminer les lipides d'origine animale dans les céramiques archéologiques [4].

		Triglycérides	Acides gras	Autres constituants	Signatures $\delta^{13}\text{C}$ et $\Delta^{13}\text{C}$
GRAISSES SOUS-CUTANÉES DE RUMINANTS	Bœuf	- Distribution de C_{42} à C_{54} - Rapport P:S pour position sr-2 de $\approx 60:40$	- Faible quantité d'acides gras linéaires à nombre impair d'atomes de carbone, particulièrement $\text{C}_{15:0}$ et $\text{C}_{17:0}$ - Faible quantité d'acides gras ramifiés ($\text{C}_{15:0}$ et $\text{C}_{17:0}$) - Plusieurs isomères de l'acide octadécénoïque (double liaison en position 9, 11, 13, 14, 15 et 16)	- Cétones à nombre impair d'atomes de carbone de C_{29} à C_{35} , avec C_{33} majoritaire - Cétones mono-insaturées avec 33 et 35 atomes de carbone Ces cétones proviennent de la condensation des acides gras sous l'effet d'un traitement thermique - Acides gras libres et liés oxydés (diacides, hydroxy-acides)	- Acides palmitique et stéarique enrichis en ^{13}C par rapport aux matières grasses de ruminants - $\Delta^{13}\text{C} > -1 \text{ ‰}$
	Chèvre	- Distribution de C_{44} (trace) à C_{54} - Rapport P:S pour position sr-2 de $\approx 60:40$	- Mêmes acides gras que pour les graisses sous-cutanées de ruminants	- Mêmes cétones que pour les graisses sous-cutanées de suidés	- $\Delta^{13}\text{C}$ de -3 à -1 ‰
PRODUITS LAITIERS	Lait vache	- Large distribution de C_{40} à C_{54} - Moindre abondance de $\text{C}_{10:0}$ dans tous les triglycérides par rapport au lait de chèvre	- Mêmes acides gras que pour les graisses sous-cutanées de ruminants	- Mêmes cétones que pour les graisses sous-cutanées de suidés	- $\text{C}_{18:0}$ appauvri en ^{13}C par rapport aux graisses sous-cutanées - $\Delta^{13}\text{C} < 3,3 \text{ ‰}$
	Lait mouton	- Large distribution de C_{40} à C_{54}			
	Lait chèvre	- Large distribution de C_{40} à C_{54} - Abondance plus importante de $\text{C}_{10:0}$ par rapport au lait de vache, dans tous les triglycérides			
RESSOURCES AQUATIQUES	Poissons marins	Non conservés	- Acide palmitique plus abondant que l'acide stéarique - Acides gras à longue chaîne hydrogène-carbonée avec plus de 18 atomes de carbone - Acides gras tri-insaturés (généralement non conservés en contexte archéologique)	- Présence d'acide phytanique et d'acide 4,8,12-triméthyltridécanoïque en faible quantité - Séries d'isomères avec 16, 18 et 20 atomes de carbone d'acides alcanoïques ω -(<i>o</i> -alkylphényl) avec une large variété d'isomères, formés par dégradation des acides gras tri-insaturés	- Acides palmitique et stéarique enrichis en ^{13}C par rapport à ceux des animaux terrestres, même si les données sont proches de celles des graisses sous-cutanées des suidés
	Poissons d'eau douce	Non conservés	- Mêmes acides gras que pour les ressources marines	- Mêmes constituants que pour les ressources marines	- Poissons d'eau douce appauvris en ^{13}C pour $\text{C}_{16:0}$ et $\text{C}_{18:0}$ par rapport aux ressources marines

permettent de mettre en évidence leur fonction artisanale et d'appréhender la gestion de ces produits au cours du temps. Pour la période néolithique, force est de constater que c'est le brai de bouleau, une matière adhésive fabriquée par traitement thermique contrôlé d'écorce de bouleau, qui est le matériau terpénique prédominant dans les céramiques [17]. Constitué de triterpènes pentacycliques de la famille des lupanes, ce matériau demeure énigmatique dans la mesure où nous disposons de très peu d'informations sur la façon dont il a été fabriqué, sur ses utilisations potentielles et sur les raisons qui en font une substance omniprésente au Néolithique, depuis les contrées les plus septentrionales jusqu'aux latitudes méditerranéennes.

Plusieurs hypothèses peuvent néanmoins être avancées (figure 5). D'après les profils chromatographiques obtenus sur les différents échantillons étudiés, il semblerait que la production de ce matériau n'obéissait pas toujours à une même organisation et, en fonction des sites étudiés, nous avons pu mettre en évidence différents modes de production, depuis une production en masse à partir d'un matériau probablement importé jusqu'à une production artisanale au gré des besoins du groupe. Il demeure surprenant que les résines de conifère aient été nettement moins utilisées au Néolithique, tant leur récolte est aisée et leurs propriétés adhésives évidentes. L'origine du choix systématique du brai de bouleau est peut-être à rechercher dans les propriétés de ce matériau. Le brai est en effet caractérisé par des propriétés multiples et notamment son caractère adhésif, imperméabilisant et odoriférant. Sur

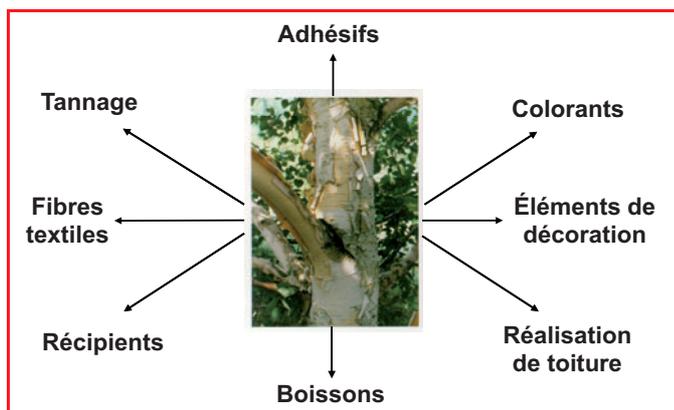


Figure 5 - Différentes utilisations potentielles du bouleau (écorce et sève pour les boissons fermentées).

les vases archéologiques, il est essentiellement lié à leur réparation et au traitement de leur surface pour les imperméabiliser ou les décorer (figure 6). Par ailleurs, les utilisations multiples que peuvent recouvrir les produits dérivés du bouleau laissent supposer que l'exploitation d'écorce dans la fabrication d'adhésif fait partie d'un système technique complexe : si l'écorce a été utilisée comme adhésif après chauffage, elle a aussi servi à décorer des céramiques ou à fabriquer des objets ou des récipients et a pu être employée comme matière première pour la couverture de toits ou encore la confection de fibres. C'est un matériau qui peut aussi être utilisé dans le tannage des peaux et pour obtenir un colorant. Enfin, la sève de bouleau est connue pour être à la base d'une boisson fermentée. La maîtrise du savoir-faire lié à la fabrication du brai et aux propriétés de l'écorce de bouleau, probablement associée à une certaine valeur symbolique, qui puisent leur racine dans des temps reculés au Paléolithique moyen, voire inférieur, sont aussi des éléments permettant d'expliquer la longévité et le caractère quasi unique et systématique du brai de bouleau comme adhésif pendant la Préhistoire.

Les produits de la ruche : une histoire plurimillénaire

À l'instar du lait et de ses dérivés, les produits de la ruche (miel, cire d'abeille, propolis) ne laissent que peu de traces en contexte archéologique. Mais contrairement au lait produit par des mammifères dont les ossements se conservent et qui peuvent fournir des indices sur le mode d'exploitation des espèces, les espèces à l'origine de la production de miel ou de cire, les abeilles, ne se conservent pas dans les sites anciens, ou seulement dans des cas exceptionnels. En outre, l'exploitation des produits de la ruche a commencé par celle des ruches sauvages et, par la suite, une bonne partie des ruchers « domestiques » ont été réalisés en matériaux périssables. Que reste-t-il donc comme vestige lié à l'exploitation des produits de la ruche en l'absence d'écrit ? La réponse est : pas grand-chose. Les témoins les plus spectaculaires sont iconographiques, même s'ils sont mal datés. Il s'agit de peintures rupestres du Levant espagnol qui montrent des populations de chasseurs de miel, pour le dire comme le photographe Éric Valli, dont les modalités opératoires sont à rapprocher des activités de populations himalayennes qui récoltaient encore la cire et le miel de façon traditionnelle dans des ruches sauvages il y a quelques années (figure 7). À quand remontent ces activités



Figure 6 - Exemples de matière adhésive utilisée pour (a) réparer, (b) décorer ou (c) imperméabiliser des récipients anciens. Les clichés sont respectivement de J.-D. Strych, D. Bosquet et M. Regert.

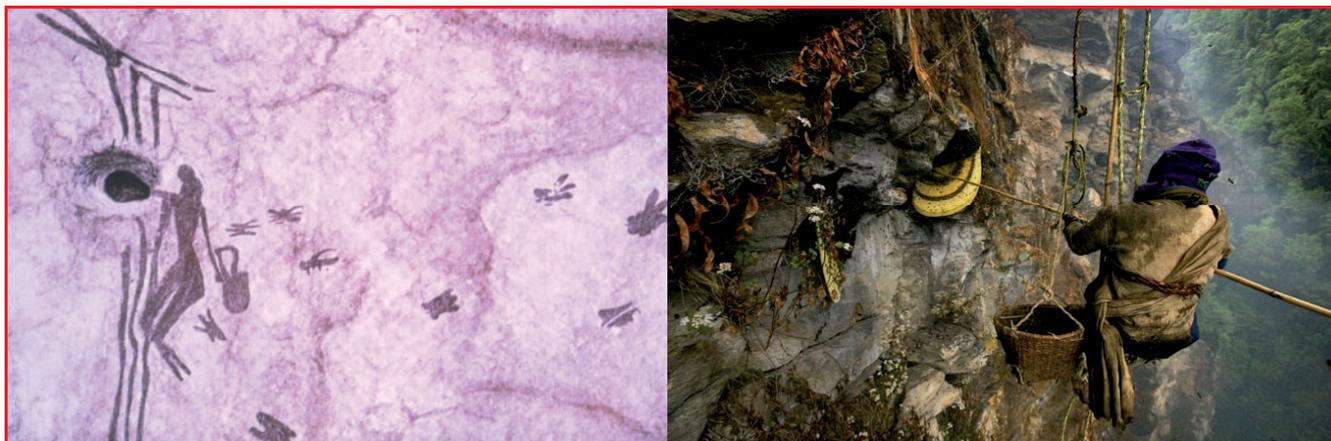


Figure 7 - Peinture rupestre du Levant espagnol représentant un individu avec un panier montant sur une échelle de corde le long d'une paroi pour atteindre une ruche sauvage (cliché Stefan Bogdanov) et l'équivalent contemporain photographié par Éric Tournet au Népal.

dans nos contrées ? Difficile à dire. Les peintures rupestres ne sont pas datées directement et les hypothèses quant à leur ancienneté oscillent entre le début du Néolithique, voire le Mésolithique, et la fin du Néolithique. D'autres indices ont été utilisés pour mettre en évidence l'exploitation de miel sur des sites archéologiques, mais de façon très ponctuelle, et généralement pour des périodes post-néolithiques : il s'agit des associations polliniques qui peuvent être caractéristiques de produits de la ruche.

Ainsi, malgré l'importance de ces produits pour les populations humaines jusqu'à la consommation de sucre de canne et au développement de l'industrie chimique qui a permis de remplacer la cire, la quasi-absence d'archives naturelles ou archéologiques liées à ces substances n'a pas permis de les considérer à leur juste valeur dans le domaine de l'archéologie.

Une fois encore, l'extraction de matière organique de récipients en céramique a ouvert un nouveau pan de recherche sur l'histoire de ces matériaux. En effet, la plupart des séries de céramiques étudiées pour leur contenu organique ont livré, dans quelques récipients, des assemblages moléculaires particuliers. L'association de *n*-alcanes, d'acides gras et d'esters linéaires avec des distributions spécifiques s'est révélée caractéristique de la présence de cire d'abeille, faisant remonter l'histoire de ce produit au 6^e millénaire av. J.-C. en Grèce [18]. Si aucune trace de miel n'a encore été retrouvée, probablement en raison de sa grande sensibilité aux processus d'altération, la cire d'abeille est régulièrement identifiée, que ce soit sous forme pure, ou associée à divers autres matériaux (graisses animales, brai de bouleau), témoignant de ses multiples utilisations.

Même s'il demeure difficile d'appréhender les modalités d'acquisition des produits de la ruche pendant la Préhistoire, la prise en considération des données ethnologiques tend à faire penser que le système d'exploitation de ces ressources était relativement complexe et reposait non seulement sur une bonne connaissance des ressources de la forêt, mais aussi sur un savoir-faire spécialisé.

Quoi qu'il en soit, la découverte systématique de cire d'abeille dès le 6^e millénaire av. J.-C. tend à faire penser que cette exploitation devait être importante et déjà revêtir un caractère symbolique élevé, tout en étant hautement fonctionnelle puisqu'elle permettait de se procurer du miel, dont les qualités nutritives ne sont plus à démontrer, et de la cire, dont les fonctions sont multiples.

Conclusions et perspectives

L'intérêt des chimistes pour l'archéologie est ancien et remonte à la fin du XVIII^e et au début du XIX^e siècle. À cette époque cependant, les liens entre chimie et archéologie reposaient sur l'intérêt ponctuel de quelques savants, parmi lesquels on peut citer Martin Heinrich Klaproth pour les métaux anciens et Eugène Chevreul pour ses études sur des ossements archéologiques. C'est dans la seconde moitié du XX^e siècle que ces deux disciplines ont pleinement interagi, tout d'abord outre-Manche où les Anglo-Saxons ont été les fers de lance des recherches en archéométrie et en sciences archéologiques avec le développement de laboratoires spécifiques. En France, les recherches dans ce domaine sont structurées grâce à divers réseaux (RTP archéométrie, GdR ChimARC, Archéométrie CAI-RN⁽⁵⁾, etc.). Les interactions entre les sciences physico-chimiques et les sciences archéologiques sont maintenant tellement fortes et fécondes que l'on parvient à une réelle intégration interdisciplinaire, parfois sans solution de continuité entre les différentes échelles d'approche, du site archéologique – ou au-delà, depuis le paysage – jusqu'aux composés moléculaires ou élémentaires.

Ainsi, pour le sujet que nous avons décidé de traiter ici, les recherches commencent bien souvent sur le terrain archéologique par la définition des problématiques à l'interface de la chimie et de l'archéologie, le choix des matériaux à étudier et la mise en place de modalités de prélèvement et de stockage adaptées.

La complexité des matériaux considérés, notamment lorsqu'il s'agit de substances organiques mal conservées, ne saurait être appréhendée sans le développement constant de méthodologies analytiques. De nouveaux signaux moléculaires et isotopiques sont ainsi explorés à l'heure actuelle par différentes équipes, qu'il s'agisse du signal D/H ou de la recherche de protéines. Enfin, pour aborder la question de la fonction des récipients en céramique, l'intégration des données chimiques à une démarche plus large prenant en considération les récipients dans leur globalité (morphologie, volume, traces d'utilisation, contenu organique, etc.) est maintenant primordiale.

C'est grâce à ces intégrations interdisciplinaires qu'il est maintenant possible, au-delà de l'identification de substances naturelles conservées dans des récipients en céramique, d'appréhender la gestion des ressources naturelles au cours du temps, l'évolution des savoir-faire, les habitudes alimentaires

et les systèmes de production et d'utilisation de certains matériaux.

Remerciements

L'auteur remercie Corinne Nicolas-Cabanne et Pierre-Alain Gillioz pour leur aide efficace dans la recherche iconographique qui a été nécessaire pour illustrer cet article, Paul Rigny et Pierre-Alain Gillioz pour leur relecture, ainsi qu'Éric Tournet et Stefan Bogdanov pour leur aimable autorisation à présenter ici leurs photographies sur l'exploitation des produits de la ruche.

Le GdR ChimARC, groupement de recherche cofinancé par l'Institut de Chimie du CNRS et par le Ministère de la Culture et de la Communication, représente un support important pour la réalisation des recherches menées en France à l'interface des sciences archéologiques et des sciences chimiques. Enfin, l'ANR finance depuis fin 2010 le programme EXSUDARCH sur les résines et les goudrons archéologiques.

Notes et références

- (1) Voir www.cepam.cnrs.fr/spip.php?rubrique158
 - (2) *Néolithique* : période préhistorique qui s'étend de 6 000 à 2 000 av. J.-C. dans nos contrées, qui voit la sédentarisation des populations humaines, la mise en place de la production de récipients en céramique et pendant laquelle se développent l'agriculture et l'élevage.
 - (3) Les *bovinés* sont une sous-famille des bovidés comprenant le bœuf.
 - (4) La *courbe d'abattage* est obtenue en reportant sur un graphique le nombre ou le pourcentage d'animaux abattus en fonction de leur classe d'âge. Ces courbes sont différentes selon que les espèces sont préférentiellement exploitées pour leur lait (nombre important d'animaux abattus jeunes) ou pour leur viande.
 - (5) CAI-RN (Compétences Archéométriques Interdisciplinaires – Réseau National) est un nouveau réseau créé en 2010 par la MRCT (Mission des Ressources et des Compétences Technologiques) du CNRS qui regroupe les laboratoires de recherche français travaillant dans le domaine des sciences archéologiques (<http://archeometrie.cnrs.fr>).
- [1] Regert M., Guerra M.-F., Reiche I., Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel – Parties 1 et 2, *Techniques de l'Ingénieur*, **2006**, P 3780, p. 1 ; P 3781, p. 1 et P 3782 pour la bibliographie.
 - [2] Regert M., Le GdR ChimArt – Un réseau interdisciplinaire à l'interface de la chimie, de l'archéologie et du patrimoine culturel, *L'Act. Chim.*, **2007**, 312-313, p. 10.
 - [3] *Handbook of Archaeological Sciences*, D.R. Brothwell, A.M. Pollard (eds), John Wiley & Sons, **2001**.
 - [4] Regert M., Analytical strategies for discriminating archeological fatty substances from animal origin, *Mass Spectrometry Reviews*, **2011**, 30(2), p. 177.
 - [5] Evershed R.P., Heron C., Goad L.J., Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography/mass spectrometry, *Analyst*, **1990**, 115, p. 1339.
 - [6] Evershed R.P., Arnot K.I., Eglinton G., Charters S., Application of isotope ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origin, *Analyst*, **1994**, 119, p. 909.

- [7] Evershed R.P., Mottram H.R., Dudd S.N., Charters S., Stott A.W., Lawrence G.J., Gibson A.M., Conner A., Blinkhorn P.W., Reeves V., New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery, *Naturwissenschaften*, **1997**, 84, p. 402.
- [8] Garnier N., Cren-Olivé C., Rolando C., Regert M., Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **2002**, 74, p. 4868.
- [9] Mirabaud S., Rolando C., Regert M., Molecular criteria for discriminating adipose fat and milk from different species by nanoESI MS and MS/MS of their TAGs: application to archaeological remains, *Analytical Chemistry*, **2007**, 79, p. 6182.
- [10] Solazzo C., Fitzhugh W.W., Rolando C., Tokarski C., Identification of protein remains in archaeological potsherds by proteomics, *Analytical Chemistry*, **2008**, 80, p. 4590.
- [11] Heaton K., Solazzo C., Colins M.J., Thomas-Oates J., Bergstrom E.T., Towards the application of desorption electrospray ionisation mass spectrometry (DESI-MS) to the analysis of ancient proteins from artefacts, *Journal of Archaeological Science*, **2009**, 36, p. 2145.
- [12] Evershed R.P., Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution, *Archaeometry*, **2008**, 50, p. 895.
- [13] Regert M., Devière T., Le Hô A.-S., Rougeulle A., Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the Middle-Ages using structural characterisation of terpenoid resins, *Archaeometry*, **2008**, 50, p. 668.
- [14] Evershed R.P., Compound-specific isotopes in organic residue analysis in archaeology, *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, M.-P. Colombini, F. Modugno (eds), Wiley, **2009**, p. 391.
- [15] Evershed R.P., Payne S., Sherratt A.G., Copley M.S., Coolidge J., Urem-Kotsu D., Kotsakis K., Özdoğan M., Özdoğan A.E., Nieuwenhuys O., Akkermans P.M.M.G., Bailey D., Andeescu R.-R., Campbell S., Farid S., Hodder I., Yalman N., Özbaşaran M., Biçakci E., Garfinkel Y., Levy T., Burton M.M., Earliest date for milk use in the Near East and south-eastern Europe linked to cattle herding, *Nature*, **2008**, 455, p. 528.
- [16] Vigne J.-D., Helmer D., Was milk a "secondary product" in the Old World Neolithisation process? Its role in the domestication of cattle, sheep and goats, *Anthropozoologica*, **2007**, 42, p. 9.
- [17] Regert M., Investigating the history of prehistoric glues through gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, **2004**, 27, p. 244.
- [18] 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, p. 549.



Martine Regert

est directrice de recherche CNRS au CEPAM (Centre d'Études Préhistoire, Antiquité, Moyen Âge), UMR 6130 CNRS/Université de Nice Sophia Antipolis*.

* CEPAM, UMR 6130 CNRS/Université de Nice Sophia Antipolis, Pôle universitaire Saint-Jean-d'Angély 3, 24 avenue des Diables-Bleus, F-06357 Nice Cedex 4. Courriel : regert@cepam.cnrs.fr

Ressources nationales de chimie

www.educnet.education.fr/rnchimie



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas télé-chargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE