

PRODUITS DE LA RUCHE, PRODUITS LAITIERS ET MATIÈRES VÉGÉTALES :

Martine Regert

quels vestiges
pour appréhender
les substances naturelles
exploitées par l'homme
pendant la préhistoire ?

Les ressources comestibles sont des substances périssables dont on ne retrouve que des traces fragmentaires et partielles en contexte archéologique. Appréhender les régimes alimentaires de populations disparues n'est donc pas toujours aisé, particulièrement en ce qui concerne les périodes préhistoriques pour lesquelles nous ne disposons pas de sources écrites. La découverte d'ossements animaux, de graines ou de poteries culinaires permet néanmoins de reconstituer une partie des habitudes alimentaires et de mieux connaître leur évolution au cours du temps. De plus, certains comportements sont "imprimés" au sein même du squelette des individus disparus : modes d'usure des dents et composition chimique des ossements sont de bons indicateurs du type de végétaux consommés, de la

proportion entre ressources carnées et végétales, ou encore de l'exploitation plus ou moins importante de l'écosystème marin, lacustre ou fluvial. L'iconographie, essentiellement à partir des époques antiques, fournit aussi de précieux renseignements sur les ressources exploitées par certaines populations.

Il n'en reste pas moins que les aliments eux-mêmes, la manière dont ils ont été préparés et consommés, sont très difficilement accessibles. A partir du Néolithique, des vestiges de ces substances se sont conservés sous forme de couches brunes ou d'encroûtements carbonisés dans des récipients en céramique. Dès le début du xx^e siècle, des auteurs ont cherché à identifier ces restes (Cotte et Cotte, 1917). Observations à diverses

échelles combinées à différents tests chimiques (solubilité, température de fusion, etc.) ont permis de montrer que ce type de résidu était riche en protéines et polysaccharides et témoignait donc vraisemblablement d'un ensemble d'activités culinaires encore difficiles à définir avec certitude. Ces recherches précoces et novatrices ouvraient déjà la voie de l'identification des résidus organiques particulièrement fugaces et sensibles aux processus naturels d'altération. Les méthodologies scientifiques mises en œuvre n'étaient cependant pas encore assez précises pour permettre une caractérisation fine des produits conservés. L'ingéniosité de quelques savants, travaillant souvent à la marge de leur espace professionnel, montre néanmoins que de tels vestiges recèlent des informations relatives aux comportements alimentaires des populations du passé, mais aussi à la fonction des récipients en céramique et, plus largement, à l'exploitation des matériaux organiques d'origine animale ou végétale.

Les avancées analytiques de la seconde moitié du xx^e siècle ont vu l'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude d'échantillons archéologiques de nature organique. Il s'agissait non pas de résidus alimentaires mais de produits d'activités techniques, à savoir des adhésifs ayant servi à emmancher des outils ou à réparer des céramiques : du brai de bouleau, dont l'utilisation ancienne était déjà suspectée au xix^e siècle (Heintzel, 1880 et 1881), était ainsi caractérisé par son empreinte spectrale (Sandermann, 1965 ; Funke, 1969). Il a été montré par la suite que ce matériau, fabriqué par traitement thermique d'écorce de bouleau blanc, avait été utilisé depuis le Paléolithique moyen (Grünberg *et al.* 1999 ;

Koller *et al.* 2001 ; Grünberg 2002) jusqu'à des périodes récentes (Regert *et al.*, 1998a, 2000, 2003a et 2006a). Des morceaux de brai de bouleau présentant des empreintes de dents ont aussi été retrouvés dans plusieurs sites néolithiques et protohistoriques du nord de l'Europe, ce qui a amené à penser que ce matériau était mastiqué comme du chewing gum (Heron *et al.*, 1989 Aveling et Heron, 1999).

Puis, dans les années 1970, la chromatographie en phase gazeuse¹ a permis de caractériser certaines substances telles que des huiles ou du vin dans des amphores romaines (Condamin *et al.* 1976 ; Condamin et Formenti, 1978). Mais c'est vraiment à partir des années 1990 que les recherches sur l'identification des matériaux organiques amorphes d'origine archéologique ont vu leur essor, permettant d'aborder la question de l'exploitation des produits de la ruche², des huiles végétales³, des graisses animales⁴, des produits laitiers⁵ ou encore des boissons fermentées⁶.

Les résidus de ces matériaux ne présentent aucune morphologie caractéristique d'une origine naturelle. De ce fait, ils ne peuvent être étudiés que par des approches situées à l'interface des sciences archéologiques et de la chimie analytique. Il est alors possible d'élucider la composition moléculaire des échantillons afin de déterminer leur origine naturelle et leur degré de transformation et de dégradation.

Après avoir présenté les matériaux organiques amorphes comme témoins des ressources naturelles exploitées par l'homme au cours du temps, nous focaliserons notre propos sur le caractère interdisciplinaire de l'étude de ces matériaux avant de montrer

¹ La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse dite séparative qui permet de séparer et, dans certains cas, d'identifier les différents constituants moléculaires d'un matériau organique.

² Heron *et al.*, 1994 ; Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997a ; Regert *et al.*, 2001a et b ; Evershed *et al.*, 2003 ; Regert, 2004 ; Regert *et al.*, 2005

³ Copley *et al.*, 2001 ; Regert *et al.*, 2003b ; Colombini *et al.*, 2005

⁴ Evershed *et al.*, 1997b ; Dudd *et al.*, 1999 ; Regert *et al.*, 1998b ; Regert *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002

⁵ Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Copley *et al.*, 2003 ; Copley *et al.*, 2005a, b, c et d

⁶ Garnier *et al.*, 2003 ; Guash-Jané *et al.*, 2004

quelles informations archéologiques peut apporter la caractérisation physico-chimique de résidus organiques conservés dans des récipients en céramique.

LES VESTIGES ARCHÉOLOGIQUES DES SUBSTANCES NATURELLES

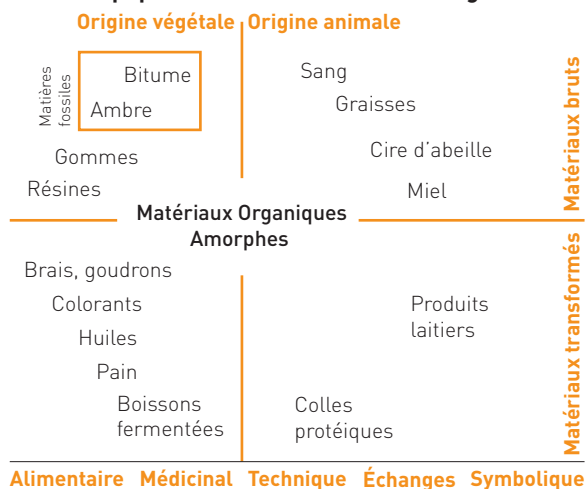
Les substances naturelles sont des matières d'origine biologique, généralement organiques, qui ont pu subir un processus de fossilisation au cours du temps (cas de l'ambre qui est une résine fossile ou encore du pétrole et de ses dérivés tels que le bitume). Leur conservation en contexte sédimentaire résulte de la conjonction d'un certain nombre de facteurs qui se produit rarement. Si l'on se focalise sur les milieux qui nous intéressent ici, à savoir les contextes archéologiques, force est de constater que les matériaux organiques les mieux préservés sont ceux qui sont protégés par une matrice minérale. Ainsi, le collagène des ossements, naturellement piégé au sein de la fraction minérale de l'os, peut être plus ou moins bien conservé en fonction des propriétés du milieu d'enfouissement.

Ceci représente néanmoins un cas particulier que nous n'étudierons pas plus en détail dans le cadre de cet article. Nous nous intéresserons plus particulièrement ici aux vestiges des substances naturelles qui se présentent sous forme de "matériaux organiques amorphes" (Regert, 1996; Regert et Rolando, 1996; Regert, 2001; Regert *et al.*, 2003b) pour lesquels les seules approches possibles relèvent du domaine de la chimie organique analytique. Nous entendons organique au sens chimique du terme, c'est-à-dire, des matériaux essentiellement constitués de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, contenant des lipides, des protéines et/ou des glucides. Quant au terme "amorphe", nous l'utilisons dans son acception première, c'est-à-dire a-morphe qui signifie absence

de morphologie. Ainsi, contrairement aux ossements, graines, pollens ou phytolithes dont les morphologies sont caractéristiques de l'espèce animale ou végétale qui les ont produits et qui peuvent être étudiés dans le champ de l'archéologie environnementale, ou, plus largement, dans celui des sciences naturelles, les matériaux organiques amorphes ne peuvent pas être caractérisés à partir d'un examen visuel, et ce, quelle que soit l'échelle considérée. Ces matériaux, qui sont des matières molles à l'état naturel (lait, cires, huiles, résines) ou qui le sont devenues par différents procédés anthropiques (vin, bière, goudrons végétaux), ne contiennent en effet pas dans leur structure de morphologie qui permettrait de remonter à leur nature. De ce fait, seule leur constitution moléculaire ou isotopique permet de les identifier, à condition que leur degré de conservation soit suffisant.

De tels vestiges témoignent de l'environnement biologique dans lequel l'homme a évolué, aussi bien en ce qui concerne les ressources végétales et animales que les matières fossiles (figure 1). Ils permettent d'appréhender différents pans des activités des populations du passé, qu'il s'agisse du domaine alimen-

Figure 1 : Substances naturelles susceptibles d'être conservées en contexte archéologique. La ligne inférieure précise les domaines d'activités anthropiques dont ces matériaux témoignent.



taire, médicinal, technique, économique, ou symbolique. Enfin, certains de ces matériaux ne pouvant être utilisés et consommés qu'après avoir subi un certain nombre de transformations (chimique, mécanique ou biologique), caractériser ces matériaux est l'occasion de remonter aux savoir-faire, aux techniques et aux modes de préparation de ces ressources.

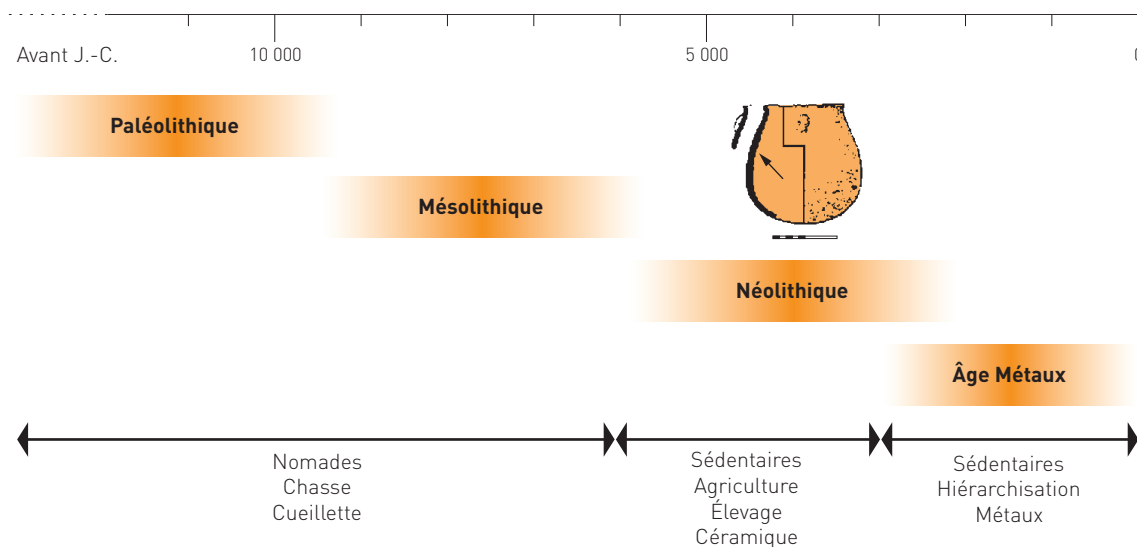
Bien que particulièrement sensibles aux processus naturels de dégradation, les matériaux organiques se conservent bien dans certains contextes spécifiques. Les contextes lacustres, fluviaux ou maritimes, anaérobies, dans lesquels l'activité bactérienne est réduite, ont livré un nombre important de vestiges organiques de toutes sortes. Les milieux chauds et secs permettent également une conservation optimale des matières organiques, comme en témoignent les fabuleuses découvertes réalisées dans les tombes égyptiennes. Enfin, lorsque le sol est gelé en permanence, toute activité biologique est inhibée; il en résulte une extraordinaire conservation des matériaux organiques, comme on a pu le constater lors de la découverte de mammoths

congelés en Sibérie, ou, plus récemment, lors de celle de l'homme des glaces maintenant bien connu sous le nom d'Ötzi.

Au sein des matériaux organiques, les grandes classes de composés sont plus ou moins sensibles aux processus d'altération. En règle générale, les lipides sont les constituants qui se conservent le mieux (Eglinton and Logan, 1991; Evershed *et al.*, 1992; Heron and Evershed, 1993).

Enfin, un dernier paramètre, d'ordre archéologique cette fois, préside à la conservation de ces restes. A partir du Néolithique (figure 2), l'homme a fabriqué des récipients en céramique dans lesquels il a préparé, stocké, utilisé ou consommé divers matériaux. Dans certaines conditions, ces matériaux ont laissé des traces visibles à la surface des récipients (encroûtements carbonisés, résidus plus ou moins épais). Ils ont aussi pu être piégés à l'intérieur des parois poreuses des récipients. A mon sens, les conditions optimales nécessaires à la conservation de matériaux organiques au sein de poteries sont les suivantes: les matériaux contenus doivent avoir été

Figure 2 : Quelques jalons chronologiques pour la préhistoire en Europe de l'ouest.



liquides ou tout au moins pâteux; il est nécessaire qu'ils aient séjourné assez longtemps dans le récipient; enfin, un chauffage plus ou moins prolongé ne peut que favoriser la pénétration de la matière organique dans les pores de la pâte céramique.

En contexte archéologique, les matériaux organiques amorphes peuvent être découverts sur différents objets et outils et recouvrent divers aspects (Regert, sous presse). Dans les récipients en céramique, on retrouve des résidus visibles qui résultent de préparations alimentaires ou techniques (adhésifs). Des vestiges de denrées alimentaires ou de parfums peuvent avoir été absorbés dans les parois poreuses des récipients. Des substances adhésives, souvent localisées le long de fissures anciennes de poteries témoignent de la réparation de ces dernières. Enfin, la surface de certains récipients a été volontairement enduite d'une substance organique, parfois de brai de bouleau, afin de décorer ou imperméabiliser la céramique (Regert *et al.*, 2003a).

Ces vestiges sont donc à même de fournir un grand nombre d'informations tant dans le domaine alimentaire que technique à condition qu'ils soient analysés, étudiés et caractérisés à l'aide de méthodologies spécifiques qu'il s'agit maintenant de définir et préciser.

UNE MÉTHODOLOGIE À L'INTERFACE DES SCIENCES ARCHÉOLOGIQUES ET DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

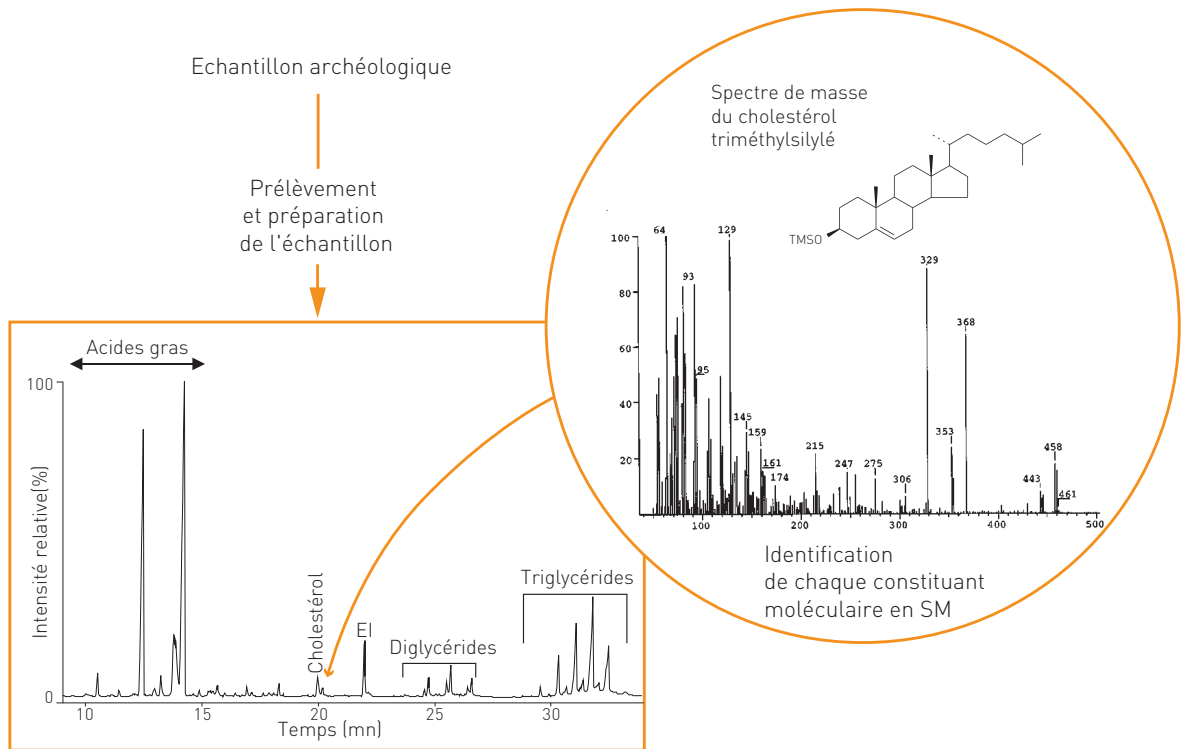
D'un point de vue chimique, les vestiges des substances naturelles conservées dans des céramiques archéologiques sont des matériaux organiques constitués de mélanges moléculaires complexes. Leur caractérisation repose sur la mise

en œuvre d'une méthodologie analytique "multi-étapes" (Regert et Rolando, 2002; Regert *et al.*, 2003b et 2006b) permettant tout d'abord de déterminer la gamme de matériaux conservés à partir d'empreintes spectrales (cire, résine, lipides, protéines, glucides, etc.), puis d'identifier leur nature exacte grâce aux techniques couplant analyses séparatives (techniques chromatographiques) et structurales (spectrométrie de masse), après un ensemble de traitements chimiques de l'échantillon que nous ne détaillerons pas ici (Regert *et al.*, 1999; Regert *et al.*, 2003a et b; Regert *et al.*, 2006b).

Il est ainsi possible, à partir d'un ensemble de marqueurs moléculaires, de remonter à la nature des matériaux conservés et à leurs modes de transformation par l'homme. En effet, chaque constituant moléculaire identifié dans un échantillon archéologique (triglycéride, terpène, phénol, etc.) possède un potentiel informatif spécifique en fonction de sa nature, de son origine, de sa répartition dans le règne animal ou végétal et des processus d'altération dont il peut résulter. Certains constituants sont par exemple très répandus dans la nature et vont simplement permettre de discriminer les substances animales (cholestérol) et végétales (sitostérol); d'autres ne sont produits que par un faible nombre d'espèces et sont considérés comme des biomarqueurs. Dans la plupart des cas, un seul constituant ne suffit pas à établir avec une bonne probabilité une origine naturelle et c'est bien souvent sur un ensemble de biomarqueurs que l'on s'appuie pour identifier les matériaux. En outre, certains biomarqueurs ont subi des transformations sous l'action de l'homme lors de traitements thermiques, mélanges, broyages, etc. Ils ont alors donné naissance à des "marqueurs de transformation anthropique" qui vont témoigner des modes de préparation des aliments. Après leur abandon par l'homme, les molécules sont ensuite naturellement dégradées en contexte sédimentaire donnant naissance à des marqueurs de dégradation



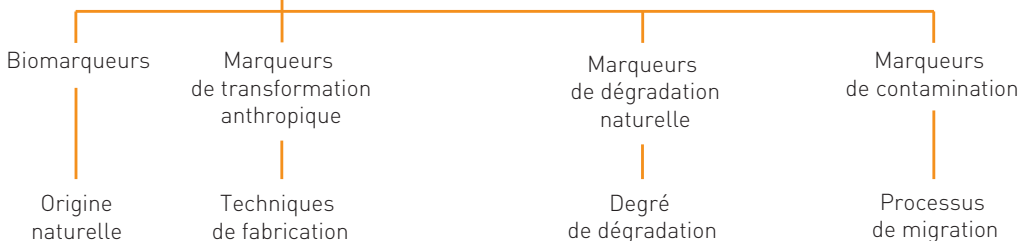
Figure 3 : Méthodologie générale d'étude des matériaux organiques amorphes archéologiques.



Séparation des constituants moléculaires en CPG :
chaque pic correspond à une molécule

Corpus de référence
(constitution chimique de matériaux connus)

Catégories de marqueurs



Interprétations naturalistes et archéologiques

et certains constituants peuvent migrer à partir de la matrice sédimentaire et venir ainsi polluer l'assemblage moléculaire initial (marqueurs de contamination). C'est à partir de la caractérisation structurale de l'ensemble des constituants moléculaires conservés dans un échantillon, de leur attribution à l'une des classes de marqueurs et de leur distribution, qu'il est possible de proposer des hypothèses quant aux substances organiques contenues et traitées dans les céramiques (Regert, 1996).

La figure 3 illustre la méthodologie fréquemment mise en œuvre pour l'étude de tels résidus. Ce schéma est à considérer comme un synopsis d'une démarche générale qui comprend un grand nombre de variantes en fonction des problématiques définies, des matériaux recherchés et de leur état de dégradation. Ainsi, à l'heure actuelle, des données isotopiques viennent bien souvent compléter la connaissance de la composition moléculaire des échantillons (Evershed *et al.*, 1997b; Copley *et al.*, 2005a, b et c). D'un point de vue analytique, alors que dans les années 1980 et 1990 la plupart des recherches reposaient principalement sur le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse avec ionisation en impact électronique, nous assistons maintenant à une diversification des techniques de chromatographie et de spectrométrie de masse employées en raison des avancées permanentes dans le domaine de la chimie analytique (Kimpe *et al.*, 2001 et 2002; Garnier *et al.*, 2002; Guash-Jané *et al.*, 2004). Notons également l'émergence récente des approches biochimiques efficaces pour révéler la présence de produits laitiers dans des poteries anciennes (Craig *et al.*, 2000).

Au-delà de l'identification des substances conservées dans les céramiques, tout l'intérêt de la démarche présentée ici est de déboucher sur des interprétations concernant 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.

POTENTIEL INFORMATIF DES MATÉRIAUX ORGANIQUE AMORPHES CONSERVÉS DANS DES CÉRAMIQUES

Il est encore difficile de dresser un panorama complet des habitudes alimentaires ou de la fonction des céramiques à partir de la seule caractérisation des résidus conservés en leur sein. Ceci est lié au fait que les recherches sur les matériaux organiques amorphes sont relativement récentes et qu'elles ne se sont intéressées aux restes dans les céramiques de façon systématique que depuis ces dernières années. Il a tout d'abord fallu mettre en place des méthodes d'identification de ces vestiges dont le caractère complexe, dégradé et altéré rend la caractérisation particulièrement délicate. En outre, peu de séries archéologiques dignes de ce nom (nombre conséquent de récipients issus de contextes archéologiques bien documentés) ont à ce jour été étudiées et bien souvent les publications reposent sur un ou deux échantillons choisis pour les résultats remarquables qu'ils ont fournis. C'est seulement depuis la toute fin des années 1990 et le début du XXI^e siècle que des articles s'appuyant sur de larges séries d'échantillons sont publiés (Regert *et al.*, 1999; Dudd *et al.*, 1999; Copley *et al.*, 2005a, b et c).

Il n'en reste pas moins qu'il est maintenant envisageable de faire le point sur les matériaux qu'il est actuellement possible d'identifier dans des céramiques archéologiques. Certains sont assez systématiquement retrouvés (graisses animales, produits

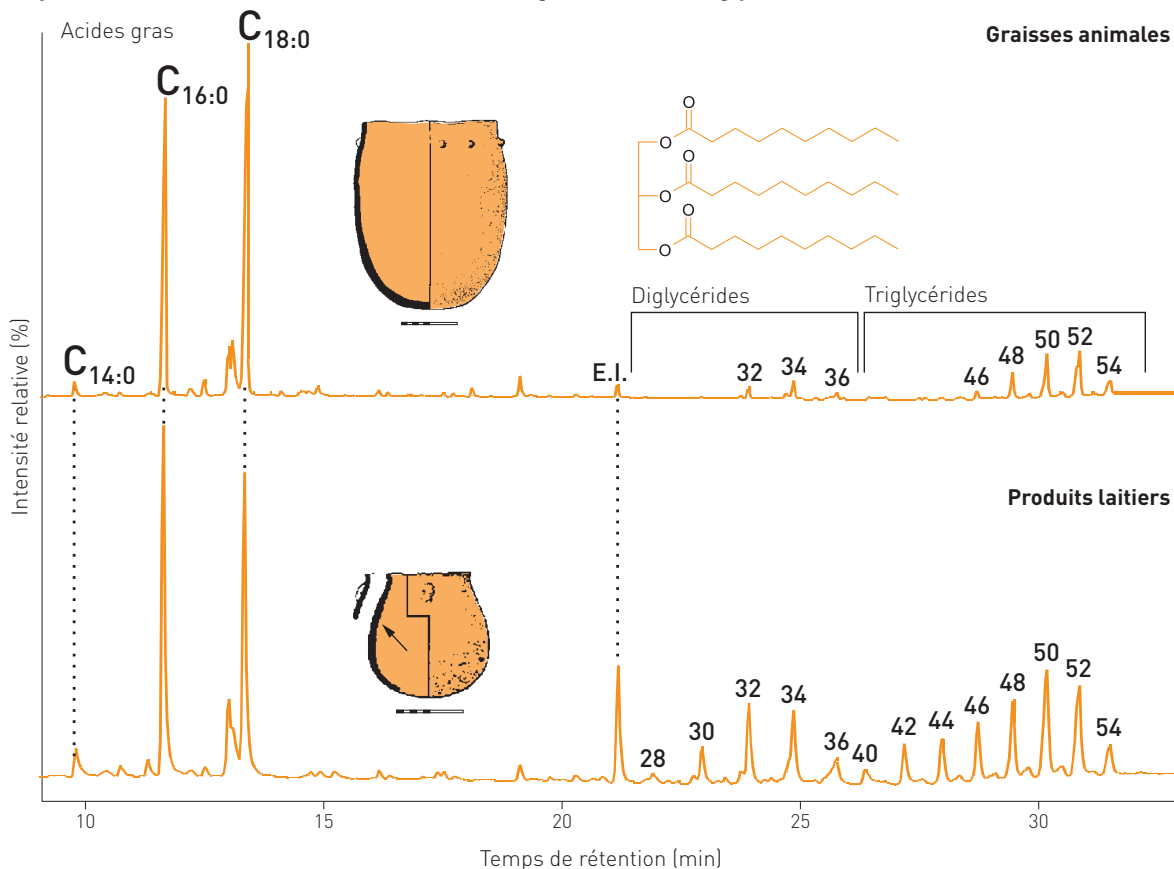
laitiers, cire d'abeille) sans que l'on sache encore exactement s'ils correspondent à des ressources exploitées intensément ou s'ils représentent des matériaux qui se conservent particulièrement bien en raison de leur composition chimique. D'autres, tels que les huiles végétales ou certaines boissons fermentées (vin, bière, alcool de riz) sont moins fréquemment identifiés. Enfin, des vestiges non alimentaires (adhésifs, colorants, parfums) sont aussi à mentionner.

LES MATIÈRES GRASSES ANIMALES : GRAISSES SOUS-CUTANÉES ET PRODUITS LAITIERS

Les matières grasses animales sont, de loin, les substances les plus fréquemment identifiées dans

les céramiques archéologiques, quelle que soit la période considérée, du Néolithique au Moyen-Age. Leur reconnaissance repose sur la détection et l'identification structurale d'un ensemble de biomarqueurs (triglycérides et stérols) qui sont parfois étonnamment bien conservés, et de marqueurs de dégradation (acides gras, mono- et di-glycérides). Lorsque les résidus sont bien conservés, il est possible de distinguer les graisses sous-cutanées des matières grasses issues de produits laitiers grâce à la distribution en triglycérides (Evershed *et al.*, 1997b; Dudd and Evershed, 1998). En effet, un grand nombre d'acides gras, et particulièrement des acides gras à courte chaîne hydrogène-carbonée, sont impliqués dans la cons-

Figure 4 : Chromatogrammes caractéristiques de matières grasses animales sous-cutanées et de produits laitiers avec indication de la formule générale d'un triglycéride.



titution des produits laitiers tandis que les graisses sous-cutanées contiennent essentiellement des acides myristique, palmitique et stéarique. Il en résulte une distribution en triglycérides plus étendue et complexe dans les produits laitiers par rapport aux autres matières grasses (figure 4). Cependant, sous l'influence des processus naturels d'altération, le profil de triglycérides des produits laitiers tend peu à peu vers celui d'une graisse animale sous-cutanée (Dudd et Evershed, 1998; Dudd *et al.*, 1998). Des données isotopiques permettent néanmoins de distinguer ces deux types de matériaux même lorsque l'altération moléculaire est importante (Evershed *et al.*, 1997b; Evershed *et al.*, 2002).

La découverte fréquente de matières grasses sous-cutanées, même s'il n'est pas encore possible d'en déterminer la nature exacte (graisses de bœuf, de porc, de mouton, etc.), confirme le caractère culinaire des céramiques qui les contiennent. Ces résultats laissent en outre supposer que les matières animales étaient consommées tout au long de l'année peut-être grâce à la mise en œuvre de traitements de conservation. Cependant, l'absence quasi-systématique de biomarqueurs lipidiques d'origine végétale (esters à longues chaînes issus de cires végétales, stérols ou triglycérides et acides gras) est surprenante, d'autant plus que les ressources végétales sont connues pour représenter des sources importantes de nourriture dans les communautés agricoles (Duby et Wallon, 1975; Braudel, 1979). Ceci peut être simplement lié au fait que les matières végétales, riches acides gras insaturés ou en polysaccharides (cas des céréales), se conservent mal au cours du temps.

Il semblerait donc qu'une grande partie des céramiques culinaires étaient liées à des préparations contenant de la viande. Il se peut également que l'on soit en présence de bouillies à base d'autres

ingrédients, tels que des céréales, dont les biomarqueurs ne se seraient pas conservés, et auxquels étaient ajoutées assez systématiquement des matières grasses.

En ce qui concerne les produits laitiers, les enjeux sont d'importance, particulièrement pour la période néolithique. A l'heure actuelle, les céramiques les plus anciennes dans lesquelles ils ont été détectés remontent au Néolithique moyen mais les recherches se poursuivent actuellement pour essayer de déterminer à partir de quand ces produits et leurs dérivés, souvent considérés comme des produits secondaires de l'élevage, ont été exploités.

LES HUILES ET LES CIRES VÉGÉTALES

Contrairement aux matières grasses animales, les huiles végétales sont rarement identifiées dans les céramiques archéologiques, sans qu'il soit encore possible de dire si c'est parce qu'elles n'ont pas été exploitées ou tout au moins stockées dans les céramiques ou si elles ont été le lieu d'une dégradation préférentielle. De plus, les huiles, après dégradation, présentent souvent des empreintes très proches, ce qui rend leur discrimination difficile. Certaines d'entre elles contiennent néanmoins des biomarqueurs caractéristiques qui ont été retrouvés en contexte archéologique. Huiles de palme et de graines de *Brassica* ont été récemment détectées dans des échantillons égyptiens (Copley *et al.*, 2001; Colombini *et al.*, 2005).

Sur certains sites médiévaux, des composés caractéristiques de cires issues de feuilles de choux ont également été identifiées (Evershed *et al.*, 1991).

Sur des sites plus anciens, des indices d'huiles végétales ont été reconnus dans des céramiques du Néolithique moyen de Bercy (Regert *et al.*, 2003b). Bien qu'il ne soit pas encore possible de

déterminer leur origine exacte, les données carpologiques (étude des graines) fournissent d'intéressantes indications sur les plantes exploitées sur ce site (Dietsch, 1997). En particulier, plusieurs plantes oléicoles, telles que du cornouiller sanguin, du noisetier, du raisin (huile de pépins de raisin), des nénuphars et du pavot, ont été retrouvées. On peut extraire de certaines de ces espèces une huile comestible (cas du noisetier et du raisin par exemple) tandis que l'huile de cornouiller sanguin est toxique. Notons que mis à part le pavot, dont la culture débute à peine à cette période, les autres plantes sont à l'état sauvage.

La présence d'huile dans les céramiques de Bercy soulève la question de leur fonction (culinaire ou technique) mais aussi celle du statut, sauvage ou domestique, des premières plantes utilisées pour leur huile.

La question de l'exploitation des ressources végétales et surtout de leurs modes de préparation commence ainsi à peine à être abordée à partir des résidus organiques conservés dans les céramiques et les recherches sur ce sujet sont encore balbutiantes. Mais ces premiers résultats tendent à montrer que de tels matériaux peuvent se conserver dans certains cas et qu'il sera nécessaire à l'avenir de rechercher des critères d'identification plus précis après avoir étudié dans le détail la composition des huiles actuelles ainsi que leurs processus d'altération au cours du temps.

LA CIRE D'ABEILLE

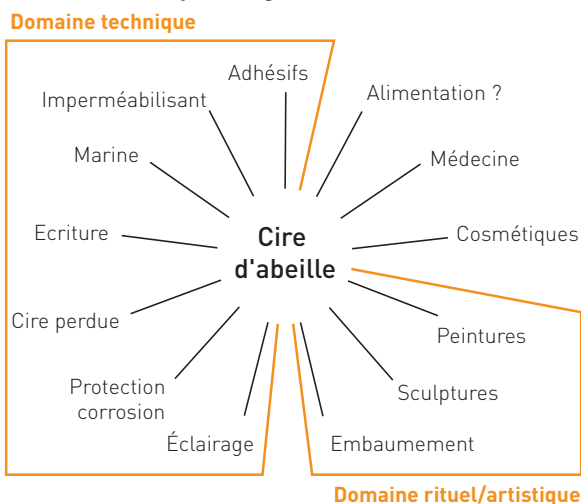
Avec les matières grasses d'origine animale, la cire d'abeille est un des matériaux qui se conserve le mieux au cours du temps. Ainsi, parmi les séries de céramiques étudiées par plusieurs auteurs, la plupart ont livré, dans un nombre plus ou moins grand de récipients, de la cire d'abeille (Heron *et al.*, 1994; Evershed *et al.*, 1997a; Regert *et al.*, 2001a; Garnier *et al.*, 2002; Evershed *et al.*, 2003). Ce

matériau est parfois retrouvé pur mais il est aussi fréquemment mélangé à d'autres substances telles que des graisses animales (Charters *et al.*, 1995; Regert *et al.*, 1999 et 2001b; Garnier *et al.*, 2002) ou du brai de bouleau (Regert *et al.*, 2003a).

Le rôle de ce matériau dans les céramiques reste difficile à cerner. La cire d'abeille possède en effet de multiples propriétés qui ont conduit les populations à l'utiliser à de nombreux usages (figure 5). Elle a pu servir à imperméabiliser les céramiques. Elle a aussi été utilisée comme combustible dans des lampes minoennes (Evershed *et al.*, 1997a). Son mélange avec des graisses animales peut témoigner de recettes à base de miel. Enfin, l'adjonction de cire à du brai de bouleau témoigne de son utilisation à des fins techniques dans la fabrication des adhésifs à partir de l'âge du fer (Regert *et al.*, 2003a).

Quoi qu'il en soit, il semble que les produits de la ruche ont été abondamment exploités dès le début du Néolithique, témoignant vraisemblablement de connaissances spécialisées sur les écosystèmes des ruches sauvages et sur les propriétés de ces matériaux.

Figure 5 : Les utilisations potentielles de la cire d'abeille. D'après Regert *et al.*, 2001a.



LES BOISSONS FERMENTÉES

Les boissons fermentées sont relativement difficiles à mettre en évidence dans la mesure où les quelques molécules qui se conservent en contexte archéologique ne représentent pas des biomarqueurs très spécifiques, soit parce qu'ils sont très répandus dans la nature, soit parce qu'ils se dégradent ou polymérisent au cours du temps.

Quelques articles abordent néanmoins ces questions, en particulier en ce qui concerne le vin (Condamin et Formenti, 1978; Badler *et al.*, 1990; McGovern *et al.*, 1996; McGovern, 1997; Garnier *et al.*, 2003; Guash-Jané *et al.*, 2004), la bière (Maksoud *et al.*, 1994) ou des boissons à base d'alcool de riz, de miel ou de fruits (McGovern *et al.*, 2004). Ces recherches tendent à montrer que la production de boissons fermentées est relativement ancienne et a commencé dès la période néolithique en divers endroits du globe.

LES RESSOURCES NON ALIMENTAIRES

Bien que les articles traitant de la fonction des céramiques se focalisent bien souvent sur leur utilisation culinaire, un certain nombre de récipients sont liés à d'autres activités et en particulier à des activités techniques. Plusieurs travaux font état de la fabrication ou du stockage d'adhésifs dans divers récipients dès le Néolithique (Evans et Heron, 1993; Regert *et al.*, 2003a; Regert, 2004). Dans bien des cas, il s'agit de brai de bouleau mais des résines de conifère (Regert, 2004) et de pistachier (Mills et White, 1989; Hairfield et Hairfield, 1990) ont aussi été mentionnées pour les périodes protohistoriques.

A partir de l'Antiquité, colorant (pourpre) et parfums sont aussi conservés dans des récipients spécifiques (McGovern et Michel, 1990; Gerhardt *et al.*, 1990; Biers *et al.*, 1994).

CONCLUSION

Si l'exploitation des substances naturelles par les populations du passé était jusqu'à présent essentiellement appréhendée à partir des macro- et micro-restes d'origine biologique conservés en contexte archéologique (ossements, graines, pollens, phytolithes, etc.), il apparaît que la caractérisation moléculaire et isotopique de résidus organiques amorphes retrouvés dans des récipients en céramique est hautement complémentaire de ces premières approches.

A la lisière de l'archéologie et de la chimie analytique, l'archéologie biomoléculaire permet ainsi maintenant de détecter et d'identifier un certain nombre de matériaux que l'on pensait "perdus pour la science" jusqu'à une période récente.

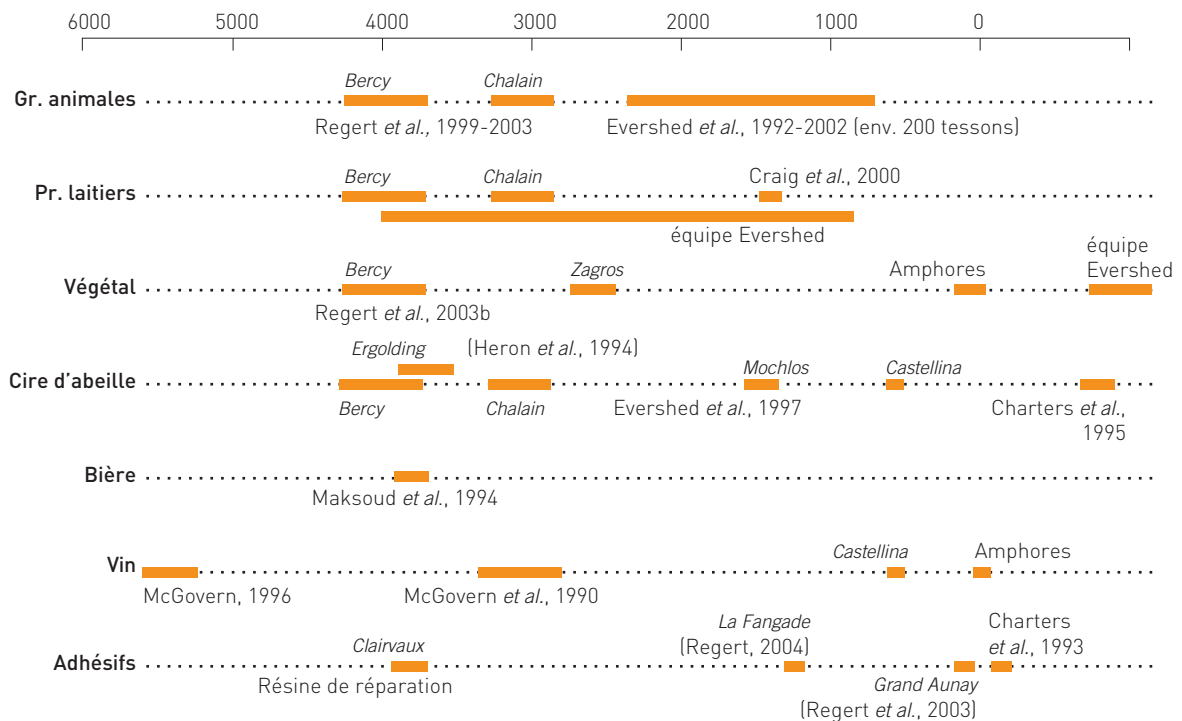
En raison des développements analytiques indispensables pour adapter les méthodologies existantes à la complexité des matériaux archéologiques, les premières étapes de ces recherches ont été focalisées sur l'étude d'un faible nombre d'échantillons. Mais les méthodes commencent à être en place et il devient possible de traiter des séries archéologiques conséquentes. Pour certains matériaux comme les graisses animales sous-cutanées, les produits laitiers, les produits de la ruche ou encore les résines et les brais utilisés comme adhésifs, c'est une véritable histoire diachronique qu'il convient maintenant d'élaborer. Pour d'autres matériaux (huiles, boissons fermentées), des améliorations techniques ou des avancées méthodologiques sont encore nécessaires avant d'interpréter les résultats analytiques dans le champ de l'archéologie, mais on dispose déjà de données montrant que ce type de vestiges peut se conserver dans certains cas.



La figure 6 présente un bilan des différents matériaux identifiés par plusieurs équipes dans des céramiques archéologiques en replaçant ces données dans une échelle temporelle. Si bien souvent les substances présentes dans les céramiques peuvent être reliées à des préparations alimentaires, il est des cas où la fonction technique des récipients peut au contraire être mise en évidence par leur contenu.

La caractérisation des matériaux organiques amorphes dans les céramiques représente ainsi un moyen heuristique pour étudier la gestion des ressources naturelles au cours du temps, ainsi que les techniques de transformation qui leur sont associées, mais aussi pour aborder la question de la fonction des récipients en céramique toujours difficile à appréhender.

Figure 6 : Bilan synthétique des matériaux actuellement identifiés dans des récipients en céramique par plusieurs auteurs en fonction des périodes considérées, de 6000 av. J.-C. à l'époque médiévale. Les noms en italique correspondent aux sites archéologiques.



BIBLIOGRAPHIE

Aveling, A. M., Heron, C., "Chewing tar in the early Holocene: an archaeological and ethnographic evaluation." *Antiquity* 73:579-584, 1999.

Badler, V. R., McGovern, P. E., Michel, R. H., "Drink and be merry ! Infrared spectroscopy and ancient near eastern wine." *MASCA research papers in science and archaeology* 7:25-36, 1990.

Biers, W. R., Gerhardt, K. O., Braniff, A., "Lost scents. Investigations of Corinthian "Plastic" Vases by Gas Chromatography-Mass Spectrometry." *MASCA research papers in science and archaeology* 11:1-59, 1994.

Braudel, F., *Civilisation matérielle, économie et capitalisme, xv^e- xviii^e siècles. 1 Les structures au quotidien : le possible et l'impossible*, Armand Colin, Paris, 1979.

- Charters, S., Evershed, R. P., Blinkhorn, P. W., Denham, V., "Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics." *Archaeometry* 37:113-127, 1995.
- Colombini, M. P., Modugno, F., Ribechini, E., "Organic mass spectrometry in archaeology: evidence for Brassicaceae seed oil in Egyptian ceramic lamps." *Journal of Mass Spectrometry* 40:890-898, 2005.
- Condamin, J., Formenti, F., Metais, M. O., Michel, M., Blond, P., "The application of gas chromatography to the tracing of oil in ancient amphorae." *Archaeometry* 18(2):195-201, 1976.
- Condamin, J., Formenti, F., "Détection du contenu d'amphores antiques (huiles, vins). Etude méthodologique." *Revue d'archéométrie* 2:43-58, 1978.
- Copley, M. S., Rose, P. J., Clapham, A., Edwards, D. N., Horton, M. C., Evershed, R. P., "Processing palm fruits in the Nile Valley - biomolecular evidence from Qasr Ibrim." *Antiquity* 75:538-542, 2001.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Docherty, G., Mukherjee, A., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., "Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100(4):1524-1529, 2003.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., "Dairying in antiquity. II Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Bronze Age." *Journal of archaeological science* 32:505-521, 2005a.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., "Dairying in antiquity. II Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age." *Journal of archaeological science* 32:485-503, 2005b.
- Copley, M. S., Berstan, R., Mukherjee, A. J., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., "Dairying in antiquity. III Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Neolithic." *Journal of archaeological science* 32:523-546, 2005c.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Aillaud, S., Mukherjee, A. J., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., "Processing of milk products in pottery vessels through British prehistory." *Antiquity* 79:895-908, 2005d.
- Cotte, J., Cotte, C., "La caverne de l'Adaouste. Première annexe. Analyses de résidus organiques de l'époque néolithique." *Extrait des Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris. Séance du 15 mai 1917.*
- Craig, O., Mulvillet, J., Pearson, M. P., Sokol, R., Gelsthorpe, K., Stacey, R., Collins, M., "Detecting milk proteins in ancient pots." *Nature* 408:312, 2000.
- Dietsch, M. F., *Milieux humides pré- et protohistoriques dans le bassin parisien : l'étude des diaspores.* Thèse, Université Paris X ed. Septentrion Presses universitaires. Thèse à la carte, Paris, 1997.
- Duby, G., Wallon, A., (Editeurs) *Histoire de la France rurale. 1 La formation des campagnes françaises.* Seuil, Paris, 1975.
- Dudd, S. N., Evershed, R. P., "Direct Demonstration of Milk as Element of Archaeological Economies." *Science* 282:1478-1481, 1998.
- Dudd, S.N., Regert, M., Evershed, R.P., "Assessing Microbial Contributions to Absorbed Acyl Lipids During Laboratory Degradations of Fats and Oils and Pure Triacylglycerols Absorbed in Ceramic Potsherds." *Organic Geochemistry* 29:1345-1354, 1998.
- Dudd, S., Evershed, R. P., Gibson, A. M., "Evidence for Varying Patterns of Exploitation of Animal Products in Different Prehistoric Pottery Traditions Based on Lipids Preserved in Surface and Absorbed Residues." *Journal of archaeological science* 26:1473-1482, 1999.
- Eglinton, G., Logan, G. A., "Molecular preservation." *Philosophical Transactions of the Royal Society, B* 333(1268):315-328, 1991.
- Evans, K., Heron, C., "Glue, disinfectant and chewing gum : natural products chemistry in archaeology." *Chemistry & Industry* 12:446-449, 1993.
- Evershed, R. P., Heron, C., Charters, S., Goad, L. J., "Epicuticular wax components in potsherds as chemical indicators of leafy vegetables in ancient diets." *Antiquity* 65:540-544, 1991.
- Evershed, R. P., Heron, C., Charters, S., Goad, L. J., "The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation and application." *Proceedings of the British Academy* 77:187-208, 1992.
- 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* 71:979-985, 1997a.
- 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* 84:402-406, 1997b.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Buckley, S. A., Grossman, Z., "Chemistry of Archaeological Animal Fats." *Accounts of Chemical Research* 35:660-668, 2002.



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." *Journal of archaeological science* 30:1-12, 2003.

Funke, H., *Chemische-analytische Untersuchungen verschiedener archäologische Funde*. Unpublished dissertation Thesis, University of Hambourg, 1969.

Garnier, N., Cren-Olivé, C., Rolando, C., Regert, M., "Characterization of Archaeological Beeswax by Electron Ionization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry." *Analytical chemistry* 74:4868-4877, 2002.

Garnier, N., Richardin, P., Cheynier, V., Regert, M., "Characterization of thermally assisted hydrolysis and methylation products of polyphenols from modern and archaeological vine derivatives using gas chromatography - mass spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 493:137-157, 2003.

Gerhardt, K. O., Searles, S., Biers, W. R., "Corinthian figure vases : non-destructive extraction and gas chromatography-mass spectrometry." *MASCA research papers in science and archaeology* 7:41-50, 1990.

Grünberg, J., Graetsch, H., Baumer, U., Koller, J., "Untersuchung der mittelpaläolithischen "Hartzreste" von Königsau. Ldkr. Aschersleben-Stassfurt." *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte* 81:7-38, 1999.

Grünberg, J. M., "Middle Palaeolithic birch-bark pitch." *Antiquity* 76:15-16, 2002.

Guash-Jané, M. R., Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O., Lamuela-Raventós, R. M., "Liquid Chromatography with Mass Spectrometry in Tandem Mode Applied for the Identification of Wine Markers in Residues from Ancient Egyptian Vessels." *Analytical chemistry* 76:1672-1677, 2004.

Hairfield, H. H., Hairfield, E. M., "Identification of a late Bronze age resin." *Analytical chemistry* 62(1):41A-45A, 1990.

Heintzel, C. "Urnenhartz, Fettgehalt der Urnen, eine Goldmünze und Gletscherspuren." *Zeitschrift für Ethnologie* 12:375-378, 1880.

Heintzel, C., "Urnenhartz aus dem Urnenfelde von Borstel bei Stendal." *Zeitschrift für Ethnologie* 13:241-242, 1881.

Heron, C., Evershed, R. P., Chapman, B., Pollard, A. M., "Glue, disinfectant and "chewing gum in prehistory." *Oxbow Monograph* 9:325-331, 1989.

Heron, C., Evershed, R. P., "The analysis of organic residues and the study of pottery use." *Archaeological method and theory* 5:247-284, 1993.

Heron, C., Nemcek, N., Bonfield, K. M., Dixon, D., Ottaway, B. S., "The Chemistry of Neolithic Beeswax." *Naturwissenschaften* 81:266-269, 1994.

Kimpe, K., Jacobs, P. A., Waelkens, M., "Analysis of oil used in late Roman oil lamps with different mass spectrometric techniques revealed the presence of predominantly olive oil together with traces of animal fats." *Journal of chromatography A* 937:87-95, 2001.

Kimpe, K., Jacobs, P. A., Waelkens, M., "Mass spectrometric methods prove the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots." *Journal of chromatography A* 968:151-160, 2002.

Koller, J., Baumer, U., Mania, D., "High tech in the middle Paleolithic: Neandertal-manufactured pitch identified." *European Journal of Archaeology* 4(3):385-397, 2001.

Maksoud, S. A., El Hadidi, M. N., Amer, W. M., "Beer from the early dynasties (3500-3400 cal. B.C.) of Upper Egypt detected by archaeochemical methods." *Vegetation history and archaeobotany* 3,4:219-224, 1994.

McGovern, P. E., Michel, R. H., "Royal purple dye : its identification by complementary physicochemical techniques." *MASCA research papers in science and archaeology* 7:69-76, 1990.

McGovern, P., Glusker, D. L., Exner, L. J., Voigt, M. M., "Neolithic resinated wine." *Nature* 381:480-481, 1996.

McGovern, P. E., "Wine of Egypt's golden age : an archaeological perspective." *The Journal of Egyptian Archaeology* 83:69-108, 1997.

McGovern, P. E., Zhang, J., Tang, J., Zhang, Z., Hall, G. R., Moreau, R. A., Nuñez, A., Butrym, E. D., Richards, M. P., Wang C.-S., Cheng, G., Zhao, Z., Wang, C., "Fermented beverages of pre- and proto-historic China. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101(5): 17593-17598, 2004.

Mills, J. S., Whrite, R., "The identity of the resins from the late Bronze age shipwreck at Ulu Burun." *Archaeometry* 31(1):37-44, 1989.

Regert, M., *Les composés organiques en préhistoire : nouvelles approches analytiques*, Mémoire de thèse non publié, Université de Paris X, 351 p., 1996.

Regert, M., Rolando, C., "Archéologie des résidus organiques : de la chimie analytique à l'archéologie, un état de la question." *Technè* 3:118-128, 1996.

Regert, M., Delacotte, J. M., Menu, M., Pétrequin, P., Rolando, C., "Identification of neolithic adhesives from two lake dwellings at Chalain (Jura, France)." *Ancient Biomolecules* 2(1):81-96, 1998a.

- Regert, M., Bland, H. A., Dudd, S. N., van Bergen, P. F., Evershed, R. P., "Free and Bound Fatty Acid Oxidation Products in Archaeological Vessels." *Proceedings of the Royal Society* 265:2027-2032, 1998b.
- 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." *Revue d'archéométrie* 23:91-99, 1999.
- Regert, M., Garnier, N., Binder, D., Pétrequin, P., "Les adhésifs néolithiques : quels matériaux utilisés, quelles techniques de production dans quel contexte social ? L'exemple des adhésifs des sites de Giribaldi et de Chalain." In *Arts du feu et productions artisanales. XX^e Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes. Sous la direction de P. Pétrequin, P. Fluzin, J. Thiriot, P. Benoit. Editions APDCA. pp. 586-604, Antibes, 2000.*
- Regert, M., "Productions techniques et résidus alimentaires préhistoriques : les apports de la chimie organique." *Technè* 13-14:71-7, 2001.
- Regert, M., Colinart, S., Degrand, L., Decavallas, O., "Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of environmental contexts." *Archaeometry* 43(2):549-569, 2001a.
- Regert, M., Dudd, S. N., van Bergen, P. F., Pétrequin, P., Evershed, R. P., "Investigations of Both Extractable and Insoluble Polymeric Components: Organic Residues in Neolithic Ceramic Vessels from Chalain (Jura, France)." *British Archaeological Reports* S939:78-90, 2001b.
- Regert, M., Rolando, C., "Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry." *Analytical chemistry* 74:965-975, 2002.
- Regert, M., Vacher, S., Moulherat, C., Decavallas, O., "Adhesive production and pottery function during the Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France)." *Archaeometry* 45(1):101-120, 2003a.
- Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C., Rolando, C., "Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments." *Measurement Science and Technology* 14:1620-1630, 2003b.
- Regert, M., "Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of separation science* 27:244-254, 2004.
- Regert, M., Langlois, J., Colinart, S., "Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures." *Journal of chromatography A* 1091:124-136, 2005.
- Regert, M., Alexandre, V., Thomas, N., Lattuati-Derieux, A., "Molecular characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry: A new way for identifying archaeological glues." *Journal of chromatography A* 1101:245-253, 2006a.
- Regert, M., Langlois, J., Laval, E., Le Hô, A.-S., Pagès-Camagna, S., "Elucidation of molecular and elementary composition of organic and inorganic substances involved in 19th century wax sculptures using an integrated analytical approach." *Analytica Chimica Acta* 577:140-152, 2006b.
- Regert, M., "Elucidating Pottery Function Using a Multi-Step Analytical Methodology Combining Infrared Spectroscopy, Mass Spectrometry and Chromatographic procedures." *British Archaeological Reports*, sous presse.
- Sandermann, W., "Untersuchung vorgeschichtlicher "Grasserharze" und Kitte." *Technische Beiträge zur Archäologie* 2:58-73, 1965.

