



HAL
open science

**Les substances naturelles en Méditerranée
nord-occidentale (VIe-Ier millénaire BCE) : chimie et
archéologie des matériaux exploités leurs propriétés
adhésives et hydrophobes**

Maxime Rageot

► **To cite this version:**

Maxime Rageot. Les substances naturelles en Méditerranée nord-occidentale (VIe-Ier millénaire BCE) : chimie et archéologie des matériaux exploités leurs propriétés adhésives et hydrophobes. Archéologie et Préhistoire. Université Nice Sophia Antipolis, 2015. Français. NNT : 2015NICE2021 . tel-01571266

HAL Id: tel-01571266

<https://theses.hal.science/tel-01571266>

Submitted on 2 Aug 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ NICE SOPHIA-ANTIPOLIS

ÉCOLE DOCTORALE : LETTRES, SCIENCES HUMAINES ET SOCIALES (LSHS)

DISCIPLINE : **PRÉHISTOIRE**

LES SUBSTANCES NATURELLES EN MÉDITERRANÉE
NORD-OCCIDENTALE (VI^e-I^{er} MILLÉNAIRE BCE) :
chimie et archéologie des matériaux exploités pour
leurs propriétés adhésives et hydrophobes

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT PAR

Maxime Rageot
Le 16 juillet 2015

Composition du jury

Mme MARTINE REGERT – Directrice de thèse
(*Directrice de Recherche, CNRS, CEPAM Nice*)

M. SERGE CASSEN – Rapporteur
(*Directeur de Recherche, CNRS, CReAAH Nantes*)

Mme AGNÈS LATTUATI-DERIEUX – Rapporteur
(*Ingénieure de Recherche, HdR, CNRS, CRC, Paris*)

M. DIDIER BINDER – Examineur

(*Directeur de Recherche, CNRS, CEPAM Nice*)

M. XAVIER FERNANDEZ – Examineur

(*Professeur, Université de Nice Sophia-Antipolis, ICN*)

M. JÉRÉMY JACOB – Examineur

(*Chargé de Recherche, CNRS, ISTO Orléans*)



LES SUBSTANCES NATURELLES EN MÉDITERRANÉE
NORD-OCCIDENTALE (VI^e-I^{er} MILLÉNAIRE BCE) :
chimie et archéologie des matériaux exploités pour
leurs propriétés adhésives et hydrophobes

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ NICE SOPHIA-ANTIPOLIS

ÉCOLE DOCTORALE : LETTRES, SCIENCES HUMAINES ET SOCIALES (LSHS)

DISCIPLINE : **PRÉHISTOIRE**

LES SUBSTANCES NATURELLES EN MÉDITERRANÉE
NORD-OCCIDENTALE (VI^e-I^{er} MILLÉNAIRE BCE) :
chimie et archéologie des matériaux exploités pour
leurs propriétés adhésives et hydrophobes

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT PAR

Maxime Rageot
Le 16 juillet 2015

Composition du jury

Mme MARTINE REGERT – Directrice de thèse
(*Directrice de Recherche, CNRS, CEPAM Nice*)

M. SERGE CASSEN – Rapporteur
(*Directeur de Recherche, CNRS, CReAAH Nantes*)

Mme AGNÈS LATTUATI-DERIEUX – Rapporteur
(*Ingénieure de Recherche, HdR, CNRS, CRC, Paris*)

M. DIDIER BINDER – Examineur
(*Directeur de Recherche, CNRS, CEPAM Nice*)

M. XAVIER FERNANDEZ – Examineur
(*Professeur, Université de Nice Sophia-Antipolis, ICN*)

M. JÉRÉMY JACOB – Examineur
(*Chargé de Recherche, CNRS, ISTO Orléans*)

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer en premier lieu toute ma gratitude à Martine Regert, directrice du CEPAM, pour avoir dirigé mes recherches de doctorat et m'avoir intégré à l'ANR Exsudarch. Son investissement et son soutien tout au long de ma thèse ont été de précieux atouts et ont grandement contribué à ma formation de chercheur. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances et conseils tant sur le métier de chercheur dans sa définition la plus large que dans le domaine de l'archéologie biomoléculaire. Son encadrement et la confiance qui m'a été accordée dans l'orientation de mes recherches ont permis de rendre ces années de thèse passionnantes.

Je tiens à remercier Didier Binder, directeur du CEPAM au début de ce travail de doctorat, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté d'être membre du jury de ma thèse.

Je suis heureux que Serge Cassen, Xavier Fernandez, Jérémy Jacob et Agnès Lattuati-Derieux aient accepté d'évaluer ce travail et de compléter ce jury.

Les encadrements et les formations prodigués par plusieurs chercheurs au sein de mes deux laboratoires d'accueil (CEPAM et ICN) dans les différents champs disciplinaires que sont les sciences archéologiques, chimiques et environnementales ont été essentiels lors de ces recherches doctorales.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Jean-Jacques Filippi d'avoir encadré ce travail en Chimie. La transmission de ses connaissances des substances naturelles et des techniques chromatographiques ont grandement contribué à ma formation. Je conserverai en mémoire nos conversations nombreuses et variées qui ont fait mûrir quelques idées. Je n'oublierai pas ces expérimentations improvisées au laboratoire à la poursuite de certaines pistes qui font finalement le charme de la recherche. Je remercie également Xavier Fernandez d'avoir veillé à faciliter mes recherches à l'ICN ou à ERINI et pour ses propositions de développements méthodologiques en chimie analytique.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude à Didier Binder d'avoir encadré le volet archéologique de ce travail. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné accès aux collections de Provence orientale et de m'avoir fait bénéficier de ses appréciations. Je souhaite également remercier Cédric Lepère pour avoir partagé ses connaissances tout au long de ces années jusqu'à la relecture de la thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Isabelle Théry-Parisot, d'avoir partagé son expérience concernant l'exploitation et les combustions des ressources ligneuses. Son soutien lors de la mise en place de l'approche expérimentale, indispensable à ce travail, a été primordial.

Je remercie Auréade Henry qui, par ses travaux, a permis d'intégrer une approche spatiale dans le cadre de cette thèse. Je lui suis reconnaissant d'avoir enrichi mes connaissances lors de nos discussions régulières, notamment en ethnoarchéologie. Je lui associe dans ces remerciements Claire Delhon pour la partie botanique. Leur aide a été précieuse pour éviter les pièges interprétatifs lors de l'exploitation de données paléobotaniques. Je les remercie de m'avoir préparé

à la complexité des études du monde végétal ainsi que pour leurs relectures et leurs commentaires toujours pertinents.

Je tiens à remercier Sylvie Beyries pour son initiation à la tracéologie. Je lui suis également reconnaissant d'avoir fait part de ses expériences en ethnographie, très utiles lors de l'élaboration de « l'atelier expérimentation ».

Je suis extrêmement reconnaissant à toutes les personnes qui m'ont permis d'accéder au terrain, au mobilier archéologique, m'ont ouvert leurs archives et m'ont beaucoup appris dans leur champ disciplinaire respectif.

— En Provence :

Cédric Lepère qui dirige l'opération archéologique de Pertus II, Federica Sacchetti pour les collections de Marseille- Places Jules Vernes, Patrick Simon du Musée de Monaco, Éric Thirault pour les échantillons du Site de Cazan-l'hérietière.

— En Corse :

Kewin Pêche-Quilichini qui dirige l'opération archéologique de Cuciurpula, mais également le reste de l'équipe, et en particulier Nicoletta Bianchi, Thibault Lachenal et Simon Le fouilleur.

— En Catalogne :

L'équipe de La Draga et plus particulièrement Xavier Terradas, Toni Palomo et Raquel Piqué, mais également Joseph Tarrus du musée de Banyoles.

— En Italie :

Giovana Radia et Carlo Tozzi pour m'avoir donné accès aux échantillons des Abruzzes et à la documentation archéologique.

— En Languedoc :

Jean Guilaine pour le matériel de Bringairet

— Plus au nord...

Marion Saurel pour les échantillons des sites de l'âge du Fer de Champagne, Serge Cassen pour les échantillons du Moustoir et de Mein er Roh et Frédéric Jallet pour celui de Lyon-rue favorite.

Cette recherche a été soutenue financièrement, et rendue possible, par le contrat doctoral CNRS-Région de Provence-Alpes-Côte d'Azur (BDO). Je souhaite par cette occasion remercier Xavier Delestre, Conservateur Régional de l'Archéologie en PACA, pour les échanges fructueux que nous avons eus lors de nos entretiens à Aix-en-Provence.

Cette thèse a également bénéficié de la collaboration et de discussions toujours enrichissantes avec des chercheurs issus de différents laboratoires et institutions auxquels j'exprime mes plus sincères remerciements :

Ludovic Bellot-Gurlet et Céline Daher (analyses vibrationnelles, LADIR), Anne-Solenn le Hô (études et analyses MEB-EDX, C2RMF), Sylvain Burry et Aline Durand (archives historiques et ethnoarchéologie des goudrons végétaux, LA3M), Evelyne Darque-Ceretti (propriétés physiques et mécaniques de matériaux adhésifs, CEMEF) et Vanessa Py (anthracologie, GEODE).

C'est évidemment au CEPAM que les échanges ont été les plus nombreux et les plus fréquents. Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer et qui m'ont apporté leur aide, leur soutien sous de nombreuses formes.

— Mes compagnons d'archéologie biomoléculaire Léa Drieu et Arnaud Mazuy.

Remerciements

— Au sein de l'équipe GRENE Janet Battentier, Alain Carré, Julia Chrzavzez et Sébastien Guillon
— Au sein de l'équipe P2EST : Lorène Chesnaux, Gourgen Davtian, Liliane Meignen et Nicolas Naudinot.

Je ne saurais comment adresser toute ma gratitude à Antoine Pasqualini pour le travail qu'il a effectué sur la base de données *betula-maxaur* et surtout pour m'avoir tout simplement sauvé lors de la mise en page de ce travail de doctorat.

J'ai une pensée toute particulière pour les membres du bureau 429 : Christina de Stefanis, Thomas Huet, Jean-Victor Pradeau, Antonin Tomasso et Aurélie Zemour avec qui j'ai partagé d'agréables moments et débattu de manière plus ou moins sérieuse. J'étends cette liste au couloir du 4^{ème} étage pour notamment y inclure Émilie Perez et Louise Purdue. Une mention particulière à mon compagnon de route depuis le master 2, Jean-Victor Pradeau dont les discussions pouvaient se poursuivre jusqu'à notre collocation et auquel je souhaite dédier cette phrase : « Je sais ce que vous êtes... ».

Je n'oublie pas les collègues de l'ICN : notamment Alexandre, Claire, Coni, Emilie, Florence, Julien, Liz, M. Momo, Pauline et Tin (pour son initiation aux joies de l'HP TLC).

Je remercie Alain Schnapp de m'avoir encouragé et soutenu dès le début de mon cursus universitaire. Ses conseils et les échanges passionnants que nous avons eus depuis toutes ces années m'ont beaucoup apporté.

À la famille lorientaise que j'accepte d'étendre jusqu'à la MDS, merci de m'avoir aidé à toujours garder le moral (via l'humour) durant toutes ces années.

Il m'est particulièrement agréable de pouvoir remercier ma famille de Quélisoy, mes Parents et ma sœur. Je ne leur serai jamais assez reconnaissant pour tout le réconfort qu'ils m'ont apporté.

Je souhaite partager une dernière pensée pour Samira même si elle n'a pas besoin de ces dernières lignes pour comprendre ce qu'elle représente dans ma vie.

SOMMAIRE

ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS COURANTES	17
INTRODUCTION	19
CHAPITRE I : ÉTAT DE LA QUESTION	23
I.1. Historique des recherches : de l'approche naturaliste à l'approche physico-chimique	23
I.1.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	25
I.1.2. L'identification de biomarqueurs moléculaires	26
I.1.3. Les méthodes chromatographiques et de spectrométrie de masse	26
I.1.4. Le développement des techniques analytiques à partir des années 1990	27
I.2. Considérations chimiques et botaniques	28
I.2.1. Les matériaux bruts	28
I.2.1.1. Des exsudats végétaux particuliers: Les résines	29
I.2.1.1.1. <i>Biosynthèse des composés terpéniques des résines</i>	29
I.2.1.1.2. <i>Les résines de gymnospermes</i>	32
I.2.1.1.3. <i>Les résines d'angiospermes</i>	38
I.2.1.2. Un matériau fossile: le bitume	42
I.2.1.2.1. <i>Les marqueurs moléculaires</i>	42
I.2.1.2.2. <i>Géolocalisations des sources</i>	44
I.2.2. Les Matériaux transformés	44
I.2.2.1. Les goudrons végétaux	44
I.2.2.1.1. <i>Les goudrons de conifères</i>	44
I.2.2.1.2. <i>Les goudrons d'angiospermes</i>	45
I.2.2.2. Mélange avec un adjuvant d'origine animale (la cire d'abeille)	49
I.3. Approche systémique de l'exploitation des bitumes, résines et goudrons végétaux	50
I.3.1. Modalités d'acquisition des matières premières	51
I.3.1.1. Acquisition primaire ou secondaire?	51
I.3.1.2. Choix des matières premières	52
I.3.1.2.1. <i>Les résines</i>	52
I.3.1.2.2. <i>Les bois et racines à goudron</i>	52
I.3.1.2.3. <i>Les écorces à goudron</i>	53
I.3.1.2.4. <i>Les bitumes</i>	54
I.3.1.3. Techniques de récolte et de collecte	54
I.3.1.3.1. <i>Le gemmage</i>	54
I.3.1.3.2. <i>La collecte du bitume</i>	55
I.3.1.4. Saisonnalité et gestion des ressources	55
I.3.1.4.1. <i>Les résines</i>	55
I.3.1.4.2. <i>Les bois à goudron</i>	56
I.3.1.4.3. <i>Les écorces à goudron</i>	56
I.3.2. Les traitements thermiques	57
I.3.2.1. Traitements à faibles températures	58
I.3.2.1.1. <i>Les résines, goudrons végétaux et les mélanges</i>	58
I.3.2.1.2. <i>Les bitumes</i>	58
I.3.2.2. Traitements à hautes températures en milieu anaérobie: fabrication de goudron	59
I.3.2.2.1. <i>Production de goudron végétal per descensum: procédés allothermiques</i>	60

I.3.2.2.2. Production de goudron végétal per descensum: procédés autohermiques	63
I.3.2.2.3. Production de goudron d'écorce sans séparation	67
I.4. Nature et usages des substances organiques exploitées pour leurs propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes en Europe et en Méditerranée	68
I.4.1. Le Paléolithique	69
I.4.2. Sites des périodes 10000-5500 BCE	72
I.4.2.1. Échantillons analysés au Mésolithique en Europe du Nord (10000-5500 BCE)	72
I.4.2.2. Échantillons provenant des sites néolithiques proche orientaux précéramique (8500-7500 BCE), puis à céramique (6500-5500 BCE)	73
I.4.2.3. Bilan	76
I.4.3. Les sites néolithiques de la deuxième moitié du VI ^e millénaire à la première moitié du III ^e millénaire	76
I.4.3.1. Les sites de la deuxième moitié du VI ^e millénaire	77
I.4.3.2. Les sites de la deuxième moitié du V ^e et de la première partie du IV ^e millénaire	79
I.4.3.3. Sites de la deuxième moitié IV ^e millénaire et de la première moitié du III ^e millénaire	81
I.4.3.4. Bilan des sites néolithiques	84
I.4.4. Âge du Bronze et Âge du Fer	85
I.4.4.1. Deuxième moitié du III ^e millénaire et première moitié du II ^e millénaire	85
I.4.4.2. Deuxième partie du II ^e millénaire et transition II ^e -I ^{er} millénaire	86
I.4.4.3. Les sites du premier Âge du Fer (800-450 BCE)	88
I.4.4.4. Fin du I ^{er} millénaire avant notre ère	90
I.4.4.5. Bilan: évolution lors du dernier millénaire BCE	92
I.4.5. Période romaine	92
I.4.6. Discussion sur les mélanges conservés en archéologie	94
I.4.7. Propriétés et usages uniquement documentés par l'ethnographie et les périodes récentes	95
CHAPITRE II : MÉTHODES, TECHNIQUES ET DÉMARCHES EXPÉRIMENTALES	97
II.1. Méthode d'étude des substances naturelles préservées en contexte archéologique	97
II.1.1. Prélèvement des substances organiques	97
II.1.2. Protocole analytique	98
II.1.2.1. Stratégie générale	98
II.1.2.2. Une technique analytique globale: la spectrométrie de masse par introduction directe ...	99
II.1.2.2.1. Conditions d'analyse	100
II.1.2.2.2. Traitement des données par ACP et HCA	100
II.1.2.3. Techniques séparatives adaptées aux adhésifs: GC-FID et GC-MS	101
II.1.2.3.1. Solvants, réactifs et traitement des échantillons avant les analyses GC-MS, -FID	102
II.1.2.3.2. Conditions d'analyse	102
II.1.2.3.3. Comparer les fractions solubles des échantillons: ajout d'un standard interne	103
II.1.3. Développements analytiques	104
II.1.3.1. Identifier les fractions non organiques: observation et analyses par MEB-EDX	104
II.1.3.2. Élargir le corpus d'échantillons accessibles à l'analyse: la prise en considération des micro-résidus	104
II.1.3.2.1. AccuDART TOF MS	105
II.1.3.2.2. ATR-IRTF-microscopie optique	108
II.1.3.2.3. Les analyses sans prélèvement: discussion	110
II.1.4. Analyse spatiale: création d'une base de données (Access) et d'un système d'information géographique (SIG)	110
II.2. Approche expérimentale: fabrication de brai de bouleau	113

II.2.1. Objectif et état de la question	114
II.2.2. Protocoles généraux et choix des expérimentations	115
II.2.3. Prélèvement des matières premières	115
II.2.4. Fabrication du brai de bouleau	119
II.2.4.1. Premiers essais exploratoires au laboratoire: technique du « simple-pot »	119
II.2.4.2. Contexte de plein air	123
II.2.4.2.1. <i>Technique du « simple-pot »</i>	123
II.2.4.2.2. <i>Technique du « double-pot »</i>	126
II.2.5. Campagne de fabrication expérimentale de brai de bouleau: discussion	131
CHAPITRE III : CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES RÉSINES ET GOUDRONS VÉGÉTAUX DE RÉFÉRENCE	133
III.1. Les résines et goudrons de conifère de référence.....	133
III.1.1. Résines et goudrons de Pinaceae	134
III.1.1.1. Résines et goudrons de pin	134
III.1.1.2. Goudron de cèdre de l'Atlas	136
III.1.2. Un goudron de Cupressaceae: le goudron de genévrier oxycèdre	136
III.1.3. Un goudron de Taxaceae: le goudron d'if commun	137
III.1.4. Composition chimique des résines et goudrons de conifère: nouveau éléments de discrimination	137
III.2. Les brais de bouleau expérimentaux	141
III.2.1. MEB-EDX	142
III.2.2. DI-MS	145
III.2.3. Analyses en GC-MS et GC-FID.	148
III.2.3.1. Biomarqueurs triterpéniques et marqueurs de traitements thermiques des brais expérimentaux	149
III.2.3.2. Composition moléculaire des premières exsudations (premier « jus de bouleau ») ...	154
III.2.3.3. Distinctions moléculaires entre procédés en double-pot et simple-pot	155
III.2.3.4. Les brais de bouleau fabriqués par la technique du double-pot	156
III.2.3.5. Les brais de bouleau fabriqués par simple-pot	160
III.2.3.6. Discussions des analyses en GC-FID, -MS des brais de bouleau expérimentaux et exploitation de ces résultats en archéologie	162
III.3. Le brai de bouleau: apport informatif des données expérimentales et chimiques	169
III.3.3.1. Processus de fabrication	169
III.3.3.2. Fonction et évaluation des dégradations post-dépositionnelles	170
CHAPITRE IV : CORPUS ET RÉSULTATS ARCHÉOLOGIQUES	171
IV.1. Les sites étudiés et les corpus d'échantillons considérés en Méditerranée nord-occidentale	171
IV.1.1. Remarques concernant les sites archéologiques présentés et le classement fonctionnel des adhésifs	171
IV.1.2. Une démarche diachronique du Néolithique à l'âge du Fer en Méditerranée nord-occidentale	172
IV.1.3. Les sites néolithiques du VI ^e millénaire BCE	174
IV.1.3.1. Colle Santo Stefano (Ortucchio, Abruzzes)	174
IV.1.3.2. Giribaldi – couche 6 (Nice, Alpes-Maritimes)	174
IV.1.3.3. Colle Cera et Catignano (Pescara, Abruzzes)	175
IV.1.3.4. La Draga (Banyoles, Catalogne)	175
IV.1.4. Les sites néolithiques de la fin du V ^e et du IV ^e millénaire BCE	176

IV.1.4.1. Grotta dei piccioni (Bolognano, Pescara, Abruzzes)	177
IV.1.4.2. Giribaldi (Nice, Alpes-Maritimes)	178
IV.1.4.3. Monte Revincu (Santo-Pietro-di-Tenda, Haute-Corse)	180
IV.1.4.4. Grotte II de Saint-Benoît (Saint-Benoît, Alpes-de-Haute-Provence)	180
IV.1.4.5. Cazan-l'Héritière (Vernègues, Bouches-du-Rhône)	180
IV.1.4.6. Grotte Murée (Montpezat, Alpes-de-Haute-Provence)	183
IV.1.4.7. Pertus II couches I-D (Méailles, Alpes-de-Haute-Provence)	183
IV.1.4.8. Nice-Fodéré (Nice, Alpes-Maritimes)	186
IV.1.4.9. Abri Pendimoun (Castellar, Alpes-Maritimes)	187
IV.1.5. Les sites du Néolithique final (fin IV ^e -III ^e Millénaire BCE)	187
IV.1.5.1. Pertus II couches A-C (Méailles, Alpes-de-Haute-Provence)	187
IV.1.5.2. Les Fabrys (Bonnieux, Vaucluse)	188
IV.1.5.3. Grotte de Bringairet (Armissan, Aude)	188
IV.1.6. Les sites de l'âge du Fer (IX ^e -V ^e siècles BCE)	188
IV.1.6.1. Cuciurpula (Serra-di-Scopamena et Sorbollano, Corse-du-Sud)	188
IV.1.6.2. Albitrone (Letia, Corse-du-Sud)	191
IV.1.6.3. Marseille-Jules Vernes (Marseille, Bouches-du-Rhône)	191
IV.2. Le brai de bouleau	192
IV.2.1. Résultats des analyses en DI-MS	193
IV.2.2. Résultats des analyses en GC-MS	196
IV.2.3. Les altérations : indicateurs de dégradations	197
IV.2.4. Distinction des systèmes de production	198
IV.2.4.1. Système A : <i>Per descensum</i> , premières exsudations	198
IV.2.4.2. Système B : <i>Per descensum</i> , peu hermétique à courte et faible température type "Peypin" ?	199
IV.2.4.3. Système C1 : <i>Per descensum</i> , type "double pot" DPd	200
IV.2.4.4. Système C2 : <i>Per descensum</i> , type "double-pot" DPc/DPd	200
IV.2.4.5. Système D : <i>Per descensum</i> , type "Peypin"/type DPc ?	200
IV.2.4.6. Système E : <i>Per descensum</i> , type "double pot" DPa	201
IV.2.4.7. Système F : type "Simple pot"	202
IV.2.4.8. Systèmes de production de brai de bouleau : synthèse	203
IV.2.5. Caractérisation des phases inorganiques et des inclusions carbonées : observations et analyses par MEB-EDX	205
IV.2.5.1. Qualité des échantillons étudiés et observations des matrices organiques	205
IV.2.5.2. Analyses EDX	205
IV.2.5.2.1. <i>Inclusions carbonées</i>	205
IV.2.5.2.2. <i>Inclusions minérales</i>	206
IV.2.6. Le brai de bouleau en archéologie : support de datation absolue et marqueurs chrono-culturel ?	207
IV.2.6.1. Utilisation du brai de bouleau pour la datation radiocarbone	207
IV.2.6.2. Utilisation des systèmes techniques de production de brai de bouleau comme marqueur chrono-culturel ?	207
IV.3. Les exsudats et goudron de Pinaceae	209
IV.3.1. La résine de pin	209
IV.3.2. Résine de Pinaceae autre que le pin	210
IV.3.3. Le goudron de pin	211
IV.3.3.1. Résultats des analyses en GC-MS	211
IV.3.3.2. Différentes altérations et distinction de système de production ?	212
IV.4. Le bitume	213
IV.4.1. Résultats des analyses en DI-MS	213

IV.4.2. Résultats des analyses en GC-MS.....	213
IV.5. Adjuvants organiques et mélanges	214
IV.5.1. Les mélanges de résines de <i>Pinaceae</i> et brai de bouleau.....	214
IV.5.2. Graisses animales ou végétales associées aux goudrons et bitumes.....	215
IV.5.2.1. Mélange brai de bouleau-matières grasses	215
IV.5.2.2. Mélange goudron de pin-matières grasses	216
IV.5.2.3. Mélange bitume - matières grasses	217
IV.5.3. Cire d'abeille associée aux résines et goudrons végétaux	217
IV.5.3.1. Résultats des analyses en DI-MS	217
IV.5.3.2. Résultats des analyses en GC-MS	218
IV.6. Synthèse des résultats	219
IV.6.1. Les sites du VI ^e millénaire BCE	219
IV.6.1.1. Sites des Abruzzes du VI ^e millénaire BCE	219
IV.6.1.2. Les sites du Cardial de Giribaldi - couche 6 et de La Draga (deuxième moitié du VI ^e millénaire BCE)	220
IV.6.2. Les sites de la seconde partie du V ^e millénaire BCE	220
IV.6.2.1. La Grotta dei piccioni: fin du Ripoli, Abruzzes	220
IV.6.2.2. Les sites du VBQ2/Protochasséen et du Chasséen ancien en Provence (Giribaldi et la Grotte II de Saint-Benoit)	221
IV.6.2.3. Monte Revincu (Santo-Pietro-di-Tenda, Haute-Corse).....	222
IV.6.3. Les sites de Provence de la première partie du IV ^e millénaire BCE	223
IV.6.3.1. Nature des substances exploitées	224
IV.6.3.2. Fonction des matériaux organiques	224
IV.6.3.3. Systèmes de production de brai de bouleau.....	225
IV.6.4. Les sites du Néolithique final (fin IV ^e et III ^e millénaire BCE)	227
IV.6.5. Les sites du IX ^e -V ^e siècles BCE.....	227
IV.6.5.1. Les sites d'habitats corses du Premier âge du Fer	227
IV.6.5.1.1. <i>Matériaux organiques exploités dans les différentes phases d'occupation de la structure 1</i>	228
IV.6.5.1.2. <i>Fonction des matériaux organiques</i>	228
IV.6.5.2. Les amphores méditerranéennes retrouvées dans les niveaux grecs du site de Marseille-Jules Vernes	230
IV.7. Résultats analytiques: conclusion	231
CHAPITRE V : DISCUSSION	233
V.1. Stratégies d'acquisition et lieux de production du brai de bouleau : discussion en regard des données archéologiques, expérimentales et botaniques	234
V.1.1. Stratégie d'acquisition de matière première (écorce), voire d'un produit fini (brai de bouleau)	234
V.1.2. La question du lieu de production du goudron et des producteurs	235
V.2. Analyse spatiale: localisation des matières premières et mise en relation avec les réseaux d'acquisition des autres archéomatériaux	237
V.2.1. Les sites de la région des Abruzzes	240
V.2.1.1. Colle Santo di Stefano (début du VI ^e millénaire BCE)	240
V.2.1.2. Colle Cera et à Catognano (deuxième partie du VI ^e millénaire BCE)	241
V.2.1.3. La Grotta dei Piccioni (deuxième moitié du V ^e millénaire BCE)	242
V.2.2. Le site de La Draga en Catalogne	243
V.2.3. Les sites du Néolithique ancien à récent de Provence.....	244

V.2.3.1. Sites du bord de mer de Provence orientale (Nice-Giribaldi, Nice-Fodéré et Pendimoun)	244
V.2.3.2. Sites de Haute-Provence (Pertus II et la Grotte II de Saint-Benoît)	245
V.2.3.3. Sites de Provence occidentale (Cazan-l'Heritière) et centrale (Grotte Murée)	247
V.2.3.4. Mise en relation avec les réseaux d'acquisition des autres ressources	248
V.2.4. Les sites du Néolithique final dans le sud de la France	249
V.2.5. La Corse au premier âge du Fer	251
V.3. Exploitation des substances naturelles aux propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes: nouvelles données en Pré et Protohistoire	253
V.3.1. Première moitié du VI ^e millénaire BCE	254
V.3.2. Seconde moitié du VI ^e millénaire BCE	254
V.3.3. Seconde moitié du V ^e millénaire	255
V.3.3.1. Nature et fonction des substances naturelles	255
V.3.3.2. Systèmes de production et diffusion du brai de bouleau	256
V.3.4. Transition du V ^e -IV ^e millénaire et première partie du IV ^e millénaire	257
V.3.4.1. Nature et fonction des substances naturelles	257
V.3.4.2. Systèmes de production et diffusion du brai de bouleau	257
V.3.5. Le Néolithique final au sud de la France	259
V.3.6. L'exploitation des résines et goudrons végétaux dans les premiers siècles du I ^{er} millénaire (BCE)	260
V.3.6.1. Du goudron de pin en Méditerranée et du brai de bouleau au nord des Alpes	261
V.3.6.2. L'exception corse au premier âge du Fer	261
V.3.6.2.1. <i>Le brai de bouleau: comparaison avec le nord des Alpes</i>	261
V.3.6.2.2. <i>Produits de la ruche, résine et goudron de pin: intégration dans les réseaux du monde méditerranéen?</i>	262
CONCLUSIONS	265
BIBLIOGRAPHIE	269
ANNEXE I : ÉTYMOLOGIE DES TERMES USUELS ET DÉFINITION DES MATÉRIAUX CONSIDÉRÉS	291
ANNEXE II : PRÉSENTATION DES SITES ARCHÉOLOGIQUES	295
ANNEXE III : SITES ÉTUDIÉS EN DEHORS DES RÉGIONS MÉDITERRANÉENNES	327
ANNEXE IV : COMPOSITIONS MOLÉCULAIRES DÉTAILLÉES DES RÉSINES ET GOUDRONS PUBLIÉES DANS LA LITTÉRATURE	(sur CD)
ANNEXE V : COMPOSITIONS MOLÉCULAIRES DÉTAILLÉES DES RÉSINES ET GOUDRONS DE RÉFÉRENCE	(sur CD)
ANNEXE VI : COMPOSITIONS MOLÉCULAIRES DÉTAILLÉES DES ÉCHANTILLONS ARCHÉOLOGIQUES	(sur CD)
ANNEXE VII : SYNTHÈSE MOLÉCULAIRE, ID, FS, AG, BM, TPH ET TPD2 DES ÉCHANTILLONS ARCHÉOLOGIQUES	(sur CD)
ANNEXE VIII : VALIDATION DE L'ÉTALON INTERNE	(sur CD)
TABLE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX	335

ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS COURANTES

Techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse :

DART : Analyse directe en temps réel

EI : Ionisation par impact électronique

ESI : Ionisation électrospray (électronébullition)

CCM (TLC) : Chromatographie sur couche mince

GC-FID : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HPLC : Chromatographie liquide haute performance

MALDI : Désorption/ionisation laser assistée par matrice

Py-GC-MS Pyrolyse couplée à la GC-MS

SIM MS : Spectrométrie de masse en mode single ion monitoring

TOF : Analyseur à temps de vol

Autres techniques analytiques :

EDX : Spectrométrie X en dispersion d'énergie

IR-ATR : spectroscopie Infrarouge en montage réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance)

IRTF (FTIR) : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB (SEM) : Microscope électronique à balayage

RMN (NMR) : Résonance magnétique nucléaire

Solvants et composés chimiques :

BM : Biomarqueur

MD : Marqueur de dégradation

MDN : Marqueur de dégradation naturelle

BSTFA : N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide

Da : Diterpènes de la famille des abietanes

Dao : Diterpènes de la famille des abietanes oxydés (fonction cétone ou aldéhyde)

Datms : Diterpènes de la famille des abietanes dérivés par BSTFA (fonction alcool ou acide carboxylique)

Dda : Diterpènes de la famille des déhydroabietanes

Dp : Diterpènes de la famille des pimaranes

Dome : Diterpènes méthylés

DCM : Dichlorométhane

FT : Triterpènes fragmentés

HC : Hydrocarbure

ID : Indicateur de dégradation naturelle et thermique

MAG : Monoglycéride

TAG : Triglycéride

TMS : Triméthylsilyl

TP : Triterpènes pentacycliques

TPAI : Triterpènes pentacycliques avec cycloisomérisation

TPD2 : Triterpènes pentacycliques à double dégradation

TPH : Triterpènes pentacycliques hydrocarbures

TPO : Triterpènes pentacycliques oxydés (fonction cétone ou aldéhyde)

TPtms : Triterpènes pentacycliques dérivés par BSTFA (fonction alcool ou acide carboxylique)

qui ne sont pas des biomarqueurs

INTRODUCTION

Parmi les vestiges du passé conservés en contexte archéologique, certains présentent des caractéristiques morphologiques ou de surface permettant de les identifier rapidement, tout au moins grossièrement, après un simple examen visuel. Pour les matériaux inorganiques, silex, céramiques ou pigments peuvent par exemple ainsi aisément être distingués.

De même, pour certains biomatériaux tels que les restes osseux, ligneux, les phytolithes, les charbons ou les grains de pollen, leur morphologie ou leurs caractéristiques physiques sont généralement préservées au cours du temps. Cependant, d'autres matériaux organiques sans morphologie spécifique, peuvent aussi être retrouvés en contexte archéologique, qu'il s'agisse de fragments de substances organiques ou de résidus adhérant à un support. Seule l'analyse physico-chimique est alors à même de permettre leur identification. Ces matériaux, souvent dénommés « matériaux organiques amorphes », encore mal connus, sont des témoins privilégiés de l'exploitation des milieux naturels et peuvent être porteurs d'informations techniques, économiques, sociales et environnementales.

Ces restes organiques ne se conservent pas dans tous les milieux. Les contextes humides et anaérobies, qui comprennent les sites de tourbières (Aveling et Heron, 1999), marins (Robinson *et al.*, 1987 ; Connan et Nissenbaum, 2003 ; Stern *et al.*, 2003, 2008 ; Beck et Borromeo, 1990), fluviales (Connan et Nissenbaum, 2003) et lacustres (Regert *et al.*, 1998, 2000, Mirabaud *et al.*, 2009), font partie des environnements les plus favorables à la conservation des restes biologiques et organiques. Les sites chauds et secs ou gelés permettent également d'excellentes conservations à l'abri des dégradations microbiennes. A titre d'exemple, citons les parties organiques associées à la dépouille d'Ötzi piégées dans la glace (Sauter *et al.*, 2000 ; Briard, 1997) ou l'excellente conservation des composés organiques provenant des sites gelés du Yukon, au Canada (Helwig *et al.*, 2008 et 2014). Aux températures extrêmes opposées, la préservation de composés volatils odoriférants a été rapportée à Sharma, au Yémen (Regert *et al.*, 2008) ou en Egypte (Buckley et Evershed, 2001 ; Clark, 2006).

Depuis le développement des analyses physico-chimiques dans la seconde moitié du XX^e siècle, plusieurs substances organiques, témoins de l'exploitation du milieu naturel, ont été retrouvées et identifiées en contexte archéologique. Il peut s'agir de substances d'origine animale incluant les graisses de différentes espèces marines ou terrestres (Evershed *et al.*, 2008 ; Craig *et al.*, 2012, 2013, Outram *et al.*, 2013 ; Salque *et al.*, 2012), le collagène (Connan, 1996), les cires (Heron *et al.*, 1994, Regert *et al.*, 2001 ; Lattuati-Derieux *et al.*, 2008) ou encore les exsudats d'insectes (Stacey *et al.*, 1998). Les produits transformés par l'Homme comme les dérivés laitiers sont également identifiés dès le Néolithique (Salques *et al.*, 2012, 2013 ; Evershed *et al.*, 2008).

Différentes substances végétales, notamment les huiles (Kimpe *et al.*, 2001, 2004 ; Pecci *et al.*, 2013, Saliu *et al.*, 2014) et des exsudats d'espèces variées, ont aussi été retrouvés en contexte archéologique. Les exsudats peuvent correspondre à différentes substances obtenues lors de

sécrétions des végétaux en réponse à des traumatismes extérieurs (Langenheim, 2003). Les résines sont les mieux conservées en contexte archéologique, ce qui permet d'attester de leur utilisation depuis les périodes préhistoriques. L'utilisation de résines de conifère et plus particulièrement de Pinaceae (épicéa, pin et cèdre) a été mise en évidence dans différents contextes archéologiques (Evans et Heron 1993 ; Regert, 1996 ; Helwig et al. 2013 ; Mitkidou, 2008 ; Marangou et Stern, 2009). Des résines d'angiospermes, notamment de pistachier et de Burseraceae (Stern *et al.*, 2003, 2008 ; Regert *et al.*, 2008), ont également été identifiées. D'autres exsudats tels que les laques sont retrouvés en Chine dès le Néolithique (Mils et White, 1994). Très rarement, les gommes peuvent être préservées à travers les âges. En raison de leur composition chimique, essentiellement à base de polysaccharides, elles ne se conservent que dans des contextes spécifiques, par exemple dans les sarcophages égyptiens (Mils et White, 1994 ; Buckley et Evershed, 2001 ; Clark, 2006). Parmi les produits transformés d'origine végétale, les boissons fermentées (Guasch-Jané *et al.*, 2004 ; 2006a ; 2006b) et les goudrons végétaux (Robinson *et al.*, 1987 ; Binder *et al.*, 1990 ; Charter *et al.*, 1993 ; Regert *et al.*, 1998 ; Grünberg *et al.*, 1999, 2002 ; Connan et Nissenbaum, 2003 ; Colombini *et al.*, 2005 ; Mazza *et al.*, 2006) sont les exemples les plus fréquemment cités dans la littérature.

L'ambre (Beck *et al.*, 1978 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Onoratini *et al.*, 2009) et le bitume (Connan et Deschesne, 1992 ; Boëda *et al.*, 1996 ; Boëda *et al.*, 2008), deux matériaux fossiles, sont également utilisés depuis plusieurs, voire plusieurs dizaines de millénaires.

Au sein du vaste ensemble des biomatériaux exploités dans le passé, nous avons focalisé nos recherches sur des gammes bien déterminées de substances naturelles, à savoir celles qui ont été exploitées pour leurs **propriétés adhésives** et **hydrophobes**. Il s'agissait de prendre en considération les exsudats et goudrons végétaux ainsi que des substances qui ont pu y être ajoutées pour modifier leurs propriétés initiales (inclusions minérales, matières grasses, cires, etc.). L'ensemble de ces matériaux a pu faire l'objet de multiples utilisations : leurs éventuelles fonctions odoriférantes, médicinales et esthétiques seront traitées. Nous n'écartons pas non plus l'aspect symbolique que revêtent certains matériaux d'autant plus qu'il s'agit de produits naturels. Seules les substances naturelles réservées à un usage strictement alimentaire ne seront pas prises en considération dans le cadre de ce travail. En archéologie, ces matériaux organiques ayant perdu leur apparence d'origine sont bien souvent retrouvés lorsqu'ils sont associés à différents objets issus de l'industrie lithique, osseuse, voire végétale mais également à des récipients en verre, métal, ou céramique. Pour ces derniers, les résidus organiques peuvent être visibles en surface ou au contraire absorbés dans la matrice argileuse poreuse des récipients. Plus difficiles à observer, les restes organiques peuvent être retrouvés sans support, sous forme de fragments libres dans les sédiments archéologiques.

L'exploitation et la gestion des matériaux utilisés pour leurs propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes sont mal connues et rarement considérées dans les discussions archéologiques. Deux raisons peuvent l'expliquer : les substances naturelles se conservent généralement mal et elles n'ont pas toujours été recherchées. L'essentiel des études pour les périodes pré- et protohistoriques en Europe ont été focalisées autour des Alpes et en Scandinavie (cf. chapitre premier). Les contextes de conservation préférentielle pour les matériaux organiques qu'offrent ces régions (lacs

et tourbières) ont probablement contribué, dans un premier temps, à centrer les recherches sur ces sites particuliers.

Pourtant des résidus amorphes de couleurs marron claire à noir adhérent à des récipients céramiques, à des outils lithiques et osseux ou sous forme de fragments centimétriques, ont été identifiés sur des sites de Méditerranée nord-occidentale et plus particulièrement dans les différents corpus provençaux du Néolithique et ceux du premier âge du fer en Corse. Ces découvertes découlent de fouilles relativement récentes, au cours desquelles des observations fines ont été réalisées et pendant lesquelles des opérations de flottation ont permis de mettre en évidence la présence de fragments de matière organique amorphe. Le réexamen de collections issues de fouilles anciennes a aussi été l'occasion de repérer des résidus adhérent à des poteries qui avaient échappé à l'œil au moment de leur découverte. Préalablement à ce travail de doctorat, une seule série d'échantillon provenant du site de Giribaldi avait été étudiée pour le Néolithique en Méditerranée occidentale (Binder *et al.*, 1990 ; Regert *et al.*, 2000). Deux autres échantillons ont également fait l'objet d'analyses par des techniques adaptées à ces matériaux : l'un au Paléolithique moyen en Italie (Mazza *et al.*, 2006), le second à l'âge de bronze dans le sud de la France (Regert, 2004). Une étude des substances naturelles semblait donc indispensable dans cette région pour pallier le manque d'information relatif à leur exploitation.

L'objectif de ce travail de doctorat était de caractériser les systèmes de gestion de ces ressources en Méditerranée nord-occidentale de façon diachronique (VI^e - I^{er} millénaire BCE) et ainsi, de compléter nos connaissances des systèmes techniques et territoriaux des sociétés considérées. Il s'agissait également d'identifier les réseaux d'échanges et/ou de mobilités spécifiques (ou non) liés à l'exploitation et à la circulation de ces biomatériaux.

Dans une première étape, l'enjeu était d'identifier la nature des matériaux utilisés pour leurs propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes au sein des corpus des six derniers millénaires avant notre ère en Méditerranée nord-occidentale. Puis, dans un second temps, notre objectif était de déterminer l'origine des matières premières, de comprendre les raisons pour lesquelles elles avaient été sélectionnées et parfois transformées par les populations néolithiques et protohistoriques. La question des systèmes techniques de production, notamment des goudrons, mais également des mélanges des substances naturelles est, en effet, très rarement abordée. Enfin, l'enjeu était également d'appréhender les propriétés recherchées selon les matériaux exploités ainsi que les sphères d'activités dans lesquelles les substances étaient intégrées.

Pour répondre à ces questions, ces recherches doctorales intègrent une approche transdisciplinaire permettant d'accéder à une vision globale de l'exploitation des substances naturelles. En premier lieu, les méthodes de l'**archéologie biomoléculaire** pour l'identification des substances naturelles et des processus d'altération dans le temps, ont été mises en œuvre. Nous avons également développé une **approche expérimentale** pour reconstituer les chaînes opératoires de fabrication de certains produits organiques (brai de bouleau). Enfin, une **analyse spatiale** a été mise en place afin de déterminer les zones d'approvisionnement potentielles en matières premières (végétaux) et/ou les éventuels transferts de produits finis.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier est dédié à un état de l'art relatif aux substances naturelles exploitées ou susceptibles de l'avoir été, pour leurs propriétés adhésives,

imperméabilisantes, odoriférantes, médicinales, ou encore au sein de systèmes symboliques en Europe et en Méditerranée. Les données chimiques, botaniques et archéologiques mais également les informations issues des travaux de l'ethnoarchéologie et de l'archéologie expérimentale y sont présentées. Les méthodes et techniques analytiques ainsi que la démarche expérimentale sont précisées dans le deuxième chapitre. Les produits obtenus lors des fabrications expérimentales ont contribué à la création d'un référentiel. La chimie des résines et goudrons végétaux de référence est détaillée dans le chapitre suivant (chapitre trois). Suite à une présentation des corpus, la nature et les usages des substances naturelles et les éventuels systèmes de transformation identifiés au sein des sites archéologiques sont présentés dans le chapitre quatre. Au sein de ce même chapitre, les résultats obtenus pour ces matériaux organiques sont ensuite confrontés à l'analyse spatiale qui intègre l'origine potentielle des matières premières mais également les réseaux d'approvisionnement des autres archéomatériaux. Ces recherches interdisciplinaires centrées sur des substances naturelles et leurs produits dérivés sont, pour finir, contextualisées et discutées au sein des systèmes techno-économiques des sociétés de la fin de la Préhistoire en Méditerranée nord-occidentale (chapitre cinq).

chapitre I

ÉTAT DE LA QUESTION

I.1. HISTORIQUE DES RECHERCHES : DE L'APPROCHE NATURALISTE À L'APPROCHE PHYSICO-CHIMIQUE

La découverte de sites exceptionnellement préservés au XIX^e siècle a permis aux archéologues de l'époque d'observer des restes organiques et de prendre conscience de la conservation potentielle de substances d'origine biologique en contexte archéologique. En Europe, les sites en tourbière scandinaves et les sites lacustres alpins ou périalpins en sont les meilleurs exemples. Lorsque les lacs du Jura français et suisse se sont retrouvés à un niveau historiquement bas au milieu du XIX^e siècle, les sites lacustres néolithiques et de l'âge du Bronze de ces régions ont révélé la présence de matières organiques, dont des colles d'emmanchement (Keller et Lee, 1878). En Égypte et au Proche-Orient, le bitume est précocement mentionné par les archéologues, notamment lorsqu'il est impliqué dans l'art mésopotamien. Quel que soit le contexte de conservation, la découverte de l'outillage complet comportant manche, silex et colle d'emmanchement, permet de constituer une base de réflexion concernant la nature de ces substances et de l'intégrer dans l'étude des savoir-faire techniques.

Lors de la fouille du site lacustre de Meilen en Suisse en 1858, F. Keller et J. E. Lee (1878, p.24) rapportent que des outils en silex sont rattachés à un manche en if avec une « *poix minérale ou en asphalte* ». La présence d'ambre, un matériau de prestige appartenant à la famille des résines fossiles, est également mentionnée. Les restes de « *suie* » ou de résidus noirs amorphes retrouvés à l'intérieur des céramiques conduisent rapidement à un questionnement sur les produits alimentaires carbonisés. Les substances naturelles sont ponctuellement observées et étudiées en dehors de ces contextes de conservation préférentielle, comme l'atteste la « *substance bitumeuse, noire, brûlant avec flamme en répandant une forte odeur de résine retrouvée* » à l'intérieur du tumulus Er Hourich en Bretagne (de Cussé et Galles, 1866). Une même substance est retrouvée à l'intérieur d'une coupe-à-socle dans une tombe mégalithique à Mein er Rho, toujours en Bretagne (de Cussé et Galles, 1866). La description de ces substances témoigne de la volonté de les classer selon leurs caractéristiques physiques. Les auteurs tentent, en utilisant les méthodes et techniques à disposition, de discriminer, regrouper, classer et enfin, identifier les matériaux organiques. Les aspects morphologiques, la viscosité, l'odeur, les points de fusion, la solubilité dans différents solvants font partie des critères utilisés. Ces matériaux étaient donc brûlés ou distillés afin d'obtenir un maximum d'informations. Une seconde description de Davy de Cussé et Galles, toujours pour le site de Mein er Rho, illustre bien cette approche :

« il s'agit de résine couleur chocolat, qui, testée à la flamme, brûle avec facilité en répandant une fumée dont l'odeur est analogue à celle de l'encens ou du benjoin ».

Cette approche est encore d'usage dans les années 1960 avec une méthodologie affinée, notamment l'utilisation de l'observation à l'échelle microscopique. Les restes de fibres végétales, parfois préservés à l'intérieur des céramiques sont pris en considération pour déterminer la matière première (Schoknecht et Schwartz, 1964).

Bien que de premières études en archéométrie¹ aient été mises en oeuvre dès la deuxième moitié du XIX^e siècle avec le dosage des métaux et la caractérisation de différents alliages, notamment pour les objets en bronze (Desor, 1865), la chimie organique en est encore à ses débuts et les techniques analytiques ne sont pas encore développées. Il faut attendre le début du XX^e siècle et plus spécifiquement l'apparition de la géochimie organique² (Treibs, 1936) pour que ces méthodes se développent. Le bitume fera très tôt l'objet d'étude par les chimistes, en raison de l'exploitation des produits pétroliers (Peckham, 1895). Les nouvelles connaissances chimiques qui lui sont associées amèneront rapidement à une première synthèse. Forbes, ingénieur de formation chez Shell, utilise dans son « *Bitumen and petroleum Antiquity* » (Forbes, 1936 et 1964), les outils de séparation chimique disponibles à l'époque pour discriminer les bitumes. Il propose une première distinction des bitumes selon leur géolocalisation, décrit les différentes préparations afin de mieux les travailler et met en évidence l'existence de matériaux composites dès l'antiquité (bitume associé à une partie minérale et à des fibres végétales). Stéphen-Chauvet évoque la chimie du naphte et de ses dérivés comme « *récemment scientifiquement étudiée* » (Mercier et Seguin, 1939 et 1940 ; Stéphen-Chauvet, 1944). De premières analyses chimiques, destructives, semblent être réalisées par M. Mercier et A. Seguin. Stéphen-Chauvet, en 1944, rapporte :

« il importe donc de sacrifier, hélas, une partie des « mastics » ayant fixé armes ou outils des préhistoriques, afin de les soumettre aux examens de laboratoire qui, seuls, permettront de discriminer, avec certitude, pour chaque pièce, la nature de la substance employée ».

M. Mercier et A. Seguin semblent donc en capacité, lorsque suffisamment de matière est disponible, de différencier un bitume, une résine et un goudron végétal et de conclure :

« Les artisans des palafittes se servaient d'une résine tirée de l'écorce de bouleau, ou, plus exactement, d'un goudron obtenu par une "distillation sommaire" ».

La précision sur l'origine botanique du goudron semble d'ailleurs plutôt liée aux indications archéologiques (fréquence des découvertes de rouleau d'écorce de bouleau parmi les débris de cités lacustres), ainsi qu'à la connaissance de ce matériau, toujours fabriqué à cette époque en Suède et en Russie (Vignard, 1944), qu'aux résultats d'analyses chimiques. E. Voght, en Allemagne, évoque également déjà le bouleau entrant dans la composition des colles d'emmanchement (Voght, 1949). Lors de l'étude d'un four à poix en Alsace, Ulrich (Ulrich, 1939) fait appel aux

1. Archéométrie est ici employé dans le sens d'une discipline mettant en oeuvre et développant une méthodologie relevant des sciences physico-chimiques pour les appliquer à des problématiques archéologiques. Précision nécessaire car ce terme est aujourd'hui parfois élargi et intègre potentiellement l'essentiel des disciplines archéologiques.

2. Il s'agit de l'étude de composés organiques stables, appelés biomarqueurs, préservés dans les roches, les sols et les sédiments anciens, mais également de l'étude des mécanismes de transformation et de dégradation. La naissance de la discipline est conventionnellement admise en 1936, lorsque Treibs démontre l'origine biologique des produits pétroliers. Deux autres thématiques font partie intégrante de la discipline aujourd'hui : celle concernant les questions environnementales (changement climatique, cycle du carbone, processus océanique) et l'archéologie biomoléculaire.

chimistes du laboratoire municipal de Strasbourg pour analyser les scories retrouvées sur le site et s'intéresse à l'évolution des systèmes de production entre les périodes celte et gallo-romaine.

Parallèlement aux premières analyses chimiques, une réflexion générale sur la façon d'appréhender les matériaux aux propriétés adhésives est amorcée, notamment lors de la Séance du 23 novembre 1944 de la Société Préhistorique Française. Les sources textuelles et d'autres champs disciplinaires tels que l'ethnographie et la botanique sont sollicités lors de l'étude de ces matériaux. Certaines de ces données sont d'ailleurs déjà intégrées par Forbes dans son ouvrage de 1936. Stéphen-Chauvet (1944) utilise des informations recueillies auprès des « *peuplades indigènes des îles du Pacifique* » afin de mieux comprendre les dispositifs de fixation des outils :

« une pâte bien ductile faite du latex visqueux d'une liane, et de « latérite » (sorte d'argile ferrugineuse). Le tout, en séchant, devenait très dur ».

Il parle également de l'enquête faite auprès des marchands de goudron végétaux à Sétif par M. Mercier et A. Seguin afin de mieux comprendre les procédés de fabrication. Dans cette même séance, différentes espèces végétales permettant l'obtention de gomme, de résine ou de goudron sont énumérées (notamment le goudron de hêtre et le goudron de genévrier ou « huile de cade »). Enfin, Stéphen-Chauvet fait référence à de premiers tests expérimentaux qu'il met lui-même en place avec pour objectif la fabrication de différents goudrons végétaux et l'examen de leurs différentes caractéristiques. Il souhaite ainsi créer un référentiel pour ces matériaux. D'après sa description, il réussit à obtenir après « *distillation* » du bois d'aulne, un goudron avec un bon caractère adhésif et au contraire n'arrive pas à fabriquer de goudron à partir du charme et du châtaigner.

Une réflexion progressive autour de plusieurs disciplines complémentaires a donc permis d'acquérir les premières connaissances sur les techniques et la nature de ces matériaux.

Au début de la seconde moitié du XX^e siècle et jusqu'aux années 1990, ces matériaux ne font encore que très rarement l'objet d'études en archéologie. En effet, en dehors des contextes lacustres (les lacs suisse de Zürich ou de Neuchâtel), ils ne sont que très rarement pris en considération ou alors décrits ponctuellement. Il faut toutefois mentionner les travaux de Gourdiolle sur l'exploitation des résines dans les Causses pour la période gallo-romaine (Gourdiolle, 1980) et les synthèses de Z. Rajewsky, A. Kurzweil et D. Todtenhaupt. Les trois derniers auteurs proposent un historique de l'utilisation de la poix et des goudrons chez les Slaves au Moyen Âge; ils rapportent également les pratiques des périodes plus récentes en Scandinavie, en Europe centrale et en Europe de l'est. Ils y décrivent notamment les différents usages et procédés techniques de fabrication en s'appuyant sur les sources médiévales et ethnographiques (Rajewsky, 1970; Kurzweil et Todtenhaupt, 1991).

Parallèlement, le développement des techniques d'analyses physico-chimiques et leurs applications aux matériaux organiques archéologiques permettront de les caractériser plus finement.

1.1.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

C'est au début des années 1960 que le développement des méthodes spectroscopiques connaît les premières applications archéologiques (Kühn, 1960; Masschelein-Kleiner *et al.*, 1963;

Sanderman, 1965). En effet, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, qui est fondée sur l'étude des vibrations moléculaires, n'est pas toujours efficace pour identifier clairement les matériaux organiques, mais les empreintes spectrales obtenues peuvent être utiles pour discriminer certaines classes de matériaux. C'est ainsi que les spectres de référence de cires modernes, comparés à ceux de cires archéologiques, a permis d'élucider la nature des liants entrant la composition des portraits de Fayoum (Kühn, 1960). De même, des bases de données sont créées pour les résines et goudrons végétaux et les premières discriminations permettent d'identifier un goudron végétal utilisé pour la réparation de céramiques hallstattiennes (Sauter, 1967). L'analyse de références modernes d'ambre en est un autre exemple (Sanderman, 1965; Beck *et al.*, 1978).

1.1.2. L'identification de biomarqueurs moléculaires

La progression des connaissances en géochimie organique, combinée à celle de la chimie analytique, va permettre d'isoler et de déterminer plus rigoureusement les molécules constitutives des restes organiques. Il s'agit de constituants caractéristiques de l'origine végétale ou animale d'une substance naturelle. On peut également inclure les marqueurs dérivés de molécules originaires des espèces vivantes et qui ont subi des modifications chimiques liées aux dégradations naturelles (activités microbiennes, intempéries, etc.). Parmi les composés lipidiques issus du monde du vivant, des molécules appartenant à la famille des terpenoïdes ou des stéroïdes sont, par exemple, aujourd'hui bien identifiées (Abramson *et al.*, 1973; Brassell *et al.*, 1983). C'est notamment l'utilisation de la GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) qui permettra de franchir un palier concernant l'isolation et l'identification des substances naturelles, modernes (référentiels), dans un premier temps, puis d'origine archéologique dans un second temps. Ces nouvelles connaissances chimiques sur les substances naturelles offrent un terrain favorable à l'étude chimique des vestiges organiques archéologiques.

Selon les substances, il peut s'agir de sesqui-, di- ou triterpènes pour les résines et goudrons végétaux; mais également d'hydrocarbures pour les bitumes (Nissenbaum, 1978; Connan et Deschesne, 1992; Connan *et al.*, 1992 et 1999); d'esters à longues chaînes, d'acides et d'alcools gras, de triglycérides, de stéroïdes pour les cires et graisses (Evershed, 1991; Charter *et al.*, 1995); de composés phénoliques du vin (Garnier, 2003; Guasch-Jané *et al.*, 2004); des protéines du lait (Mirabaud, 2007; Salque *et al.*, 2013; Evershed *et al.*, 2008), etc.

1.1.3. Les méthodes chromatographiques et de spectrométrie de masse

Elles sont développées et commercialisées à partir des années 1960. Les techniques séparatives (CCM et GC FID) sont pour la première fois appliquées à des échantillons archéologiques à la fin des années 1960 (Masschelein-Kleineret *et al.*, 1968). La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est testée en archéologie dans les années 1970 (Condamine *et al.*, 1976), utilisée plus régulièrement à partir des années 1980 (Rottländer, 1981; Evershed *et al.*, 1985; Robinson *et al.*, 1987; Heyek *et al.*, 1989), puis de façon plus systématique à partir des années 1990 (Beck *et al.*, 1990; Binder *et al.*, 1990; Heyek *et al.*, 1990, 1991; Evershed *et*

al., 1991 ; Heron *et al.*, 1991). Les méthodes chromatographiques, en phase gazeuse ou liquide, permettent souvent d'isoler des marqueurs moléculaires. Les molécules sont ensuite identifiées par spectrométrie de masse et, si elles ont pu être isolées en quantité suffisante, par RMN. Des protocoles et des méthodologies analytiques en GC-MS, voire plus tard en HPLC-MS, vont donc être adaptés selon les compositions moléculaires considérées afin d'isoler des marqueurs lipidiques caractéristiques des espèces du monde du vivant.

C'est à la fin des années 1980 que l'archéologie biomoléculaire³ va prendre son essor. Par exemple, l'analyse de la poix d'un navire ancien par GC-MS a permis d'isoler et d'identifier les acides déhydroabiétique et abiétique, deux marqueurs moléculaires caractéristiques du pin (ou du moins de la famille des pinacées *Pinaceae*). L'origine botanique de la poix a donc pu être déterminée (Evershed *et al.*, 1985). Toujours à la fin des années 1980, les chimistes organiciens et analytiques de l'équipe de Fritz Sauter, spécialisés dans l'extraction moléculaire des plantes, vont s'appuyer sur les récentes isolations et identifications de marqueurs moléculaires d'origine végétale pour caractériser des adhésifs archéologiques. C'est le cas notamment de la bétuline, biomarqueur souvent majoritaire dans le brai de bouleau. En s'appuyant sur cette molécule mais également sur d'autres marqueurs tel que le lupéol et la lupénone, ils identifient rapidement le brai de bouleau comme un adhésif multifonctionnel de la préhistoire, qu'il s'agisse de colle ou de revêtement sur des céramiques (Hayek *et al.*, 1989, 1990 et 1991). Des références modernes sont également étudiées, ce qui permet de réaliser une première bibliothèque moléculaire. Pour la première fois, un échantillon archéologique n'est pas analysé seul, mais comparé avec plusieurs adhésifs protohistoriques provenant de différents sites archéologiques autrichiens et danois. L'étude permet donc d'aboutir, pour une période donnée, à une vision interrégionale de la nature des adhésifs exploités (Hayek *et al.*, 1990 et 1991). Des fragments de brais (7 g au total) non associés à un support, récupérés lors de la flottation du sédiment, sont pour la première fois identifiés sur le site de Giribaldi, dans les Alpes Maritimes (Binder *et al.*, 1990). Enfin, différents brais de bouleau aux utilisations variées sont étudiés et analysés sur un même site (Ergolding Fischergasse, Allemagne ; Heron *et al.*, 1991). À partir de ces premiers travaux, différentes substances naturelles vont être référencées et étudiées.

1.1.4. Le développement des techniques analytiques à partir des années 1990

La GC/C/IRMS permettant de déterminer les rapports des isotopes stables (principalement $\delta^{13}\text{C}$ et δD), est utilisée afin de discriminer les acides gras d'origines végétale et animale dans un premier temps (Evershed *et al.*, 1994). Elle permet aussi de différencier certaines sources animales (Evershed, 2008 ; Craig *et al.*, 2012). La signature isotopique des bitumes est également exploitée pour identifier les sources d'approvisionnement (Connan *et al.*, 2006a ; cf. I.2.1.2.). En ce qui concerne les matériaux traités plus particulièrement dans cette étude, de premières études

3. Etudes des restes organiques retrouvés en archéologie par l'identification de biomarqueurs et de marqueurs moléculaires issus de dégradations naturelles ou anthropiques. L'ADN, est également inclus au sein de ces archéomatériaux organiques, mais ne sera que peu discuté dans ce mémoire au regard des conditions exceptionnelles de conservations requises pour son étude et, surtout des méthodologies spécifiques à son étude (O'Donoghue *et al.*, 1994 ; Evershed, 2008 ; Brown et Brown, 2011).

isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et δD concernant les signatures du brai de bouleau, de la résine de pin et de la résine de pistachier ont été effectuées. L'objectif est dans un premier temps de discriminer et référencer les signatures isotopiques de ces matériaux selon les latitudes où ils ont été fabriqués, pour ensuite retracer leur parcours à travers les hypothétiques échanges et commercialisations (Stern *et al.*, 2006 et 2008a).

Les développements analytiques se poursuivent au rythme des avancées techniques. L'objectif est d'acquérir un maximum d'information sur les matériaux et sur des quantités de plus en plus réduites. Les analyses par MALDI-TOF-MS, par *electrospray* (Mirabaud, 2007), et les études isotopiques des résines et goudrons anciens sont d'ailleurs en voie de développement.

1.2. CONSIDÉRATIONS CHIMIQUES ET BOTANIQUES

Les exsudats et goudrons végétaux considérés ici peuvent être importés ou provenir de plantes présentes en Europe et en Méditerranée. Une quantité importante de résines, gommés et laques provenant des autres régions du monde est donc exclue. Le bitume, exploité pour des propriétés similaires, sera également intégré dans cette partie, mais traité individuellement en raison de son origine fossile.

Les substances retrouvées en contexte archéologique sur la base d'analyses chimiques seront plus particulièrement détaillées dans cette partie, notamment du point de vue de leur composition moléculaire. Les exsudats et goudrons végétaux exploités lors de périodes postérieures au cadre chronologique de ce travail et mentionnés par les sources textuelles des périodes historiques pourront être discutés s'ils ont fait l'objet d'études analytiques.

L'identification des substances naturelles s'appuiera sur leur caractérisation moléculaire par les techniques séparatives couplées à la spectrométrie de masse, voire dans un second temps associées à une analyse en RMN. Ces techniques sont, en effet, les seules permettant d'isoler et de déterminer les marqueurs moléculaires et de différencier des matériaux aux compositions chimiques très similaires.

1.2.1. Les matériaux bruts

Parmi les substances naturelles qui ont pu être exploitées à partir de la préhistoire, nous centrerons dans cette partie notre propos sur les bitumes et les exsudats végétaux, avec une attention particulière portée aux résines. Nous ne détaillerons pas ici la chimie des gommés (essentiellement composées des polysaccharides) ainsi que des colles protéiques qui sont parfois retrouvées en contexte archéologique dans des conditions particulières de conservation (Buckley *et al.*, 2001 ; Clark, 2006 ; Connan 1996). En effet, ces substances sont très sensibles aux phénomènes naturels d'altération et sont peu susceptibles de se conserver pour les horizons chronologiques et les contextes environnementaux considérés ici.

1.2.1.1. Des exsudats végétaux particuliers : Les résines

Les résines sont sécrétées dans des structures spécialisées, localisées dans les parties internes ou en surface des plantes (canaux, poches cavités, trichomes et cellules épidermiques). Il s'agit en premier lieu d'un mélange lipidique ou soluble de terpènes et/ou de composés phénoliques secondaires volatiles et non volatiles (Langenheim, 2003).

Même s'il existe un nombre important de résines phénoliques répertoriées dans le monde (très utilisées en médecine et comme source de carburant), seules les résines terpéniques (majoritaires) seront prises en considération dans le cadre de cette étude.

Les composants des résines sont dérivés de la production photosynthétique des carbohydrates qui sont fragmentés pour produire des composés moins complexes (les composés pyruvates). Les composés terpéniques sont ensuite synthétisés *via* différents chemins métaboliques (cf. paragraphe suivant).

1.2.1.1.1. *Biosynthèse des composés terpéniques des résines*

Le terme terpène dérive de *terpentin*, nom allemand de la térébenthine à partir de laquelle le premier composé terpénique fut isolé. Outre leur présence au sein des résines, les terpènes constituent la classe la plus importante et la plus diversifiée des composants des plantes. Les mono- et sesquiterpènes sont généralement volatiles; ils sont responsables de la fluidité de la résine et agissent comme plastifiant pour les composants les plus visqueux. La partie volatile des sesquiterpènes et des monoterpènes est appelée huile essentielle. Les di- et triterpènes constituent les fractions non volatiles des résines. Ces derniers sont ceux qui sont majoritairement conservés en contexte archéologique, les terpènes volatiles, comme leur nom l'indique, peuvent rapidement s'amenuiser après la récolte, la transformation ou l'utilisation des résines⁴. Au sein des fractions non volatiles, les di- et triterpènes ne sont quasiment jamais associés⁵ pour une plante donnée alors

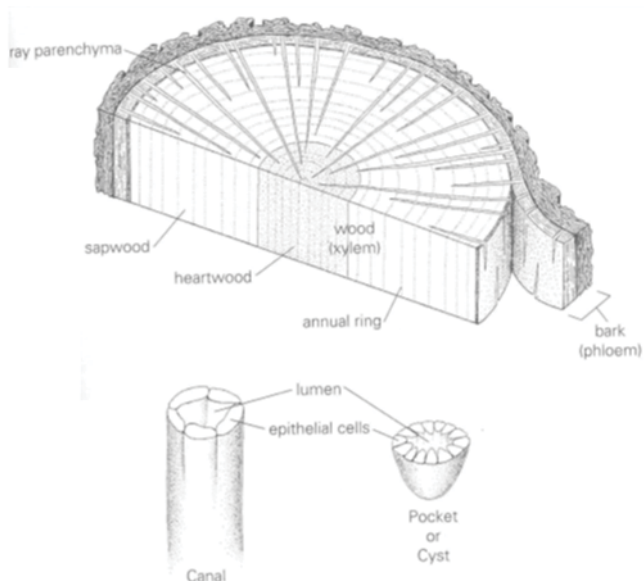


Fig. 1. Zone de production de résine dans les conifères (Langenheim, 2003).

4. Il faut tout de même noter que dans des contextes privilégiés de conservation, notamment dans des objets scellés, certains composés chimiques plus volatils tels que les sesquiterpènes peuvent être préservés.
5. Il est cependant possible de retrouver à la fois des di- et triterpènes chez certains genres de familles d'angiosperme *Burseraceae* des forêts tropicales humides.

que l'on peut retrouver, dans la fraction volatile des conifères et d'angiospermes des associations de mono- et sesquiterpènes.

Malgré la grande variabilité de leurs structures et de leurs complexités chimiques, l'origine biosynthétique commune des terpènes permet de les regrouper au sein d'une même famille (Langenheim, 2003)⁶.

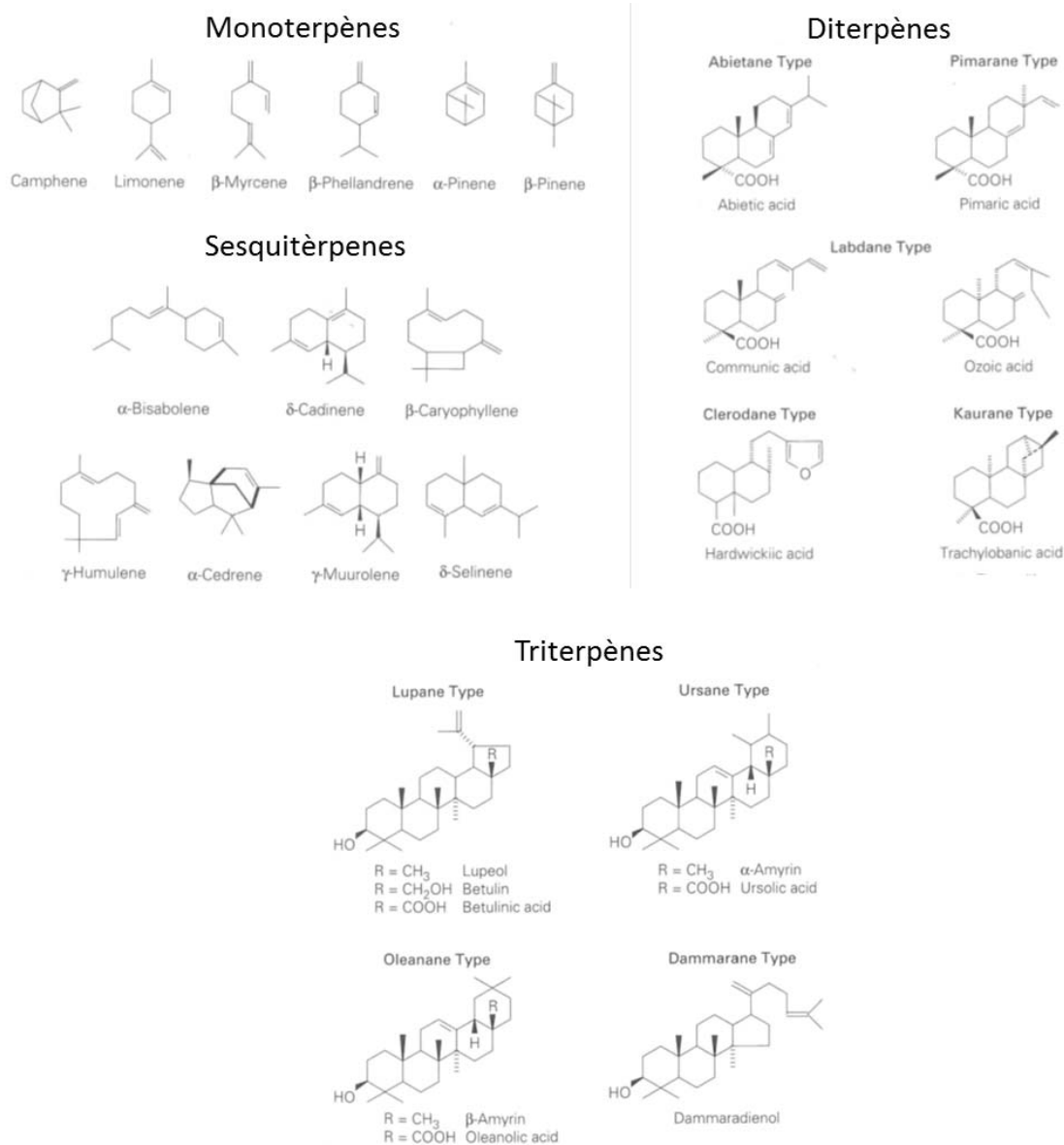


Fig. 2. Exemple de structures de mono-, sesqui, di- et triterpènes pouvant être retrouvés dans les résines terpéniques (d'après Langenheim, 2003).

6. Les tetra- et polyterpènes n'étant pas connus pour faire partie de la constitution des résines végétales.

Tous les terpènes sont biosynthétisés à partir de 2 précurseurs à 5 atomes de carbone: l'isopentényl diphosphate (IPP) et le diméthylallyl diphosphate (DMAPP)⁷.

Ces deux molécules, précurseurs des composés terpéniques, peuvent être issues de deux voies métaboliques possibles. En effet, après la photosynthèse des plantes et le premier métabolisme carbonique, un second métabolisme (donnant le plus vaste ensemble connu de métabolites secondaires des végétaux) résultant des deux chemins biosynthétiques que sont le *mevalonic acid*

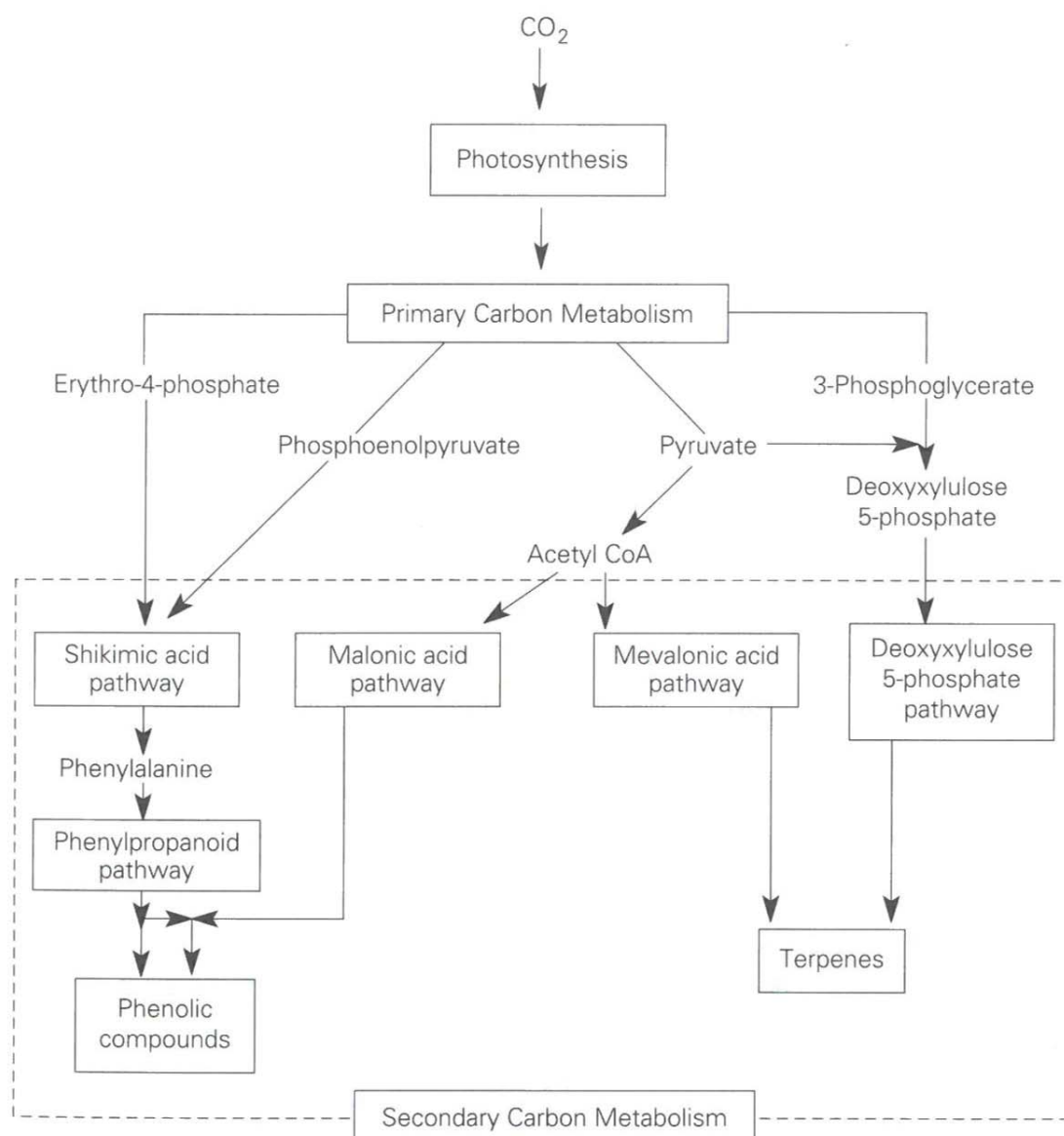


Fig. 3. Les deux voies biosynthétiques : le *MVA pathway* pour les sesqui-, triterpènes et le *DOXP pathway* pour les mono-, diterpènes. IPP = Isopentényl diphosphate ; DMAPP = Diméthylallyl diphosphate ; MVA = Mevalonic acid pathway ; DOXP = Deoxyxylulose phosphate pathway ; FPP = Farnesyl diphosphate ; GGPP = Geranylgeranyl diphosphate ; GPP = Geranyl diphosphate (d'après Langenheim, 2003).

7. Il s'agit des mêmes voies biosynthétiques pour les stéroïdes qui sont formés à partir du squalène, le même composé intermédiaire que les triterpènes.

(MVA) pathway et le *deoxyxylulose phosphate (DOXP) pathway*, permettent d'obtenir l'IPP et le DMAPP.

L'acide mévalonique est depuis longtemps connu pour être la clé de composés organiques en biochimie. Ce composé est donc le précurseur du chemin biosynthétique connu sous son nom (*mevalonic acid (MVA) pathway*). Cette voie permet la production des sesquiterpènes, des triterpènes et des stéroïdes (Eisenrich *et al.*, 2001 ; Langenheim, 2003 ; Gallo *et al.*, 2009 ; Fig.3). Plus récemment connu, le chemin biosynthétique passant par le deoxyxylulose-5-phosphate va permettre de produire les mono- et diterpènes (Eisenrich *et al.*, 2001 ; Langenheim, 2003 ; Fig.3).

1.2.1.1.2. *Les résines de gymnospermes*

Au sein des végétaux à graines nues, seuls les conifères sécrètent des résines. Les conifères ont été et sont toujours largement exploités pour leur résine, comme l'indique l'une de leur dénomination trompeuse de « résineux ». En Europe et en Méditerranée, les espèces concernées appartiennent aux familles des Cupressaceae et des Pinaceae.

Famille	Genre	Genre (français)	Géolocalisation en Europe et en Méditerranée	Dénomination de la résine
Cupressaceae	<i>Juniperus</i>	Genévrier	Méditerranée sauf pour <i>Juniperus communis</i> présent jusqu'en Scandinavie	–
	<i>Tetraclinis</i>	Cyprès de l'Atlas/ Thuya de Barbarie	Afrique du nord, Espagne, Malte	Sandaraque
Pinaceae	<i>Pinus</i>	Pin	Europe et Méditerranée	Térébenthine de Bordeaux, Colophane (non volatile)
	<i>Picea</i>	Epicéa	Alpes, Europe centrale, Scandinavie, nord des Balkans	–
	<i>Larix</i>	Larix/mélèze	Pour <i>L. decidua</i> : En altitude : Alpes, Carpates, sud de la Pologne, Monts slovènes	Térébenthine de Venise
	<i>Abies</i>	Sapin	Alpes, Europe centrale, reliefs méditerranéens, Mer Egée	Térébenthine de Strasbourg, d'Alsace
	<i>Cedrus</i>	Cèdre	Proche-Orient, Algérie, Chypre	–

Tab. 1. Tableau des plantes gymnospermes sécrétrices de résine prises en compte pour l'Europe et la Méditerranée (source : Cheddadi *et al.*, 2014 ; Langenheim, 2003 ; Quézel et Médail, 2003 ; Rameau *et al.*, 1989, 1993 et 2008 ; Ravazzi, 2002).

1.2.1.1.2.1. *Les Pinaceae*

— Distribution des Pinaceae

Les Pinaceae d'Europe et de Méditerranée sont répartis de façon variable selon les caractéristiques propres à leurs différents genres et espèces. Les pins (*Pinus sylvestris*, *Pinus pinaster*, *Pinus cembra*, *Pinus nigra*, *Pinus halepensis*, *Pinus brutia*, *Pinus pinea*, *Pinus heldreichii*, *Pinus mugo*, *Pinus peuce*, *Pinus uncinata*, etc.) sont distribués au sein de toute cette aire géographique à l'exception peut-être de l'Europe du nord-ouest (Quézel et Médail, 2003 ; Rameau *et al.*, 1989, 1993 et 2008). Le cèdre n'est, lui, présent qu'en Méditerranée, qu'il s'agisse de *Cedrus atlantica* en Afrique du nord ou de *Cedrus libani* au Proche-orient (Quézel et Médail, 2003 ; Rameau *et al.*, 2008 ; Fig.4). Parmi les différentes espèces de sapin, *Abies Alba* est présent plutôt en Europe centrale et orientale, mais peut descendre aux niveaux des reliefs méditerranéens (Pyrénées, Alpes du sud, Apennins,

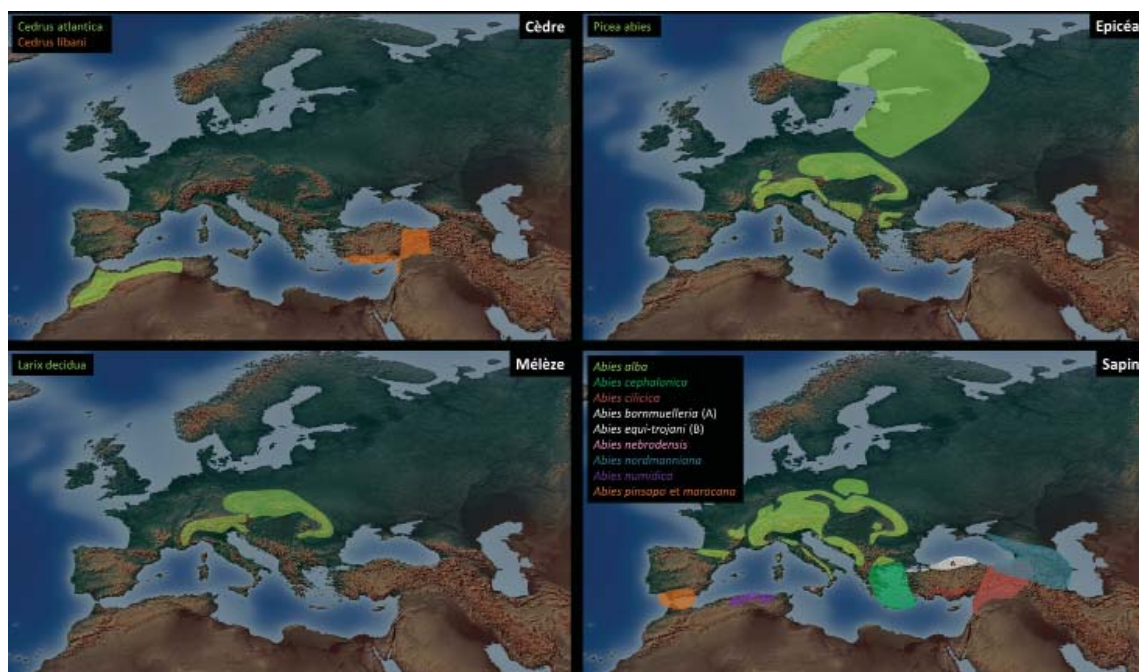


Fig. 4. Cartes de répartitions du cèdre, de l'épicéa, du mélèze et du sapin en Europe et en Méditerranée (d'après Cheddadi *et al.*, 2014 ; Langenheim, 2003 ; Quézel et Médail, 2003 ; Rameau *et al.*, 1989, 1993 et 2008 ; Ravazzi, 2002).

Nord Balkans). Les autres espèces (*Abies cephalonica*, *Abies cilicica*, *Abies nebrodensis*, *Abies nordmanniana*, *Abies numidica*, *Abies pinsapo*, *Abies marocana*) sont strictement méditerranéennes que ce soit en Afrique du Nord, en Mer Égée ou au Levant (Cheddadi *et al.*, 2014 ; Quézel et Médail, 2003 ; Rameau *et al.*, 1989, 1993 et 2008 ; Fig.4). L'épicéa (*Picea abies*) se retrouve dans les Alpes, en Europe centrale, Scandinavie et au nord des Balkans (Ravazzi, 2002 ; Fig.4). Le mélèze (*Larix decidua*) est lui aussi présent en Europe centrale ainsi que dans les Carpates et dans les Alpes (Rameau *et al.*, 1993 ; Fig.4). Ces deux derniers genres peuvent donc être présents dans certaines zones en altitude dans la partie nord-méditerranéenne.

— Chimie des résines de Pinaceae

La plupart des résines végétales exploitées pour leurs propriétés adhésives pendant la Préhistoire (cf. I.4 ; Regert et Rolando, 2002 ; Mitkidou, 2008 ; Dimitrakoudi, 2009) sont recensées parmi les Pinaceae. La composition moléculaire de la résine de cèdre sera moins développée dans cette partie puisque contrairement aux autres résines de Pinaceae, les constituants majoritaires sont des sesquiterpènes, souvent trop volatiles pour se conserver. En outre, les principales études chimiques présentées dans la littérature concernent son huile essentielle ou son goudron (cf. I.2.2.1). Pour le reste de cette famille botanique, la grande similitude moléculaire des résines de Pinaceae rend parfois compliquée l'identification du genre botanique, surtout lorsque l'échantillon est dégradé, faiblement concentré ou présent en trop petite quantité. Plusieurs travaux sur différentes résines de Pinaceae modernes ou vieilles artificiellement ont cependant fait l'objet d'études analytiques (Mills, 1973 ; Regert, 1996 ; Van den Berg *et al.*, 2000 ; Chiavarie *et al.*, 2002 ; Cartoni *et al.*, 2004 ; Osete-Cortina *et al.*, 2005 ; Echard *et al.*, 2007 ; Helwig *et al.*, 2008 ; Steigenberger et Herm, 2011). Parmi les composés les moins volatiles, les résines de Pinaceae sont notamment

composées de diterpènes de la famille des abiétanes et des pimaranes. Le tableau récapitulatif en annexe 4 présente, les différents diterpènes entrant dans la composition des résines de Pinaceae répertoriées dans la littérature. De légères variations peuvent apparaître au sein de résines appartenant à un même genre botanique selon les auteurs. L'absence d'information à propos de l'état de fraîcheur des résines, les conditions analytiques variables ainsi que les comparaisons entre espèces différentes peuvent l'expliquer. Les différentes études permettent néanmoins d'observer des caractéristiques générales pour les résines de Pinaceae. Elles ont toutes en commun la présence d'acide déhydroabiétique. Ce composé issu de la dégradation de l'acide abiétique semble se former très rapidement après la production de résine par l'arbre puisqu'il est présent dans les résines fraîches et devient rapidement le composé majoritaire des résines de Pinaceae. Au contraire, l'acide abiétique, biomarqueur présent au départ dans chacune des résines, tend à diminuer, voire à disparaître au cours du temps. Le même phénomène semble se produire pour deux de ses isomères, les acides palustrique et néoabiétique. En effet, ces trois biomarqueurs disparaissent lorsque la résine est vieillie artificiellement (Cartoni *et al.*, 2004). Parmi les pimaranes, la présence de l'acide isopimarique est observée en quantité importante dans les résines modernes. C'est moins le cas pour l'acide pimarique (excepté pour le pin) et l'acide sandaracopimarique qui ne sont pas toujours visibles ou qui sont présents en quantité plus faible.

Du point de vue des marqueurs de dégradation, certaines résines modernes montrent déjà la présence d'autres composés issus de la dégradation naturelle de l'acide abiétique ou indirectement de l'oxydation de l'acide déhydroabiétique. Des marqueurs tels que l'acide 7-oxo-déhydroabiétique, l'acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique, l'acide 7-hydroxy-déhydroabiétique ou l'acide 15-hydroxy-déhydroabiétique peuvent être observés.

Les quantités relatives de ces molécules, ainsi que la présence de marqueurs spécifiques, tels que les labdanes, peuvent potentiellement discriminer les résines de Pinaceae. La résine de pin se caractérise par une concentration importante d'acide pimarique non présent ou faiblement présent dans les autres résines de Pinaceae. Dans un environnement où les biomarqueurs peuvent subir des altérations importantes, la présence de ce composé peut donc être caractéristique de ce genre botanique. Les acides α - et β -seco-déhydroabiétiques sont également retrouvés pour le pin (Helwig *et al.*, 2008 ; Van den Berg *et al.*, 2000). La résine de sapin se différencie très peu de celle du pin. Il semble donc difficile de repérer cette résine au sein des échantillons archéologiques. Certains auteurs mentionnent néanmoins la présence de deux labdanes : le norambreinolide et l'abiénole (Mils et White, 1994 et Helwig *et al.*, 2008 pour *Abies lasiocarpa*). Cependant, ce dernier polymérise rapidement et sa concentration diminue avec le temps. Par contre, le norambreinolide, produit oxydé de l'abiénole ne polymérise pas ; il est caractéristique de la résine de sapin (Mils et White, 1994).

La résine d'épicéa se caractérise par la présence d'un autre labdane, l'épi-manool en quantité notable (il est également présent dans la résine de *Larix* mais plus faiblement). Cependant, peu d'études ont été réalisées et ce marqueur a simplement été retrouvé dans la résine de *Picea glauca*, une espèce présente en Amérique du nord (Helwig *et al.*, 2008). De plus, ce composé semble se dégrader complètement avec le temps en dehors de contexte favorable de conservation (Cartoni *et al.*, 2004).

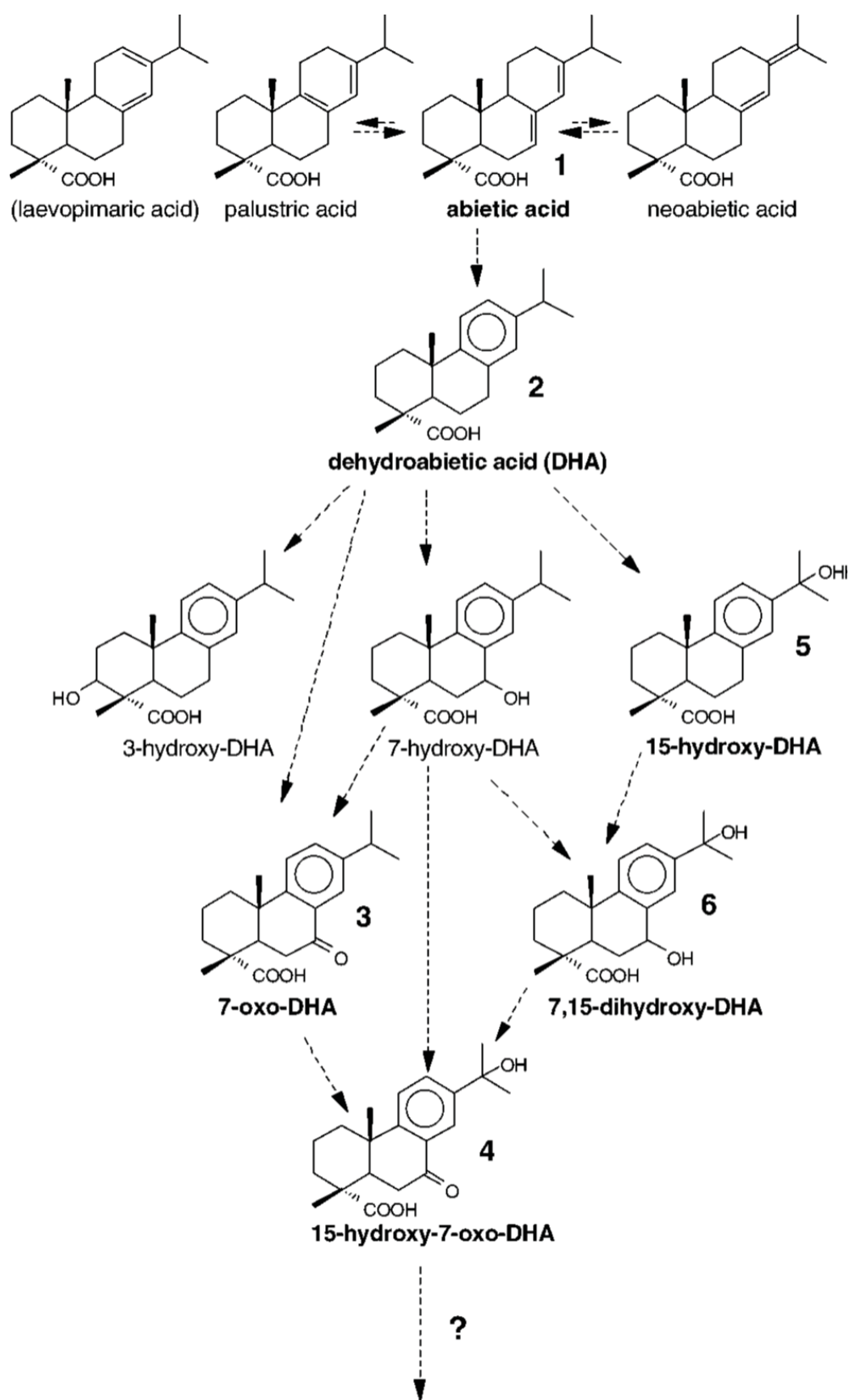


Fig. 5. Proposition de réaction d'isomérisations et d'oxydations à partir de l'acide abiétique (d'après Van den Berg *et al.*, 2000)

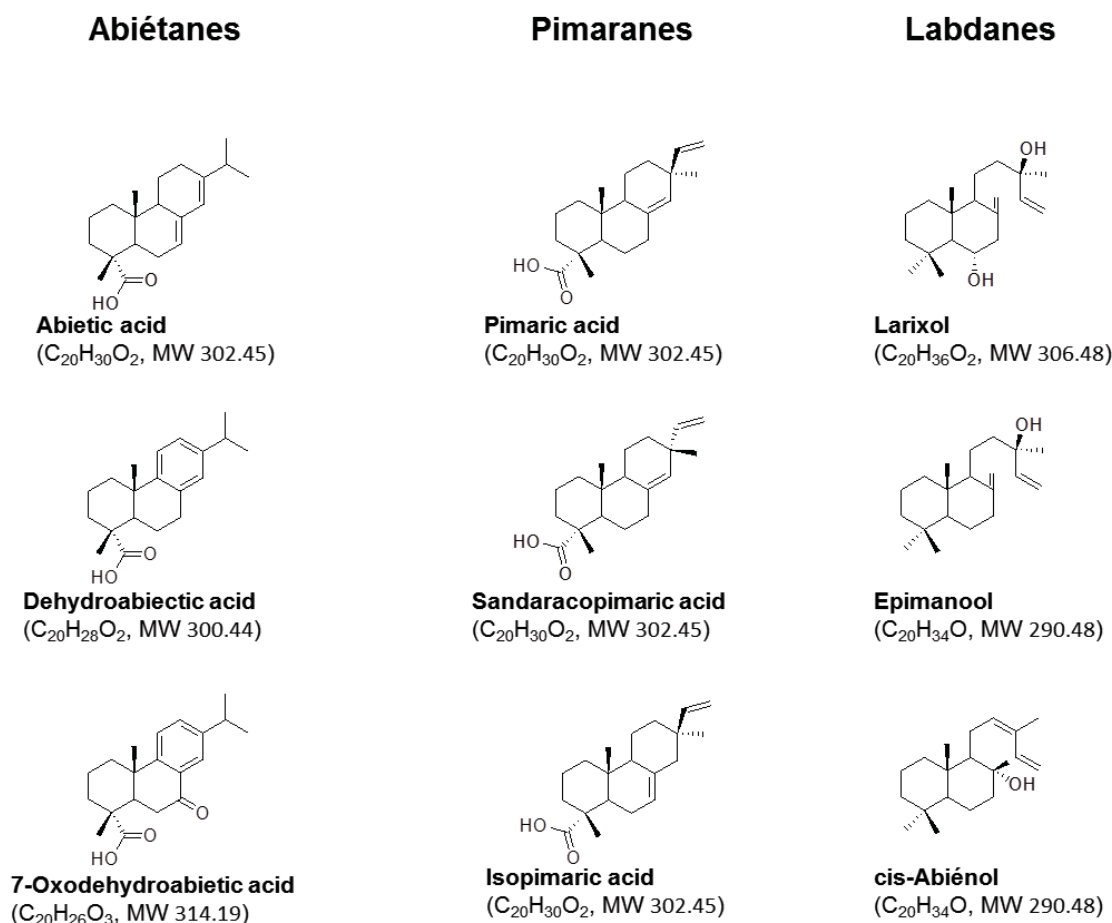


Fig. 6. Structures de marqueurs moléculaires appartenant aux familles des abiétanes, pimaranes et labdanes retrouvées dans des résines de Pinaceae.

La résine de mélèze se différencie également par deux labdanes caractéristiques : l'acétate de larixol et le larixol. Ce dernier composé semble se conserver relativement bien puisqu'il est visible au sein d'une résine utilisée plus de 50 ans avant l'étude, lors de la restauration d'un tableau (Van den Berg *et al.*, 2000). L'épi-torulol, lorsqu'il est retrouvé en quantité significative, est un marqueur d'un grand nombre d'espèces de *Larix* mais principalement en Amérique du nord (par exemple dans le *Larix laricina*, Helwig *et al.*, 2008).

1.2.1.1.2.2. Les Cupressaceae

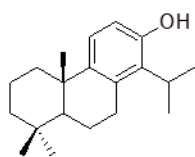
Plusieurs plantes à résines appartenant à la famille des Cupressaceae sont retrouvées sur le pourtour méditerranéen. À l'exception de *Juniperus communis*, le genévrier n'est présent qu'autour du bassin méditerranéen (*Juniperus oxycedrus*, *Juniperus thurifera*, *Juniperus phoenicea*, *Juniperus drupacea*). Le cyprès de l'Atlas n'est lui présent qu'en Afrique du nord et au sud-est de l'Espagne (*Tetraclinis articulata*).

Sur la base des analyses chimiques, aucune mention archéologique ne fait, à ma connaissance, écho à l'utilisation de leurs résines pour les périodes pré- et protohistoriques. Des sources historiques mentionnent cependant leur exploitation au moins à partir des périodes antiques. C'est le cas de la sandaraque, nom usuel de la résine de cyprès de l'Atlas, qui était utilisée pour ses propriétés

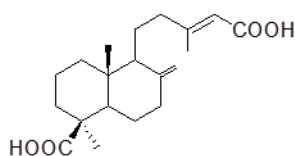
odoriférantes puis plus tard comme un vernis (Howes, 1950). Elle a notamment été étudiée d'un point de vue moléculaire dans le cadre de recherches liées aux restaurations des œuvres d'art. Au sein de cette résine en partie polymérisée, plusieurs marqueurs présents parmi les autres conifères, sont cependant retrouvés. Il s'agit principalement de l'acide sandaracopimarique. D'après certains auteurs, la présence en quantité majoritaire de ce pimarane (Cartoni *et al.*, 2004), ainsi que du totarol permet de le discriminer des autres résines (Mills et White, 1994; Chiavari *et al.*, 1995). L'absence d'abiétanes et une nouvelle fois la présence de labdanes spécifiques permettent de la distinguer des Pinaceae. L'acide communique et l'acide agathalique sont parfois présents dans la



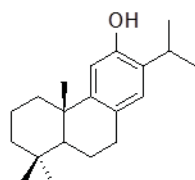
Fig. 7. Carte de répartition des genévriers et du cyprès de l'Atlas (d'après Langenheim, 2003 ; Quézel et Médail, 2003 ; Rameau *et al.*, 2008).



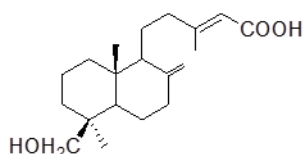
Totarol
(C₂₀H₃₀O, MW 286.45)



Agathic acid
(C₂₀H₃₀O₄, MW 334.45)



Ferruginol
(C₂₀H₃₀O, MW 286.45)



Agatholic acid
(C₂₀H₃₂O₃, MW 320.47)

Fig. 8. Exemple de deux labanes (acides adhatique et agatholique) et de deux composés phénoliques (totarol et ferruginol) retrouvés dans des résines de *cupressaceae*.

résine « fraîche » mais disparaissent lors de vieillissements artificiels. Néanmoins l'acide agathique reste présent et une augmentation voire l'apparition de l'acide l'acetoxyagatholique et de l'acide agatholique sont constatées (Scalarone *et al.*, 2002).

Les genévriers, tout comme pour le cèdre chez les Pinaceae, ont davantage fait l'objet d'études chimiques concernant leurs goudrons (cf. I.2.2 Les matériaux transformés). Les données présentées dans la littérature montrent que ces Cupressaceae produisent des composés mono-, sesqui- et diterpéniques dont certains communs à la famille de Pinaceae (Reunanen *et al.*, 1996; Otto, A. et V. Wilde, 2001). Il est toutefois difficile de prévoir, sur la base de ces travaux, les composés moléculaires présents au sein de leurs résines ainsi que leurs quantités relatives. Le ferruginol, un composé phénolique recensé, semble être un marqueur caractéristique du genévrier (Mills et White, 1994).

1.2.1.1.3. *Les résines d'angiospermes*

Un grand nombre d'angiospermes présents en Europe et en Méditerranée sécrètent des résines. Cependant, ces dernières n'ont pas toujours fait l'objet d'extractions abondantes et peu d'entre elles sont mentionnées dans les sources textuelles anciennes et/ou retrouvées en contexte archéologique (Tab.2).

Famille	Sous famille	Genre	Géolocalisation en Europe et en Méditerranée	Dénomination de la résine
Sapindales	Anacardiaceae	<i>Pistacia</i>	Méditerranée	Mastic
Saxifragales	Hamamelidaceae	<i>Liquidambar</i>	Mer Egée, Sud-est de l'Anatolie	Styrax / Storax
Ericales	Styracaceae	<i>Stirax</i>	Méditerranée Nord-orientale	Benjoin / Styrax
Sapindales	Burseraceae	<i>Boswellia</i>	Résine et/ou plante importée(s)	Encens importée en Méditerranée à l'âge du Bronze
Sapindales	Burseraceae	<i>Commiphora</i>	Résine et/ou plante importée(s)	Myrrhe, importée en Méditerranée à l'âge du Bronze
Sapindales	Burseraceae	<i>Canarium</i>	Résine et/ou plante importée(s)	Elémi, importée en Méditerranée à l'âge du Bronze
Rosales	Canabaceae	<i>Canabis</i>	Résine et/ou plante importée(s)	Importée en Europe au Néolithique

Tab. 2. Plantes angiospermes sécrétrices de résines considérées dans l'étude (noire : originaire d'Europe et de Méditerranée et gris : résines/plantes importées)

1.2.1.1.3.1. Une résine d'Anacardiaceae : la résine de pistachier

Deux espèces sont présentes sur tout le pourtour méditerranéen (Langenheim, 2003 ; Rameau *et al.*, 2008) : *Pistacia lentiscus* et *Pistacia terebinthus*. Le pistachier lentisque sécrète une résine relativement visqueuse en faible quantité (Mills et White, 1994 ; Hairfield, 1990 et Regert, 1996). Le pistachier térébinthe sécrète une résine semi fluide et en abondance (Hairfield, 1990).



Fig. 9. Carte de répartition du pistachier.

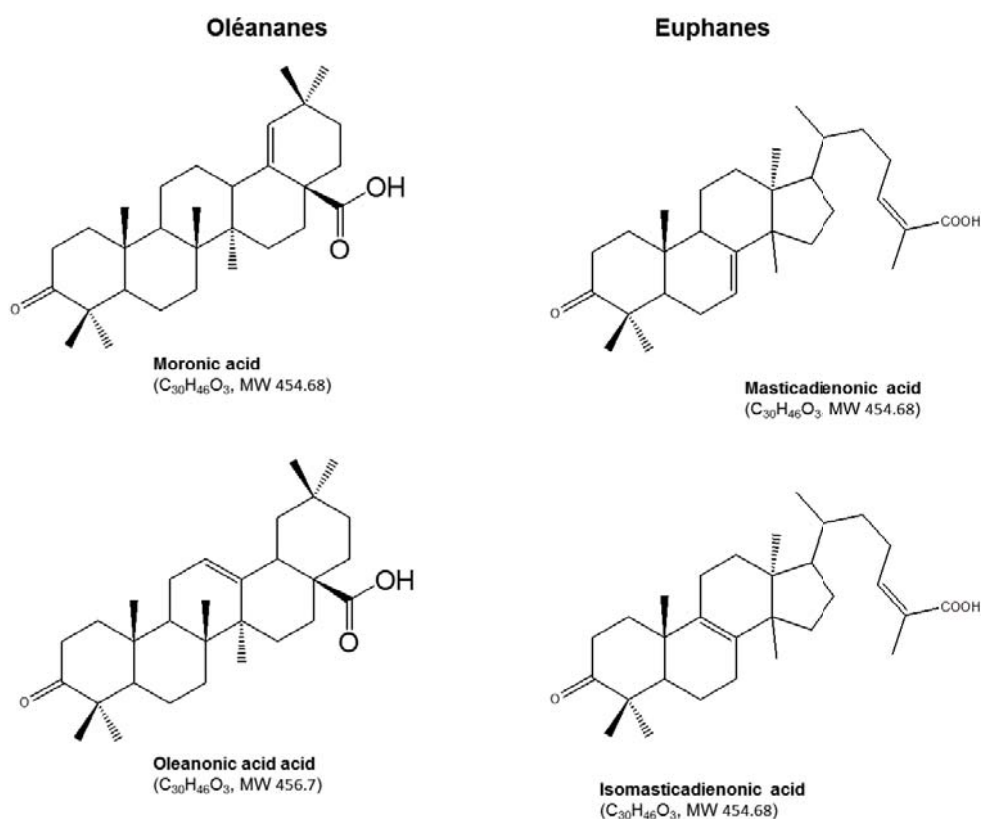


Fig. 10. Structures de composés moléculaires retrouvés dans la résine de pistachier.

Etat des résines	Moderne		Archéologique	
Genre, espèces et références	<i>P. lentiscus</i> : Bruni et Guglielmi, 2014	<i>P. lentiscus</i> : Sterner et al., 2003	<i>Pistacia sp.</i> : Bruni et Guglielmi, 2014	<i>Pistacia sp.</i> : Sterner et al., 2003
Nor-β-amyrone	m	–	m	–
acide 3,4-seco-olean-12-en-3,28-dioïque	–	–	m à F	–
acide 3,4-seco-olean-18-en-3,28-dioïque	–	–	m à F	–
28-norolean-12, 17-dien-3-one	–	–	–	f
28-norolean-en-3-one	–	f	–	f
acide moronique	F	F	F	F
acide oleanolique				
acide oleanonique*	F	m	F	F
acide 18α-oleanonique*	–	m	–	–
acide isomasticadienonique	f	F	f	m
acide masticadienonique	f	F	f	F
acide 3α-acetoxy-isomasticadienonique	–	f	–	–
acide 3α-acetoxy-masticadienonique	–	f	–	–

Tab. 3. Triterpènes présents dans la résine de pistachier moderne et archéologique (f = présence relative en faible quantité ; m = présence relative en quantité moyenne ; F = présence relative en quantité élevée).

D'un point de vue chimique, Les résines de pistachier se composent essentiellement de triterpènes appartenant à la famille des euphanes et des oléananes. Les principaux biomarqueurs caractéristiques sont l'acide moronique (souvent le plus abondant dans les résines archéologiques), l'acide oléanonique, l'acide masticadiénoïque, l'acide iso-masticadiénoïque (Sterner *et al.*, 2003 ; Bruni et Guglielmi, 2014). Ces quatre derniers marqueurs sont présents dans les deux espèces les plus utilisées par l'Homme. Des indices de dégradation anthropique ont pu être mis en évidence (Sterner *et al.*, 2003) comme par exemple l'augmentation significative de 28-norolean-17-en-3-one ou la diminution des acides oléanonique et moronique lors de la chauffe de la résine.

1.2.1.1.3.2. Les résines de Burseraceae : une importation ancienne

Bien que provenant de plantes qui ne sont pas endémiques à l'Europe et au bassin méditerranéen, l'encens (résine de *Boswellia*), la myrrhe (gomme-résine de *Commiphora*) et l'élémi (résine de *Canarium*) ont rapidement fait l'objet d'importation en Méditerranée. Elles sont présentes à l'âge du Bronze en Méditerranée orientale (Jasmin, 2005) et sont attestées dès l'antiquité en Méditerranée occidentale par Pline dans son *Histoire naturelle*. Théophraste les mentionne également.

Du point de vue chimique, les biomarqueurs et marqueurs de dégradation (résumés en annexe 4), permettent clairement de les distinguer entre elles. Des triterpènes de la famille des oléananes sont présents dans l'encens, notamment les acides boswelliques et leurs dérivés. De même, l'élémi est caractérisé par la présence en quantité importante de la β-amyrine et de l'α-amyrine. Le furanoedesma-1,3-diène et d'autres dérivés furanodiènes permettent de caractériser la myrrhe.



Fig. 11. Inscription d'un temple près de Thèbes de l'expédition de la reine Hatshepsout vers le pays de Pount afin d'obtenir de l'encens. L'image du dessous montre l'importation par navire d'arbres à Myrrhe pour les planter en Égypte (Groom, 1981, d'après Langenheim, 2003).

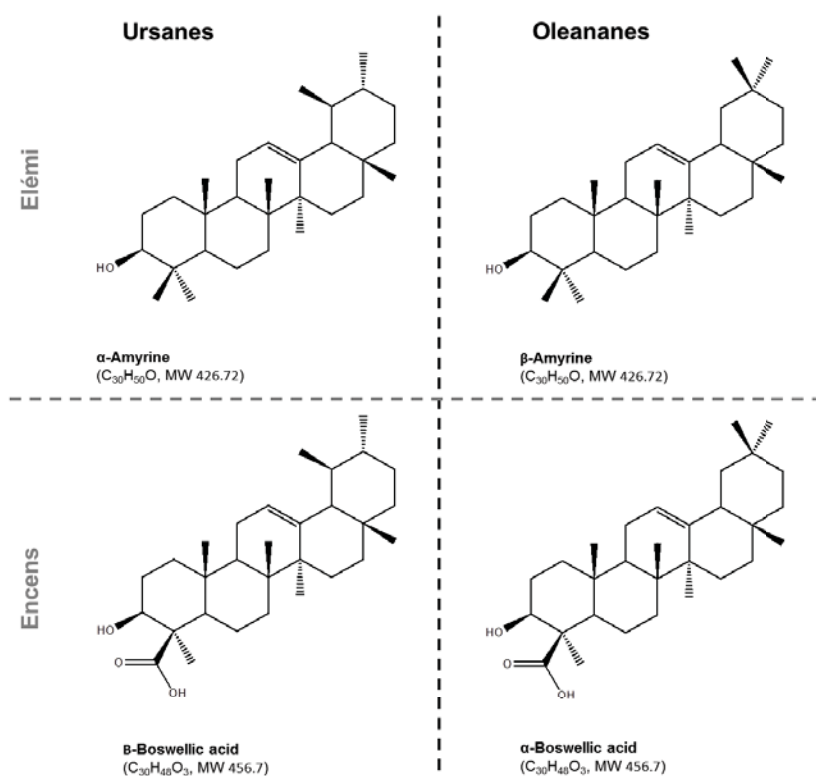


Fig. 12. Structures de composés moléculaires retrouvés dans l'encens et l'élémi (composition moléculaire détaillée en annexe 4).

1.2.1.1.3.3. Autres résines angiospermes mentionnées par les sources anciennes

Les styrax sont, d'après les textes anciens des résines utilisées depuis l'âge du Bronze en Méditerranée occidentale (Amigues, 2007). Le liquidambar et le styrax sont deux genres appartenant respectivement de la famille des Hamamelidaceae et des Styracaceae dont les résines peuvent prendre l'appellation de styrax ce qui entraîne bien souvent des confusions. Il s'agit généralement du *Liquidambar orientalis*, le « styrax liquide » et du *Styrax officinalis* L., le « styrax solide », qui poussent tous deux en Méditerranée orientale.

D'un point de vue chimique, si peu de données semblent exister sur la fraction terpénique de la résine de *Styrax officinalis* (absence de di- et triterpènes), les acides oléanonique et oléanolique sont identifiés dans la résine de *Liquidambar orientalis* (Huneck, 1963; Pastorova et al., 1998; Modugno *et al.*, 2006). La présence de ces deux triterpènes et l'absence de l'acide moronique, de l'acide masticadiénoïque et de l'acide iso-masticadiénoïque permettent de distinguer cette résine de celle du pistachier.

Bien que non endémique, *Cannabis sativa* est présent en Méditerranée dès le Néolithique (Rudgley, 1995; Cheval, 2011; Merlin, 2003). L'utilisation est également attestée dès l'antiquité

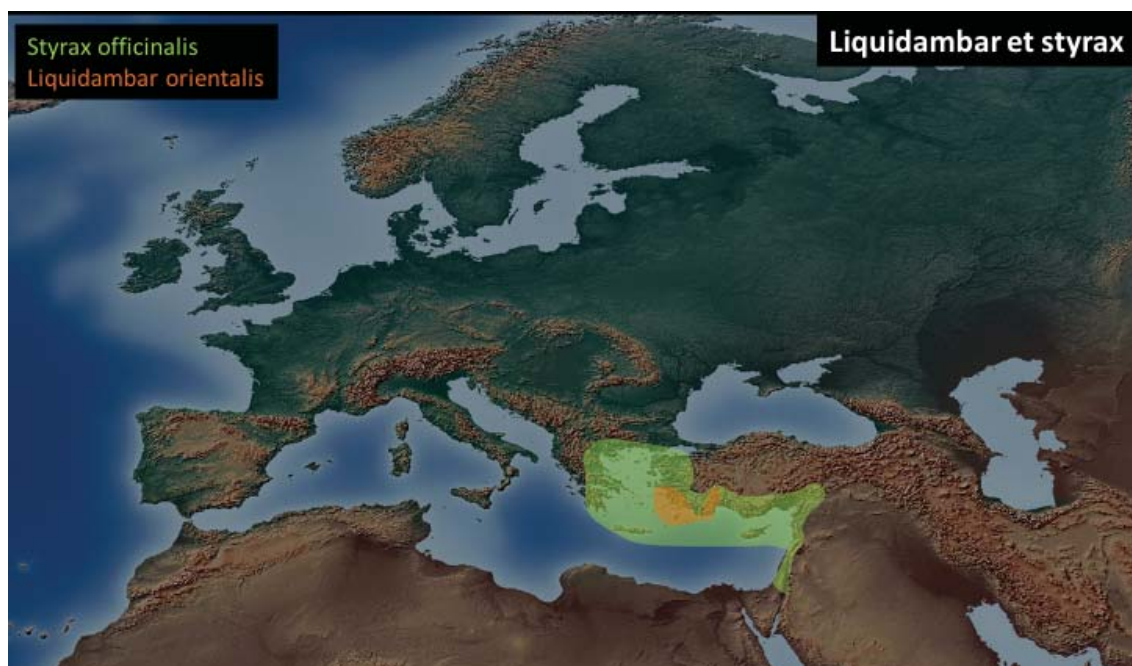


Fig. 13. Carte de répartition du *Liquidambar orientalis* et du *Styrax officinalis* (Amigues, 2007 d'après Browicz, 1983).

en Méditerranée orientale (Ebers, G., 1889 ; Zlas et al., 1993). Les biomarqueurs caractéristiques de la résine de cannabis sont des méroterpènes de la famille des cannabinoïdes au sein desquels on retrouve en quantité majoritaire le canabinol, le Δ -9-tétrahydrocannabinol et leurs isomères respectifs (ElSohly et Slade, 2005). Seul le Δ -6-tétrahydrocannabinol, composé minoritaire mais stable, semble se conserver avec le temps (Zlas et al., 1993). Il peut se former à partir du canabinol et du Δ -1-tétrahydrocannabinol lorsque la résine est consommée.

1.2.1.2. Un matériau fossile : le bitume

Les bitumes se sont formés sous l'action de la pression et de la température à partir de différents apports organiques et minéraux à travers les temps géologiques. Les bitumes acquièrent une composition chimique spécifique aux contextes et périodes géologiques dont ils sont issus. Après extraction, ils conservent théoriquement une signature chimique qui permet de les relier à leur source d'origine. Pour ce matériau, il est donc envisageable de retrouver son aire d'origine ; c'est donc un matériau important pour appréhender les circuits d'approvisionnement. Au Proche et au Moyen Orient, une quantité importante de sources de bitume ainsi que leurs caractéristiques chimiques ont pu être identifiées par les géochimistes dans le cadre de recherches sur les produits pétroliers. Des exemples d'identification de sources d'approvisionnements de bitumes retrouvés en contexte archéologique seront présentés dans la partie I.4.

1.2.1.2.1. Les marqueurs moléculaires

Le bitume, une fois séparé de sa partie minérale, se compose de différentes fractions organiques. L'une d'entre elle est constituée d'asphaltes qui sont des macromolécules organiques pouvant contenir des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, et des traces de vanadium et

de nickel. Les autres fractions se composent d'hydrocarbures saturés (*n*-alcane, stéranes, terpanes), d'hydrocarbures aromatiques (benzothiophènes et dibenzothiophènes, stéroïdes monoaromatiques, naphthalènes, phénanthrènes, benzohopanes, stéroïdes triaromatiques) et « résiniques » (constitués de la majorité des composés les plus polaires tels que les alcools ou les cétones, Connan *et al.*, 1992, 1999, 2004, 2006a et 2006b).

Les stéranes et triterpanes sont les biomarqueurs principaux utilisés pour l'identification du bitume archéologique (Connan, 1999; Clark, 2006). Les triterpanes, caractérisés par les fragmentations ioniques *m/z* 191 en spectrométrie de masse, intègrent principalement la famille des hopanes, mais également les lupanes, gammacéranes et les oléananes. Les stéranes (fragmentations ioniques caractéristiques *m/z* 217) regroupent les stéranes à chaînes courtes (C21St et C22St), les stéranes « regular » (C27 à C29) et les C27diasteranes⁸ (Connan *et al.*, 1992, 1999 et 2004; Buckley *et al.*, 2004; Clark, 2006). D'autres ions minoritaires permettent également de les identifier (Clark, 2006) : à 149, (5alpha-stéranes), 218 (14beta-stéranes), 257 (17alpha-stéranes) et 259 (17beta-stéranes et diastéranes). La concentration des stéranes et des terpanes augmente avec le temps car les alcanes et alcènes à longues chaînes ou ramifiés, hydrocarbures majoritaires au départ, subissent davantage les dégradations naturelles (activités microbiennes et autres dégradations). Les stéranes et triterpanes survivent modérément aux biodégradations. Les plus importantes entraînent la destruction des stéranes (alors que les diastéranes sont préservés) et de la déméthylation des cycles A/B des hopanes. Ces biodégradations peuvent être utilisées comme empreintes des sources de bitume (Seifert et Moldowan, 1979). Les stéranes utilisés pour identifier le bitume sont dérivés des stéroïdes que l'on retrouve dans les membranes eucaryotiques. C'est également le cas des hopanes qui peuvent être dérivés des différentes bactéries animales et végétales.

Enfin, la présence d'hydrocarbures polyaromatiques d'origine pyrolytique tels que le fluoranthène et le pyrène peuvent être des indicateurs de traitement thermique (Connan, 1999).

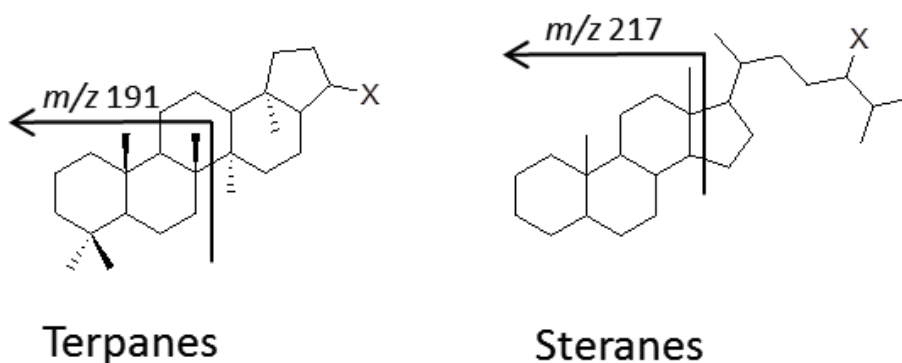


Fig. 14. Fragmentations de masse caractéristiques de biomarqueurs du bitume.

8. Les diastéranes résultent du réarrangement des stéranes lors de la diagenèse.

1.2.1.2.2. *Géolocalisations des sources*

Plusieurs méthodes ont été mises en place afin de discriminer les sources de bitume et ainsi retracer l'origine d'un bitume extrait.

La distribution des différents stéranes et terpanes dans un bitume peut être discriminante. En effet les proportions relatives des différentes familles moléculaires (stéranes, diastéranes, hopanes, gammacéranes et les oléananes) peuvent varier selon l'origine du bitume (Bucley *et al.*, 2004, Connan *et al.*, 1992, 1999, 2004, 2006a, et 2006b; Clark, 2006). Les proportions entre les différentes fractions organiques (hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures saturés, asphaltènes et « résines ») peuvent également être discriminantes (Connan *et al.*, 1992, 2006, 2008, 2013). Enfin, les isotopes stables sont parfois utilisés pour différencier les bitumes. Les données isotopiques des asphaltènes en $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sont considérées comme caractéristiques de la source de bitume (Connan *et al.*, 2004). Plus récemment, les isotopes $\delta^{13}\text{C}$ des hydrocarbures saturés et aromatiques ont permis d'affiner ces résultats (Connan *et al.*, 2006, 2008 et 2013; Hauck *et al.*, 2013).

1.2.2. Les Matériaux transformés

1.2.2.1. Les goudrons végétaux

Beaucoup de bois de « résineux »⁹ (voir partie I.2.1.1. sur les résines) mais également l'écorce d'autres végétaux, sont des matières premières potentielles permettant l'obtention d'un goudron (les différentes techniques de fabrication connues des goudrons végétaux seront décrites en I.3.2.2.). Stephan-Chauvet arrive d'ailleurs à fabriquer des goudrons de bonne qualité à partir de l'aulne, du vergne et du chêne de Dordogne (Stephan-Chauvet, 1944). Leur composition [chimique] est variable selon les essences qui leur ont donné naissance (Gaudron, 1944). La nature d'un matériau goudronneux peut également fluctuer selon le combustible naturel qui lui donne naissance (Gaudron, 1944) et les techniques de fabrication (cf. I.3.2.2.). La fabrication de goudrons à partir de pin et de bouleau a toujours lieu lors de fêtes traditionnelles en Suède et en Finlande (communication orale de Pascal Verdin). Les goudrons fabriqués font également l'objet d'expérimentations et d'analyses chimiques (Reunanen, 1996; Egenberg, 1997, 2002).

1.2.2.1.1. *Les goudrons de conifères*

Parmi les conifères, les études en chimie analytique se sont surtout focalisées sur le goudron de pin. Les marqueurs moléculaires présents dans ce goudron sont très similaires à ceux de sa résine (présence des mêmes abiétanes et pimaranes, cf. I.2.1.1.2.1.). La proportion de marqueur tel que le déhydroabiétate de méthyle est toutefois plus importante. Ce dernier est parfois considéré comme un composé distinctif des goudrons de conifère et un marqueur de la distillation de l'acide déhydroabiétique (Hjulström *et al.*, 2006). Cependant, cette molécule peut, par dégradation naturelle et anthropique, également augmenter dans la résine de pin. En effet, le même auteur décrit ce composé comme résultant d'une réaction entre l'acide déhydroabiétique et le méthanol lors de la distillation de la résine de pin.

9. Résineux prend ici le sens de sécréteur de résine et non de conifère, comme c'est parfois le cas.

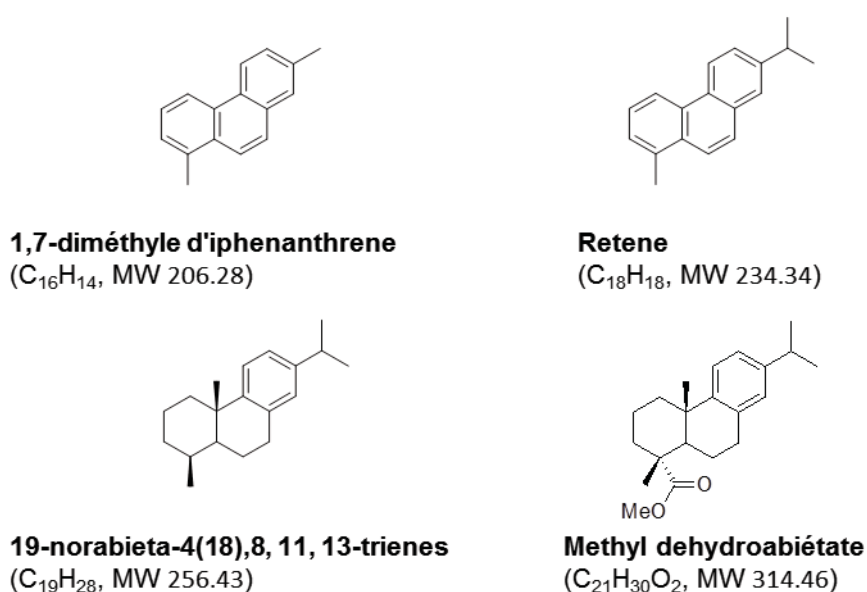


Fig. 15. Exemples de marqueurs moléculaires résultants de fortes dégradations retrouvés dans les goudrons de Pin (composition moléculaire détaillée des goudrons de Pinaceae en annexe 4).

Il ne peut donc pas, à lui seul, discriminer un goudron d'une résine. Par contre l'apparition ou l'augmentation significative d'hydrocarbures aromatiques de la famille des phénanthrènes, des norabiétatriène ou de la simonellite est caractéristique de chauffes intensives en milieu anaérobie que l'on peut attribuer aux goudrons (Connan *et al.*, 2002 ; Engenberg *et al.*, 2002 ; Connan et Nissenbaum, 2003).

Le goudron de cèdre a élégamment fait l'objet d'études. Certains auteurs ne mentionnent pas de fraction diterpénique (Kurt *et al.*, 2008 ; Kurt et Isik, 2012), d'autres observent la présence de diterpènes de type Pinaceae tels que les acides déhydrobiétique, pimarique et isopimarique (Reunanen *et al.*, 1996). Cependant, la faible quantité de ces marqueurs moléculaires pourrait compromettre leur visibilité au sein d'échantillons dégradés par le temps. De plus, contrairement aux autres goudrons de Pinaceae, le goudron de cèdre est composé majoritairement de sesquiterpènes de la famille des benzocycloheptène. Les himachalènes (α , β et γ) et l'himachalol sont les principales molécules permettant de l'identifier (Reunanen *et al.*, 1996 ; Kurt *et al.*, 2008 ; Kurt et Isik, 2012).

Les goudrons de Cupressaceae n'ont que très peu été étudiés. Seule la chimie du goudron de genévrier (notamment oxycèdre) est mentionnée par des travaux déjà anciens (Reunanen *et al.*, 1996). Les abiétates et pimarates ainsi que les hydrocarbures associés aux goudrons des Pinaceae y sont mentionnés. La présence du ferruginol, retrouvé dans l'exsudat de genévrier (Mills et White, 1994) semble cependant le caractériser.

1.2.2.1.2. Les goudrons d'angiospermes

1.2.2.1.2.1. Le brai de bouleau

Le bouleau (pour les régions concernées dans l'étude *Betula pendula* ou *Betula pubescens*) se répartit sur toute l'Europe. Cependant, il est quasi absent de la zone méditerranéenne excepté le long des ripisylves et au sein de reliefs méridionaux européens comme le montre sa présence dans les massifs corses, au sud des Alpes, dans la chaîne pyrénéenne et au nord des Balkans.



Fig. 16. Carte de répartition du bouleau (d'après Quézel et Médail, 2003).

Le goudron d'écorce de bouleau a rapidement fait l'objet d'analyses. La bétuline, longtemps synonyme chez les préhistoriens de brai de bouleau, est très vite isolée et identifiée comme biomarqueur du brai de bouleau (Rottländer, 1981 et 1986). Il s'agit du composé terpénique majoritaire de l'écorce de bouleau (Ekman, 1988 ; Hayek *et al.*, 1989 ; Krasutsky, 2006). Le lupéol, la bétulone, la lupénone et l'érythrodiol sont également identifiés comme biomarqueurs (Hayek *et al.*, 1990 ; Aveling et Heron, 1998 ; Garnier, 1999 ; Krasutsky, 2006). Plusieurs marqueurs de dégradation apparaissent après pyrolyse de l'écorce lors de l'obtention du goudron. La lupénone et la bétulone peuvent également en faire partie, car en plus d'être naturellement présentes dans l'écorce, elles peuvent être liées à l'oxydation du lupéol et de la bétuline (Regert, 2004). Le lupa-2,20(29)-dièn-28-ol, obtenu lors de la déshydratation d'un alcool de la bétuline, peut être lié à la fabrication de brai de bouleau, mais également à une dégradation naturelle (activité microbienne). En effet, l'analyse des écorces de bouleau mésolithiques et néolithiques montre la présence de cette molécule (Garnier *et al.*, 1999 ; Aveling et Heron, 1998). L'aldéhyde bétulinique peut également être classé dans cette catégorie de marqueur (Aveling et Heron, 1998). Une série de marqueurs de dégradation liés à la fabrication du goudron est répertoriée dans la littérature et comprend le lupa-2,20(29)-diène, lupa-2,20(29)-dièn-28-ol, l'allobétuline, l'allobétulone (Hayek *et al.*, 1990 ; Aveling et Heron, 1999 ; Garnier *et al.*, 1999 ; Sauter *et al.*, 2000 ; Koller et Baumer, 2001 ; Regert *et al.*, 2006). Lorsque le goudron n'est pas trop dégradé, des acides gras (saturés et insaturés) mais également des *n*-alcools et des *n*-alcane peuvent être observés (Reunanen *et al.*, 1996). Il s'agit de composés issus de la dépolymérisation de la subérine de l'écorce qui sont libérés lors de la confection du goudron. (Ukkonen et Erä 1979). Des diacides carboxyliques (monomères de la subérine) peuvent également être retrouvés (Ekman, 1983 ; Reunanen *et al.*, 1993).

	<i>Betula alba</i> : Hayek et al., 1990	<i>Betula pendula</i> : Aveling et Heron, 1998
a-neolean-(5),12-diène	x	—
lupa-2,20(29)-diène	—	f
lupa-2,20(29)-dien-28-ol	—	m
allobétulone / 3-Oxoallobetulane	x	—
lupénone	f	f
lupéol	F	m
érythrodiol	—	f
bétulone	—	f
aldéhyde bétulinique	—	f
bétuline	F	F
acide bétulinique	—	f
allobétuline	—	f
stigmast-4en-3-one	x	—
stigmast-5-en-3 α -ol	f	—

Tab. 4. Triterpènes présents dans brai de bouleau (x = présence ; f = présence relative en faible quantité ; m = présence relative en quantité moyenne ; F = présence relative en quantité élevée).

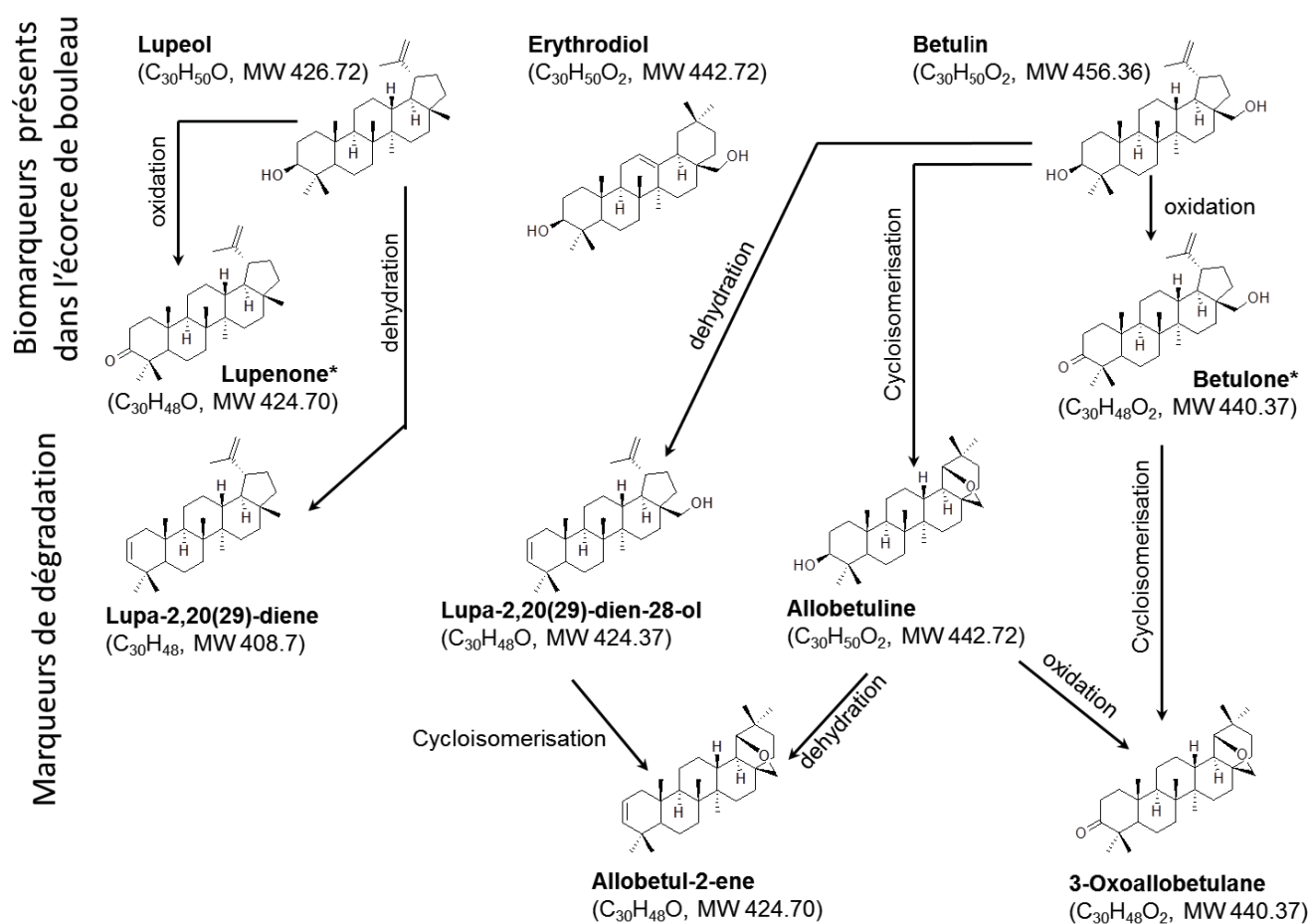


Fig. 17. Structures de triterpènes retrouvés dans le brai de bouleau.

1.2.2.1.2.2. *Les autres goudrons d'angiospermes*

Comme décrit précédemment, d'autres écorces d'angiospermes permettent d'obtenir des goudrons. Certains, notamment des goudrons de Betulaceae (aulne, charme et noisetier) mais également de Fagaceae (hêtre et chêne), d'Aceraceae (érable) et d'Ulmaceae (orme), ont été étudiés afin de les discriminer du brai de bouleau retrouvé en contexte archéologique (Hayek et al., 1990 ; Mitkidou et al., 2008). Ces végétaux sont tous présents en Europe centrale et orientale, notamment au niveau des chaînes montagneuses. Certains tels que l'érable, le charme et le charme-houblon sont beaucoup plus rares, voire absents en Europe de l'ouest. Au niveau des zones les plus méridionales, ils sont distribués jusqu'aux rives nord de la Méditerranée, mais pour certains d'entre eux (charme, charme-houblon, hêtre), il ne s'agit que de région en altitude (Fig.18).



Fig. 18. Carte de répartition d'angiospermes (d'après Quézel et Médail, 2003 ; Rameau et al., 1989, 1993 et 2008) dont l'écorce permet la confection d'un goudron.

Le tableau présenté en annexe 4 montre que pour les goudrons de charme, de charme-houblon, de noisetier, d'orme et d'érable, les triterpènes de la famille des lupanes sont absents. Seuls les goudrons d'écorce d'aulne et de hêtre montrent la présence de lupénone et de bétuline tandis que le lupéol est visible dans le goudron d'écorce de chêne. Cependant, ils sont présents en très faible quantité et les marqueurs de leur dégradation observés pour le brai de bouleau n'apparaissent pas lors de la fabrication des goudrons. D'autres triterpènes permettent néanmoins de les discriminer. Les taraxeranes sont présents dans les goudrons d'aulne et d'érable. Dans ce dernier, la friedeline est également retrouvée en quantité importante. Le goudron de charme-houblon associe également la présence d'oléan-12-ène et de β -amyryne. Cette dernière molécule est aussi observée dans le goudron de chêne avec l' α -amyryne. Enfin, la présence de phytostérol et de tocophérols semble caractéristique des goudrons d'écorce de charme-houblon et de charme d'Orient (Mitkidou *et al.*, 2008).

1.2.2.2. Mélange avec un adjuvant d'origine animale (la cire d'abeille)

Malgré l'idée couramment répandue d'une addition régulière de cire d'abeille comme plastifiant dans les colles préhistoriques (Allain et Rigaud 1987), cet adjuvant n'a que très rarement été retrouvé en contexte archéologique en relation avec une matière adhésive. Pourtant, de récentes expérimentations ont démontré que l'association de résine de pin et de cire d'abeille améliorerait les propriétés mécaniques du matériau lors de son utilisation en tant qu'adhésif d'emmanchement d'armatures (Gaillard *et al.*, sous presse). Bien que la composition chimique de mélanges expérimentaux l'associant avec des bitumes, résines et goudrons végétaux n'ait pas fait l'objet d'étude (éventuels réarrangements moléculaires?), la cire d'abeille est maintenant bien

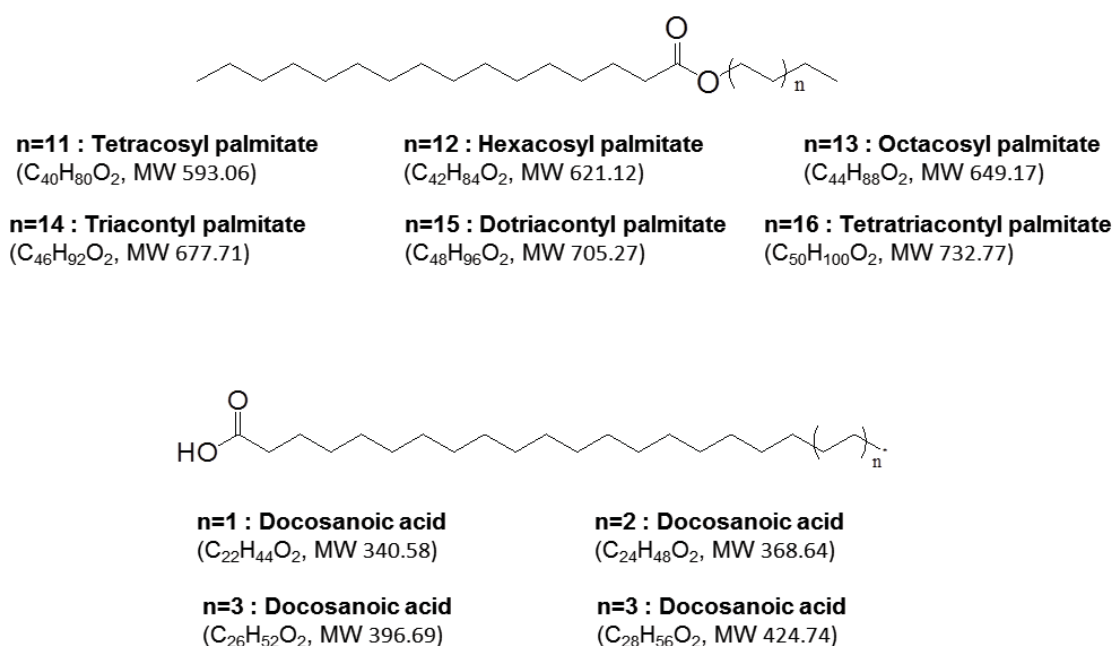


Fig. 19. Exemples de marqueurs moléculaires caractéristiques de la cire d'abeille : les monoesters palmitiques et les acides gras à longues chaînes (C22 : 0 à C28 : 0).

connue d'un point de vue moléculaire. Elle se compose d'une série d'alcane et d'acides gras à longues chaînes, mais est caractérisée plus particulièrement par ses esters à longues chaînes que sont notamment les esters palmitates à de 40 à 52 atomes de carbone (Evershed *et al.*, 1997 et 2003; Regert *et al.*, 2001; Garnier *et al.*, 2002 ; Fig.19). Les esters souffrent également d'un processus préférentiel d'hydrolyse à travers le temps (Evershed *et al.*, 1997; Regert *et al.*, 2001; Lattuati-Derieux *et al.*, 2008), formant notamment de l'acide palmitique et des *n*-alcools (A22 à A30).

1.3. APPROCHE SYSTÉMIQUE DE L'EXPLOITATION DES BITUMES, RÉSINES ET GOUDRONS VÉGÉTAUX

La notion de chaîne opératoire, héritée de concepts de la sociologie et de l'anthropologie (Mauss, 1947), est régulièrement appliquée en Préhistoire, notamment en France, depuis la fin les années 70. De nombreuses définitions de la chaîne opératoire ont été proposées (Inizan, 1976; Tixier, 1978; Tixier *et al.*, 1980; Geneste 1985; Boëda 1986; Pèlerin 1986; Perlès, 1987; Geneste, 1991; Pigeot, 1991; Inizan *et al.*, 1995; Soressi et Geneste, 2011) dont une première notion non formalisée est utilisée par André Leroi-Gourhan (Leroi-Gourhan A., 1964). L'analyse des chaînes opératoires est une approche technologique qui cherche à reconstituer l'organisation d'un système technique sur un site archéologique donné (Sellet, 1993). C. Perlès, par exemple, la définit ainsi : *enchaînement des opérations mentales et des gestes techniques visant à satisfaire un besoin (immédiat ou non), selon un projet qui préexiste* (Perlès, 1987). Toute réalisation technique est un processus dont les étapes techniques peuvent être distinguées en théorie et par l'observation (Geneste, 1991). Chacune de ces étapes est dépendante de plusieurs paramètres humains et

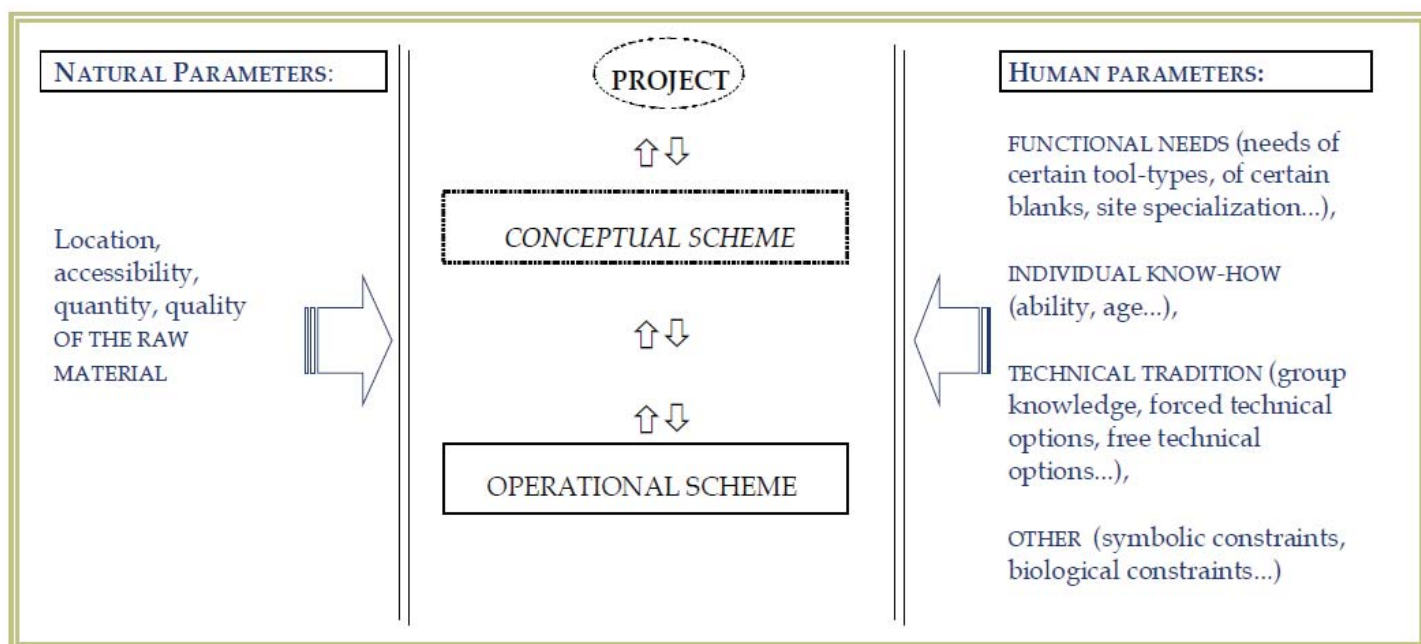


Fig. 20. Relation entre le projet, le schéma conceptuel et le schéma opératoire du point de vue du tailleur (d'après Inizan *et al.*, 1995 [Pigeot, 1991]).

naturels (Inizan *et al.*, 1995 ; Pigeot 1991) qui sont résumés dans la figure 20. La notion de chaîne opératoire permet également de comprendre l'organisation géographique du processus technique et de le contextualiser dans une société (Geneste, 1991 ; Soressi et Geneste, 2011).

Définie au départ plus particulièrement pour les systèmes de production lithique en Préhistoire, la chaîne opératoire peut potentiellement offrir un cadre chronologique, voire spatial pour l'étude des opérations techniques concernant les matériaux considérés dans ce manuscrit : qu'il s'agisse du choix des matières premières, des différents traitements thermiques, voire des recyclages. Les exploitations des bitumes, résines et goudrons végétaux peuvent constituer des sous-systèmes techniques. Comme le souligne J.-D. Vigne pour les ressources animales, *ces sous-systèmes forment un ensemble de chaînes opératoires interactives entre elles avec l'ensemble des systèmes technique, symbolique et social de la société ainsi qu'avec les systèmes naturels auxquels elles sont soumises* (Vigne, 1998).

Plusieurs étapes de différentes chaînes opératoires ont en effet déjà fait l'objet d'études pour les goudrons végétaux, mais également pour les résines et bitumes. Elles montrent parfois une organisation et un choix dans cette activité. La fabrication de goudron peut donc s'inscrire au sein d'une chaîne opératoire plus complexe. Par exemple, jusqu'à récemment, dans certaines régions de Russie et de Norvège et dans les Landes, elle pouvait être associée à la production de charbon (Lepers, 2007). L'imbrication des systèmes de production de goudron de pin et de charbon dédié au travail du fer, dans les Pyrénées à l'époque romaine, en est un exemple (Orengo *et al.*, 2013).

Dans cette partie, seules les étapes d'acquisition des matières premières, de leurs éventuels traitements et/ou des procédés de fabrication seront abordées. L'aspect fonctionnel sera discuté avec les exemples archéologiques dans la partie suivante (cf. I.4.).

1.3.1. Modalités d'acquisition des matières premières

1.3.1.1. Acquisition primaire ou secondaire ?

L'approvisionnement en bitumes, résines et goudrons végétaux peut être issu de diverses stratégies. Les résines et les bitumes relèvent probablement d'une acquisition primaire.

Le bois ou les racines peuvent aussi relever d'une acquisition primaire. Le prélèvement de ces produits naturels est alors effectué avec l'objectif premier de fabriquer un goudron. Mais le bois et les racines peuvent être récoltés, au préalable, dans une autre perspective. Le bois peut être, par exemple, issu de déchets lors de la confection d'habitats ou d'outillages. Le goudron de bois pourrait être également un sous-produit de la fabrication de charbon. Les racines, enfin, peuvent être collectées pour un usage alimentaire ou médicinal.

Les écorces utilisées pour la fabrication d'un goudron peuvent également résulter d'une acquisition primaire ou secondaire. Les données ethnographiques en Sibérie et en Alaska (Osgood, 1936 p. 76, 1958 p. 62-63 ; Nelson *et al.*, 1982 p. 44 et 367 ; Henry, 2012) montrent par exemple que l'écorce de bouleau pouvait être utilisée comme initiateur de combustion, pour le recouvrement de toiture, la fabrication de récipient, de canoés, de boisson (écorce bouillie), comme pare-soleil (pour une meilleure visibilité) et dans l'art. Sous forme de rouleaux, elle est

utilisée pour la pêche à flot jusqu'à une période récente par les Sami au nord de la Scandinavie et en Alaska (Nelson *et al.*, 1982 p. 366; Aveling et Heron, 1998).

En archéologie, lorsqu'elle est conservée, elle a pu être utilisée pour des décorations de céramiques notamment dans des sites jurassiens et alpins au Néolithique (Pétrequin et Voruz, 1982; Cassen et François, 2007). Les sous-produits de ces premières activités ont pu servir ensuite à la fabrication d'un goudron.

Ces mêmes questions d'approvisionnement peuvent s'appliquer aux adjuvants organiques ou inorganiques lors de la confection de matériaux composites. La cire d'abeille, par exemple, a en effet pu faire l'objet d'une acquisition pour ses propriétés plastifiantes afin de confectionner un mélange aux propriétés adhésives et/ou hydrophobes. Mais la richesse des autres produits de la ruche ne permet pas d'affirmer qu'il s'agissait d'un approvisionnement spécifiquement dédié à la cire.

1.3.1.2. Choix des matières premières

1.3.1.2.1. *Les résines*

Pline et Théophraste indiquent que l'obtention des résines par incision ne doit pas être faite sur des arbres trop jeunes (pas avant un an). En effet, l'individu doit être suffisamment âgé et produire beaucoup de sève. La localisation de l'arbre, son exposition au soleil et le climat influent sur la qualité de la gemme obtenu et sur le rendement des arbres :

« La gemme la plus belle et la plus pure est celle qui provient des lieux bien exposés au soleil et au vent du nord ; à l'ombre, elle est plus grossière et trouble (dans une ombre très épaisse le pin refuse même absolument de pousser). [...] Il y a aussi dans la production de gemme une sorte de déficit ou de plénitude du point de vue quantitatif et qualitatif : après un hiver ordinaire, elle est abondante et belle, de couleur claire ; après des froids rigoureux, il y en a peu et de mauvaise qualité. C'est bien cela qui détermine la quantité et la qualité de la gemme, et non l'importance de la fructification des pins. [...] Le « pin de l'Ida » a, d'après eux, davantage de bois gras, mais en un mot, la même quantité de bois gras donne un produit plus abondant et plus aqueux par temps de grosse pluie qu'en période de sécheresse, et quand le bois provient de lieux bien ensoleillés et abrités. Voilà donc ce qui se dit dans chacune de ces deux régions. »¹⁰.

Pline l'Ancien, dans son *Historia Naturalis*, indique aussi que l'incision du bois se fait « après l'avoir goûté » sans doute pour estimer sa teneur en sève ou son degré d'humidité.

1.3.1.2.2. *Les bois et racines à goudron*

Les travaux ethno-historiques décrits en Scandinavie, au sud-est de la Turquie dans le Haut Atlas, au Maroc montrent que les producteurs de goudrons locaux ne choisissent pas indifféremment leurs matières premières (Egenberg *et al.*, 2003; Hjulstrom *et al.*, 2006; Kurt *et al.*, 2008; Burri, 2012). Le choix des essences utilisées peut être évidemment variable selon les régions, leurs disponibilités et éventuellement les spécificités du goudron souhaité (Gast, 1999). La qualité du bois choisi semble être, par contre, un critère pris en considération par tous les producteurs. En Turquie et en Scandinavie, quel que soit le goudron, le duramen résineux est choisi à partir de vieilles souches d'arbres morts depuis 10-15 ans qui ont été sélectionnées (Egenberg *et al.*, 2003; Hjulstrom *et al.*, 2006; Kurt *et al.*, 2008). L'acquisition de matière première

10. Théophraste, *Recherches sur les plantes... op. cit.*, T. III, livre IX, 1,6, p. 6-7 (d'après Burri, 2012).

peut s'effectuer de la même manière dans l'Atlas, mais différentes souches d'arbres « résineux » peuvent également être testées avant l'abattage afin d'obtenir un meilleur rendement (Burri, 2012). Seul le témoignage des producteurs de la région de Marrakech indique une utilisation des différentes parties de l'arbre, mais le plus souvent, le tronc ou les racines sont préférés (Julin, 2008). Les sens, notamment la vue et l'odorat, peuvent également jouer un rôle important dans la sélection des arbres à exploiter pour la production de goudrons végétaux au Maroc et en Turquie : « *ressemblance avec une pièce de viande et une "forte odeur"* » (Kurt *et al.*, 2008). Les copeaux de bois peuvent aussi être chauffés à la flamme afin d'évaluer la teneur en eau et en résine. Du point de vue des aires d'approvisionnements, les producteurs locaux connaissent les meilleures parcelles où se répartissent les différents « arbres à goudrons » (dans l'exemple de l'Atlas, les genévriers et les cèdres) à l'échelle régionale.

Les ressources nécessaires à la fabrication des goudrons souhaités sont donc connues et des campagnes de collectes dédiées à ces matériaux sont organisées spécifiquement. Ces études montrent également que les modalités d'acquisition peuvent varier selon les essences et les techniques de fabrication (variation pour la production sous charbonnière). De plus, lors des travaux expérimentaux de fabrication de goudron dans le village musée de Düppel, il semble que le rendement et la qualité du goudron dépendent de l'espèce du bois (Kurzweil et Todtenhaupt, 1991). Il peut donc s'agir de systèmes complexes adaptés aux contraintes culturelles et environnementales des populations.

1.3.1.2.3. Les écorces à goudron

Les données ethno-historiques pour l'Europe orientale slave (Schoknecht et Scharze, 1964 ; Cassen et François, 2007) semblent privilégier une récolte d'écorce issue des bouleaux tombés à terre : la « bonne » écorce s'enlève facilement sans accrocher l'écorce interne. À l'inverse, d'autres sources historiques (Rajewsky, 1970) précisent que seuls les jeunes bouleaux seraient sélectionnés pour faire du goudron d'écorce (sans arracher l'écorce interne).

L'aspect visuel de l'écorce du bouleau évolue avec le temps et pourrait être un indicateur du moment de prélèvement. L'écorce est « lisse et d'un beau brun doré au début de sa croissance, par la suite, elle devient blanche et satinée, puis finit par se gercer et se détacher en lanières après une vingtaine d'années » (Cassen et François, 2007). Lorsque la coloration du tronc passe du brun au blanc, un accroissement du taux de bétuline est alors détecté (O'Connell *et al.*, 1988). Aucune étude ne montre pour le moment une relation entre la qualité d'une l'écorce de bouleau afin de fabriquer un goudron et son taux de bétuline. Il faut tout de même garder à l'esprit que le taux de bétuline augmente avec l'âge de façon très significative pour *Betula verrucosa* (Ukkonen et Era, 1979 ; Jääskeleinen, 1981). Il varie aussi selon l'écorce et sa localisation dans l'arbre : en général, on en extrait moins à la base de l'arbre qu'en hauteur (O'Connell *et al.*, 1988) et davantage dans la couche externe qu'au niveau de l'écorce interne (Sharma *et al.*, 2010). La bétuline semble résistante aux attaques fongiques et ne subit probablement pas les dégradations, ce qui suggérerait une excellente conservation des matériaux fabriqués à partir d'écorce de bouleau (Ukkonen et Era, 1979 ; Jaaskeleinen, 1981).

1.3.1.2.4. Les bitumes

Il est possible que les populations choisissent certains bitumes plutôt que d'autres comme cela sera décrit pour les sociétés anciennes du Proche et du Moyen Orient (cf. I.4.). Le choix peut être lié à la distance des sources, à l'intégration des sites au sein des réseaux d'échanges, ainsi qu'à la qualité du matériau (par exemple taux de la fraction inorganique le composant).

1.3.1.3. Techniques de récolte et de collecte

1.3.1.3.1. Le gemmage

L'obtention de résine peut se faire par la collecte des gouttes de résine exsudant naturellement de l'arbre (récolte des perles de résine sur les troncs) ou par gemmage. Cette dernière action consiste à inciser un arbre producteur: le bois de l'entaille est retiré puis la résine s'écoule et afflue dans la plaie. Il s'agit d'une activité qui ne laisse pas de traces archéologiques. En revanche, cela peut impliquer un outillage adapté et une organisation. Le récoltant doit revenir à plusieurs jours d'intervalle pour raviver l'incision et/ou récupérer la résine selon les quantités souhaitées.

Afin de mieux connaître et comprendre cette activité, Sylvain Burri (Burri, 2012) a fait un inventaire des sources antiques et médiévales consacrées au gemmage. Cette activité ne semble pas avoir beaucoup retenu l'attention des auteurs savants de ces périodes. La principale description de la technique de gemmage qu'il retrouve est celle faite par Théophraste, reprise ensuite par Pline, laquelle sera transmise aux auteurs médiévaux et modernes :

« On obtient la résine de la façon suivante : sur le pin noir, en enlevant le bois gras de l'arbre gemmé (l'élément humide afflue plus abondamment dans cette lésion) ; sur le sapin et le pin d'Alep, en entaillant le bois après l'avoir goûté. Il n'y a pas de définition valable uniformément. On entaille en effet les pistachiers eux aussi, à la fois sur le tronc et sur les branches ; mais la sève qui afflue au tronc est toujours plus abondante et de meilleure qualité que celle des branches. [...] Viennent en second celles (résines) du sapin et du pin d'Alep, plus subtiles que celle du pin noir. Celle-ci est la plus abondante, la plus forte et la plus proche de la poix parce que le pin noir est le plus riche en bois gras. La gemme est apportée dans des outres, à l'état liquide, et elle se concrète ensuite naturellement. [...] Le remplissage des cavités, qui permet un nouveau prélèvement, se produit en un an sur les bons pins, en deux ans sur les sujets plus médiocres et en trois sur ceux de mauvaise qualité. Elles se remplissent non du bois qui formerait une substance continue, mais de la résine ; car le bois ne saurait se former sans discontinuité et redevenir homogène ; ce qui s'élabore dans le laps de temps indiqué, c'est de la résine. Il faut bien cependant, de toute évidence, que se forme aussi sur le bois une sorte de substance adventice, puisque la résine en découle quand le bois gras est enlevé ou brûlé. Voilà l'interprétation à donner à ce phénomène. Les gens de l'Ida disent lorsqu'ils ont écorcé le tronc (ils écorcent la face exposée au soleil sur deux ou trois coudées au-dessus du sol), à cet endroit, grâce à l'exsudation qui se produit, le bois est imprégné de résine à peu près en un an ; détaché à la hache, ce bois gras se reforme au cours d'une seconde année, et la troisième fois pareillement ; [...] Il est naturel, évidemment, que les bons pins, comme il a été dit, soient soumis à ce traitement d'une manière continue, les moins bons par intervalles ; avec des ménagements, l'arbre



Fig. 21. Résine récoltée par gemmage à Sumatra (*Shorea javanica*). Photo R. Gianno, d'après Langenheim, 2003.

résiste davantage, mais si on l'exploite à fond, il dure moins longtemps. Il peut, semble-t-il, supporter au plus trois prélèvements de ce genre. Les pins ne produisent pas simultanément des fruits et du bois résineux, ils fructifient dès leur jeune âge et donnent du bois gras beaucoup plus tard, en vieillissant. »¹¹

Afin de récolter de la résine, les deux auteurs précisent qu'un même arbre peut être incisé à plusieurs endroits sur son tronc, mais seul Théophraste indique que la même entaille peut être plusieurs fois incisée. Il est également décrit que les incisions sont plus ou moins espacées selon la bonne santé de l'arbre. Au niveau de la zone de prélèvement, Pline précise que les entailles sont réalisées entre 0.45 et 0.6 m du sol, ce qui ne correspond pas toujours aux récoltes de résine observées en contexte ethnographique sur les grands arbres. L'exploitation des résines conduit, d'après les deux auteurs, systématiquement à la mort de l'arbre. Le bois de résineux peut ensuite être utilisé pour fabriquer de la poix (ici dans le sens de goudron végétal). L'acquisition de résine et de la matière première d'un goudron végétal peut donc être commune et se fait en parallèle. Selon les desseins initiaux des récoltants, le bois à goudron est peut-être ici un sous-produit de l'acquisition de résine.

1.3.1.3.2. La collecte du bitume

Dans les régions concernées par cette étude, les sources de bitume sont loin d'être abondantes comme au Proche-Orient. L'utilisation de ce matériau ne peut donc qu'être ponctuelle dans le temps. Les éventuelles sources régionales, existant dans les régions d'Europe de l'ouest, seront détaillées lors de l'étude du corpus archéologique à une échelle plus locale. La technique d'acquisition est encore mal connue. Peu de traces de la collecte et encore moins sur le raffinage des bitumes par les populations du passé sont retrouvées. Selon les endroits, il semble que son acquisition soit très facile. Strabon explique que dans la mer morte, il suffisait de ramasser à la main le bitume qui était remonté à la surface et dérivait par flottaison (Forbes, 1954). D'après Hérodote, les Perses utilisaient des treuils reliés à des seaux afin de prélever le bitume dans des puits à des profondeurs conséquentes. Lorsqu'ils étaient épuisés, ils se déplaçaient et en cherchaient de nouveaux (Forbes, 1954).

1.3.1.4. Saisonnalité et gestion des ressources

La question de la saisonnalité est importante et implique pour les populations du passé une organisation des pratiques et une stratégie d'approvisionnement à planifier dans le temps. Si l'on souhaite préserver au maximum les ressources et avoir de meilleurs rendements, l'exploitation de certaines matières premières doit avoir lieu à des périodes bien déterminées.

1.3.1.4.1. Les résines

La saison de gemmage doit nécessairement suivre le cycle biologique de l'arbre, c'est-à-dire du printemps jusqu'à la fin de l'été. En effet la résine ne coule en abondance qu'au cycle de production de sève de l'arbre. L'activité de gemmage commence au printemps et s'arrête à la fin de l'été. Les textes de l'époque moderne et les exemples ethnographiques, rapportés dans la thèse de doctorat de Sylvain Burri, vont dans ce sens. L'auteur précise que, la littérature savante n'évoque pas la saison de gemmage avant le XVIII^e siècle et le traité de H. L. Duhamel

11. Théophraste, *Recherches sur les plantes...* op. cit., T. III, livre IX, 1, 6, p. 5-6 (d'après Burri, 2012).

de Monceau¹². Les témoignages ethnographiques concernant un pégoulier de Cuges en activité dans les années 1940, confirme cette saisonnalité des récoltes : elles commencent au printemps et s'arrêtent en octobre (Burri, 2012). Enfin, comme l'indiquait Théophraste lors de sa description du gemmage, une gestion des arbres à résines permet de prolonger leur durée de vie et d'optimiser la sécrétion d'exsudats.

La collecte de la résine doit donc être planifiée et adaptée en tant qu'activité saisonnière. Il en découle également la nécessité de stocker cette ressource végétale.

1.3.1.4.2. *Les bois à goudron*

Une éventuelle saisonnalité afin d'acquérir du bois ou des racines à goudron semble délicate à mettre en évidence pour les populations pré- et protohistoriques. De plus, il semble possible de fabriquer du goudron à partir de bois prélevé toute l'année. Cependant, comme dans le cas du choix des arbres à gemmage, un arbre qui a atteint une certaine maturité et qui est abattu en période de montée de sève offrira un meilleur rendement lors de la confection de goudron. H. L. Duhamel de Monceau précise également, à la fin du XVIII^e siècle qu'il est nécessaire que le bois soit à moitié sec pour en extraire le goudron mais il n'indique pas le temps de séchage nécessaire avant sa fabrication. Les données ethnographiques le confirment : les vieilles souches d'arbres utilisées pour la fabrication de goudron en Turquie du sud-est et en Scandinavie sont sélectionnées lors de la saison sèche et chaude en raison d'une plus faible teneur en eau du bois (Egenberg *et al.*, 2002 ; Kurt *et al.* 2008). La découverte de sites de production dans les Pyrénées et dans le massif central montre que cette activité peut être saisonnière puisque d'octobre à avril, la neige coupe les routes (Orengo *et al.*, 2013 ; Trintignac, 2003). Des exemples d'une activité saisonnière au Moyen Âge et pour les périodes postérieures en Europe (Burri, 2012), sont également attestés mais semblent liés au fonctionnement de ces sociétés.

En ce qui concerne la préservation de cette matière première, il faut noter qu'une fabrication intensive de goudrons de bois peut potentiellement entraîner une déforestation. Un équilibre entre l'exploitation et la régénération des ressources doit donc être maintenu si l'on veut pérenniser cette activité. Une étude paléoenvironnementale (palynologique) montre que ces problématiques devaient être prises en compte sur un site de production de goudron de bois pyrénéen de la période romaine. Un équilibre a été maintenu pendant au moins cinq siècles jusqu'à l'apparition de pratiques pastorales intensives médiévales (Orengo *et al.*, 2013).

1.3.1.4.3. *Les écorces à goudron*

Tout comme le liège, l'écorce de bouleau peut se régénérer au bout d'un certain temps si elle est prélevée de manière convenable. Selon les aires géographiques concernées, les bétulaies ne sont pas toujours abondantes et la gestion de cette ressource semble indispensable si l'on souhaite la préserver à long terme. Même dans les régions où le bouleau est densément présent (Russie, Europe du Nord et centrale, Amérique du nord), les populations semblent se soucier de la préservation de cette ressource lors de la collecte de l'écorce. Au Canada, les Atikamekws, « peuple de l'écorce », le confirment et expliquent que l'écorce de bouleau (*Betula papyrifera*) ne doit pas être récoltée n'importe comment

12. Duhamel de Monceau, *Traité des arbres et des arbustes... op. cit.*, t. II, p. 152 et p167 (d'après Burri, 2012).

pour éviter de blesser mortellement l'arbre. L'écorçage est d'ailleurs évité si possible. En effet, le prélèvement de l'écorce sur le bois mort garde les mêmes propriétés. De plus, l'écorce de bouleau peut se conserver (plusieurs années), notamment après traitement (Henry, 2012), et donc se stocker.

Les forestiers nord-américains indiquent que pour éviter d'endommager l'arbre, il faut ne récolter que l'écorce externe et éviter de toucher l'écorce interne (qui permet les montées d'eau)¹³. La régénérescence complète de l'écorce de bouleau se fait entre 10 et 20 ans et, au dire des Amérindiens, une écorce de meilleure qualité se forme (Osgood, 1959). Ils retournent donc traditionnellement aux mêmes endroits plusieurs années après pour récolter de l'écorce.

Les forestiers nord-américains indiquent également que l'écorce de bouleau doit être prélevée à des saisons précises (mai-juin à juin-août) afin qu'elle puisse commencer à régénérer une première protection avant l'hiver. La meilleure saison semble donc être lorsque la sève monte dans l'arbre et que les fleurs éclosent. Chez les Evenks en Sibérie, l'écorce de bouleau est une ressource dont l'acquisition se limite saisonnièrement à la montée de sève (mai-juin). Elle peut ponctuellement se récolter en août (Henry, 2012). Outre une éventuelle préoccupation de préservation de l'arbre, la période de montée de sève correspond également au moment où l'écorce se détache le plus facilement de l'arbre¹⁴.

1.3.2. Les traitements thermiques

Les savoir-faire diffèrent selon le type de fabrication des goudrons ou des traitements des résines. Du point de vue archéologique, l'aspect ne permet pas toujours de dire s'ils ont subi des réactions thermiques (sauf dans certaines conditions, les aspects carbonisés). Des témoins archéologiques (fours, récipients, fosses), connus à partir des périodes antiques, montrent que des matériaux ont pu être transformés physiquement par traitement thermique. Ces témoins de chauffe sont cependant absents des sites préhistoriques et seuls les produits finis nous sont parvenus. Il est tout de même possible de s'appuyer sur plusieurs indices afin d'acquérir des informations sur la production de ces matériaux. Lors de traitements thermiques conséquents, des marqueurs moléculaires de chauffe peuvent se former. Ils permettent parfois de discriminer différents procédés de fabrication à des gammes de températures élevées (cf. I.2.). Lors de la production de goudrons (brai de bouleau par exemple), il est nécessaire de se placer en condition anaérobie, ce qui implique un dispositif étanche. L'absence d'information concernant les protocoles de fabrication va nous conduire à nous intéresser à toute production de goudron végétal qu'il s'agisse de données archéologiques, ethnographiques ou des sources textuelles. Les travaux expérimentaux publiés dans la littérature seront parfois utilisés afin d'énumérer un large panel des techniques de production de goudron. Ces informations pourront ensuite être utilisées lors de la création de référentiels et des interprétations archéologiques.

13. Harvesting and Use of Birch Bark Bureau of Indian Affairs – Michigan Agency Forestry Informational Pamphlet – MIBIA-PH-001.

14. Rapport de mission ethno-archéologique chez les evenks orocon raion de Sélémdja, Oblast' de l'Amour. 19 août – 9 septembre 2007 (dir. S. Beyries).

1.3.2.1. Traitements à faibles températures

1.3.2.1.1. Les résines, goudrons végétaux et les mélanges

Les textes antiques, et notamment ceux de Pline l'ancien dans son *Historia Naturalis*, montrent que la résine crue peut être transformée par traitement thermique. Ce procédé permet ensuite de la mélanger pour obtenir de nouveaux produits : « *La même résine, bouillie à feu doux avec de l'eau et tamisée, devient rousse, se ramollit et se nomme 'résine en gouttes'. On réserve généralement à cet usage les rebuts et la croûte de la résine* ». Pline précise ici que la résine est bouillie à feu doux, donc par un traitement thermique faible. En effet, les matériaux organiques ont des points de fusion assez bas. Il n'est donc pas nécessaire d'élever la température de façon trop importante pour passer à l'état liquide ou visqueux (en général moins de 200 °C pour un goudron végétal ou une résine). C'est dans ces états que les matériaux plus malléables doivent être appliqués sur les divers ustensiles si l'on souhaite profiter de leurs propriétés adhésives et imperméabilisantes. Ils peuvent donc être apposés directement après leur prélèvement (résines) ou fabrication (goudron, mélanges), mais également réchauffés après avoir été stockés ou lors d'un recyclage. L'observation de matériaux composites (exemple du mélange brai de bouleau-graisses animales ou résine de pin-cire d'abeille) implique nécessairement une chauffe des deux substances de départ. Concernant les échantillons archéologiques, l'aspect physique peut montrer que l'échantillon est passé par un état liquide ou semi-liquide (exemple de l'imperméabilisation d'une amphore et des traces de coulées sur céramiques), mais il est très difficile de montrer s'il s'agit d'une application directe après fabrication ou après réchauffé. Les marqueurs moléculaires ne semblent pas pouvoir donner davantage d'informations. Les réchauffés à faible température peuvent potentiellement conduire à une diminution et une transformation des composés les plus volatiles. Cependant, excepté dans les contextes préférentiels de conservation, les molécules trop volatiles ont disparu au cours du temps. Une éventuelle réchauffé à faible température semble donc délicate à mettre en évidence.

1.3.2.1.2. Les bitumes

R. J. Forbes a montré que le bitume de Ain el Maraj en Irak (point de fusion à 64 °C) pouvait être mélangé avec du calcaire, de la chaux, ou du terreau pour former un mastic. Lorsque le bitume était chauffé plus d'une heure, il perdait toute son eau et devenait trop dur pour être travaillé. Si on le porte de 120 à 160 °C en y ajoutant du matériel fibreux, la substance gagne en consistance et peut être encore travaillée. Pour compenser le manque de combustible, les Mésopotamiens cherchaient à abaisser la température de fusion. De nos jours, un matériau bitumeux brut nécessite 12 à 16 % de bitume pour atteindre un point de fusion de 180° à 200 °C, mais au temps mésopotamien, ils avaient besoin au minimum de 25 à 35 % de bitume pour abaisser les températures. Le fait de retrouver des fibres telles que de la paille dans un bitume brut démontre que la température ne devait pas excéder 160 °C sinon elles seraient carbonisées (à 180 °C). Afin d'optimiser le peu de combustible disponible, l'utilisation d'un seul pot pour le travail du bitume avant qu'il ne refroidisse a également été suggérée (Forbes, 1936 et 1954).

Depuis les travaux de Jaques Connan (Connan, 1996 et 2012), on est capable de déterminer certains traitements du bitume. Brut, il était d'abord chauffé à température de fusion (160 °C maximum). Des minéraux et des fibres végétales étaient ensuite additionnés.

Dans l'article de D. Hollander et M. Schwartz (2000), des expérimentations sur du bitume de référence (provenant de la carrière de La Brea à Los Angeles) sont présentées. L'objectif était de déterminer les effets des manipulations et des chauffés sur le bitume. Le bitume était fluide lors de son prélèvement des sources de suintements, mais après une chauffe à 150 °C pendant plusieurs minutes puis un refroidissement à température ambiante, il devient rigide. Cela est lié à la perte des composés volatiles ainsi que des molécules d'eau. Une expérience pour connaître les effets d'un recyclage a également été réalisée à partir du même matériau. Le mélange fut chauffé dans 7 béchers différents à 170 °C de 5 heures à une semaine. À chaque intervalle, le poids des échantillons et leurs isotopes stables étaient analysés. Les auteurs ont remarqué qu'au bout d'un certain nombre d'heures, l'échantillon pouvait perdre jusqu'à 50 % de sa masse et que lors du refroidissement, il devenait inutilisable. Les échantillons chauffés entre 1 et 24 h étaient très durs et non visqueux tandis qu'après 72 h et refroidissement à température ambiante, ils devenaient fragiles et perdaient leur consistance originelle. La signature isotopique est quant à elle restée inchangée. Les auteurs suggèrent que la signature isotopique à travers le temps reste la même malgré la perte de composés et qu'il n'y aurait pas, malgré la chauffe, de perte de composés préférentiels parmi les différentes classes, mais des classes entières de composés. Théoriquement, il devrait être possible de connaître le nombre de fois qu'un échantillon a pu être recyclé en se basant sur la proportion des classes de composés restant. Il faudrait cependant que les composés perdus lors du recyclage soient différents de ceux perdus au cours du temps dans les dépôts archéologiques. Jaques Connan a déjà remarqué une différence de proportion des fractions résiniques, d'asphaltènes et d'hydrocarbures aromatiques entre ancien mastic bitumineux et les échantillons de bitume archéologique.

1.3.2.2. Traitements à hautes températures en milieu anaérobie : fabrication de goudron

L'absence de structures reliées à la fabrication de goudrons végétaux pour les périodes pré- et protohistoriques et la disparition du savoir-faire artisanal en Europe conduit à s'intéresser à d'autres sources. La littérature savante antique, médiévale et moderne, ainsi que les données archéologiques d'époques postérieures et ethnographiques mettent en évidence la multiplicité des procédés de production des goudrons végétaux. Un intérêt particulier sera d'ailleurs dédié aux données ethno-historiques en Afrique du Nord, car contrairement à l'Europe (Provence, Scandinavie), les pratiques de distillations ont toujours concerné de petites installations provisoires, discrètes, apanages de nomades ou ruraux qui ne tenaient pas toujours à dévoiler leur technique. Ces installations détruites après usage ne semblent pas avoir laissé de traces matérielles durables (Gast, 1999). Le terme *per descensum* sera ici emprunté aux auteurs médiévaux pour qualifier la plupart des systèmes de production. Il s'agit d'un procédé de fabrication permettant d'isoler, lors de son exsudation, un goudron liquide des autres produits de la réaction (résidus d'écorces, de bois ou de racines). La séparation s'effectue par la force de gravité (*per descensum*) : le goudron fraîchement exsudé va s'écouler alors que les autres produits de la réaction, encore solides, resteront piégés dans le réceptacle de départ. Différentes structures connues permettent la production de goudron *per descensum* et notamment l'utilisation de pot en céramique. Les

grands systèmes seront présentés en prenant pour exemples certaines techniques retrouvées parmi les nombreuses variantes. Nous excluons la description des grands fours des périodes médiévales et modernes.

1.3.2.2.1. Production de goudron végétal per descensum : procédés allothermiques

1.3.2.2.1.1. Principes des différents procédés

Au sein des systèmes allothermiques, la chaleur nécessaire à la réaction est transmise indirectement aux matières premières, en général par l'intermédiaire de récipients ou de fours. Il s'agira ici essentiellement du procédé du « double pot ». Comme son nom l'indique, deux récipients, généralement en céramique, sont nécessaires pour ce procédé. Ils sont emboîtés l'un à l'autre et scellés avec de l'argile de manière à obtenir un système hermétique. La matière première (bois, écorce ou racine) est au départ placée dans le récipient supérieur qui est perforé au fond afin de laisser s'écouler le goudron formé ; le second est un récipient positionné en dessous permettant de réceptionner le brai fraîchement formé. Le récepteur est enfoncé dans le sol afin d'éviter les chauffes importantes et le récipient perforé contenant la matière première est recouvert par le foyer. Plusieurs variantes du double pot existent, notamment en ce qui concerne le pot supérieur. Il peut s'agir d'un pot perforé recouvert d'un couvercle, mais également d'un pot renversé, séparé du récepteur par une grille.

D'autres techniques de production de goudron *per descensum* sont très proches et fonctionnent selon le même principe que le double pot. Elles sont cependant beaucoup plus rares (en tout cas moins répertoriées) et seront simplement décrites dans ce paragraphe. Le type « peypin », retrouvé sur le site éponyme provençal de l'antiquité tardive, se différencie par l'absence de contacts entre les deux récipients en céramique et par la présence d'un canal en pente les séparant. Ce dernier permet la conduite du goudron fraîchement formé à partir du récipient supérieur vers le récepteur (Trégliat et Ollivier, 1999 d'après Burri, 2012). Principalement connue par l'ethnoarchéologie (Burri, 2012), la « pierre à

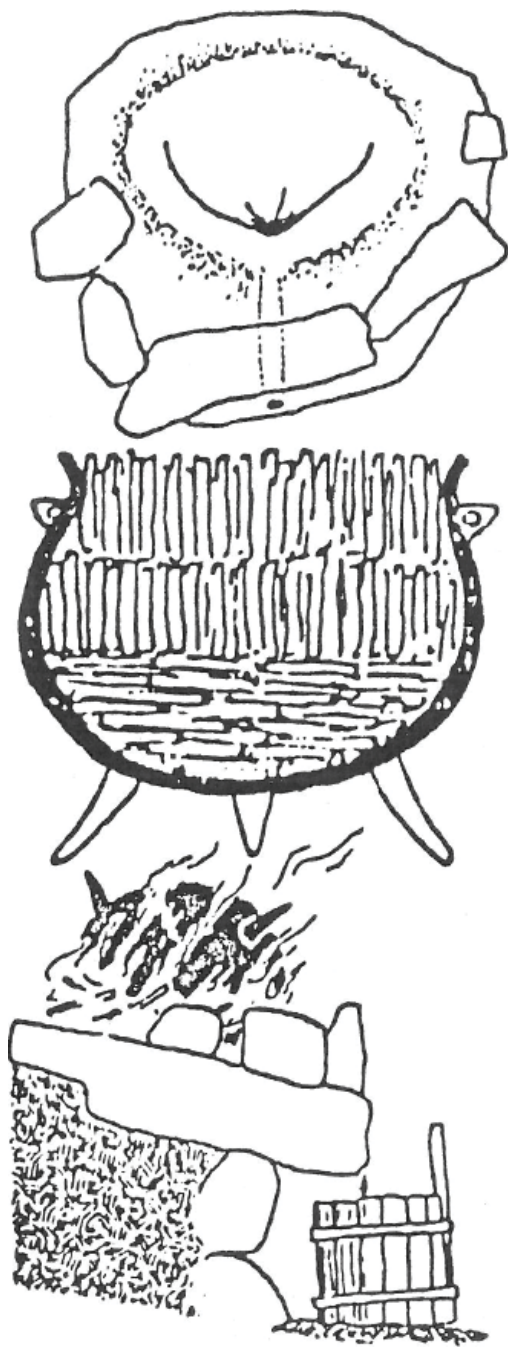


Fig. 22. Distillation à la Marmite en Suède. Historika Musset, Göteborg d'après kurzweil et Todtenhaupt, 1991.

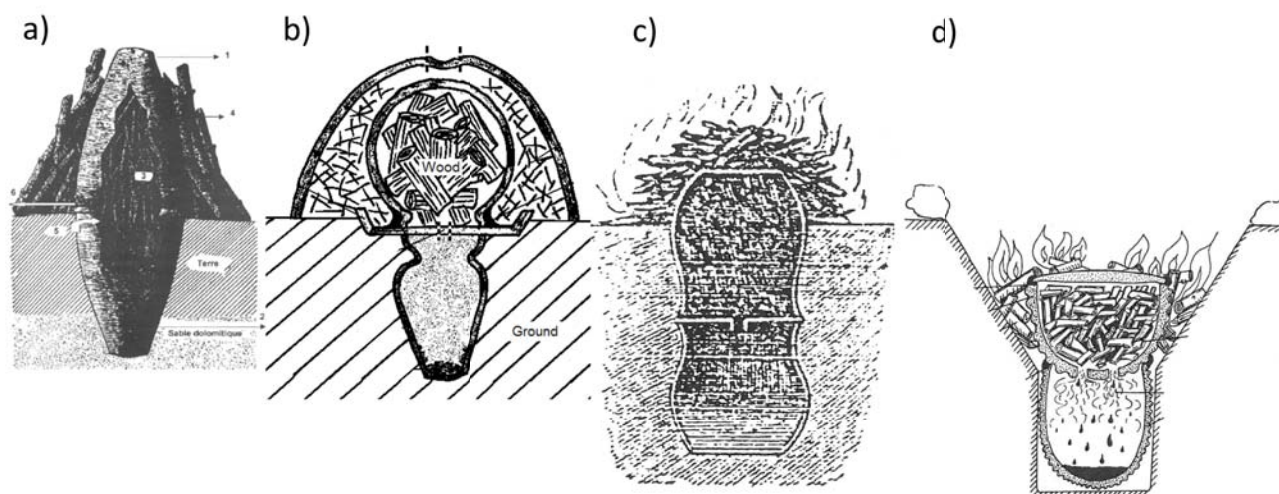


Fig. 23. Différentes variantes du procédé par « double pot », d'après Loir, 1940 et Trintignac, 2003 (A) ; Julin, 2008 (B) ; Kurzweil et Todtenhaupt 1991 (C et D).

feuille » du sud de la France, qu'il est possible de rapprocher de la *Kesselmethode*, connue au nord de l'Europe depuis le Moyen Âge (Kurzweil et Todtenhaupt 1991), est une autre variante. Il s'agit de la distillation dite à la marmite sur une pierre incisée appelée pierre à cade en Provence (Hameau, 1997). Une marmite remplie de copeaux de bois (peut-être également d'écorce) est retournée sur la dalle de pierre sur laquelle est allumé un bûcher. Le goudron fraîchement formé peut être récupéré dans un réceptacle soit au moyen de canaux traversant la dalle dans les Cévennes et en Europe du nord (Kurzweil et Todtenhaupt 1991), soit par des rigoles creusées sur la dalle en Provence (Burri, 2012).

1.3.2.2.1.2. Le « double-pot » : les témoins archéologiques et les sources textuelles

Le premier témoignage d'une fabrication de goudron en double-pot semble être répertorié dès le Bronze final, au lac de Lendro au Nord de l'Italie. Aucune analyse physico-chimique n'est effectuée mais des traces d'encroûtements au niveau des perforations au fond de la céramique conduisent les auteurs à privilégier l'hypothèse d'une production de goudron (Dal Ri et Tecchniati, 2003). Cette technique est cependant surtout observée en Europe à partir de l'époque augustéenne (Balsan, 1951 ; Connan et al., 2002 ; Jauch, 1994 ; Trintignac, 2003). C'est le cas lors de la fouille du vicus d'Eschenz, où des encroûtements ont pu être retrouvés sur les tournes disques (pour la confection de céramique) ainsi que des fonds de pots perforés centralement (Jauch, 1994). L'auteur fait le rapprochement avec les céramiques slaves de fabrication de goudron jusqu'alors connues à partir du VII^e s. de notre ère à l'est de l'Elbe (jusqu'au XII^e s.). Ce témoignage archéologique attestant la fabrication d'un goudron, serait lié à l'avancée à l'est de l'Elbe des agglomérations slaves. Les fonds de pot slaves du haut Moyen Âge avaient un diamètre de 7.5 à 22,5 cm, avec perforation irrégulière (jusqu'au XI^e) plutôt centrale de 0.8 à 2.5cm. Une fosse de distillation de goudron slave est ainsi décrite. Elle prend une forme d'entonnoir (1.0 - 1.5 m) sur le dessus et en cylindre en dessous (0.9 m). On retrouve des traces caractéristiques de l'influence de la chaleur, avec un rougissement jusqu'à une couleur de tuile de la paroi de la partie supérieur de la fosse.

Afin de produire ces matériaux, le « procédé du double pot » a pu être utilisé comme le montrent les témoignages d'Eschenz pendant l'Antiquité et ceux des Slaves au Haut Moyen Âge (procédé alors appelé « *destillatio per descensum* »). Plusieurs sites sont d'ailleurs inventoriés, notamment en Pologne (Schoknecht et Schwartze, 1964). Des techniques analogues au double-pot sont décrites et illustrées par Agricola au début du XIV^e siècle (Kurzweil et Todtenhaupt, 1991). En Gaule, après la conquête romaine, des céramiques dédiées à la fabrication de goudron par double-pot ont également été découvertes (Balsan, 1951). L'auteur décrit un bouchon découpé dans une céramique brisée qui aurait pu servir à obstruer l'ouverture du pot supérieur afin que seule « l'eau de condensation » puisse s'échapper et couler vers le pot inférieur. Les mêmes types de céramiques sont retrouvés dans la *civitas* des Gabales, en Lozère, au I^{er} et au II^e siècle de notre ère (Trintignac, 2003). Les activités artisanales complémentaires utilisant les ressources de la forêt semblent y avoir été réparties entre les plateaux (métallurgie, production de goudron) et les vallées (ateliers de céramiques).

Toujours dans le sud de la France, des jarres souvent associées à un couvercle troué sont retrouvées en Provence sur le site médiéval de la roche Redonne (Burri, 2010 et 2012).

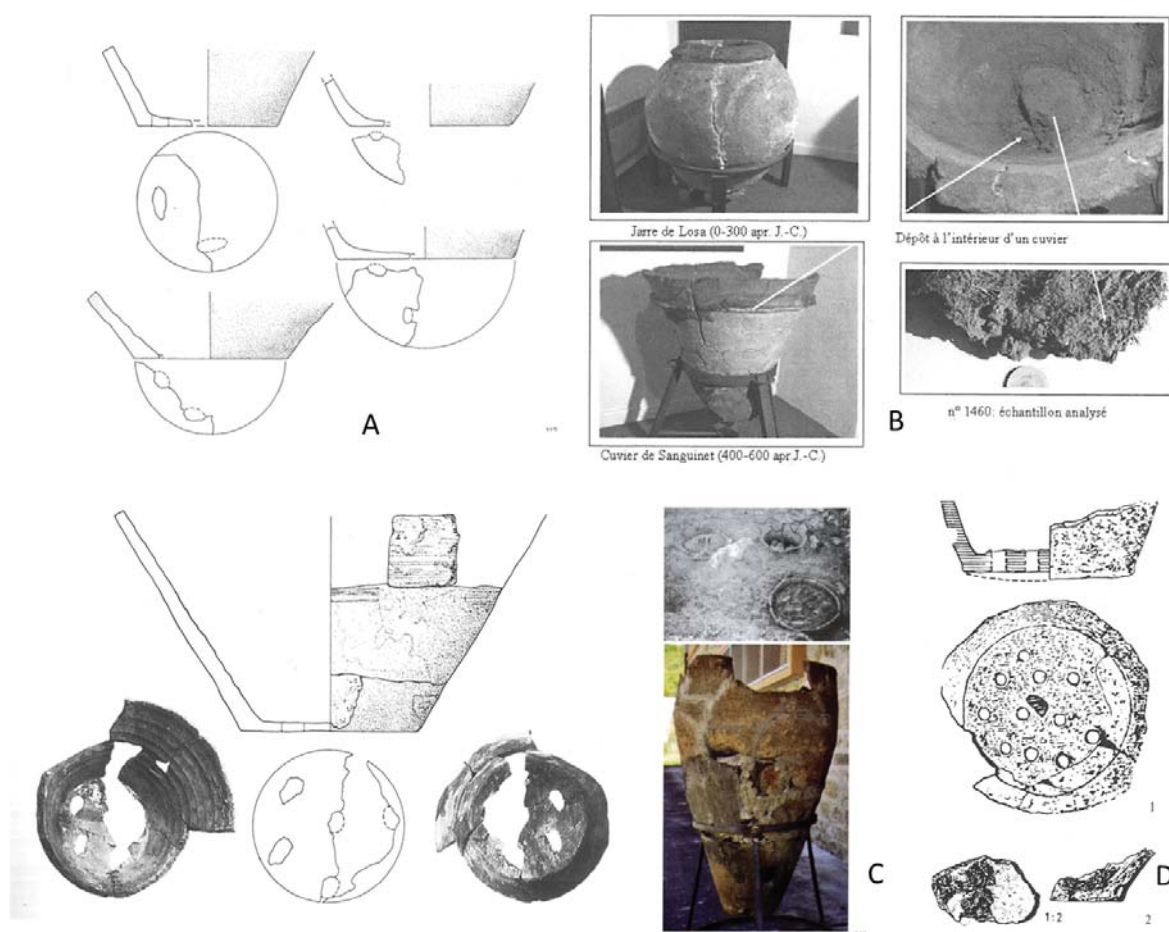


Fig. 24. Exemples archéologiques de céramiques, témoignant de la fabrication de goudron par la technique du « double pot ». A = mis à jour à Eschenz (II^e siècle) d'après Jauch, 1994 ; B = mis à jour au lac de Sanginet (première partie du I^{er} millénaire) photographié au musée de Sanginet, d'après Connan *et al.*, 2002 ; C = mise à jour en Lozère (II^e siècle), d'après Trintignac, 2003 ; D = mise à jour à l'est de l'Allemagne (Haut Moyen-Âge) d'après Kurzweil et Todtenhaupt, 1991.

Les différents témoins archéologiques de la production de goudron, retrouvés pour les périodes historiques, mettent en évidence une activité hors des sites d'habitat. Le lieu de production semble être dédié seulement à cette activité (en incluant peut-être le gemmage) et localisé préférentiellement au milieu des ressources, c'est-à-dire en forêt. L'isolation et la délocalisation de cette activité, ainsi qu'une échelle de production domestique ou artisanale, pourrait fournir une des explications concernant l'absence d'outil de production pendant la Préhistoire. Une première synthèse des activités de distillation antique et postérieure confirmerait que ces activités se font hors agglomération et même très éloignées d'elles (Acovitsioti-Hameau *et al*, 1993). Les auteurs l'expliquent par la facilité d'être proche des essences végétales et concluent que les témoins de ces activités sont des structures rudimentaires éphémères rarement exhumées. Les risques de feu, les fumées ou les fortes odeurs liées à la production des goudrons pourraient également favoriser l'exclusion de ces activités des enceintes des sites d'habitat.

En ce qui concerne les sources écrites, le procédé du double-pot est celui le plus souvent cité dans les sources savantes médiévales pour extraire des huiles et des goudrons des bois (Burri, 2012). Cependant, il n'est pas décrit avant le XIII^e siècle (Thomas, 2009). L'idée récurrente, sur laquelle tous les auteurs s'accordent, est la nécessité de bien luter le dispositif afin d'éviter toute inflammation du produit.

1.3.2.2.1.3. *Le « double-pot » : Les données ethno-expérimentales*

Plusieurs enquêtes ethno-expérimentales ont tenté de reconstituer une partie la chaîne opératoire de la production de brai de bouleau par double-pot (Voß 1997 ; Kurzweil et Todtenhaupt, 1991 ; Szafranski 1997). Ce goudron a en effet été produit jusqu'au XX^e siècle en Europe centrale et de l'est. Dans une fosse cylindrique avec ouverture en entonnoir, semblable à celles retrouvées en archéologie pour ces régions, un pot inférieur servant de réceptacle est déposé. L'écorce de bouleau est, quant à elle, chargée dans un pot supérieur fermé hermétiquement. Ce dernier est alors posé sur le pot inférieur, son bord reposant exactement où se termine la forme en entonnoir de la fosse. Le joint entre les deux pots est luté à l'argile. Une meule de charbonnière est construite au-dessus du dispositif de distillation. Sous l'action de la chaleur couvée, le bois ou l'écorce à distiller s'exsude et le combustible se carbonise.

Cette méthode est également en usage au Maroc dans la région de Marrakesh, (Julin, 2008). Parmi les 3 méthodes différentes de production, identifiées dans cette région, toutes sont basées sur une simple pyrolyse de la partie boisée de l'arbre lors d'une combustion anaérobie et l'une d'entre elle est une variante du double-pot.

1.3.2.2.2. *Production de goudron végétal per descensum : procédés autohermiques*

Ces procédés se différencient des précédents par une transmission de chaleur directement aux matières premières puis par elle-même. La chaleur ne transite plus par un récipient ou un four, mais la réaction se fait à l'étouffée. Ce système ne nécessite pas obligatoirement de récipient en céramique ou métallique. Il est donc intéressant notamment pour la production de goudron dans les sociétés précéramiques. Cependant, il ne s'agit probablement que de la fabrication de goudron de bois. En effet, les écorces, particulièrement celles du bouleau, semblent trop inflammables pour être utilisées en tant que matière première dans ce système.

1.3.2.2.1. Principe des différents procédés

Il s'agit essentiellement des procédés sous charbonnière. Il en existe deux variantes. Pour l'une d'entre elles, la matière première est placée sur un plan incliné (souvent tapissé d'argile, mais le sol peut être dallé, en brique, etc.). Le bois résineux est ensuite recouvert d'un isolant végétal puis de terre et chauffé à l'étouffée. Le bois gorgé de résine va exsuder et le goudron va s'écouler sur la pente jusqu'à un réceptacle lui aussi tapissé d'argile. Le principe reste le même pour le second procédé. La différence réside dans l'ouverture de deux fosses. La première, plus élevée, sert au dépôt de la matière première; elle est perforée au fond permettant ainsi d'écouler le goudron fraîchement formé vers une seconde fosse plus basse.

Uniquement connues par l'ethnoarchéologie, les « *Pechölsteine* » (pierre à poix liquide) sont recensées dans les Alpes autrichiennes et en Allemagne (Kurzweil et Todtenhaupt 1991 ; Kainzbauer, 1997). Il s'agit de pierres creusées afin de recevoir le bois à distiller. Des rigoles, pouvant prendre la forme de feuille sont incisées au fond afin de permettre l'écoulement du goudron.

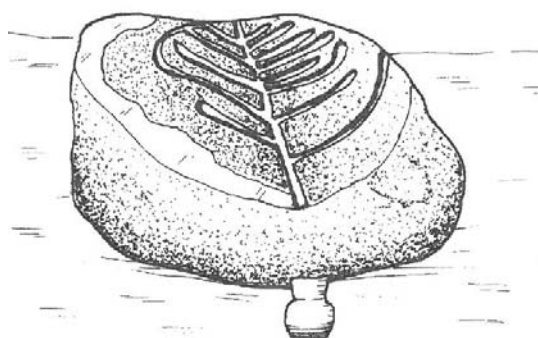


Fig. 25. « Pechölsteine » d'après Kainzbauer, 1997.

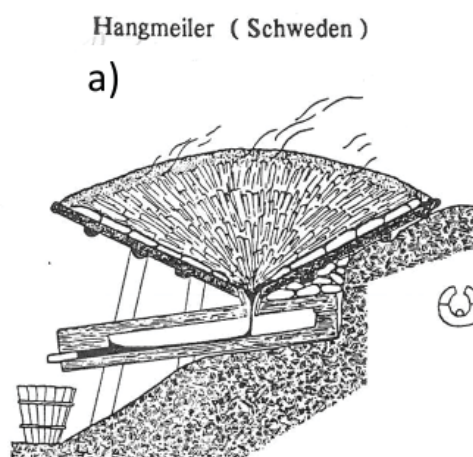
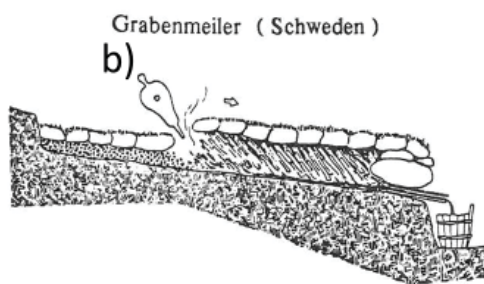


Fig. 26. Procédés sous charbonnière en pente (a) et en fosse (b), d'après Kurzweil et Todtenhaupt 1991.



1.3.2.2.2. Les témoins archéologiques et les sources textuelles

De grandes charbonnières en pentes, de 1,8 m de diamètre ont récemment été retrouvées dans les Pyrénées pour la période romaine, à partir du deuxième siècle de notre ère (Orengo *et al.*, 2013). Les fouilles du site polonais de Biskupin ont livré une de ces fosses utilisée pour produire du goudron de pin (Todtenhaupt et Kurweil 1991 ; Piotrowski 1999, 150-151). Il semble qu'en Europe de l'est et centrale, elles aient été utilisées au haut Moyen Âge (Gurba et Zakoscielna,

1997). Il est possible que des récipients céramiques aient été utilisés pour récupérer au fond des fosses le goudron formé, mais les auteurs n'excluent pas non plus un socle en argile pour le récupérer. Des fosses en charbonnière sont retrouvées pour la période Viking et la fin de l'âge du fer romain en Scandinavie (Egenberg *et al.*, 2003 ; Hjulstrom *et al.*, 2006). En Suède, on retrouve ces fosses jusqu'à l'époque moderne (Hjulström *et al.*, 2006). La distillation en pente est déjà décrite par Théophraste (371-287 BCE), mais aussi attestée pour des périodes plus récentes en Scandinavie, en Russie et dans les Alpes jusqu'au XX^e siècle (Kurzweil et Todtenhaupt, 1991). Théophraste insiste sur l'importance d'une bonne couverture de la charbonnière afin d'éviter tout dégagement de fumée qui pourrait dégrader le goudron (Orengo *et al.*, 2013 ; Burri, 2012). Il décrit ainsi la production de goudron en Macédoine :

« La poix s'obtient par combustion de la manière suivante : après avoir aménagé un terrain plat en y formant une sorte d'aire pourvue de rigoles convergeant au centre, et après l'avoir dallée, on fend de haut en bas les billes de bois et on en fait un tas assez semblable à une meule de charbonnière qui n'aurait pas de cheminée, en plaçant verticalement les bûches fendues, les unes contre les autres, de façon que le tas s'élève progressivement en fonction de la quantité de bois. On dit qu'une fois fini, le tas peut atteindre cent quatre-vingts coudées de circonférence, soixante – ou plus de cinquante – de hauteur, voire cent dans les deux dimensions, pour peu que le bois gras se trouve plein de sève.

Quand on l'a donc ainsi entassé et recouvert de déchets, on le fait totalement disparaître sous une couche de terre, afin qu'aucun interstice ne laisse passer la lueur du feu, car la poix est perdue si cela se produit. Alors [les résiniers] mettent le feu à la base du tas, en suivant le passage qu'ils se sont réservés ; puis, une fois celui-ci bourré à son tour de déchets et colmaté, ils montent sur une échelle d'où ils surveillent les endroits par où ils voient la fumée s'échapper, et ils y jettent sans cesse de la terre pour que n'apparaisse pas même une lueur. Un conduit a été aménagé à travers le tas pour la poix, dont il amène le flux à une fosse distante d'environ quinze coudées ; et la poix effluente devient froide au toucher ».¹⁵

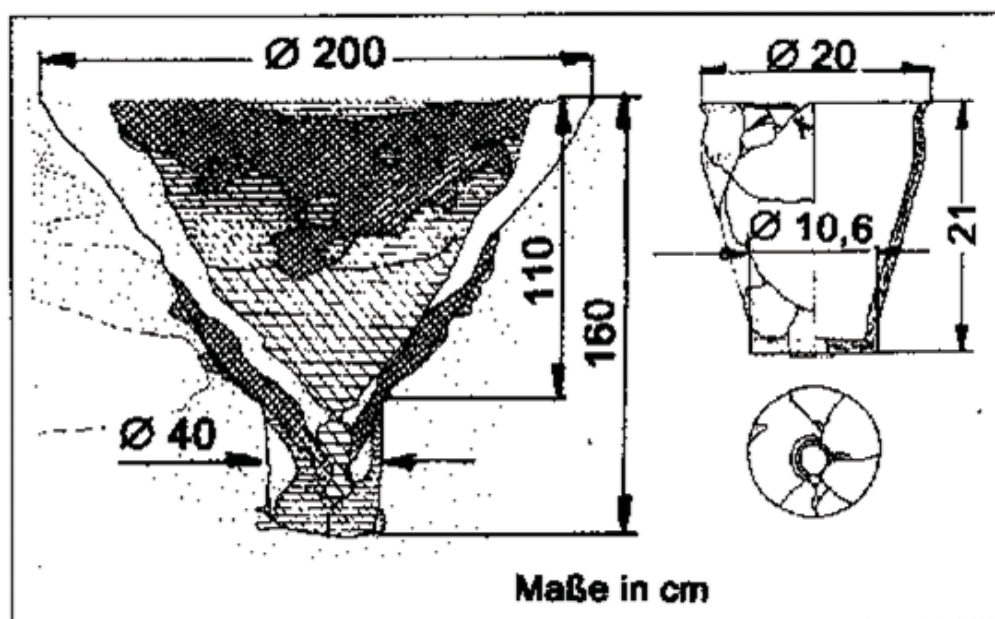


Fig. 27. Exemple de fosse retrouvée en Europe de l'est (période médiévale), utilisée pour produire du goudron d'après Kurzweil et Todtenhaupt 1991.

15. Histoire des Plantes (9.3 ; Hort 1916).

1.3.2.2.3. Les données ethnographiques

Des exemples modernes d'abris à goudron et de charbonnières sont répertoriés dans des régions de Biélorussie (Rajewsky, 1970). Du bois de pin est entreposé dans une cavité en forme d'entonnoir (semblable à ce qui est retrouvé au Moyen Âge) et est couvert de fumier et d'herbe que l'on laisse couvrir 20 jours. Cette technique est encore en usage pour produire du goudron de cèdre (*Cedrus Libani A. Rich*) dans les montagnes du Taurus, au sud-est de la Turquie (Kurt *et al.*, 2008). Malgré les différences de matière première, entre le pin (*Pinus sylvestris*) et le cèdre (*Cedrus libanis*), le procédé général de la fabrication traditionnelle semble assez similaire en Turquie (Kurt *et al.*, 2008; Kargioglu *et al.*, 2010) et en Scandinavie (Egenberg *et al.*, 2003; Hjulstrom *et al.*, 2006). Le bois est coupé dans les mêmes proportions (bûches de 10 à 25 cm de hauteur et 2-3 cm de largeur). Les bûches sont disposées dans une cavité creusée dans le sol avec un conduit permettant l'évacuation du goudron vers un niveau plus bas où il est récupéré. Pour l'exemple turc, le bois est ensuite recouvert d'une couche de feuilles ou d'herbe fraîche, puis d'une couche d'argile. Lors de l'exsudation, les températures demeurent inférieures à 300°C et l'extraction peut prendre 2 à 15 jours selon la taille du four et les quantités de bois utilisées. Dans l'expérimentation présentée, 110 kg de bois de cèdre de bonne qualité permettent de produire 45 kg de goudron en trois jours.

La proportion de goudron fabriquée par rapport au bois sec utilisé peut varier de 20 à 60 % par cette méthode. Les études ethnographiques effectuées par Sylvain Burri dans la région d'Ajdir au Maroc ont permis de décrire précisément le procédé sous charbonnière en pente (Burri, 2012) :

« Le site est situé au bas de la pente afin de faciliter le transport du bois qui est exploité sur des souches situées au-dessus sur le versant de la montagne. La combustion de cette charbonnière a duré quinze jours et la distillation commence le lendemain par le creusement, au pic et à la pelle, de l'emplacement de la charbonnière après en avoir dessiné le plan au sol et tout en évacuant les grosses pierres. Lorsque le creux de la charbonnière lui convient, Jaber tasse la terre à la main ou au poing fermé et la lisse avec le plat de la main sur toute la surface tout en triant les petits cailloux. Puis il creuse le trou de la fosse à goudron. Les deux artisans ensuite fabriquent les battes en bois avec lesquelles ils battent toute la surface de la plate-forme de la charbonnière et le trou destiné à recevoir le distillat pendant une dizaine de minutes. Puis ils cherchent une loupe d'argile proche pour obtenir avec de l'eau un enduit pour lisser la plate-forme, le canal d'écoulement et la fosse à goudron. L'argile est étalée puis lissée à la main sur toute la surface de la fosse et dans la fosse à goudron. Cette opération de lissage, capitale pour le bon fonctionnement de la charbonnière, dure une bonne heure et demie. Au bout d'une demi-heure de lissage, un premier test hydraulique pour voir si l'eau ruisselle le long de la plate-forme et va se déverser dans la fosse à goudron via le canal est effectué. La fosse à goudron est battue, l'argile collée par poignées puis les parois sont encore battues, le lissage commence à la main sur les bords, mais surtout il s'effectue avec les pieds. C'est un seau d'environ 10 litres qui a été utilisé pour cette opération. Le canal d'écoulement du distillat est recouvert de pierres et la fosse de planches. Le montage de la meule peut alors commencer. L'allumage se fait au briquet grâce à un copeau de cèdre enflammé et qui est ensuite placé dans la bouche d'allumage de la charbonnière, située à l'opposé de la fosse à goudron. Durant la première heure, une fumée noire et grise s'échappe de la terre sur les franges noires autour de la bouche d'allumage initiale. Au bout d'une heure, 20 % de la charbonnière a brûlé et elle connaît son premier affaissement. La terre devient noire au-dessus de la bouche d'allumage. Houssaine enlève les charbons qu'il déverse sur le côté, dans le trou qu'il a creusé, pour éviter l'affaissement total de la charbonnière. Jaber relève la terre au-dessous de la bouche d'allumage qui laisse échapper des flammes, la tasse et rejette les charbons et la terre sur le côté. Les deux artisans réitèrent cette opération environ toutes les dix minutes. Les fumées sont grises. Sans prévenir, les distillateurs vont artificiellement arrêter la combustion vers 18h30 alors que le processus n'est pas terminé pour pouvoir rentrer chez eux. Cet événement imprévu finit de retirer à cette



Fig. 28. Préparation d'un procédé sous charbonnière dans les montages de Taurus, Turquie d'après Kurt *et al.*, 2008. Étape a : les deux fosses sont creusées dans le sol ;
Étape b : Mise en place du bois résineux dans le compartiment d'allumage ;
Étape c : le compartiment d'allumage est recouvert d'une couche de feuille ou d'herbe fraîche ;
Étape d : le compartiment d'allumage est recouvert d'une couche d'argile ; Étape e : allumage du procédé ; Étape f : récupération du goudron dans la seconde fosse, plus basse.

démonstration sa valeur scientifique. Doucement, ils vont dégager la fosse à goudron en enlevant la bâche puis les planches. La fosse est ruisselante de goudron. Jaber bouche le canal pour éviter que le feu ne descende dans la fosse et que l'ensemble s'enflamme. Il monte sur ce qu'il reste de la charbonnière pour l'éteindre et l'arrêter. La production totale est de 4 litres, mais le processus n'a pas été mené à son terme. »

1.3.2.2.3. Production de goudron d'écorce sans séparation

L'écorce est toujours chauffée dans un récipient en condition anaérobie. Toutefois, le goudron qui s'exsude n'est pas extrait *per descensum* comme pour les techniques précédentes, mais se mélange aux fibres végétales de l'écorce ramollie par la chaleur. Ces techniques permettent donc d'obtenir un matériau composé d'un mélange de goudron et de résidu de fibres d'écorce. Peu de données sont retrouvées sur cette technique de production de goudron. Aucune source ancienne ni de témoins archéologiques n'y fait référence à ma connaissance. Mais des données expérimentales montrent qu'il est possible de fabriquer un tel matériau (Neubauer-Saurer, 1997 ; Czarnowski et Neubauer, 1990 ; Czarnowski et al., 1990).

La technique du « simple -pot » est décrite de façon précise par D. Neubauer (Neubauer-Saurer, 1997). De la même manière que pour les techniques en « double-pot », il est nécessaire que le récipient contenant l'écorce soit un minimum hermétique. La céramique contenant l'écorce de bouleau est recouverte par une pierre et scellée par un joint de glaise. Il semble que pour faciliter le transfert de chaleur et ainsi permettre le mélange de goudron fraîchement exsudé et les restes de subérine, l'écorce doit remplir le récipient sous forme de rouleaux serrés. La température de chauffe doit également être bien contrôlée pour éviter la carbonisation du matériau. L'indication de fin de réaction semble être donnée par une modification d'odeur des fumées dégagées par le récipient.

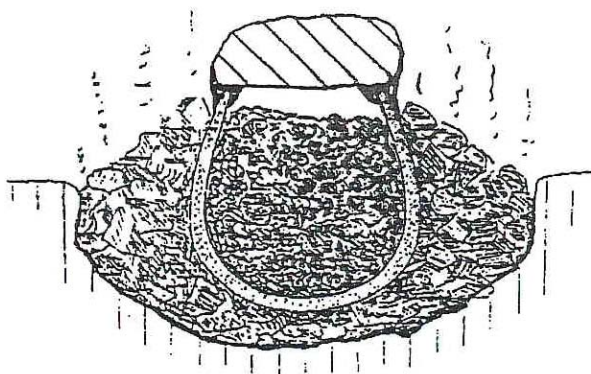


Fig. 29. Schéma de la fabrication de brai de bouleau en simple pot d'après Neubauer et Schwörer, 1988.

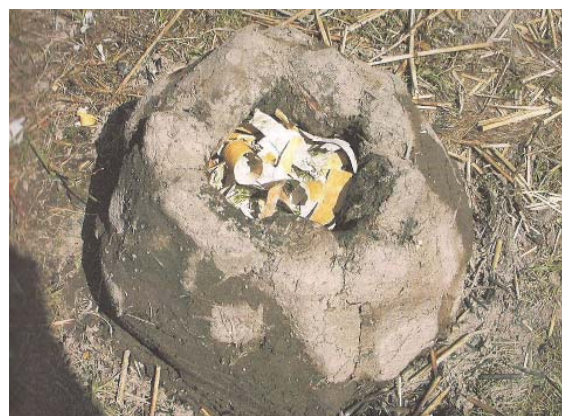


Fig. 30. Schéma de la fabrication de brai de bouleau sans céramique d'après Osipowicz, 2005.

Comme expliqué précédemment, la production de ce goudron ne peut se faire qu'en milieu anaérobie et à des températures élevées (proches des 400 °C). Techniquement, peu de récipients le permettent. Les préhistoriens ont donc imaginé et expérimenté différentes techniques de fabrication pour les sociétés précéramiques. Il est notamment possible de fabriquer du brai de bouleau « façon simple-pot » en remplaçant la céramique par une coquille d'œuf (Tomas Pietsch, expérimentation à Biskupin en 2012). La fabrication d'un édifice de pierre et d'argile non cuite, autour de l'écorce, suivie d'une mise à feu du procédé, permettrait également la fabrication de goudron (Osipowicz, 2005).

1.4. NATURE ET USAGES DES SUBSTANCES ORGANIQUES EXPLOITÉES POUR LEURS PROPRIÉTÉS ADHÉSIVES, HYDROPHOBES ET ODORIFÉRANTES EN EUROPE ET EN MÉDITERRANÉE

Parmi les substances naturelles retrouvées à travers les différentes grandes périodes préhistoriques, ce bilan sera focalisé sur l'exploitation des bitumes, des colles protéiques, des exsudats et des goudrons végétaux puisqu'ils composent majoritairement les matériaux fabriqués ou recherchés pour leurs propriétés adhésives et/ou hydrophobes. Ils seront différenciés selon leur nature et leur fonction à travers les différentes périodes préhistoriques et antiques dans un espace incluant l'Europe et la Méditerranée. Le choix d'une partition chronologique a été fait pour ce bilan et sera adapté aux périodes concernées avec bien souvent pour facteur limitant le manque d'informations disponibles. À l'intérieur des fenêtres chronologiques et lorsque les données l'autorisent, les grandes tendances régionales seront distinguées.

En ce qui concerne les données issues de la littérature, seuls les échantillons ayant fait l'objet d'analyses physico-chimiques seront véritablement pris en considération. Les nombreux adhésifs observés sans analyse pourront être discutés, notamment en ce qui concerne leur présence ou absence, ainsi que leur fonctionnalité, mais ne seront pas intégrés à l'étude comparative de ces matériaux selon les aires chrono-culturelles.

Parmi les techniques physico-chimiques présentées afin d'identifier ces matériaux, certaines ne sont pas suffisantes pour remonter à la nature du matériau malgré les interprétations proposées par certains auteurs. Dans ce mémoire, le choix est fait de décrire les matériaux selon les connaissances que permettent les techniques d'analyses présentées. Les interprétations par certains auteurs seront donc discutées, en particulier lorsqu'elles ne sont pas supportées par les données analytiques. Ainsi, les échantillons observés et analysés au MEB-EDX comportant une matrice en carbone seront dénommés « matériaux organiques ». Comme décrit précédemment dans ce mémoire (cf. I.1), l'analyse par la spectroscopie IRTF permet parfois de différencier un matériau d'origine animale ou végétale, voire même, une résine d'un goudron végétal, mais il est difficile de remonter à l'origine botanique. Les méthodes chromatographiques (en phase liquide ou gazeuse), de spectrométrie de masse, voire de RMN, permettent de remonter à la substance naturelle d'origine. Cependant, même avec ces dernières, il n'est pas toujours possible d'identifier des mélanges de substances, notamment parmi les études les plus anciennes comportant un appareillage analytique moins performant. La non recherche systématique concernant la pureté d'un matériau et de ses potentiels adjuvants doit aussi être prise en compte. L'identification de mélanges dans les études les plus récentes n'est pas obligatoirement un indicateur de singularité culturelle, surtout lorsque l'étude comparative prend en compte d'autres sites analysés anciennement. Enfin la mauvaise conservation des échantillons ne permet pas toujours de caractériser toutes les substances en présence ou de remonter au genre ou à l'espèce botanique. Par exemple et comme décrit précédemment (cf. I.2), la différence chimique entre une résine et un goudron de *Pinaceae* est souvent très faible. Même si le contexte environnemental suggère souvent la présence du pin, chimiquement il n'est pas toujours possible de faire la différence entre résine de pin, de sapin, de mélèze ou d'épicéa.

1.4.1. Le Paléolithique

Malgré l'observation ancienne de résidus de colles d'emmanchement sur les sites de Pincevent et de Lascaux, aucune analyse physico-chimique n'est effectuée pour le Paléolithique jusqu'à la fin des années 1990. Peu de matière organique semble préservée pour les périodes les plus anciennes de la préhistoire, notamment sur les outils lithiques. Cette absence pourrait s'expliquer par l'hypothèse d'Allain et Rigaud (1989) et l'utilisation de colles protéiques pour les emmanchements. Ces matériaux, tout comme les gommes, ne se préservent pas dans le temps. Cette hypothèse est corroborée par la validité des essais expérimentaux. La fabrication de colles d'esturgeons, dont la présence semble abondante dans le sud-ouest de la France au Magdalénien, est techniquement viable (Allain et Rigaud, 1989). Une étude ethnographique chez les Evenks en Sibérie montre également une utilisation exclusive de colles protéiques et notamment de poisson (Henry, 2012). Les résines peuvent également devenir friables avec le temps et pourraient donc, selon les contextes, moins bien se conserver pour les périodes les plus anciennes de la Préhistoire.

L'identification de matériaux organiques aux propriétés adhésives en Europe de l'ouest se résume simplement à deux sites. Le site de la transition Paléolithique inférieur-moyen de Campitello au nord de l'Italie (Mazza *et al.*, 2006) et le site du Paléolithique moyen de Königsau (dans les

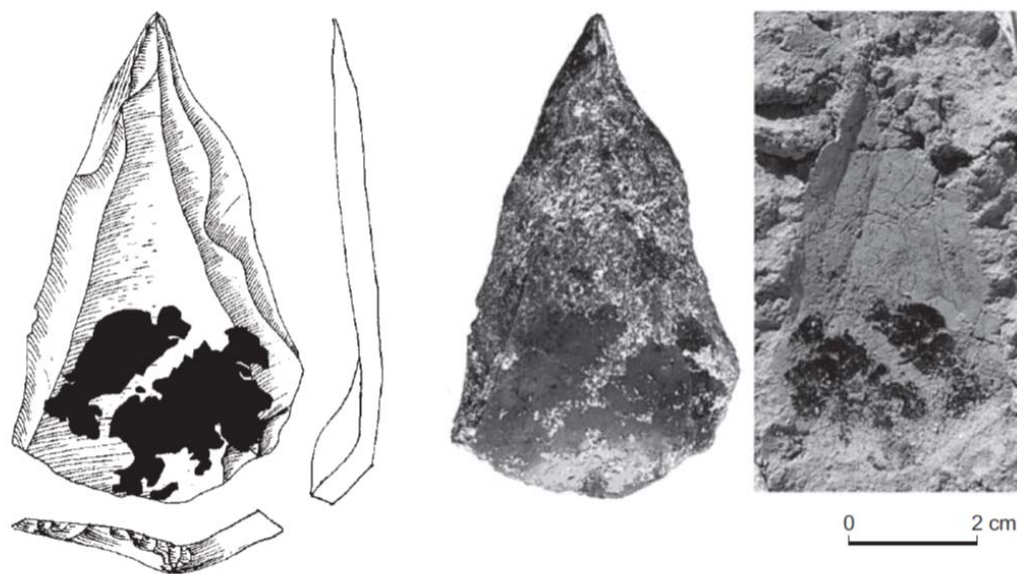


Fig. 31. Pointe Levallois avec empreintes de bitume retrouvé à Umm el Tlel, d'après Boëda *et al.*, 2008.

couches micoquo-prondnikienne et moustériennes) en Allemagne (Grünberg *et al.*, 1999, 2002) sont les seuls pour lesquels des adhésifs ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Dans les deux cas, du brai de bouleau a été identifié, ce qui en fait le matériau synthétique le plus ancien fabriqué par l'Homme.

Également au Paléolithique moyen, du bitume a été identifié dans les différentes couches moustériennes des sites proche orientaux de Umm el Tlel (Boëda *et al.*, 1996 et 2008) et de Hummal (Hauck *et al.*, 2013). La zone d'approvisionnement du bitume retrouvé sur le site de Umm el Tlel a pu être localisée dans les montagnes de Bichri, à 40 km à l'est et semble être la source la plus proche.

Sur chaque site paléolithique analysé, les matériaux adhésifs ont été utilisés pour emmancher des outils ou des armatures. À Campitello et Umm el Tlel, ils sont également utilisés sans manche, pour une prise en main direct de l'outil lithique. À Königsau, des empreintes digitales ont été retrouvées sur des fragments de brai de bouleau montrant sa manipulation, voire une mise en forme dans un état semi-rigide.

Un assemblage moléculaire constitué de *n*-alcane et de porphyrines, retrouvé à Gura Cheii-Râsnov en Roumanie, est attribué à du bitume (Cârciumaru *et al.*, 2012). L'adhésif, utilisé pour emmancher des outils lithiques, a été retrouvé dans les couches moustériennes de la transition Paléolithique inférieur / Paléolithique supérieur. Mais on retrouve également ce matériau dans les couches du Paléolithique supérieur, ce qui en ferait le seul échantillon analysé pour cette période en Europe et en Méditerranée. Cependant, les résultats d'analyses de la partie organique ne démontrent pas particulièrement la présence de bitume et notamment aucun biomarqueur caractéristique de ce matériau n'a été identifié (cf. I.2.1.2.). En effet, les mêmes *n*-alcane et acides gras peuvent être présents dans d'autres substances naturelles telles que la cire d'abeille par exemple et les traces inorganiques telles que le vanadium qui démontreraient la présence de porphyrines peuvent éventuellement être retrouvées dans les sédiments. Sur un autre site du Paléolithique supérieur, une colle d'emmanchement de barbelure est décrite à Gransmoor,

en Grande-Bretagne. Les résultats d'analyse ne sont pas présentés mais les auteurs annoncent la présence d'un exsudat de conifère (Sheldrick *et al.*, 1997).

Très peu d'échantillons d'adhésifs ont donc été analysés pour la période paléolithique. La faible préservation des matériaux organiques pour des périodes si lointaines peut expliquer en partie cette absence de données. Mais l'absence d'analyse systématique lors de l'observation de résidus de traces d'emmanchement et la difficulté de les identifier lorsqu'ils sont présents sous forme de micro-résidus ne permet pas d'obtenir, aujourd'hui, plus d'information sur leur nature. La répartition de ces matériaux disponibles au Paléolithique nous montre une utilisation de brai de bouleau en Europe de l'ouest à la fin de Paléolithique inférieur et au Paléolithique moyen afin

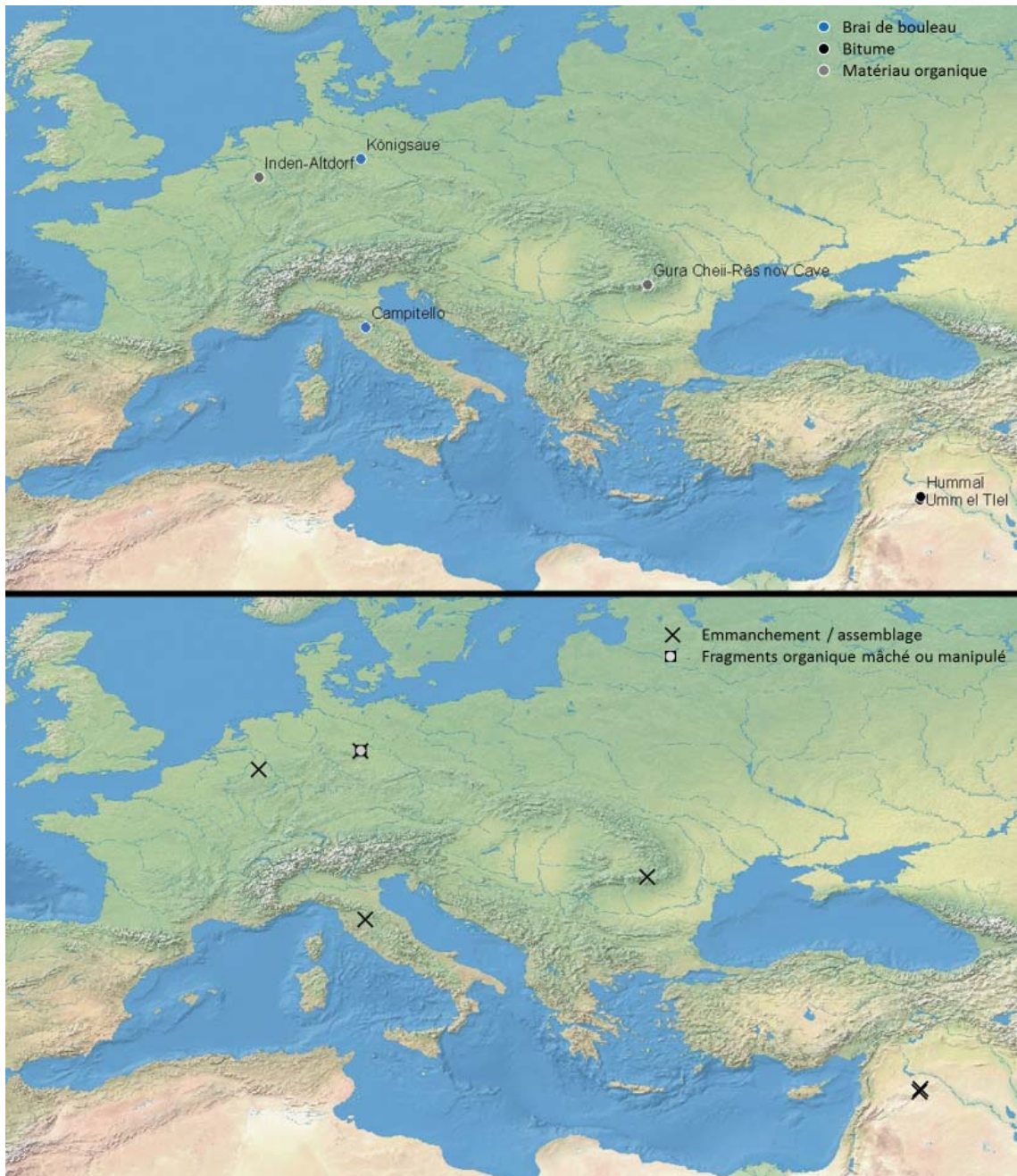


Fig. 32. Nature des matériaux retrouvés sur les sites Paléolithiques et fonctions associées.

d'emmancher l'outillage lithique. À la même période, et pour le même usage, le bitume est employé au Proche-Orient. Enfin, au Paléolithique supérieur, des colles d'emmanchement sont retrouvées mais les résultats présentés ne permettent pas de connaître la nature des matériaux employés.

1.4.2. Sites des périodes 10000-5500 BCE

L'étendue de l'aire géographique prise en considération inclut une mosaïque de type de sociétés et des contextes environnementaux très différents. À partir de l'Holocène et tout au long de ce bilan, une partition chronologique a été choisie. En effet, Le peu de données disponibles pour ces cinq millénaires, mais également pour la plupart des autres périodes abordées, ne permettent pas d'envisager de synthèse sur l'étude des bitumes, exsudats et goudrons végétaux au sein des différentes aires chrono-culturelles. Nous essayerons, tout de même, de discerner les grandes tendances régionales.

1.4.2.1. Échantillons analysés au Mésolithique en Europe du Nord (10000-5500 BCE)

Tout comme pour le Paléolithique, des résidus d'emmanchement sont bien souvent observés pour les sociétés de chasseurs-cueilleurs du Mésolithique mais sont rarement analysés. En Europe, la caractérisation fine (GC-MS) n'a été effectuée sur cette large période que sur 4 sites scandinaves (X^e-VI^e Millénaire) et 2 sites en Grande-Bretagne (VIII^e millénaire), ce qui ne permet pas véritablement de proposer une carte de la répartition des matériaux sur toute l'Europe. Les échantillons proviennent d'ailleurs de site en tourbières, un contexte préférentiel pour la conservation des matériaux organiques au sein duquel ils font généralement l'objet d'une attention particulière. Sur ces 6 sites européens, du brai de bouleau a été identifié (Aveling et Heron, 1998; 1999). Des analyses en IRTF ont permis de déterminer du goudron végétal au nord de la Pologne et en Estonie au X^e et IX^e millénaire (Sulgostowska, 1997; Vahur *et al.*, 2011).

Pour une grande partie des sites européens entre le X^e et VIII^e millénaire, les matériaux aux propriétés adhésives continuent d'être utilisés pour emmancher des outils en silex. Mais à la différence des sites paléolithiques, il ne s'agit plus de la seule fonction retrouvée. Sur le site de Huseby klev, le brai de bouleau est utilisé pour réparer une embarcation en bois (Aveling et Heron, 1998). Pour la première fois, dans les sites scandinaves maglemosiens de Barmose et de Huseby, des empreintes de dents sont retrouvées, indiquant que ce matériau a été mâché (Aveling et Heron, 1999). La salive diminuant le caractère adhésif de ce matériau, il n'a pas été mâché pour améliorer ses propriétés adhésives. L'hypothèse d'une fonction médicinale liée aux propriétés antifongiques de ce matériau est avancée par les auteurs. Les mêmes traces de dents continuent d'être observées en Scandinavie sur des fragments de brai dans les couches kongmosiennes (début VI^e millénaire), de même que jusqu'à la fin du Ertebølle (ces sites seront présentés sur la même carte que les sites néolithiques européens contemporains de la fin V^e et la fin du IV^e millénaire).

À Star Carr, enfin, un « gâteau aplati » de brai de bouleau a été retrouvé et pourrait résulter d'un stockage du goudron avant utilisation ultérieure ou échange/exportation (Aveling et Heron, 1998).

1.4.2.2. Échantillons provenant des sites néolithiques proche orientaux précéramique (8500-7500 BCE), puis à céramique (6500-5500 BCE)

Le processus de néolithisation apparaît très tôt au Proche Orient (genèse du processus entre 12 000 et 8 000 cal BCE). C'est à partir du foyer primaire proche-oriental que le Néolithique va se répandre progressivement en Europe, sur plusieurs millénaires (au IV^e millénaire en Scandinavie). Le terme de néolithisation dans son acceptation générale désigne toutes les étapes historiques du passage d'une économie de prédation à une économie de production, des dernières communautés de chasseurs-cueilleurs-collecteurs aux premières sociétés paysannes. L'un des éléments essentiels de la néolithisation est donc la domestication des plantes et des animaux. Au Proche-Orient, une sédentarisation se met également en place précocement. Ces modifications au sein des sociétés peuvent potentiellement influencer sur les usages, l'exploitation et la nature des matériaux employés pour leurs propriétés adhésives et hydrophobes.

Les sites proche-orientaux étudiés se situent également dans un contexte de préservation préférentiel (chaud et sec), ce qui permet parfois de préserver la matière organique. Entre la fin du IX^e millénaire et le début du VIII^e millénaire, les sites néolithiques précéramiques de cette région montrent une continuité dans l'utilisation du bitume, notamment pour l'emmanchement d'outils comme à Netiv Hagdud (Connan, 1996). Mais les usages qui nous sont parvenus sont plus diversifiés. Une fonction imperméabilisante ou de consolidation de paniers a également été observée à Gilgal (Connan, 1996). Les sources de bitumes de ces deux sites du sud Levant ne sont pas indiquées dans la littérature, mais leur position à proximité de la Mer morte (une vingtaine de kilomètres) suggère qu'il est possible de s'y approvisionner. Sur le site de Demirköy Höyük, situé au sud-est de la Turquie, le bitume est même utilisé pour la confection de bijoux comme le montre la présence de petits anneaux (Connan *et al.*, 2006a). Il est très similaire au bitume présent naturellement à Boğazköy à une centaine de kilomètres, mais pourrait provenir aussi d'autres sources locales. Cependant, sur le site de Nahal Hemar, un autre matériau original est retrouvé. Il s'agit de collagène utilisé pour des fonctionnalités similaires au bitume mais également, mélangé avec une résine végétale, pour décorer un crâne (Connan, 1996). La découverte de cet adhésif protéique, dont l'aspect macroscopique et la localisation de sa découverte, le classent au départ parmi les bitumes, est une excellente démonstration de la nécessité d'analyses fines afin de s'assurer de la composition chimique d'un matériau. Cependant, le contexte sous grotte dans une région désertique, caractérisée par un climat chaud et sec offre des conditions exceptionnelles mais essentielles pour préserver les protéines.

Pour des périodes plus récentes de la Fin VII^e et début VI^e qui correspondent à l'Obeid 0 à 2, la céramique est apparue dans cette région. De nouvelles fonctions et utilisations du bitume sont alors recensées. Ce matériau est notamment utilisé pour imperméabiliser la céramique au sud de l'Irak à Tell el'Oueili (Connan, 1999; Connan et Van de Velde, 2010). Les stratégies d'approvisionnement peuvent également évoluer puisque le bitume ne provient plus toujours d'une unique source qui n'est plus obligatoirement la plus proche. Des encroûtements de bitume retrouvés à l'intérieur de céramiques en Mésopotamie à Tepe Tula'i, pourraient résulter de restes de contenu de ce matériau fossile, destiné éventuellement à être transporté ou stocké (Gregg *et al.*, 2007). Les auteurs indiquent

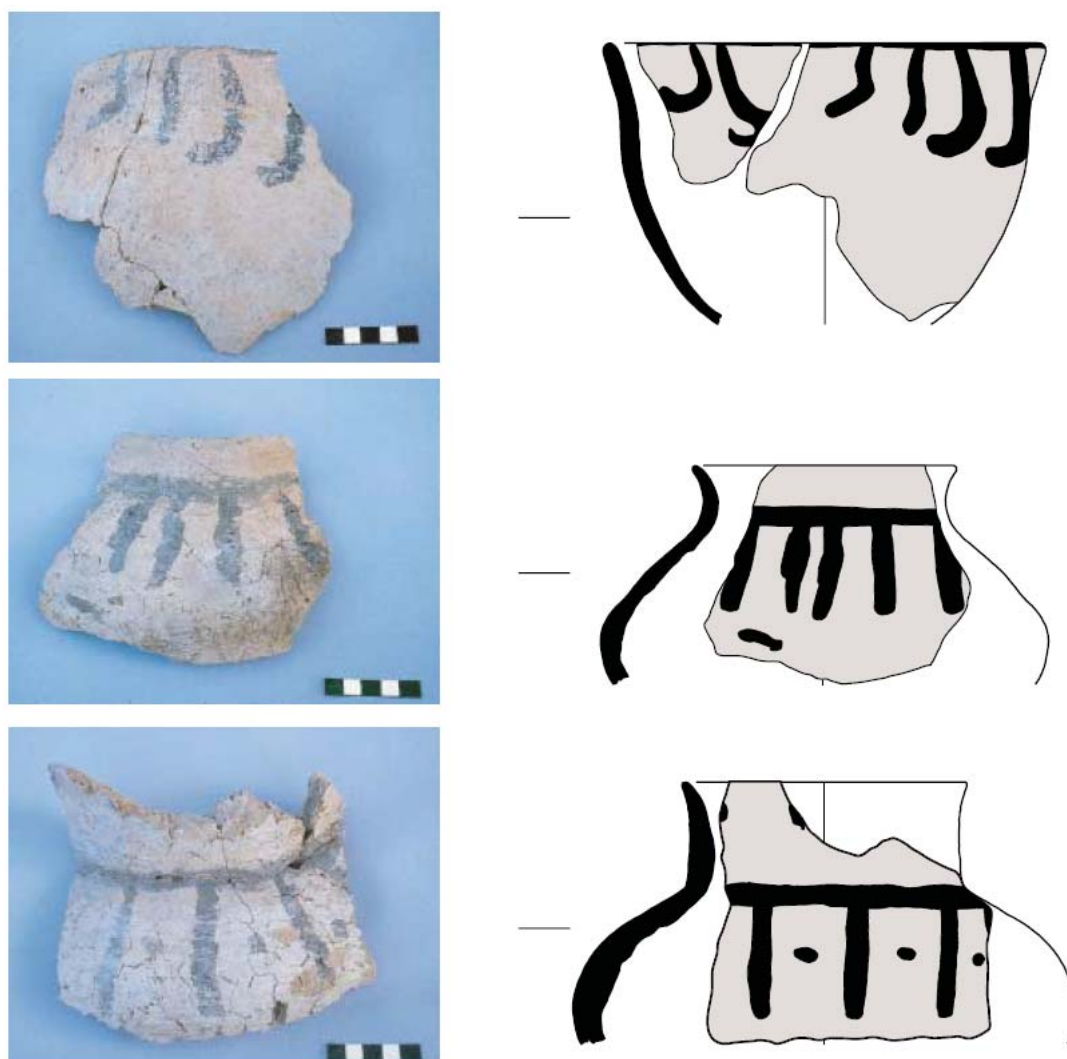


Fig. 33. Céramiques du site de Tell Sabi Abyad peintes avec du bitume, d'après Connan *et al.*, 2004.

que les sources d'approvisionnement semblent varier, ce qui suggère une intégration de ces matériaux, dès cette époque, au sein de différents réseaux échanges. Le bitume est employé pour la première fois en tant que pigment noir pour peindre des récipients céramiques sur le site de Tell Sabi Abyad en Syrie, mais également pour réparer des céramiques (Connan *et al.*, 2004). Pour chacune de ces utilisations, il ne s'agit pas du même bitume et le matériau employé diffère selon la typologie des céramiques peintes. Le réseau d'approvisionnement pour ce matériau à Tell Sabi Abyad est intéressant puisque le bitume ne provient pas des sources connues les plus proches, situées à une centaine de km en Anatolie du sud-est. Si les sources des bitumes utilisés pour des réparations n'ont pas pu être identifiées, celles des bitumes des céramiques peintes se situent au nord de l'Irak à plus de 350 km (Connan *et al.*, 2004). Ces données témoignent de processus d'échanges importants entre Tell Sabi Abyad et cette région. Les sources du bitume utilisé ne sont pas toujours les plus proches. D'autres paramètres peuvent influencer sur le choix des sources pour cette matière première. Le bitume peut, également, être importé sous forme de matériau brut ou déjà intégré dans les dernières étapes d'une chaîne opératoire (décor de céramique).



Fig. 34. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites mésolithiques européens et néolithiques anciens proche-orientaux (10000-5500 BCE).

1.4.2.3. Bilan

Sur cette période couvrant plus de quatre millénaires, le brai de bouleau reste le seul matériau identifié en Grande-Bretagne et en Scandinavie. Au Proche-Orient, il s'agit toujours du bitume avec cependant, pour des usages similaires, l'utilisation d'une colle protéique identifiée sur le site levantin de Nahal hemar.

En ce qui concerne le reste de l'Europe et du bassin méditerranéen, aucune donnée n'indique clairement à ce jour la nature des matériaux utilisés. En effet, les échantillons retrouvés sur les sites du Mésolithique final alpin de Heunauhof Nord II et de Ullafelsen (Pawlik, 2004), interprétés par l'auteur comme du brai de bouleau, ont été analysés par MEB-EDX, ce qui permet tout au plus d'indiquer qu'il s'agit d'un matériau organique. Par cette technique d'analyse, il n'est en effet pas possible de différencier un bitume, d'un goudron, d'une cire ou d'autres substances naturelles. Même s'il est tout à fait possible pour cette aire chrono-culturelle de retrouver du brai de bouleau, il faut rester prudent dans l'interprétation des résultats. L'exemple du collagène identifié à de Nahal Hemar en est la meilleure démonstration : préalablement aux analyses, son aspect et le lieu de sa découverte suggéraient de la classer parmi les bitumes.

Un nouveau matériau semble être retrouvé au Mésolithique final du Nord de l'Italie (Alpes italiennes). À Gaban rockshelter (Trentin-Haut-Adige), l'empreinte spectrale obtenue par IRTF sur des résidus d'emmanchement d'outils en silex est attribuée à un mélange de bitume et de cire d'abeille (Cristiani *et al.*, 2009). Si ces analyses ne permettent pas toujours de remonter à la nature précise du matériau, l'empreinte spectrale semble différente de celle d'une résine ou d'un goudron végétal. Cependant, l'absence d'analyses chromatographiques, plus précises ne le confirme pas. À Mondeval de Sora (Vénétie), en contexte funéraire, des fragments de matière organique ont été interprétés comme un mélange de propolis et de résine de pin sur la base d'analyses polliniques (Alciati *et al.*, 1992; Cattani, 1993), mais les auteurs ne publient pas et ne renseignent pas les analyses chimiques effectuées.

Aucune donnée précise n'est donc disponible sur le Mésolithique final. De même, les informations sont pratiquement inexistantes en ce qui concerne les premières étapes du Néolithique en Europe. Aucun site du VII^e et du premier VI^e millénaires n'a pour l'instant fait l'objet d'études concernant ces matériaux. Une éventuelle évolution ou continuité lors de cette transition tant d'un point vu fonctionnel que qualitatif ne peut donc être précisément discutée.

1.4.3. Les sites néolithiques de la deuxième moitié du VI^e millénaire à la première moitié du III^e millénaire

Au Néolithique, les témoins archéologiques de l'exploitation de ces matériaux sont plus nombreux. Plusieurs explications peuvent être proposées. Il s'agit de périodes plus récentes, les restes organiques ont été moins longtemps exposés aux dégradations post-dépositionnelles. Les sites de conservation préférentielle mis au jour sont également plus nombreux. Les sites lacustres et les grands complexes funéraires « scellés » en sont quelques exemples. Enfin, un nouveau support permet de faciliter l'identification et la conservation des substances organiques. En effet, la céramique accompagne, dès le départ, le processus de néolithisation en Europe. Cette

innovation technique importante va constituer le matériau de prédilection pour la fabrication de récipients. Ces derniers devenant nécessaires pour le stockage mais aussi la consommation de la nourriture. La découverte et l'adoption de la céramique peuvent potentiellement influencer sur les systèmes techniques de production de goudron, comme décrit précédemment (cf. I.3.). Pour les bitumes, les résines et les goudrons végétaux, elle peut également faciliter la conservation, le transport ainsi que la préparation de matériaux composites. Enfin les récipients en céramique sont parfois, eux-mêmes, sujets à des traitements par ces substances. De nouveaux aspects fonctionnels du bitume ont déjà été décrits pour les céramiques proches-orientales de la fin du VII^e millénaire (cf. I.4.2.3).

1.4.3.1. Les sites de la deuxième moitié du VI^e millénaire

Les derniers siècles du VI^e millénaire correspondent pour une partie de l'Europe de l'ouest et de la Méditerranée occidentale au Néolithique ancien tandis que les populations d'Europe du Nord conservent une économie de chasseur-cueilleur.

En Méditerranée nord-occidentale, c'est au Cardial, sur le site de La Draga, que la plus ancienne trace d'adhésif est observée. L'auteur indique la présence d'une résine de pin utilisée pour emmancher une faucille mais les données primaires analytiques ne sont pas publiées (Bosch *et al.*, 2000). À Gaban rockheler (Trentin-Haut-Adige), les premiers néolithiques (transition VI^e et V^e millénaires) semblent conserver les même colles d'emmanchement que les Mésolithiques castelnoviens d'après les empreintes spectrales obtenues par IRTF (Cristiani *et al.*, 2009). Cependant, et comme précisé précédemment, cette technique analytique n'est pas assez précise pour s'assurer de la nature d'un mélange bitume-cire d'abeille.

Dans l'autre courant de néolithisation européen, au Rubané, du brai de bouleau est une nouvelle fois retrouvé: il est utilisé pour réparer des récipients en céramique en Belgique à Podrî l'Cortri tandis qu'il a servi à Brunn am Gebirge en Basse-Autriche à fixer des vénus en argile sur leur socle (Bosquet *et al.*, 2001 ; Sauter *et al.*, 2002a).

Les cultures mésolithiques scandinaves exploitent également toujours le brai de bouleau et, comme observé sur le site de Bokeberg en Suède, ce matériau continue d'être mâché (Aveling, 1997; Aveling et Heron, 1998).



Fig. 35. Décoration de céramique au brai de bouleau à Podrî l'Cortri © D. Bosquet.

En Méditerranée orientale et plus particulièrement au nord de la Grèce, différentes substances d'origine végétale ont pu être identifiées à Makriyalos (Urem-Kotsou *et al.*, 2002; Mitjidou *et al.*, 2008). Sur ce site du Néolithique récent grec (5300-5000 BCE), tout comme sur le site contemporain du nord de la Grèce de Paliambela, du brai de bouleau a été utilisé afin de réparer des récipients en céramique. Bien que la présence de produits dérivés du bouleau semble surprenante en Grèce, ces deux sites sont situés au Nord du pays, à proximité de zones montagneuses où il est possible de s'approvisionner en bouleau. Un goudron de Pinaceae a également été utilisé pour les mêmes fonctions à Makriyalos, ainsi qu'une résine de Pinaceae pour imperméabiliser les récipients (Mitjidou *et al.*, 2008). Deux goudrons végétaux différents sont donc utilisés pour une même fonction de réparation et une résine pour l'imperméabilisation. Les propriétés mécaniques de ces matériaux semblent pouvoir expliquer en partie ces choix différents. Bien que les goudrons



Fig. 36. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du Second VI^e millénaire.

de pin ou le brai de bouleau puissent potentiellement être utilisés comme agent imperméabilisant, la résine de pin, utilisée pure, ne possède pas les propriétés physiques nécessaires pour réparer ou emmancher des outils car elle est trop cassante (Gaillardet *al.*, sous presse).

Au Proche et Moyen-Orient le bitume continue d'être utilisé notamment pour ses propriétés hydrophobes comme le montrent les échantillons analysés sur le site irakien de Tell es-Sawwan (Connan et Van de Velde, 2010). Le bitume provient du nord de l'Irak, de la région de Mossoul située pratiquement trois fois plus loin que le bitume de la région de Hit, à l'est. Pour ces périodes (Obeid 3-4), les approvisionnements en bitume en Mésopotamie semblent se faire selon un axe nord-sud. Ce matériau est intégré aux autres réseaux commerciaux et suit plutôt le Tigre et l'Euphrate que les axes est-ouest. Les mêmes sources sont exploitées pour les couches Obeid 3-4 du site de Tell el'Ouei, situé encore plus au sud (Connan, 1999 ; Connan et Van de Velde, 2010).

1.4.3.2. Les sites de la deuxième moitié du V^e et de la première partie du IV^e millénaire

Si l'on exclut les sites de la fin du VI^e millénaire pouvant s'étendre jusqu'à la transition du VI^e-V^e millénaire, aucune donnée n'est disponible pour la première partie du V^e millénaire. À partir de la deuxième moitié du V^e millénaire, l'exploitation du brai de bouleau est observée sur une plus large partie de l'Europe de l'ouest. Elle s'étend du sud de la France à la Norvège. En effet, ce matériau est attesté pour la première fois en Méditerranée nord-occidentale dans les couches protochasséenne (4500-4250 cal BC) et du Chasséen ancien (4250-4050 cal BC) de Giribaldi dans les Alpes-Maritimes (Binder *et al.*, 1990, Regert, 1996, Regert *et al.*, 2000). Malgré 7 g de fragments centimétriques de brai de bouleau retrouvé, représentant une quantité importante pour ces matériaux, aucune fonction n'a pu clairement être identifiée (déchets?, stockage?). Pour les autres sites continentaux des différentes cultures du Néolithique moyen de la fin du V^e millénaire, le brai de bouleau est majoritairement dédié à l'emmanchement d'outils lithiques. Il est aussi retrouvé pour la première fois en contexte funéraire, sur un site du Néolithique moyen II armoricain, dans une coupe à socle à Jersey (Lucquin *et al.*, 2007). Ce contexte particulier a peut-être favorisé la préservation de ce goudron végétal dans une région où l'acidité du sol ne permet généralement pas de conserver la matière organique. La présence du brai de bouleau dans une coupe à socle à l'intérieur d'une tombe à couloir permet d'envisager son utilisation pour ses propriétés odoriférantes. Ce matériau continue d'être mâché à Øvre Storvatnet, site de la culture Ertebølle appartenant au Mésolithique final scandinave (Aveling et Heron, 1999). Au nord de la Grèce, l'identification sur le site du Néolithique tardif de Grèce de Dikili Tash de cédrol et d'himachalène non associés à des diterpènes pourrait témoigner de la présence d'une résine ou d'un goudron de cèdre. Les résidus organiques ont été retrouvés à l'intérieur de récipients zoomorphes qui seraient, d'après les auteurs, plutôt des encensoirs que des lampes au vu de l'absence d'acide gras (Marangou et Stern, 2009).

Le début du IV^e millénaire voit progressivement s'installer une économie de production en Grande-Bretagne. Le site du Néolithique ancien de Sweet Track montre, comme plusieurs millénaires auparavant les sites mésolithiques répertoriés en Grande-Bretagne, la présence de brai de bouleau afin d'emmancher des outils (Aveling et Heron, 1998).

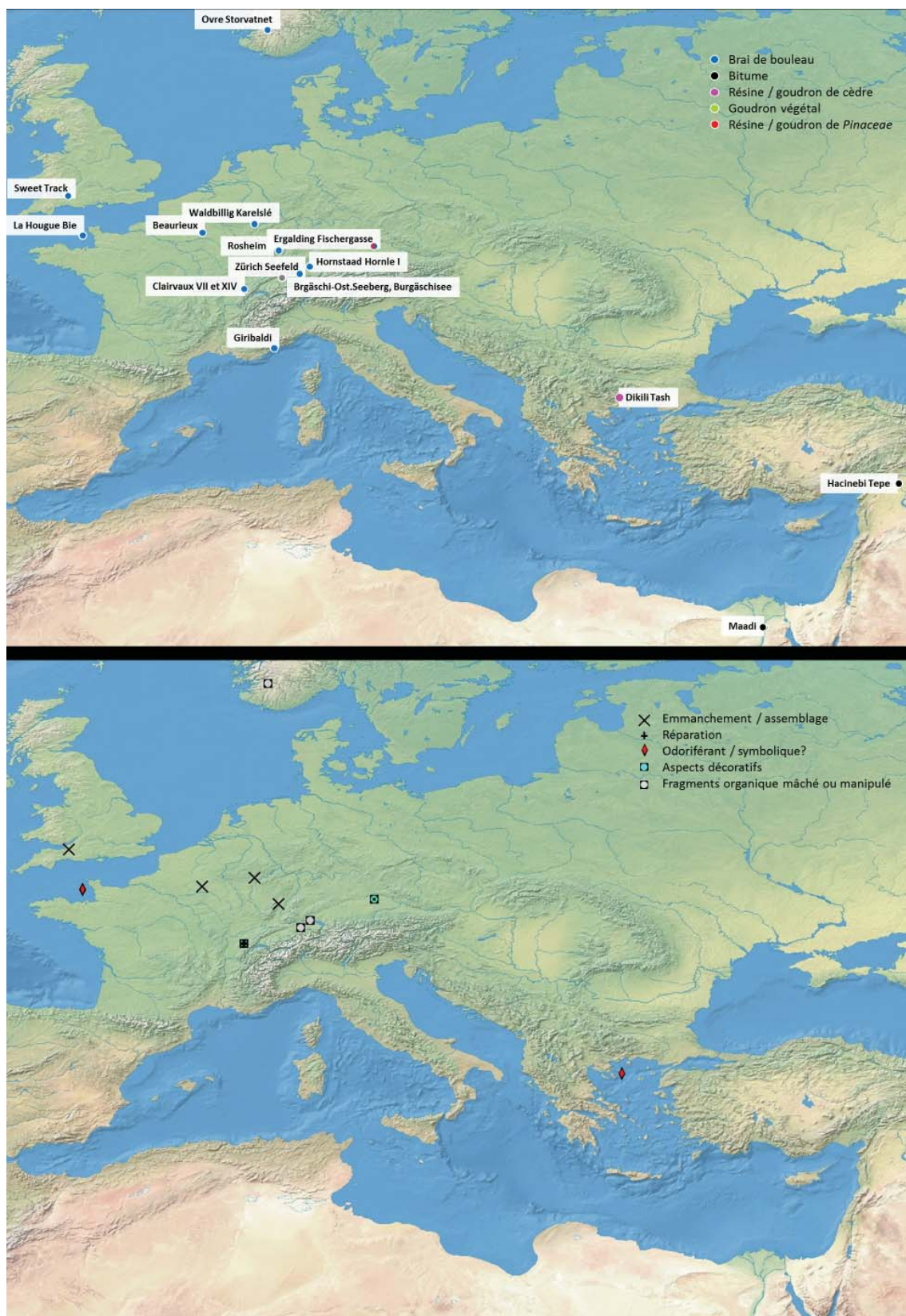


Fig. 37. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du Second V^e et du Premier IV^e millénaire.

Cette période marque également l'émergence des sites lacustres dans les lacs du jura et des Alpes. Pour la plupart d'entre eux, la présence d'adhésifs est mentionnée, mais très peu ont fait l'objet d'analyses physico-chimiques. Même si le matériau le plus largement utilisé reste clairement le brai de bouleau, une résine ou un goudron de Pinaceae est évoqué à Ergolding Fischergasse dans le sud d'Allemagne (Heron *et al.*, 1991 ; Evans et Heron, 1993 ; Bonfield *et al.*, 1997). À Clairvaux XIV, une boule de brai de bouleau associée à de la cire d'abeille a été retrouvée et à Clairvaux VII le même goudron est mélangé avec des graisses. Du brai de bouleau pur a cependant été identifié pour les 32 autres échantillons analysés dans ces deux sites (Mirabaud *et al.*, 2009). D'un point de vue fonctionnel, on retrouve le brai de bouleau mâché sur les sites alpins ou péri-alpins de Hornstaad Hornle I et Zürich Seefeld (Schoch, 1992 ; Evans et Heron, 1993 ; Aveling et Heron, 1999). À Ergolding Fischergasse, le brai de bouleau est multifonctionnel (Evans et Heron, 1993). Il semble être utilisé pour sceller, voire imperméabiliser les récipients. Des traitements externes sont également observés sans qu'une fonction esthétique ou protectrice soit précisée. Une résine ou un goudron de *Pinaceae*, a seulement pu être retrouvé à l'intérieur d'un récipient (dépôt ou contenu ?) sans qu'il n'y ait d'indication quant à son utilisation ultérieure. À Clairvaux XIV et VII le brai de bouleau est utilisé pour réparer des récipients en céramique. Au sein de ces couches du Néolithique moyen Bourguignon moyen/récent (3700-3600BCE pour Clairvaux XIV et 3730-3640 BCE pour Clairvaux VII), il est également employé pour coller des morceaux d'écorce sur la partie externe du récipient (décorations de type « Cortaillod »).

Au Proche-Orient, le bitume continue d'être exploité. Dans les différentes couches du Susiana final du site de Tall-e Abu Chizan à la fin du V^e millénaire, la grande majorité des fonctions déjà décrites pour ce matériau fossile lors des siècles précédents sont observées. Il est utilisé pour réparer des récipients et emmancher des outils. Des baguettes de bitume sont également retrouvées et assimilées par les auteurs à des éléments de décoration ou d'ornements d'objet. De petites billes, de dimensions similaires, pourraient résulter d'un stockage / de provision en bitume que l'on réchauffe avant utilisation ou encore, d'un usage esthétique. Pour la première fois, ce matériau fossile rentre dans la fabrication de mortier mélangé à des fibres végétales. Le bitume semble provenir des alentours, probablement de Naft Safid à une cinquantaine de km (Connan *et al.*, 2008).

Au début du IV^e millénaire, du bitume est signalé pour la première fois en Égypte, sur le site de Maadi, une région où le bitume est absent. La mise en évidence de son importation depuis la mer morte confirme les échanges anciens dans ces régions (Connan *et al.*, 1992 ; Connan et Van de Velde, 2010). À Suse, dans les différentes couches de l'Obeid 4, il est cette fois utilisé pur lors de la confection de mortier, mais aussi pour l'imperméabilisation ou la consolidation de paniers et pour l'assemblage d'un fuseau (Connan et Van de Velde, 2010).

1.4.3.3. Sites de la deuxième moitié IV^e millénaire et de la première moitié du III^e millénaire

Excepté Mondsee daté autour de la moitié du IV^e millénaire, la majorité des sites européens peuvent être regroupés chronologiquement dans la transition IV^e-III^e millénaire (plus précisément entre le dernier quart du IV^e millénaire et le premier quart du III^e millénaire). Il s'agit essentiellement de sites lacustres alpins et jurassiens du Néolithique final auxquels s'ajoutent

un site du Néolithique moyen de Pologne, Zulawka Mala et un site du nord de la péninsule scandinave, Melkoya (Langer et Rola, 1997; Stern *et al.*, 2006; Regert *et al.*, 1998 et 2000). Un second groupe, daté du milieu du III^e millénaire est composé de sites du Néolithique final polonais de la culture des vases à entonnoir ainsi que de la couche Auvernier-Cordé de Portalban, en Suisse (Langer et Kosko, 1992; Schoch, 1992).

La présence de brai de bouleau est toujours attestée en Scandinavie et autour des Alpes où il est essentiellement utilisé pour emmancher des outils, notamment des pointes de flèche. Le spectre de masse d'un échantillon du site polonais de Zulawka Mala montre une empreinte caractéristique des lupanes qui pourrait correspondre à ce matériau. Les auteurs pensent qu'il est utilisé pour des décorations qu'il s'agisse du matériau lui-même ou pour coller d'autres éléments décoratifs telles que des écorces de bouleau (Langer et Rola, 1997). À Zürich Seefeld (couche Horgen), l'analyse a été réalisée par CCM (chromatographie sur couche mince) et le résultat a été comparé à un référentiel composé de brai de bouleau expérimental et de bétuline (Schoch, 1992). Même si cette molécule est présente dans grand nombre d'espèces végétales dans cette région notamment chez les Betulaceae et est également visible sous forme de traces dans des goudrons modernes (aulne, verne et être), seule l'écorce de bouleau est caractérisée par une quantité importante de bétuline. On peut donc considérer que pour un goudron archéologique, il est difficile d'observer de la bétuline via CCM dans un autre matériau adhésif que dans le brai de bouleau. Tout comme dans les couches de la période précédente (Pfy), des fragments de brai de bouleau sont également mâchés à Zürich Seefeld au Horgen. Sur les sites jurassiens de Chalain 2, 3 et 4, un autre goudron d'écorce différent du brai de bouleau est également retrouvé, cependant son origine botanique n'a pas été identifiée. À Chalain 3, un mélange brai de bouleau / exsudat de conifère (Delattre *et al.*, 1997) et du bitume sont également observés (Regert *et al.*, 1998 et 2000). Les analyses géochimiques concernant les sources du matériau d'approvisionnement potentiel n'ont pas été réalisées, mais les gisements de bitume connus les plus proches se situent à environ 80 km, au Val de Travers dans le canton de Neuchâtel et à Seyssel en Haute-Savoie. Cela implique un réseau d'échange dans lequel ce matériau est intégré. À Chalain 2 un mélange de brai de bouleau avec une résine ou goudron de Pinaceae révèle, pour la première fois, en l'Europe de l'ouest, la fonction (emmanchement) d'un exsudat de Pinaceae (Regert *et al.*, 2000) Sur les autres sites alpins ou péri-alpins contemporains, qu'ils soient suisses ou autrichiens, seul le brai de bouleau est répertorié.

Cependant, sur la base de la nature des colles d'emmanchements utilisée, une distinction ne peut pas, en l'état actuel des recherches, être effectuée entre les sites du Jura et des Alpes. En effet, contrairement à l'étude des échantillons des sites de Chalain, celles des sites alpins sont plus anciennes, parfois par des méthodes d'analyses moins performantes. De plus, un seul échantillon était parfois analysé et ne permet pas d'exclure l'usage d'autres matériaux. L'analyse des séries d'échantillons retrouvés dans les contextes lacustres similaires, en Suisses par exemple, permettra réellement de comparer l'exploitation de ces ressources végétales dans les régions alpines et péri-alpines et de les intégrer, tout comme les autres artefacts archéologiques à une spécificité locale ou dans une économie d'échange.

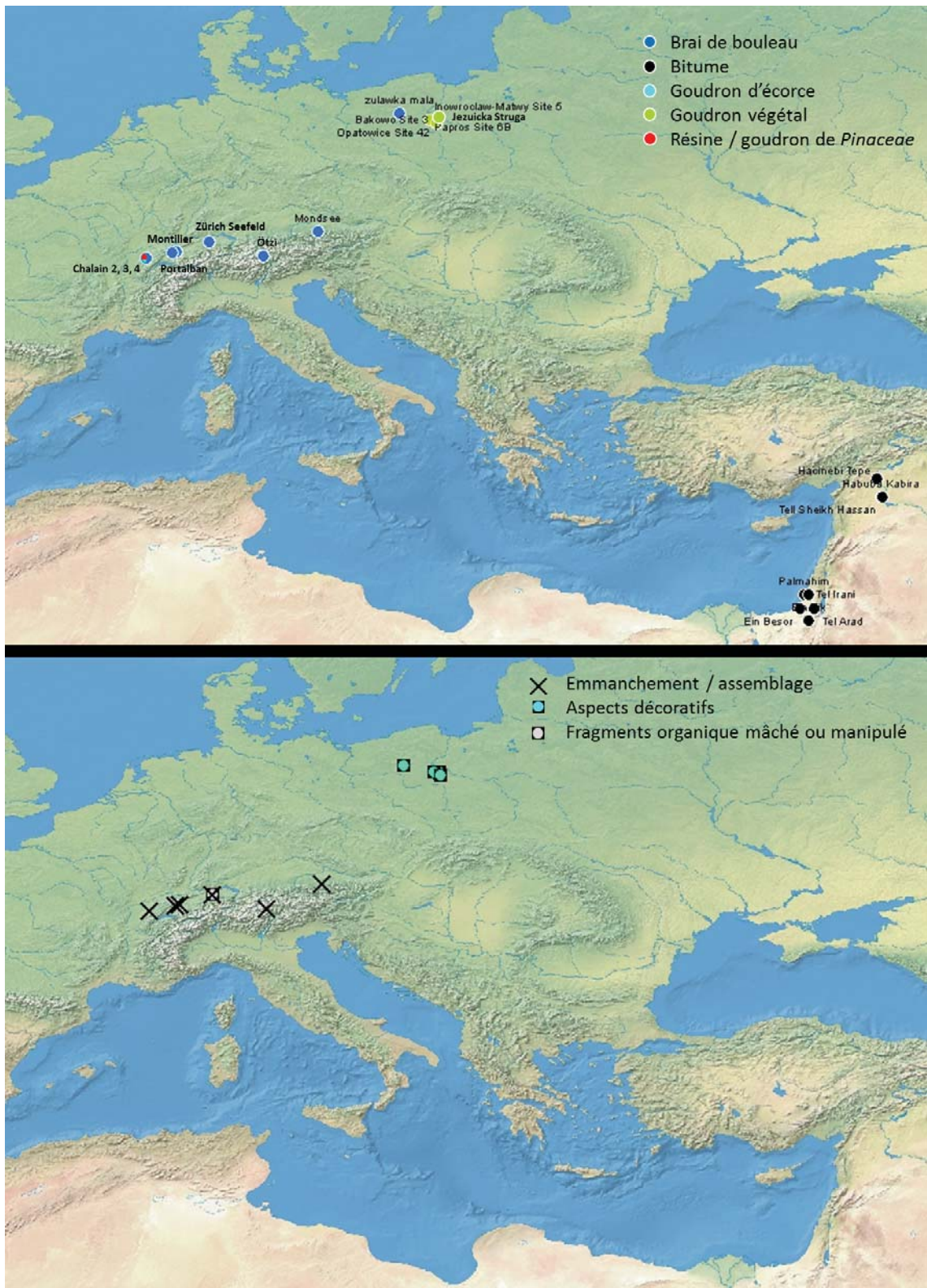


Fig. 38. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du second IV^e millénaire et premier III^e millénaire.

Sur les sites polonais de la culture des vases à entonnoir, un goudron végétal a été identifié par IRTF (Langer et Kosko, 1992). Tout comme plusieurs siècles auparavant, pour le site de la culture des amphores globulaires de Zulawka Mala, la fonction de ce goudron est associée à des décors de céramiques ou tout du moins à des traitements externes. Des analyses complémentaires par MEB-EDX ont également permis d'étudier la fraction inorganique du matériau. Différentes inclusions ont été identifiées, notamment des oxydes de fer qui pourraient s'apparenter, selon les auteurs, à des charges colorantes. Cependant, ces particules sont parfois associées à des aluminosilicates et pourraient également provenir des résidus de céramique. Au Proche-Orient, cette période chronologique correspond au Bronze ancien avec toujours une large utilisation du bitume pour les différents usages déjà énoncés pour les périodes précédentes.

À la fin de la période d'Uruk (fin du IV^e millénaire), le bitume de la région de Hit est retrouvé dans toute la Mésopotamie et particulièrement sur les sites localisés le long de l'Euphrate. C'est le cas des sites de Habuba Kabira, Tell Brak, Tell Sheikh Hassan, Tellel'Oueili, Djebel Aruda, à Ur et même jusqu'à Hacinebi Tepe (Stein *et al.*, 1999; Connan, 1999; Connan et Van de Velde, 2010). L'approvisionnement en bitume semble suivre les grands réseaux d'échange de l'époque. Cependant, les sources locales, ou en tout cas les sources les plus proches, sont parfois exploitées simultanément. C'est le cas à Tell Brak où l'on utilise le bitume de la région de Mossoul et à Habuba Kabira dont une partie du bitume provient de Jebel Bichri.

Pour les sites du Levant, l'approvisionnement se fait dans la mer morte. Il s'agit de la source la plus proche, située à moins de 100 km.

1.4.3.4. Bilan des sites néolithiques

Au Néolithique, les données sont encore très parcellaires selon les aires géographiques ou les périodes étudiées. Jusqu'à la fin de cette période, les informations concernant ces matériaux sont très rares en Méditerranée. En l'état actuel des connaissances, leur présence est relativement continue dans deux grands ensembles au Néolithique : l'un s'étendant des Alpes à la Scandinavie et l'autre sur le Proche-Orient.

Lorsque des analyses adaptées ont pu être mises en place, les cartes de répartition montrent que le brai de bouleau est largement prépondérant en Europe. Il est bien souvent retrouvé pur jusqu'au début du IV^e millénaire. Puis, comme observé sur les sites de Clairvaux, il est associé à des graisses et de la cire d'abeille au début du IV^e millénaire. Pour cette même période, une résine ou du goudron de conifère est retrouvé de façon isolée à Ergolding Fischergasse. À la fin du IV^e millénaire, un exemple de mélange en brai de bouleau / exsudat de conifère est observé à Chalain 3 et un autre goudron d'écorce ainsi que du bitume sont retrouvés ponctuellement parmi la série d'échantillons analysés sur le site de Chalain 2. Il est cependant difficile de conclure sur une évolution vers des matériaux composites ou vers une diversification des matières premières dans le Jura pour ces périodes, tant les données sont éparées. En effet, les séries d'échantillons analysés sont plus importantes pour ces sites car le contexte lacustre favorise la conservation des matériaux organiques. L'approche méthodologique est également mieux adaptée à ces matériaux. Il semble donc compliqué de comparer ces résultats avec les autres sites contemporains et plus anciens.

D'un point de vue fonctionnel, le brai de bouleau semble tout au long de cette période utilisé pour emmancher des outils lithiques, réparer et décorer des poteries. Son utilisation pour ses propriétés hydrophobes et odoriférantes n'a pour l'instant été mise en évidence qu'à partir du début du IV^e millénaire. Une fois encore, il est difficile de distinguer tout au long du Néolithique des évolutions fonctionnelles de ce matériau. Il peut cependant être intégré dans les systèmes techniques de production céramique, pour des aspects décoratifs. Plusieurs exemples montrent qu'il rentre dans les chaînes opératoires des récipients céramiques. Il peut s'agir de la fixation de fragments d'écorce dans les sites alpins du IV^e millénaire, de son utilisation comme agent de décoration ou de son emploi comme liant dans des pigments en Pologne au milieu du III^e millénaire.

La résine et/ou le goudron de pin sont attestés à la fin du VI^e millénaire en Grèce avec des fonctions clairement définies: La résine de pin pour l'imperméabilisation des récipients et le goudron de pin (tout comme le brai de bouleau) pour des réparations. À la fin du V^e millénaire, une résine ou un goudron de cèdre est également retrouvée au nord de la Grèce dans un encensoir.

Au Proche-Orient, le bitume est également utilisé pour ses différentes propriétés mécaniques et pour de multiples fonctions. L'évolution semble se faire au niveau des stratégies d'approvisionnement. Comme le montre l'exemple du site de Tellel'Oueili, à l'Obeid 0, 1 et 2, le bitume provient d'Iran (Luristan et Khuzystan), qui est la zone d'approvisionnement la plus proche. Puis à l'Obeid 3-4, il est importé du nord de l'Irak et de la région de Madga, beaucoup plus éloignée du site. Il suit, alors la route du Tigre, principale voie commerciale de l'époque. Lors de la période d'Uruk, le bitume provient de la région de Hit, une distance intermédiaire entre le site et les sources exploitées lors de la période précédente. Il suit alors la principale route commerciale de cette époque, le long de l'Euphrate. La possibilité d'identifier les sources de bitume montre que les stratégies d'approvisionnement sont parfois complexes pour ces matériaux et liées à différents facteurs. Les distances doivent être prises en considération de même que les réseaux commerciaux, pouvant eux-mêmes varier sur un même site selon les périodes considérées.

1.4.4. Âge du Bronze et Âge du Fer

1.4.4.1. Deuxième moitié du III^e millénaire et première moitié du II^e millénaire

En Europe, pratiquement aucune donnée n'est disponible pour ce millénaire qui voit sur la majeure partie du continent la transition entre Néolithique final et Bronze ancien, puis le Bronze moyen. Seule l'analyse du revêtement de poterie du site autrichien de Buchsberg au Bronze ancien indique une utilisation de brai de bouleau (Hayek *et al.*, 1990). Des fragments noirs en forme de cigare ont également été retrouvés sur le site du Bronze moyen à Cà Nove di Cavaion et pourraient correspondre à une forme de stockage de brai de bouleau (Chelidonio, 1997). Cependant, les résultats et les techniques analytiques ne sont pas décrits et ne confirment donc pas la nature de ce matériau.

Au Proche-Orient, le bitume est toujours exploité en tant qu'agent multifonctionnel. Au Levant, il est retrouvé sous forme de fragments et fonctionne toujours avec un approvisionnement originaire de la Mer Morte (Connan *et al.*, 1992; Connan et Van de Velde, 2010). À Kavuşan

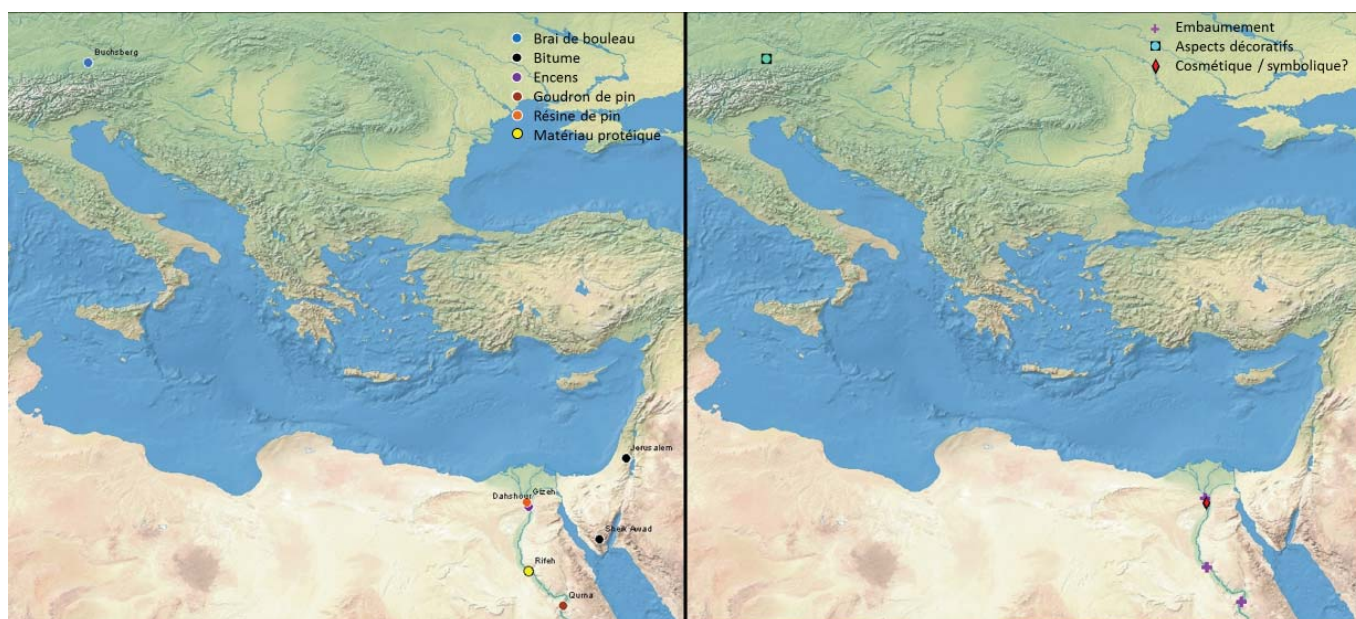


Fig. 39. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du Deuxième III^e et premier II^e millénaire.

Höyük, en Anatolie orientale, il provient pour toutes les phases d'occupation de la région de Erüh située à 120 km à l'est (Connan *et al.*, 2013).

En Égypte, à partir des périodes dynastiques, l'intérêt que suscitent les procédés de momification mais également le contexte de conservation privilégié, vont permettre d'acquérir de nouvelles données concernant l'exploitation des exsudats végétaux et des matériaux fossiles. Un grand nombre de substances naturelles ont été identifiées. Jusqu'au deuxième millénaire avant notre ère, seules des graisses/huiles semblent être utilisées dans l'embaumement des corps mais par la suite, des résines végétales (parfois mélangées à de la cire d'abeille) sont ajoutées. À la fin du III^e millénaire la présence de résine de Pinaceae est attestée en Égypte. Cependant, la présence de cet exsudat est probablement exceptionnelle pour cette période, puisque la résine de pin est identifiée dans le sarcophage du secrétaire au commerce du pin. *Pinus* n'est en effet pas présent en Égypte, il faut donc l'importer, les régions les plus proches étant le nord du Levant et le nord de la Libye (Clark, 2006).

Au tout début du II^e millénaire, un autre matériau importé est découvert en contexte funéraire. Il s'agit d'encens, provenant du *Boswellia*, qui pousse naturellement au sud de la péninsule arabique (Mathe *et al.*, 2004). Des composés protéiques sont également retrouvés dans l'embaumement (Buckley et Evershed, 2001).

En ce qui concerne substances naturelles égyptiennes, il s'agit donc d'une vision ciblée sur un usage unique, réservé à un contexte funéraire bien particulier. Très peu d'objets domestiques sont en effet étudiés pour l'Égypte.

1.4.4.2. Deuxième partie du II^e millénaire et transition II^e-I^{er} millénaire

Cette période correspond pour l'Europe centrale et occidentale au Bronze final et, pour la Scandinavie à l'âge du bronze danois. En Méditerranée orientale, la fin du II^e millénaire marque la transition entre l'âge du bronze et l'âge du fer.

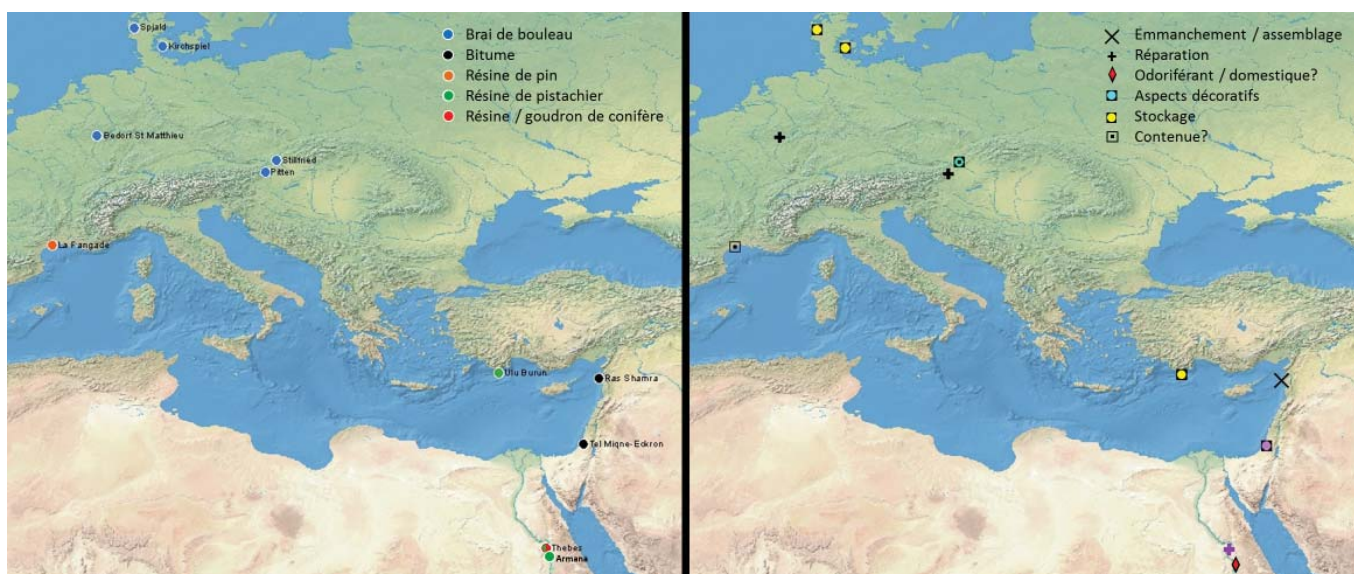


Fig. 40. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites de la deuxième partie du II^e et transition II^e - I^{er} millénaire.

En Méditerranée nord-occidentale, seul un échantillon du site de La Fangade a pu être analysé, témoignant de la présence d'une résine de pin à l'intérieur d'un récipient en céramique (Regert, 2004). L'exsudat de pin est pour la première fois attesté seul sur un site d'Europe de l'ouest, sans présence de brai de bouleau. Ce dernier est, par contre, toujours présent en Europe centrale. À l'instar des sites du Néolithique final de Pologne, il est toujours utilisé pour les revêtements de céramique et semble faire office de décor (Hayek *et al.*, 1990 et 1991). Au nord-ouest des Alpes, il est utilisé pour la réparation de récipients (Regert, 2004) et joue toujours le rôle de colle d'emmanchement au nord de la péninsule scandinave (Stern *et al.*, 2006). Tout comme au Mésolithique, il est retrouvé sous forme de pain de stockage au Danemark (Bergström, 2004).

En Méditerranée orientale, à la fin du II^e millénaire, la résine de pistachier est pour la première fois identifiée sur l'épave d'un navire marchand à Ulu Burun au sud des côtes anatoliennes et sur le site de Tell el-Amarna en Égypte (Stern *et al.*, 2000, 2003 et 2008). Cette résine est retrouvée sur ces deux sites dans de grandes amphores canaanites de stockage, utilisées à cette période pour le transport de denrées en Méditerranée orientale. L'analyse isotopique de la résine a permis de proposer une hypothèse sur sa provenance. La résine peut être originaire d'Israël ou d'Égypte sans que l'on puisse trancher (Stern *et al.*, 2008b). Son utilisation pour ses propriétés odoriférantes a pu être identifiée à Armana sur des bols locaux faisant office d'encensoir. Il s'agit, pour l'Égypte, de l'un des rares sites où des échantillons provenant d'un contexte autre que funéraire, ont été analysés. L'utilisation de cette résine est également observée dans les procédés d'embaumement de même que la résine de pin et une gomme (Buckley et Evershed, 2001). Il est d'ailleurs surprenant d'identifier un exsudat de pin et de l'encens, provenant de végétaux non endémiques à l'Égypte, préalablement à la résine pistachier présente naturellement dans cette zone géographique. Les nombreuses études de substances naturelles issues de contextes funéraires très particuliers et, au contraire, un manque de données concernant les sites d'habitats, pourrait l'expliquer.

Au Levant, sur la couche du XII^e siècle du site de Tel Migne-Eckron, du bitume, notamment utilisé pour ses propriétés hydrophobes, provient de la Mer Morte (Connan *et al.*, 2006b).

Les auteurs de l'étude mettent ici l'accent sur l'importance de se ravitailler en bitume puisque l'approvisionnement nécessite la traversée d'Israël avant d'atteindre ce site philistin. Pour ces périodes, les deux parties sont en guerre. En Syrie, du bitume est utilisé à Ougarit (Ras Sharma) afin d'emmancher des faucilles en silex ; il provient du gisement de Kfarié, à proximité (Adam *et al.*, 2013). Cet usage n'était plus ou très rarement observé depuis le Néolithique.

1.4.4.3. Les sites du premier Âge du Fer (800-450 BCE)

La dénomination du premier Âge du Fer convient plus particulièrement pour l'Europe de l'ouest et centrale. Malgré le peu de données relatives à ces matériaux, des différences se dessinent selon les aires géographiques quant à leur nature et même leurs utilisations. Les exsudats de *Pinaceae*, présents en Méditerranée nord-occidentale, sont toujours employés pour imperméabiliser des amphores. Une résine de pin est, cependant, utilisée dans un processus de momification à Chiusi (Colombini *et al.*, 2009). Au nord des Alpes et des Balkans, seul le brai de bouleau est attesté pour une panoplie variée d'usages.

Cependant, les échantillons nord-ouest méditerranéens qui ont été étudiés proviennent des épaves massaliotes et étrusques retrouvées en mer ou de sites étrusques de Toscane et du Latium, donc du monde classique. Aucune analyse n'a jusqu'à présent pu identifier de résine ou goudron végétal parmi les populations protohistoriques provenant notamment des sociétés ibère ou celtique méditerranéennes. L'observation de substances naturelles aux propriétés adhésives ou imperméabilisantes ne semble d'ailleurs pas avoir été mentionnée à ce jour pour ces populations. Excepté en Etrurie, les goudrons ou résines de *Pinaceae*, utilisés pour l'imperméabilisation des amphores, voire comme agent de saveur, sont seulement visibles en contexte maritime en Méditerranée nord-occidentale (Garnier, 2003 ; Connan et Nissenbaum, 2003).

Du goudron de conifère a cependant été identifié à Put Blanc, dans les Landes en dehors du monde classique. Il est question d'un encroûtement, à l'aspect carbonisé, sur la partie externe d'un tesson de céramique sans que sa fonction puisse être déterminée (Connan *et al.*, 2002). On peut cependant se demander s'il s'agit des prémices d'une fabrication de goudron à grande échelle, dédiée principalement à l'exportation, comme semblent le montrer les sites de l'époque gallo-romaine.

Sur les sites plus septentrionaux, le brai de bouleau est, par contre, exploité pour de multiples usages. L'emmanchement d'outils n'est plus observé à l'âge du Fer. Mais, le brai de bouleau est toujours utilisé pour ses propriétés adhésives afin d'assembler des objets, notamment dans des pratiques décoratives, voire artistiques. Il permet, par exemple, d'assembler une feuille d'argent sur une fibule sur le site funéraire du Clos de lilas en Normandie (Regert, 2005) ; il est également utilisé pour la fixation de pierreries sur un fuseau d'épée à Belogradets en Bulgarie, en contexte Thraco-cimmerien (Ribechini *et al.*, 2011) ; il intervient dans l'assemblage de figurine en argile à Langenlebar, en Autriche (Sauter *et al.*, 2002b). Il continue également à être associé au matériel céramique, notamment pour les réparations que ce soit sur le site Kaptol-Gradci en Croatie (Doracic *et al.*, 2012), ou à Hochberg en Europe centrale. Il est également retrouvé à l'intérieur de certains récipients : résidu de fabrication ou de stockage d'adhésif sur le site de Stillfried ; imperméabilisation de poteries sur le site de Heuneburg (Hayek *et al.*, 1990 et 1991).

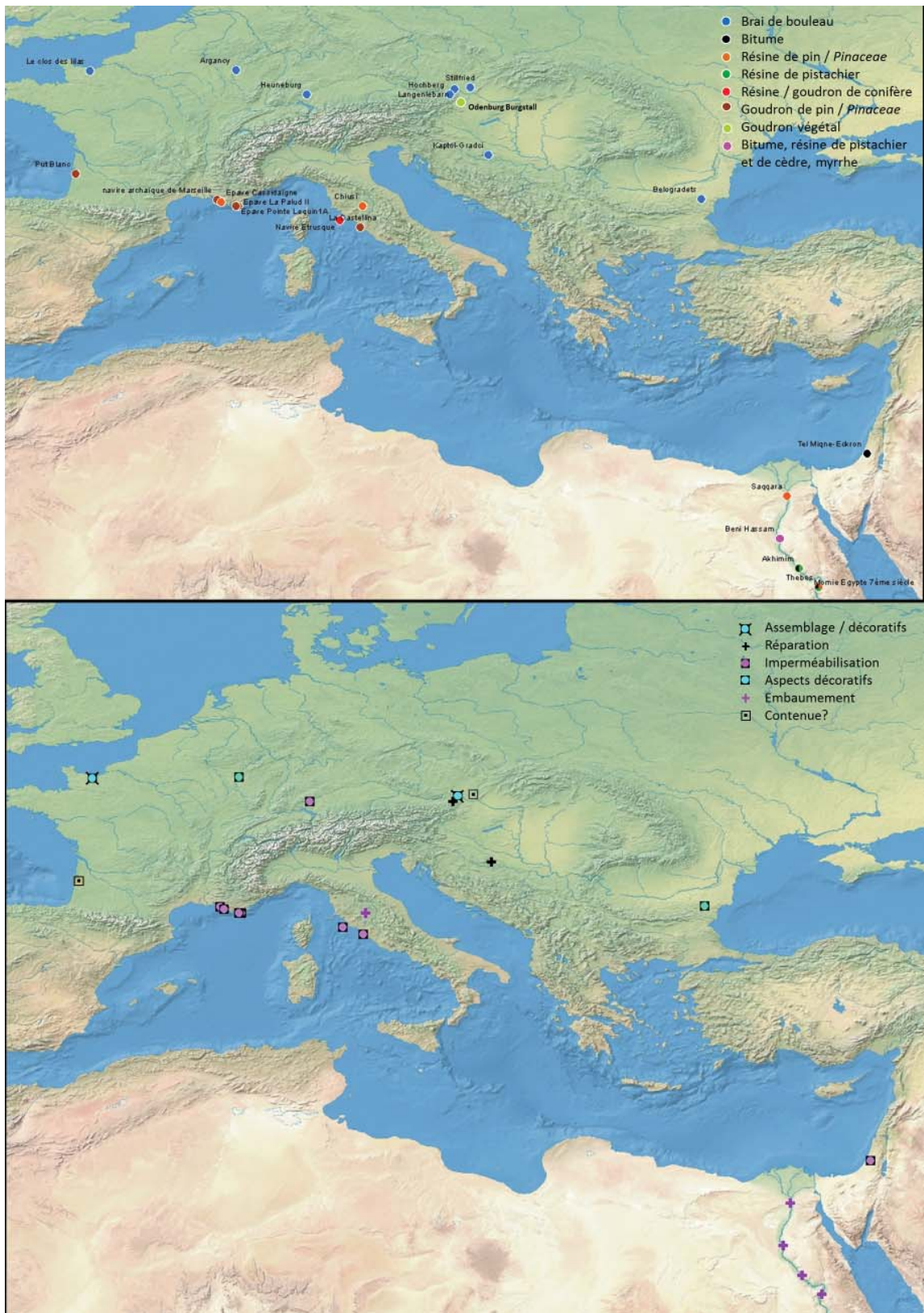


Fig. 41. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du premier Âge du Fer (800-450 BCE).

Au Proche-Orient, l'exploitation du bitume est toujours avérée, pour de multiples usages. L'utilisation de ce matériau dans la fabrication de mortier en Anatolie du sud-est pourrait être liée à l'urbanisation croissante dans ces régions.

En Égypte, les données proviennent de nouveau des procédés de momification. Il faut cependant noter l'apparition du bitume dans ce procédé à partir de 750 avant notre ère aux côtés des résines de *Pinaceae* et de pistachier, toujours utilisées. Les compositions des embaumements varient d'ailleurs selon les périodes. La résine de pistachier associée à du bitume et à de la cire d'abeille sont identifiés aux VIII^e et VII^e siècles. À partir de 664, deux variantes d'embaumement sont essentiellement retrouvées : de la résine de *Pinaceae* associée à de la cire d'abeille ou du bitume parfois associé avec de la cire d'abeille (Clark, 2006).

1.4.4.4. Fin du I^{er} millénaire avant notre ère

Cette période recouvre le second Âge du Fer d'Europe centrale et occidentale. La répartition géographique des matériaux utilisés est proche de celle observée au premier Âge du Fer.

La présence du brai de bouleau est uniquement reportée pour des sites situés au nord de la Loire. Un matériau composite est retrouvé à Wetwang (Grande-Bretagne) associant brai de bouleau et exsudat de *Pinaceae* (Stacey, 2004). Il a été utilisé pour coller des coraux afin de décorer un char funéraire. Du brai de bouleau pur est retrouvé pour cette même fonction et dans un contexte identique sur le site d'Orval en Normandie (Regert, 2007). Au Gand Aunay, dans la Sarthe, du brai de bouleau a été utilisé pur afin d'imperméabiliser des récipients en céramique. Dans un des échantillons de ce site, provenant de l'intérieur d'un récipient céramique, l'association de brai et de cire d'abeille a été mise en évidence (Regert *et al.*, 2003), sans qu'il soit possible de savoir s'il s'agit d'un mélange intentionnel, de l'utilisation de ces deux matériaux pour des fonctions différentes ou du témoignage de phénomènes de ré-utilisation du récipient. Les témoins de réparation de récipient en céramique pour des goudrons végétaux sont en diminution. En Europe, seul le site de Vincelle répertorie un adhésif de réparation de céramique, identifié comme du brai de bouleau mais les analyses ne sont pas présentées (Poplin, 1971).

Cependant pour les cinq derniers siècles du premier millénaire, aucune donnée n'est disponible entre le sud de la Loire et la Méditerranée, ainsi que pour l'Europe centrale et le nord des Balkans.

Dans le monde classique, les épaves retrouvées en Méditerranée montrent l'utilisation de goudron de *Pinaceae*. Il est toujours utilisé pour le traitement externe des céramiques et parfois, comme le montrent les études effectuées dans le port de Pise en Méditerranée occidentale (Garnier, 2003; Colombin *et al.*, 2003; Jerkovic *et al.*, 2011) et sur les épaves de Ma'agan Mikhael ou de Kyrenia wreck en Méditerranée orientale, pour le revêtement et le calfatage des navires (Connan et Nissenbaum, 2003; Beck et Borromeo, 1990). Ces études montrent donc une large exploitation de ces matériaux dans le transport maritime antique.

Une résine de pistachier est pour la première fois identifiée en contexte funéraire étrusque, en association avec de la résine de pin et une huile végétale dans un produit cosmétique (Colombini *et al.*, 2009). Sa découverte dans un albâtre égyptien indique une probable origine orientale. En Égypte, les données provenant des embaumements montrent les mêmes substances naturelles que celles exploitées précédemment (Buckley et Evershed, 2001). Cependant, et même s'il s'agit

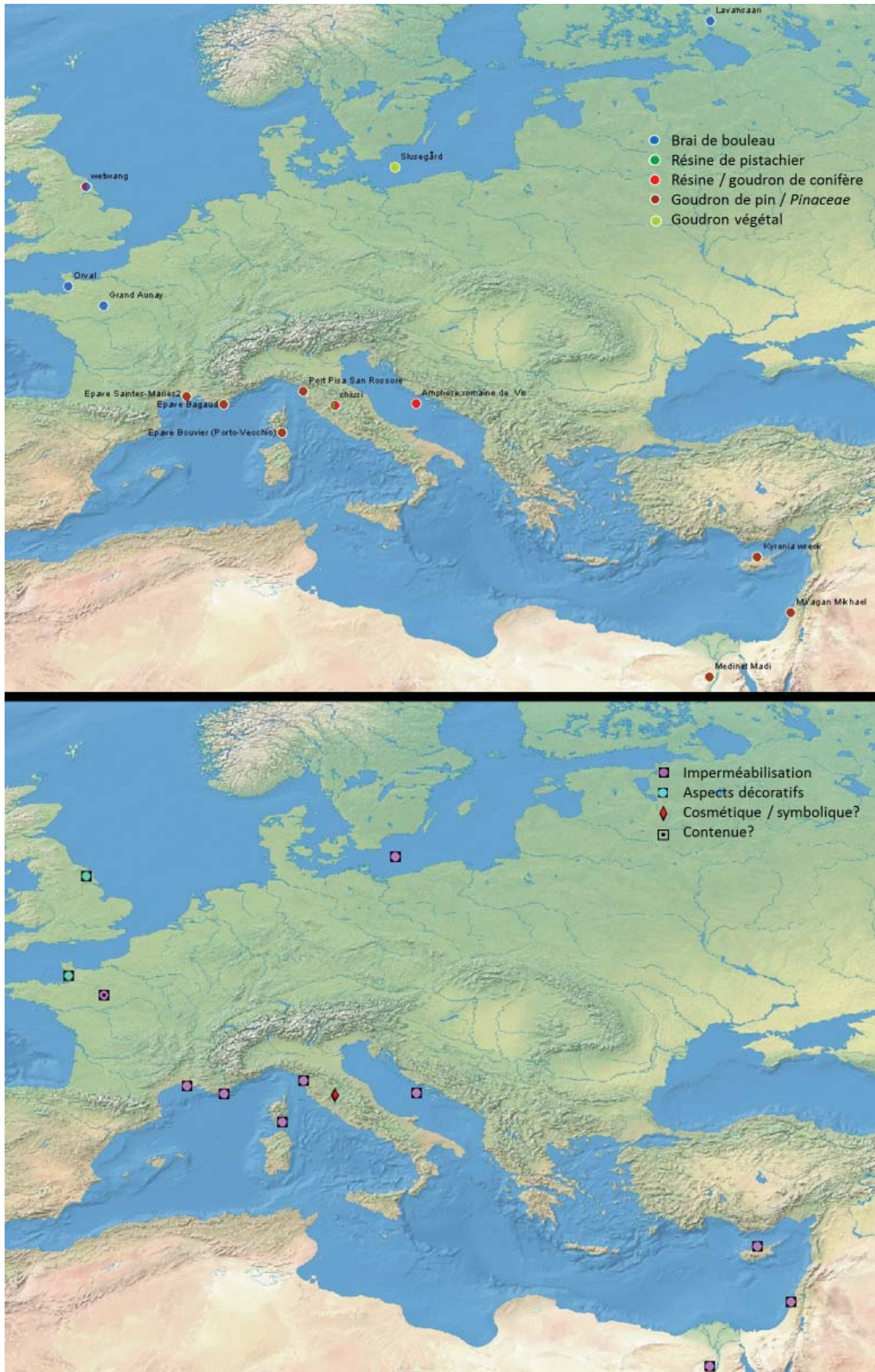


Fig. 42. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites de la fin du 1^{er} millénaire.

encore une fois d'un contexte funéraire, l'amphore retrouvée à Medinet Madi avec un revêtement interne de goudron de pin (Colombini *et al.*, 2005), renforce l'hypothèse d'une intensification de l'exploitation de ce matériau dans le bassin méditerranéen.

1.4.4.5. Bilan : évolution lors du dernier millénaire BCE

Une résine de pin est pour la première fois attestée au Bronze final en Méditerranée nord-occidentale. À partir du premier Âge du Fer, les résines et goudrons de Pinaceae (en général de pin) sont les seuls matériaux identifiés dans cette région. Ils sont utilisés pratiquement exclusivement pour leurs propriétés hydrophobes (imperméabilisation, calfatage des navires, etc.). À la fin du I^{er} millénaire, ils sont retrouvés en quantité plus importante sur tout le pourtour méditerranéen, ce qui pourrait témoigner de leur exploitation croissante, notamment dans le commerce maritime. D'autres exsudats semblent suivre les grands réseaux d'échanges méditerranéens. La résine de pistachier, par exemple, est attestée en Méditerranée orientale dès le Bronze final et est retrouvée en Etrurie à la fin du I^{er} millénaire avant notre ère.

Le brai de bouleau est, quant à lui, observé au nord des Alpes et des Balkans du Bronze final jusqu'à la fin du I^{er} millénaire. Il est toujours exploité pour divers usages. Cependant, à partir du premier Âge du Fer, il n'est pratiquement plus retrouvé dans les processus d'emmanchement d'outil. Ses propriétés adhésives sont utilisées pour assembler les différentes parties d'objets composites. Au Proche-Orient, le bitume commence à être utilisé comme mortier, en relation avec l'urbanisation croissante de cette région.

1.4.5. Période romaine

Cet état des connaissances sera limité au début du I^{er} millénaire de notre ère. Il permet de présenter la nature, les usages et la gestion des matériaux aux propriétés adhésives et hydrophobes utilisés suite de la conquête romaine de l'Europe de l'ouest. En effet, les descriptions de Pline l'ancien et les témoins archéologiques présentant de larges vases destinés à la fabrication de goudron au bord du lac de Sanguinet dans le sud-ouest de la France, mais également en Suisse et probablement dans les Causses (analyses non présentées) (Connan *et al.*, 2002, Trintignac, 2003), montrent que les productions ne se font plus seulement à l'échelle domestique et/ou artisanale mais également à une échelle proto-industrielle et qu'elles sont davantage tournées vers l'exportation. L'utilisation diminue ou plutôt évolue dans la sphère domestique. La quasi-absence de réparation de récipient en est un marqueur. En l'état actuel des connaissances, certes parcellaires, la production semble surtout tournée vers de grands travaux comme l'industrie navale. La fabrication domestique semble se conserver tout de même dans le monde rural : en Europe de l'est et en Scandinavie pour le brai de bouleau et le goudron de pin et en Méditerranée occidentale pour les goudrons de pin et de genévrier. Ce dernier est mentionné pour la première fois par Théophraste au III^e siècle avant notre ère et est encore jusqu'à nos jours traditionnellement utilisé dans la médecine méditerranéenne (Koller *et al.*, 2003). Les usages de ces matériaux ne sont plus forcément les mêmes, ou plutôt le caractère adhésif des matériaux est moins recherché. Cependant, les propriétés imperméabilisantes sont toujours sollicitées et l'aspect symbolique des matériaux est

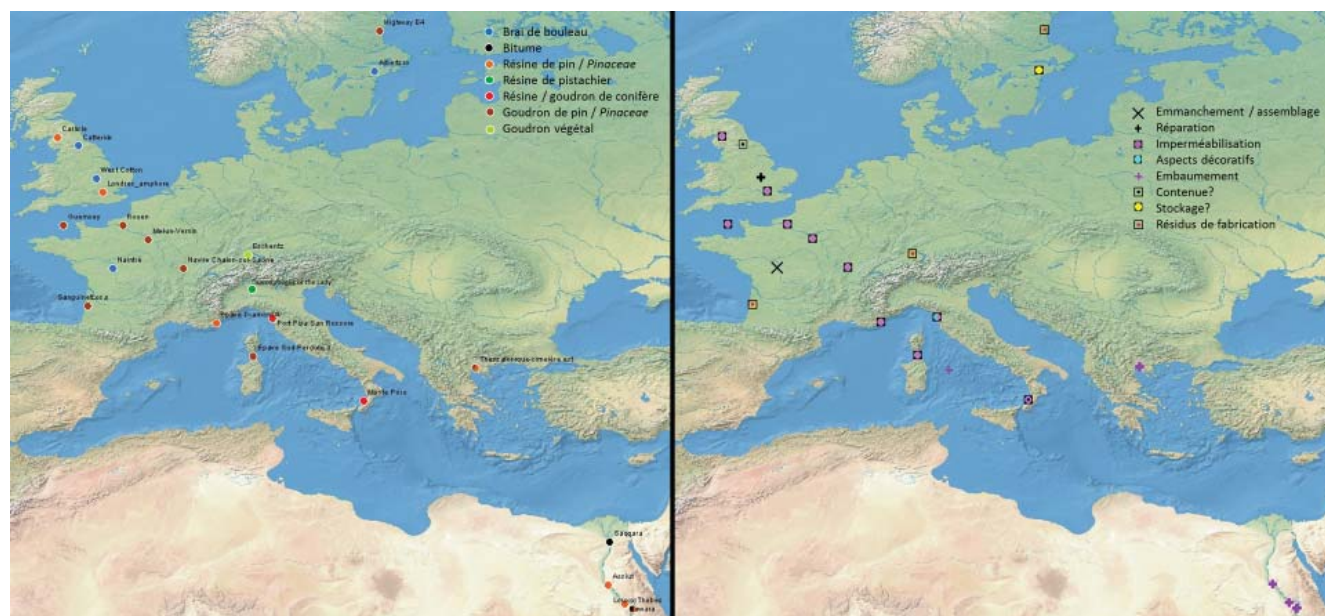


Fig. 43. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites de la Période romaine (à partir de la nouvelle Ere).

également présent, notamment en Scandinavie et en Europe de l'est (Rajewsky, 1970). D'autres usages se développent notamment dans les cosmétiques, l'alimentaire et la pharmacopée.

D'après un premier bilan des sites étudiés pour cette période, l'impact culturel pourrait jouer un rôle concernant la nature et les usages de ces matériaux. Le monde romain semble lentement délaisser le brai de bouleau. En effet, ce matériau n'est plus retrouvé en Europe de l'ouest à quelques exceptions près. La découverte de ce goudron afin de réparer des céramiques, dans les premiers siècles de la nouvelle ère, à Catterick et à West Cotton (Charter *et al.*, 1993; Dudd et Evershed, 1999) est intéressante de ce point de vue. En Grande-Bretagne, en dehors du sud-est de l'île, la romanisation fut plus tardive et moins importante. L'utilisation du brai de bouleau sur ces deux sites du centre et du nord de l'Angleterre pourrait témoigner d'une influence romaine moins importante. L'inverse ne se vérifie cependant pas, puisqu'à Carlisle (Stern *et al.*, 2008b), également en marge, l'utilisation de résine de pin est attestée. La découverte de brai de bouleau afin d'assembler un fuseau à Naintré (Poitou-Charentes) dans une tombe gallo-romaine est, par contre, surprenante et semble donc montrer tout de même un usage ponctuel dans une contrée où le bouleau est présent (Ribechini *et al.*, 2011). Le manque d'analyse d'échantillons provenant des sites de la période romaine doit donc nuancer ces interprétations et pourrait entraîner une sous-estimation de l'utilisation du brai de bouleau. Les récents travaux effectués montrent qu'il était encore utilisé dans des éléments de charnière à Fréjus, dans le sud de la France (Mazuy *et al.*, 2014).

Dans le nord de l'Europe, les usages et les techniques de stockage du brai de bouleau semblent être hérités des périodes précédentes puisqu'on le retrouve pour réparer des récipients en céramique à West Cotton et sous forme de « pain de goudron » en Suède (Bergström, 2004). Même si sa présence se raréfie en Grande Bretagne dès la période romaine, l'utilisation de brai de bouleau

perdure cependant dans d'autres pays comme en Scandinavie, en Allemagne et de l'est de l'Europe à la Sibérie jusqu'à des périodes récentes (Aveling, 1997).

Le goudron de pin ou de Pinaceae utilisé pour imperméabiliser des amphores n'est plus seulement retrouvé dans l'espace maritime méditerranéen, comme en témoigne, dès la fin du I^{er} siècle de notre ère, son association à des amphores locales dans le nord de la Gaule (Garnier, 2003; Connan *et al.*, 2002; Connan et Nissenbaum, 2003). Sur le site du port de Pisa San Rossore, le goudron de pin et surtout la résine de pin associée à de la cire d'abeille sont exploités pour une nouvelle fonction, puisqu'ils ont été utilisés comme liants de pigment dans les peintures de bateaux (Colombini *et al.*, 2003).

Les sources textuelles n'attestent pas de la production de brai de bouleau en Europe de l'ouest et en Méditerranée dans les premiers siècles de notre ère. Le gemmage, la production de goudron de conifère ou de divers matériaux dérivés de ces végétaux est, elle, bien attestée par les textes (cf. I.3.), malgré finalement le peu de sites et d'échantillons analysés. En effet, seuls trois sites de production, ayant fait l'objet d'une caractérisation chimique des résidus, sont pour l'instant identifiés au début du premier millénaire. Lorsque l'origine botanique du goudron a pu être identifiée dans les Landes et en Suède, il s'agit de Pinaceae (Connan *et al.*, 2002; Hjulström *et al.*, 2006).

1.4.6. Discussion sur les mélanges conservés en archéologie

Des mélanges entre goudrons, résines et adjuvants (organique ou non) ont été mis en évidence en archéologie de façon très sporadique pour les différentes périodes chronologiques énumérées dans ce bilan. Un exemple de mélange volontaire entre du brai de bouleau et des graisses animales a par exemple été identifié sur le site britannico-romain de West Cotton (Dudd et Evershed, 1999). La présence conjointe des marqueurs de brai de bouleau et d'acide gras d'origine animale (distingués par isotopie) en quantité similaire, ainsi que la formation de deux triterpènes liés à une réaction à chaud entre ces deux substances a permis de le démontrer (identification de stéarate de bétuline et de stéarate de lupan-2,20(29)-dien-28-yl).

Un échantillon associant du brai de bouleau et de la cire d'abeille a été mis en évidence sur le site de l'âge du Fer du Grand Aunay (Regert *et al.*, 2003). Sur les sites néolithiques de Clairvaux et de Chalain, un fragment amorphe composé de brai de bouleau et de cire ainsi qu'une colle d'emmanchement composée de brai de bouleau et de conifère ont également été découverts (Mirabaud *et al.*, 2009; Delattre *et al.*, 1997). Cependant, une association intentionnelle de ces matériaux n'est pas clairement démontrée puisqu'il s'agit dans chaque cas d'un seul échantillon du corpus.

Pour finir, les « bitumes » archéologiques sont souvent des mélanges de bitume (moins de 30 % pour la majorité d'entre eux) avec des minéraux (argiles, sables, carbonates, cendre, briques cuites, etc.) et parfois avec des matériaux organiques (paille hachée, joncs, feuilles de palmes, roseaux, etc.; Connan *et al.*, 2006b).

Malgré les conclusions de différents auteurs, il est parfois difficile de distinguer un mélange volontaire d'une addition non intentionnelle de différentes substances lors de la réutilisation d'un

objet. Le peu de mélanges découverts, préparés volontairement afin de modifier les propriétés des matériaux, tend à montrer leurs surestimations dans l'historiographie. Cependant, il faut garder à l'esprit que certaines substances organiques se dégradent plus facilement que d'autres. Les techniques analytiques employées ne permettent pas toujours d'identifier toutes les substances naturelles d'origine et ne sont pas toujours adaptées. Certaines substances peuvent en masquer d'autres, notamment lorsque les proportions varient. En effet, elles ne se solubilisent pas toujours de la même manière selon les solvants. En ce qui concerne d'éventuelles inclusions minérales, les études des matériaux archéologiques en chimie organique et inorganique sont souvent dissociées et pas toujours concertées. Il est donc difficile de discriminer à l'heure actuelle selon les aires chrono-culturelles un savoir-faire ou un choix de matériau associant des adjuvants organiques ou inorganiques. Un protocole rigoureux et complet lors de l'étude de ces matériaux permettra peut-être d'augmenter la visibilité des mélanges en archéologie. Cependant, deux limites ne permettent pas toujours de mettre en place une méthodologie adaptée: la dégradation, voire la disparition des matériaux organiques pour les périodes les plus reculées, et la quantité de matière disponible.

1.4.7. Propriétés et usages uniquement documentés par l'ethnographie et les périodes récentes

Les propriétés médicinales et odoriférantes sont complexes à observer mais les données ethnographiques et archéologiques des périodes postérieures peuvent apporter des renseignements. Le brai de bouleau est utilisé traditionnellement comme antiseptique et contre les rhumatismes, la malaria (Hager *et al.*, 1980). La bétuline, l'un des composés majeur de ce goudron, ainsi que ses dérivés peuvent être des composés bioactifs (anti-inflammatoire, antiviral, protection hépatique, etc) (Sharma *et al.*, 2010). Au XIX^e siècle en Sibérie, il est rapporté que le brai de bouleau était mâché pour garder une haleine fraîche et les dents propres (Aveling et Heron 1998). Suite à cette publication, un fermier macédonien a pris contact avec les auteurs pour expliquer qu'il produisait encore du brai de bouleau pour le mâcher.

L'huile de cade et le goudron de cèdre sont également utilisés en médecine traditionnelle, en Turquie et au Maroc (Julin, 2008; Kurt et Isik, 2012).

Aujourd'hui, l'huile de cade mais aussi le brai de bouleau (en Suède), sont incorporés dans la pharmacopée occidentale, mais également dans des cosmétiques (savon ou shampoing), pour leurs propriétés désinfectantes et leur parfum (Koller *et al.*, 2003).

chapitre II

MÉTHODES, TECHNIQUES ET DÉMARCHES EXPÉRIMENTALES

II.1. MÉTHODE D'ÉTUDE DES SUBSTANCES NATURELLES PRÉSERVÉES EN CONTEXTE ARCHÉOLOGIQUE

II.1.1. Prélèvement des substances organiques

La qualité du prélèvement des substances organiques est une étape clé de l'analyse. Idéalement, l'artefact organique doit être prélevé et conditionné directement pendant la fouille archéologique. Il doit être conservé de préférence dans des flacons ou tubes en verre après sa découverte, sans avoir été nettoyé ni manipulé à main nue. Cela permet d'éviter les éventuelles contaminations post-fouille notamment anthropiques (apparition de graisses) ou liées aux éléments de conditionnement en plastique (libération de phtalates). Lorsque la substance organique est associée à un support (lithique, osseux, céramique, etc.), il est également préférable de conserver cette relation jusqu'au laboratoire. Le prélèvement peut ainsi être effectué sous loupe binoculaire, plus précisément et plus rigoureusement.

Les goudrons végétaux et les résines peuvent, en outre, être enfouis dans les sédiments sous forme d'agrégats, parfois de petites tailles (moins de 0.5 cm), sans morphologie ni couleur caractéristique. Il est tout de même possible de récupérer, de la même façon que les microvestiges, une quantité importante de matériaux organiques, difficilement détectables à la fouille, après tamisage et flottation du sédiment. Sept grammes de petits fragments de brai de bouleau ont ainsi été récoltés par cette méthode sur le site de Giribaldi à Nice dans les années 1980 (Binder *et al.*, 1990).

Ce protocole de prélèvement a été initié et respecté autant que faire se peut depuis le terrain pour trois sites de mon corpus : La Draga (Néolithique, Catalogne, dir. A. Palomo, R. Piqué et X. Terradas), Pertus II (Néolithique, PACA, dir. C. Lepère) et Cuciurpula (Âge du Fer, Corse, dir. K. Pêche-Quilichini). Il avait déjà été, en grande partie, mis en place sur les sites de Giribaldi et de Pendimoun (dir. D. Binder), également pris en considération dans ce travail.

Les conditions optimales de prélèvement décrites ci-dessus sont cependant peu fréquentes car les résidus organiques ne sont pas toujours détectés rapidement. Ils sont difficilement identifiables en tant que tels avant l'analyse chimique. Le matériel de prélèvement et de conditionnement, adapté aux substances naturelles, ne fait généralement pas partie de la panoplie du matériel de fouille sur les chantiers. Il n'est pas non plus toujours possible de rapporter au laboratoire le support auquel le résidu organique est associé. S'agissant de collections issues de fouilles anciennes, les artefacts organiques n'étaient que très peu recherchés et n'ont évidemment pas été conditionnés spécifiquement au moment de leur découverte. Ce fut notamment le cas lors

des campagnes de prélèvement de résidus organiques (potentiels) des anciennes fouilles de La Draga et de Pertus II. Le matériel est conservé respectivement au musée archéologique de Banyoles et au musée de Préhistoire de Monaco. Le protocole de prélèvement doit donc s'adapter à ces échantillons. Chacun d'entre eux est photographié afin de conserver une trace de l'objet et notamment, lorsqu'elle existe, de la relation résidu organique-support avant le moindre prélèvement ou analyse physico-chimique. Lorsqu'il est possible de séparer du support une partie de la matière organique, la localisation du prélèvement est indiquée. Si la quantité de matière le permet, il est préférable de s'affranchir de la pellicule de surface du résidu qui est davantage exposé aux dégradations microbiennes et aux contaminations.

II.1.2. Protocole analytique

II.1.2.1. Stratégie générale

Afin de caractériser les échantillons de nature inconnue, une stratégie analytique générale a été mise en place.

Si elles ne sont pas suffisantes pour identifier un matériau organique, les premières étapes d'observations à l'œil nu, sous loupe binoculaire et au microscope optique permettent néanmoins d'obtenir certaines informations préliminaires. Des indications relatives à son aspect qu'il s'agisse de texture, de couleur, de brillance, peuvent permettre d'appréhender le degré d'altération, de repérer des inclusions inorganiques ou encore, par la suite, de relier un aspect à un type de matériau ou à un mélange de substances. Lors de ces étapes, une observation du cœur de l'échantillon est plus pertinente puisqu'elle permet de s'affranchir des premières couches sédimentaires et d'autres biais, déjà décrits plus haut, tels que les dégradations ou pollutions. Au microscope optique, l'observation d'une section en coupe du matériau est préférable. L'inclusion de fractions d'échantillons organiques dans une résine synthétique, sectionnée et polie par la suite (cf. partie développement analytique concernant l'analyse au MEB-EDX), est la solution préconisée dans cette étude. Cette démarche permet, lorsque l'on dispose d'une quantité de matière suffisante, d'obtenir une surface plane du cœur de l'échantillon.

De premières analyses structurales sont ensuite réalisées afin d'acquérir une vision globale des matériaux et même parfois d'identifier une, voire deux, substances contenues dans l'échantillon. Lorsque la quantité de matière est suffisante, une partie de l'échantillon est prélevée pour être analysée par DI-MS et dans certains cas en FTIR. Lorsque la quantité est insuffisante, le résidu est analysé par des techniques d'analyse non ou micro-destructives dont le développement méthodologique est amorcé dans cette étude (cf. I.1.3.). L'échantillon est ainsi directement analysé sur son support. De premiers travaux exploitant le FTIR couplé à un microscope optique et l'accuDART Tof MS sont présentés dans ce manuscrit.

La recherche d'éléments inorganiques a également été entreprise pour certains échantillons du corpus par MEB-EDX.

Après ces analyses organiques préliminaires et la recherche d'éléments organiques pour certains échantillons, la partie organique est, après extraction et dérivation, analysée par les méthodes séparatives en GC-MS pour l'identification moléculaire et en GC-FID pour une quantification

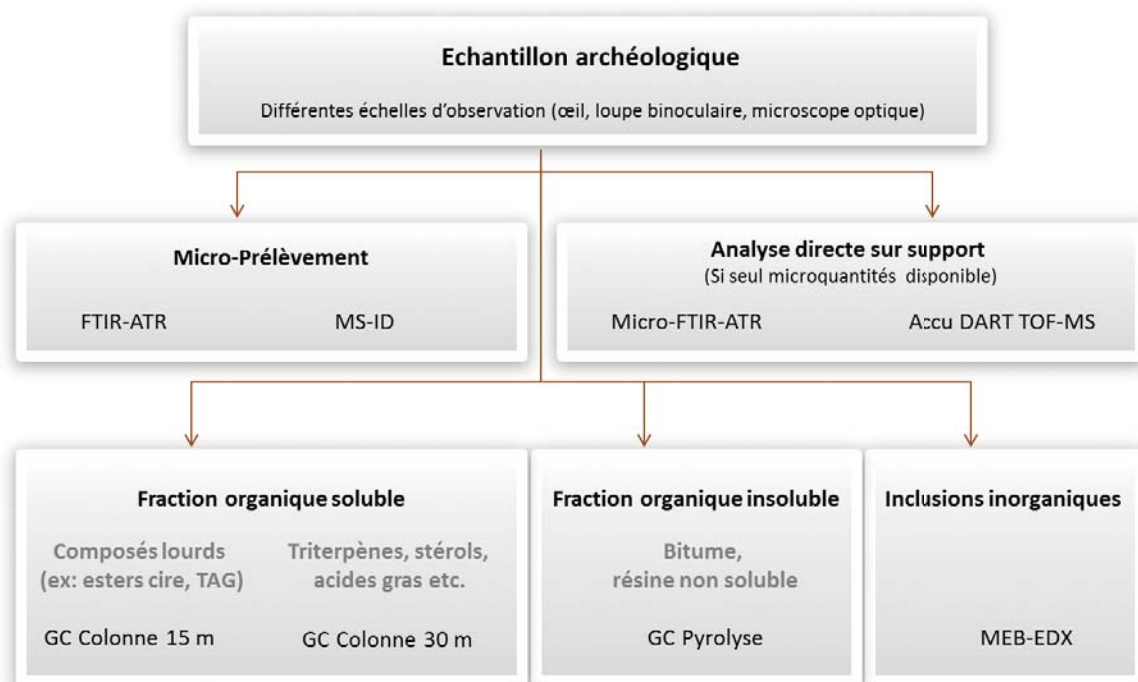


Fig. 44. Stratégie analytique générale

moléculaire relative. Les méthodes chromatographiques sont adaptées à la gamme des composés détectés à partir des analyses préliminaires globales.

L'interprétation des données repose sur les bases de données commerciales, notamment pour la spectrométrie de masse, mais aussi sur l'analyse de molécules et de matériaux de référence dont la nature et l'origine sont connues, qu'ils soient disponibles commercialement ou qu'ils proviennent de missions botaniques ou ethnographiques ou de collections disponibles dans différentes institutions. Il peut également s'agir de substances que nous avons nous-même fabriquées dans le cadre de campagnes expérimentales (cas du brai de bouleau, cf. II.2.1.).

II.1.2.2. Une technique analytique globale : la spectrométrie de masse par introduction directe

La spectrométrie de masse par introduction directe (DI-MS) est utilisée afin d'effectuer un premier *screening* des échantillons, ce qui permet d'obtenir une empreinte spectrale, sans aucune préparation de l'échantillon. Une vision globale du mélange moléculaire composant le matériau est ainsi obtenue. Les grandes familles chimiques peuvent être discriminées, ce qui permet parfois d'identifier la nature de l'échantillon ou, tout au moins, de mieux cerner le matériau organique. Cette technique offre tout d'abord l'avantage de travailler sur de micro-quantités et est donc très peu destructive pour l'échantillon archéologique. Elle est très rapide puisque le temps d'acquisition pour chaque échantillon est de l'ordre de 12 min (cf. méthode décrite ci-dessous). Elle ne nécessite aucune préparation ni extraction de l'échantillon et minimise donc les éventuelles pollutions de laboratoire. Les résultats obtenus par DI-MS permettent ensuite de mettre en place un protocole et une méthode adaptés aux familles moléculaires détectées pour des analyses complémentaires, plus précises quant à la détermination de la structure des composés moléculaires présents dans l'échantillon.

Ce type d'analyse présente cependant certaines limitations. Tout d'abord, le micro-prélèvement analysé n'est pas toujours représentatif du matériau étudié. Même lorsque le prélèvement est réalisé sous loupe binoculaire, il arrive que le grain sélectionné contienne une très faible quantité de matière organique ou une substance dégradée. Aucun signal interprétable n'est alors obtenu. En revanche, le signal pourrait être plus lisible sur un grain prélevé à côté.

En outre, certaines substances ne peuvent pas être distinguées lorsqu'elles sont proches chimiquement ou lorsque l'une d'entre elles est présente en grande quantité par rapport aux autres. La détection d'une seule substance n'atteste pas obligatoirement de l'absence d'un mélange. Enfin la maintenance du spectromètre de masse est à prendre en considération : si les analyses *sensu stricto* sont rapides, elles encrassent l'appareil et de fréquents nettoyages sont nécessaires après chaque série d'analyses.

II.1.2.2.1. *Conditions d'analyse*

La méthode en DI-MS utilisée est celle développée par M. Regert et C. Rolando (Regert et Rolando, 2002). Pour chaque échantillon, un micro-grain de matière, généralement d'un diamètre inférieur à 500 μm , est prélevé et introduit dans un micro-tube, lui-même inséré dans la sonde d'injection. La sonde est introduite directement dans le sas d'ionisation. Les spectres sont enregistrés par un spectromètre de masse Shimadzu QP2010 ultra, équipé d'un analyseur quadripolaire. Les échantillons sont désorbés à partir de la sonde en utilisant le programme de température suivant : 100 °C pendant 5 secondes ; 100-450 °C à 100 °C min^{-1} ; 450 °C pendant 120 s. Les spectres de masse sont obtenus par ionisation électronique à 70 eV. La plage de masse balayée en 0.6 s est comprise entre m/z de 50 et 950. La température de la source d'ionisation est fixée à 200 °C.

II.1.2.2.2. *Traitement des données par ACP et HCA*

Pour certains échantillons analysés en DI-MS, un traitement des données par ACP (Analyse en Composante Principale) et par ACH (Analyse Hiérarchique en Cluster) a été réalisé.

L'ACH est un ensemble de classification non supervisée qui regroupe les données en clusters sans prédéfinir de classe. Chaque échantillon est comparé avec les autres selon leurs distances spectrales (indiquant le degré de similitude). Deux clusters fusionnent lorsque la distance est la plus faible. Plus la distance est grande, plus les groupes sont hétérogènes. Graphiquement, les distances entre les groupes sont visualisées par un dendrogramme.

L'ACP consiste essentiellement à déterminer les relations existant entre les individus, entre les variables, et entre les individus et les variables. Afin de mieux visualiser les données, le nombre des variables doit être réduit (conversion en composantes principales). En effet, le nombre important de variables dans les données spectrales de chaque échantillon ne permet pas de représenter les individus dans un plan à 2 ou 3 dimensions. Dans notre cas, il s'agit des intensités des différentes fragmentations moléculaires (m/z de 100 à 750) de chaque échantillon. Pour projeter les données, il est donc nécessaire d'utiliser un modèle mathématique tel que l'ACP afin de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. Ce modèle permet d'éliminer les variables redondantes tout en conservant la quasi-totalité de l'information spectrale liée à la variabilité des données. Les individus, après traitement par ACP, sont alors projetés sous forme de nuage de points. Selon leur proximité graphique, les échantillons peuvent être regroupés dans différents ensembles.

L'ACP a été utilisée en tant que méthode statistique exploratoire afin de décrire les nombreuses données (individus/variables) obtenues lors de l'analyse en DI-MS des brais de bouleau expérimentaux ainsi que des goudrons de conifères de référence (cf. partie création de référentiels). L'AHC et l'ACP sont aussi intéressantes pour comparer les empreintes spectrales de nombreux échantillons au sein d'un même site. Elles permettent également de comparer des échantillons issus de différents sites, notamment lorsqu'une analyse séparative n'a pas pu être effectuée. Des précautions doivent cependant être prises lors de l'interprétation des résultats, comme le montre l'ACP des échantillons de brais de bouleau (cf. II.2.1.6.2.).

<i>m/z</i>	189	190	191	192	193	194
ExsuM22	136413	56558	59114	21551	11981	4588
ExsuM30A	33647	14214	13771	4146	3528	116
ExsuM34	46412	18983	20870	8548	4779	1752
ExsuM38	263292	109431	171715	68212	66707	32098
ExsuM40	43831	19529	28066	12113	10348	4658
ExsuM5B	166622	65034	64748	18756	11106	3506

Tab. 5. Matrice partielle de données avant traitement par ACP et HCA. Les intensités des différentes fragmentations moléculaires de plusieurs brais de bouleau expérimentaux y sont rassemblées.

II.1.2.3. Techniques séparatives adaptées aux adhésifs : GC-FID et GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse est la technique la mieux adaptée pour séparer et quantifier les constituants moléculaires solubles dans un solvant organique. Elle permet notamment d'étudier les résines et les goudrons végétaux, les bitumes, ainsi que les éventuels adjuvants organiques tels que les cires ou les graisses animales ou végétales.

Contrairement à d'autres techniques séparatives, notamment la chromatographie liquide, la quantité prélevée reste raisonnable, avec un minimum de l'ordre de quelques dizaines à centaines de microgrammes si la matière organique est concentrée et bien conservée dans l'échantillon considéré. Lorsque cela est possible, il est néanmoins préférable d'accéder à un prélèvement de l'ordre du milligramme afin de pouvoir procéder à des analyses complémentaires d'échantillons particulièrement complexes ou hétérogènes. En particulier, l'homogénéité de la ou des substance(s) naturelle(s) peut être évaluée lorsque plusieurs prélèvements, localisés en différents points de l'échantillon, peuvent être effectués.

Il n'a pas été possible de mettre en œuvre l'ensemble de la méthodologie analytique présentée ici systématiquement. En effet, lorsque les échantillons étaient minuscules, il nous a souvent fallu privilégier un seul type d'analyse. Afin de comparer et d'analyser dans les mêmes conditions la majorité des mélanges moléculaires des échantillons de notre corpus, c'est la CPG-SM suivie d'une analyse en CPG-FID qui a alors été privilégiée. Chaque échantillon a été injecté avec la même concentration. Pour certains, il n'était pas envisageable de prélever beaucoup plus d'1 mg, ce qui compromettrait par conséquent, une première séparation sur colonne des différentes fractions organiques selon leurs polarités organiques (cf. II.2.1.6.3.). Cette séparation préliminaire, décrite parfois dans la littérature (Connan *et al.*, 2002 et 2003; Colombini *et al.*, 2003), permet

d'identifier un maximum de molécules dont les structures ou les temps de rétention sont très similaires et se dissocient difficilement par les méthodes chromatographiques mises en place. Cependant les très nombreux composés moléculaires d'ores et déjà détectés permettent d'obtenir des informations suffisantes.

II.1.2.3.1. Solvants, réactifs et traitement des échantillons avant les analyses GC-MS, -FID

Les solvants et les constituants chimiques de grade HPLC proviennent de Sigma-Aldrich (St. Quentin Fallavier, France). Afin d'augmenter la volatilité des composants moléculaires lors de l'analyse en GC, Les groupes hydroxyles et carboxyles ont été triméthylsilylés avec du BSTFA, contenant 1 % de triméthylchlorosilane.

Un milligramme de l'échantillon archéologique a été prélevé puis broyé et extrait dans 1 mL de dichlorométhane (DCM). Deux cents microlitres de cette solution mère ont ensuite été prélevés et évaporés sous argon. Le réactif de dérivation a été ajouté (BSTFA, 40 μ L) ainsi que le réactif catalytique (10 μ L de pyridine). Le mélange a ensuite été placé dans un bloc chauffant à 40 °C pendant 20 min. La pyridine est ici nécessaire pour initier la réaction de dérivation des alcools secondaires. En effet, contrairement aux acides carboxyliques et aux alcools primaires, une simple chauffe avec le BSTFA ne suffit pas. La substitution de ce catalyseur, par une autre base telle que le triméthylamine ne permet pas non plus d'obtenir une dérivation complète des alcools secondaires et tertiaires (essais effectués au laboratoire). L'échantillon a ensuite été évaporé sous argon, puis dissous dans 50 μ L de DCM avant l'injection. Un microlitre de chaque échantillon a alors été injecté en GC.

II.1.2.3.2. Conditions d'analyse

Les analyses en GC-FID ont été effectuées sur un chromatographe Agilent 7890A équipé d'un injecteur *on-column*. Les échantillons dont les analyses en DI-MS n'ont pas révélé la présence de composés de haut poids moléculaire (absence des esters de cire, de triglycérides, etc.), ont été analysés en utilisant une colonne Agilent J&W DB-5MS de 30 m de longueur (30 m \times 0.25 mm i.d.; 0.25 μ m d'épaisseur). La température de l'injecteur était fixée à 300 °C et la température du détecteur à ionisation de flamme (FID) à 340 °C. Le programme de température du four est le suivant: 2 min à 50 °C; 10°Cmin⁻¹ jusqu'à 150 °C; 4°Cmin⁻¹ jusqu'à 320 °C; 15 min à 320 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène avec une pression constante en tête de colonne de 16 psi.

Lorsque des composés lourds (*m/z* supérieur à 550) ont été détectés en DI-MS, les échantillons ont été analysés en utilisant une colonne Agilent J&W DB5 plus courte (15 m \times 0.32 mm i.d.; 0.1 μ m d'épaisseur). La température de l'injecteur était fixée à 350 °C et la flamme d'ionisation (FID) à 340 °C. Le programme de température du four est le suivant: 2 min à 50 °C; 10 °C/min jusqu'à 150 °C, puis augmentation jusqu'à 320 °C à 20 °C/min; 15 min à 320 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène avec une pression constante en tête de colonne de 16 psi.

Les analyses en GC-MS ont été effectuées sous les mêmes conditions qu'en GC-FID en ce qui concerne les colonnes et les programmations en température. Le gaz vecteur utilisé, en revanche, est l'hélium et le système d'injection *split/splitless* est en mode *splitless* avec un flux de purge de

2.0 mL/min et un *split ratio* de 3.0. Les spectres ont été enregistrés par un spectromètre de masse Shimadzu QP2010 ultra, équipé d'un analyseur quadripolaire. Les spectres de masse ont été obtenus par ionisation électronique à 70 eV. La plage de masse balayée en 0.6 s est comprise entre m/z de 50 et 950. La température de la source d'ionisation est fixée à 200 °C et la ligne de transfert à 250 ou 300 °C (selon le poids moléculaire des composants). Les spectres de masse ont ensuite été comparés aux standards disponibles au laboratoire (notamment la bétuline, le lupéol, la lupénone pour le brai de bouleau et l'acide abiétique pour les résines et goudrons de *Pinaceae*) ainsi qu'aux données disponibles dans la littérature (Binder *et al.*, 1990; Hayek *et al.*, 1990; Aveling and Heron, 1998; Regert *et al.*, 1998; Van den Berg *et al.*, 2000; Connan *et al.*, 2002; Engenberg *et al.*, 2002; Colombini *et al.*, 2005; Osete-Cortina *et al.*, 2005; Helwig *et al.*, 2008; Kurt *et al.*, 2008; Loizzo *et al.*, 2008; Kurt et Isik, 2012). La librairie NIST a également été exploitée pour l'interprétation de certains spectres de masse.

II.1.2.3.3. Comparer les fractions solubles des échantillons : ajout d'un standard interne

Afin de quantifier la matière organique soluble dans chaque échantillon, un étalon interne a été ajouté avant analyse en GC-FID.

C'est l'acide heptadécanoïque (C17:0) qui a été choisi puisqu'il est très peu répandu dans la nature. Il est par ailleurs absent des résines et rarement présent ou sous forme de traces dans les goudrons végétaux (cf. partie II.2). Lors des analyses par les méthodes chromatographiques décrites précédemment, son temps de rétention est bien inférieur à celui des triterpènes pentacycliques, mais également à celui des diterpènes hydroxylés. Il est cependant supérieur à la plupart des hydrocarbures triterpéniques (excepté le rêtène). Peu volatile, sa concentration reste inchangée malgré les évaporations successives de solvant sous gaz inerte lors des triméthylsilylations. Il ne sera cependant pas introduit lors des injections par la méthode chromatographique dédiée aux composés lourds (sur colonne 15 m), la programmation des températures, notamment de l'injecteur (350 °C) étant trop élevée. Les injections tests à différentes concentrations par rapport à des standards commerciaux (présentés en annexe 8) montrent que la quantification de triterpènes pentacycliques comportant un alcool (lupéol), un dialcool (bétuline), une cétone (lupénone), mais également un diterpénol (acide abiétique) est fiable. Cependant, la quantification d'échantillons tels que les goudrons végétaux (avec parfois des fractions insolubles et des inclusions inorganiques) peut être plus compliquée et n'offre pas toujours la même répétabilité, d'autant plus lorsqu'il s'agit d'échantillons archéologiques. De plus, les injections manuelles en *on-column* ne peuvent pas toujours être effectuées avec la même précision.

Pour le brai de bouleau, la comparaison entre échantillons se fera par rapport à la bétuline, le biomarqueur majoritaire et généralement présent en quantité suffisante, même au sein d'échantillons dégradés. En plus d'éventuelles polymérisations, ce marqueur peut diminuer lors d'une carbonisation partielle du matériau. Il peut donc également être lié à des dégradations thermiques très importantes. Cette éventualité peut être considérée notamment lorsque la proportion de biomarqueurs par rapport aux marqueurs de dégradation issus de leur dégradation (BM/MD) est également très faible.

II.1.3. Développements analytiques

II.1.3.1. Identifier les fractions non organiques : observation et analyses par MEB-EDX

Potentiellement présents sous forme d'inclusions, des éléments minéraux ont pu être utilisés en tant que charges lors de la confection de matériaux adhésifs ou intégrés dans des procédés décoratifs (Colombini *et al.*, 2003). Les inclusions inorganiques n'ont que très rarement été recherchées et aucune méthodologie ni aucun référentiel n'a clairement été mis en œuvre pour leur étude.

Un mode opératoire pour l'analyse des éventuelles fractions non organiques au sein de matrices organiques a été mis en place en collaboration avec A.-S. Le Hô au C2RME. Plusieurs milligrammes de matière doivent cependant être disponibles pour le protocole élaboré. Le prélèvement doit être effectué au cœur de l'échantillon pour éviter les modifications et/ou contaminations post-dépositionnelles du matériau. Par exemple, il est nécessaire de s'affranchir des fines couches de sédiments présentes sur la surface externe des échantillons. De la même manière que pour l'observation au microscope optique (effectuée en parallèle), une section en coupe plane du matériau est préférable car elle est plus représentative de l'échantillon que sa seule surface. Le fragment d'échantillon prélevé (généralement 3 mm de diamètre) est, dans cette intention, inclus dans une résine en polyester. Une fois solidifiée, la résine est sectionnée pour obtenir une surface plane de l'échantillon. La face apparente de l'échantillon est ensuite polie. Après observation au microscope optique, l'échantillon est métallisé avec un film de carbone puis analysé au MEB-EDX. L'appareil utilisé est un Philips XL30 CP, avec un filament en tungstène. L'appareillage EDX est un Oxford instruments Silicon Drift Detector X-MAX 50. La tension d'accélération (Acc v) était de 20 kV, la pression de 4.10^{-5} mBar pour l'appareil calibré 10 mm entre la sortie des électrons et l'échantillon. L'imagerie est obtenue par électrons retro-diffusés, qui donnent une information relative au numéro atomique (Z) des atomes constituant le matériau étudié : plus l'élément détecté est léger plus il apparaît sombre sur l'image obtenue. Les données d'imagerie et d'analyse élémentaire ont été traitées grâce au logiciel INCA.

II.1.3.2. Élargir le corpus d'échantillons accessibles à l'analyse : la prise en considération des micro-résidus

La caractérisation de micro-résidus organiques, parfois uniquement détectables sous loupe binoculaire ou sous microscope sur des pièces lithiques, est un réel défi analytique. En effet, les tracéologues observent fréquemment de telles traces. Or, il est à l'heure actuelle très difficile d'en mener à bien une identification précise. Que l'on songe au millier de pièces moustériennes présentant des micro-résidus publiées par Eric Boëda et son équipe (Boëda *et al.*, 1996, 2008) dont seulement 6 ont pu faire l'objet d'une caractérisation physico-chimique mettant en évidence l'utilisation de bitume. Récemment, l'équipe de Ludovic Bellot-Gurlet a mis en place une méthode fondée sur les méthodes de spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) et la déconvolution des bandes de vibration des liaisons C-H afin de distinguer les résines entre elles (Daher *et al.*, 2010). Cette méthode est potentiellement adaptable à de très petits résidus sur des objets archéologiques. Si elle est efficace sur les résines, elle n'est malheureusement pas adaptée

aux goudrons végétaux qui représentent la majorité des micro-résidus observés sur les pièces lithiques préhistoriques. Or, le jour où l'on sera à même de caractériser ce type de micro-résidu, nous démultiplierons considérablement le nombre d'échantillons étudiables et ouvrirons ainsi de nouvelles perspectives d'étude des techniques d'emmanchement notamment.

Concernant les supports céramiques, les résidus de réparation ou d'imperméabilisation sont parfois seulement préservés dans la porosité de la matrice céramique.

Ainsi, dans le cas de vestiges organiques très fugaces, soit la taille du prélèvement interdit tout prélèvement, soit le prélèvement est possible mais la quantité de matière tellement faible qu'une seule analyse est possible. Lorsqu'elle est destructive, cela empêche toute investigation complémentaire par la suite.

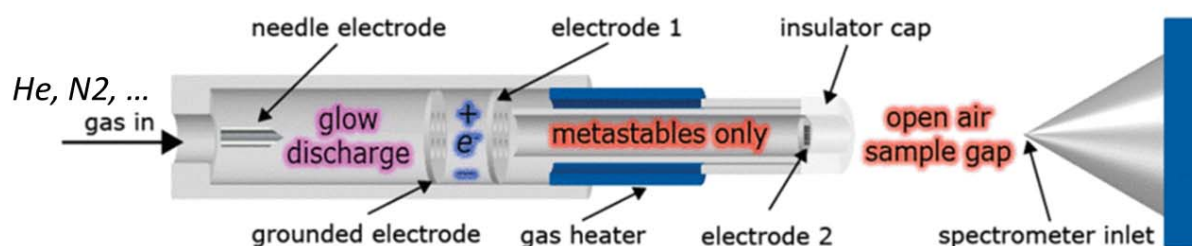
Afin d'accéder à ce type d'échantillon conservé en très faible quantité sur des supports variés, nous avons exploré deux voies analytiques en spectrométrie de masse (AccuDART ToF) et en spectroscopie infrarouge (ATR-IRTF-microscopie optique) à l'aide de collaborations avec JEOL et l'UMR MONARIS.

II.1.3.2.1. *AccuDART TOF MS*

Le DART (*Direct Analysis in Real Time*) est une source ionique, récemment développée par la société JEOL, qui permet, en théorie, l'analyse d'échantillons à pression atmosphérique, directement sur les objets archéologiques (Roper-Miller *et al.*, 2007; Vaclavik *et al.*, 2010). Couplée avec un TOF-MS (*Time-of-Flight Mass Spectrometer*), cette technique fournit des informations sur la composition moléculaire des échantillons. De même que la DI-MS, elle permet d'obtenir une vision globale du mélange moléculaire composant le matériau et ainsi de discriminer les différentes familles chimiques.

II.1.3.2.1.1. *Le principe*

Le principe du DART est fondé sur les interactions (à pression atmosphérique) d'atomes ou molécules aux états électroniques excités avec l'échantillon et les gaz atmosphériques.



Réactions estimées pour le transfert de protons :

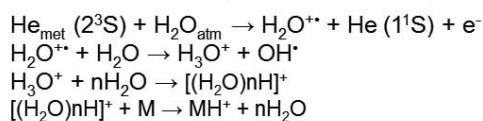


Fig. 45. Principe de la source DART (D'après Jeol, Introduction of AccuTOF DART and its application)

Un flux d'hélium traverse une chambre à l'intérieur de laquelle des électrodes permettent la production d'un plasma. Des ions, des électrons et des atomes à l'état excité (métastables) sont alors formés dans ce plasma. De nouvelles électrodes (disque et grille, voir le schéma ci-dessous) permettent de capter la plupart des particules chargées du plasma. Ainsi, seules les molécules du gaz neutre à l'état excité sont émises dans les gaz atmosphériques. La rencontre de ces gaz va créer des clusters qui permettront la désorption de la surface de l'échantillon. Le gaz peut alors, si on le désire, être chauffé. Cela permet d'optimiser la vaporisation et la désorption des surfaces (notamment pour les composés dont les masses molaires sont les plus élevées).

II.1.3.2.1.2. Premiers tests et résultats

Les premiers essais analytiques ont été effectués au sein de la société Jeol. Préalablement, des échantillons de référence (fragments solides) de composition moléculaire connue (analyses en GC-MS) ont été testés. Ces références incluaient des échantillons commerciaux (cire d'abeille, résine de pin et résine de pistachier), mais également des micro-prélèvements d'échantillons archéologiques retrouvés en quantité importante et publiés antérieurement. Une résine de pin du site de La Fangade (Regert, 2004) et un brai de bouleau du site du Grand Aunay (Regert *et al.*, 2003) ont ainsi été intégrés à ces tests.



Fig. 46. Analyse d'une référence par AccuDART-TOF.

Les spectres de masse obtenus lors de l'analyse DART-TOF-MS montrent, pour chacune de ces références, un signal caractéristique des ions moléculaires présents dans les mélanges. La résine de pistachier est notamment identifiée par l'ion moléculaire qui est caractéristique à la fois de l'acide moronique et des acides masticadiénique et isomasticadiénique (MH^+ : 455), mais également de l'acide oléanone (MH^+ : 457,35). La résine de pin, qu'il s'agisse d'une référence moderne (RN10E) ou archéologique (MR0701), est identifiée par l'ion moléculaire de l'acide pimarique, l'acide isopimarique et l'acide seco-déhydroabiétique (MH^+ : 303,23). Ce pic moléculaire est plus intense pour la résine de pin de référence moderne en raison de la présence des acides abiétique et palustrique. Au contraire, les ions moléculaires caractéristiques des marqueurs de dégradation que sont l'acide déhydroabiétique, l'acide abiéta-2,7,13-triénoïque (MH^+ : 301,21), de l'acide

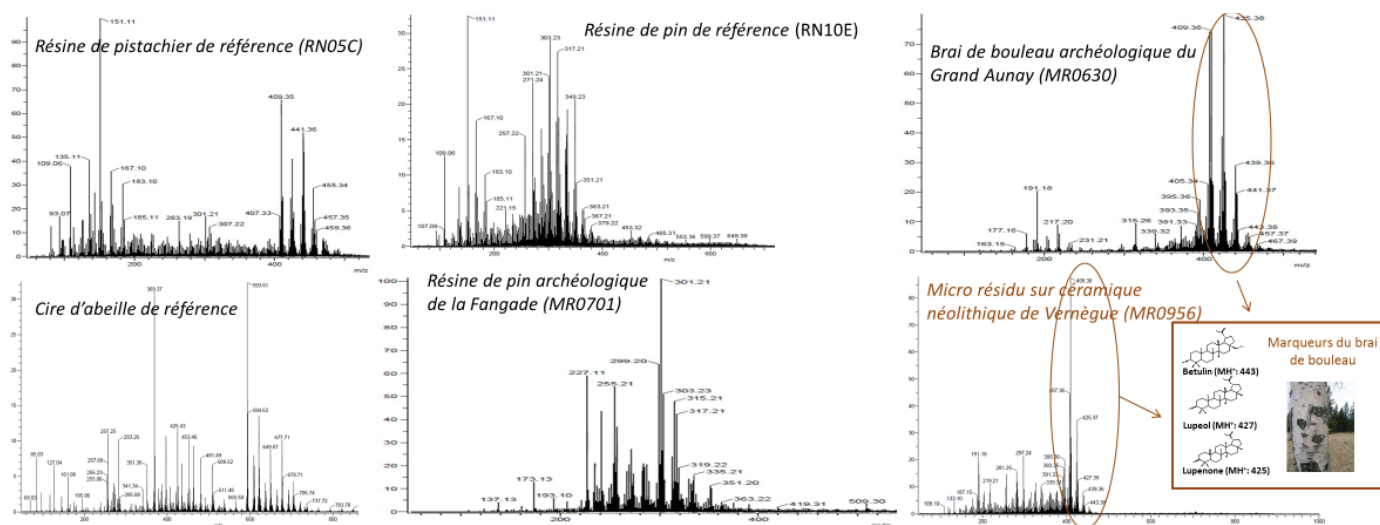


Fig. 47. Spectres de masses obtenus par analyse AccuDART-TOF.

7-oxo-déhydroabiétique (MH^+ : 315,21) et de l'acide abiéta-8,11,13,15-tetraénoïque (MH^+ : 299,20) sont plus intenses dans la résine archéologique. Les ions moléculaires qui pourraient correspondre à des abiétanes oxydés tels que l'acide 7-hydroxy-déhydroabiétique (MH^+ : 317,21) sont également visibles dans les deux résines. Les brais de bouleau expérimentaux présentés par la suite (cf. I.2.1.) n'étaient pas encore disponibles lors des tests DART TOF-MS. Nous avons donc utilisé, pour référence, un échantillon de brai de bouleau archéologique (MR0630) provenant du site protohistorique du Grand Aunay (Regert *et al.*, 2003) dont les quantités importantes (14.3 g) autorisaient un second micro-prélèvement. Les ions moléculaires caractéristiques du brai de bouleau ont été facilement détectés. Les biomarqueurs principaux tels que la bétuline, l'érythrodiol (MH^+ : 443.38), le lupéol (MH^+ : 427.39) et l'acide bétulinique (MH^+ : 457.37) sont présents. Le pic majoritaire à 425.8 pourrait résulter de plusieurs marqueurs de dégradation (lupénone, allobétul-2-ène, lupa-2,20 (29)-diène-28-ol et 3-oxobétulane). De même, les pics importants à 441 et à 409 attesteraient de la présence de la bétulone et du lupa-2,20 (29)-diène et d'isomères de ces composés. Enfin, le pic à 439 pourrait correspondre au 28-oxoallobétul-2-ène et à l'acide lupa-2,20 (29)-dien-28-oïque et/ ou isomère(s).

Trois échantillons archéologiques inconnus ont ensuite été analysés directement sur leur support. Pour deux d'entre eux, il s'agissait de résidu présent sur des outils lithiques provenant des sites mésolithiques de Trou al'Wesse en Belgique (MR0893) et de Rochedane en Rhône-Alpes (MR0950). Le dernier est un résidu présent sur une céramique provenant du site de Vernègue dans les Bouches-du-Rhône (MR0956). Les analyses sur supports lithiques des deux échantillons mésolithiques se sont avérées être des échecs. En effet, l'un d'entre eux (MR0950, Rochedane) révèle la présence très importante de pics caractéristiques de phtalates (m/z 149.02, MH^+ : 391.28) et donc de matières plastiques provenant probablement du minigrép dans lequel il était stocké. Le second (MR0893, Trou al'Wesse) a fourni un spectre intense correspondant vraisemblablement à l'encre ayant servi à marquer le silex, pourtant appliquée sur la face opposée présentée au faisceau du DART. Enfin, l'analyse du résidu présent sur le tesson de céramique néolithique (MR0956,

Vernègue) a permis de déceler la présence d'ions moléculaires caractéristiques de brai de bouleau, en comparaison avec le spectre obtenu sur le brai de bouleau du Grand Aunay.

Bien que cette analyse élargisse les possibilités d'études d'échantillons archéologiques, elle comporte quelques limites. En effet, elle n'est pas totalement non destructive puisque la source qui émet le faisceau d'hélium doit être chauffée jusqu'à 200 °C afin d'obtenir une désorption suffisante et une bonne résolution des pics de fragmentation. L'autre inconvénient concerne les pièces marquées à l'encre ou recouvertes en partie de vernis. La moindre écriture sur une pièce archéologique, même éloignée du résidu organique, semble masquer la totalité du signal. Enfin, un conditionnement trop long dans un matériau plastique contamine le matériau. Les contaminants plastiques sont alors facilement détectés lors d'une analyse de surface et leur signal vient masquer les pics liés au matériau archéologique.

II.1.3.2.2. *ATR-IRTF-microscopie optique*

Une seconde approche est l'analyse vibrationnelle localisée (en collaboration avec L. Bellot-Gurlet, MONARIS). Le micro-résidu, après avoir été au préalable ciblé lors de l'observation au microscope optique, est analysé par ATR (*Attenuated Total Reflectance*)-Infrarouge à transformée

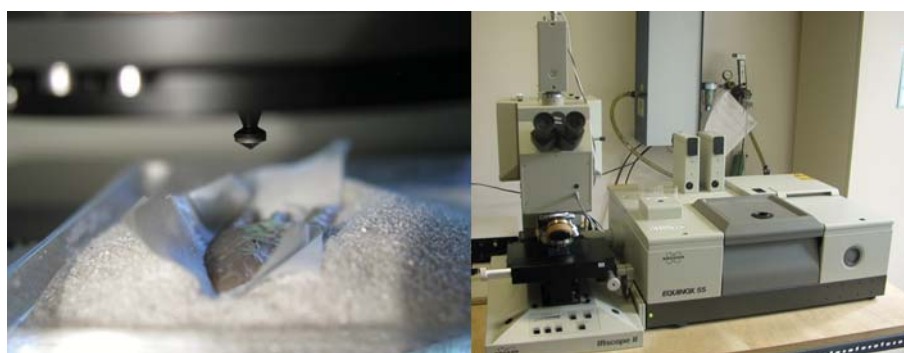


Fig. 48. Analyse par microATR-IRTF.

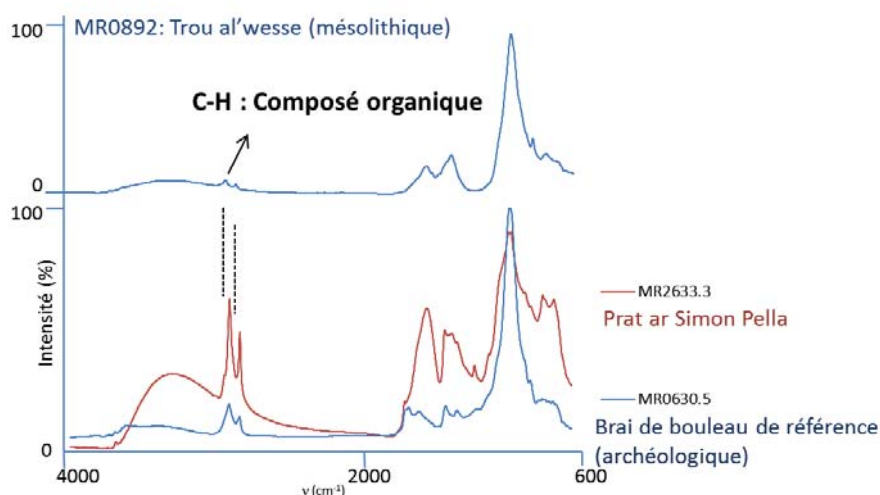


Fig. 49. Comparaison des spectres IRTF d'un échantillon de Trou al'Wesse, Prat ar Simon Pella et d'un brai de bouleau de référence.

de Fourier. L'appareil utilisé est un ATR-IR avec un objectif micro-ATR germanium de Bruker. La surface du cristal disponible pour le contact a un diamètre de 100 μm . La fenêtre spectrale d'analyse s'étend de 600 à 4000 cm^{-1} . Sans aucun prélèvement, il est possible de s'assurer du caractère organique de l'échantillon, voire de préciser son origine végétale ou animale s'il n'est pas trop dégradé et/ou pollué.

Des standards commerciaux (bétuline, lupéol et lupénone) et des références (une résine de pin et un brai de bouleau archéologique), ont préalablement été analysés.

De faibles bandes correspondant aux liaisons C-H ont été observées pour les échantillons des sites de Rochedane et de Trou al'Wesse, témoignant de la présence d'un matériau de nature organique. Les échantillons sur outils lithiques de Prat ar Simon Pella (Néolithique, Bretagne) et de Bringairet (Néolithique final et Âge du Bronze ancien, Languedoc-Roussillon) montrent







Sites archéologiques	Echantillons	ATR-IRTF couplé un à microscope optique
Trou Al'Wesse (Beuronien, Belgique)	 MR0891	Liaison C-H : organique
Trou Al'Wesse (Beuronien, Belgique)	 MR0892	Liaison C-H : organique
Trou Al'Wesse (Beuronien, Belgique)	 MR0893	Liaison C-H : organique
Rochedane (Azilien, Franche-Comté)	 MR0950	Liaison C-H : organique
Prat ar Simon Pella MR2632, MR2633, MR2634 (Néolithique, Bretagne)	 MR2633	-Liaison C-H, C=O : organique -Spectre « type goudron végétal »
Bringairet (Néolithique, Languedoc-Roussillon)	 MR2634	-Liaison C-H, C=O : organique -Spectre « type goudron végétal »

Fig. 50. Résultats des analyses microATR-IRTF.

clairement un signal organique caractérisé par la présence de bandes CH et CO ; les empreintes spectrales obtenues sont proches de celle d'un goudron végétal.

II.1.3.2.3. Les analyses sans prélèvement : discussion

Nos connaissances sur la gestion et l'exploitation des substances naturelles sont plus que lacunaires en Préhistoire en raison de la sensibilité de ces matériaux aux processus naturels de dégradation conduisant soit à leur totale disparition soit à la conservation de très faibles quantités de matière. Le développement et l'application de techniques permettant de procéder à des analyses non destructives *in situ* de micro-échantillons sur divers supports ouvrent cependant des voies prometteuses pour accéder à la nature de ces résidus permettant d'élargir le corpus archéologique aux micro-résidus. La présence de matière organique peut être mieux aisément révélée en IRTF, cette technique permettant même parfois d'obtenir une empreinte spectrale qui peut être rapprochée de celle de matériaux de référence. Il est alors possible de proposer des hypothèses sur la nature des matériaux conservés. L'Accu DART ToF-MS, quant à lui, altère un peu l'échantillon en raison de la température atteinte par l'analyse et pourrait donc être mis en œuvre après une première caractérisation en ATR-IRTF microscopie optique, permettant de préciser la gamme de molécules et donc de matériaux contenus dans l'échantillon, notamment en distinguant les substances diterpéniques de celles composées de triterpènes. Si ces techniques ne permettent par le même niveau d'identification des matériaux et la même précision au niveau de la connaissance du degré d'altération ou de transformation d'un matériau, elles constituent néanmoins des voies prometteuses lorsque de très faibles quantités de matière sont disponibles.

En effet, lorsque les quantités de matière le permettent, les analyses CPG-FID, MS sont les seules qui peuvent révéler la complexité du mélange moléculaire composant l'échantillon. La présence de biomarqueurs et/ou de marqueurs de dégradation permettent de comparer les échantillons entre eux, peuvent indiquer le degré de dégradation de l'échantillon, mais également la présence éventuelle d'adjuvants organiques dans une matrice organique majoritaire (mélange de résines, ajout de cires, de graisses animales et/ou végétales...).

II.1.4. **Analyse spatiale : création d'une base de données (Access) et d'un système d'information géographique (SIG)**

Afin d'appréhender les réseaux d'acquisition des matières premières impliquées dans la constitution des matières adhésives étudiées dans le cadre de cette thèse (bitumes, résines et goudrons végétaux), nous avons mis en place une méthodologie fondée sur un système de base de données (*Betula-adhésif* - Maxaur) couplé à un système d'information géographique permettant de géoréférencer (i) les sites archéologiques au sein desquels des matières adhésives (ou liées à l'imperméabilisation de récipients en céramique) ont été identifiées et (ii) les sources naturelles de bitume et de matières premières végétales.

Les résines et goudrons végétaux retrouvés en contexte archéologique ont été recensés, contextualisés, hiérarchisés et spatialisés. Les sources de matière première ont été identifiées et/ou modélisées selon les aires chrono-culturelles considérées en collaboration étroite avec Auréade Henry, post-doctorante au MNHN. Ces recherches ont été menées dans le cadre de

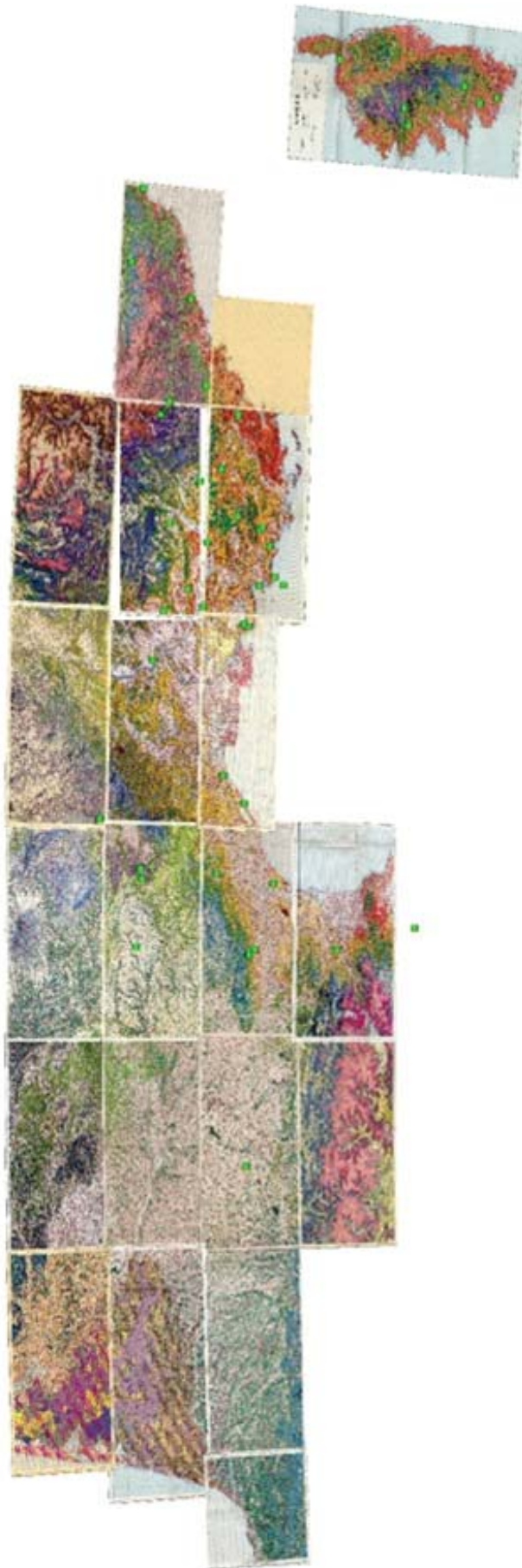


Fig. 52. Carte de végétation actuelle du sud de la France et zone d'identification de *betula* au Néolithique et à l'âge du Fer (points verts).

l'ANR Exsudarch (dir. M. Regert, en collaboration avec Auréade Henry, Claire Delhon, Antoine Pasqualini, Arnauld Jouvenez et Gourguen Davtian).

Dans un premier temps, j'ai constitué une base de données regroupant tous les matériaux aux propriétés adhésives et hydrophobes recensés dans la littérature (cf. chapitre premier) et au sein du corpus considéré dans ce doctorat. Les informations concernant la qualité et la quantité des substances naturelles ont été articulées avec la géolocalisation des sites, les niveaux archéologiques, leurs attributions culturelles, les types d'occupations et les datations. Les résultats des analyses chimiques sont également répertoriés en lien avec chaque échantillon.

Dans un second temps, une base de données paléobotanique a été greffée (travaux d'Auréade Henry et Claire Delhon). Cette seconde base devait initialement contenir des informations sur un grand nombre de taxons. Compte-tenu de l'ampleur de la tâche, elle a finalement été recentrée sur le genre *Betula*. Elle recense les études palynologiques et anthracologiques effectuées en Méditerranée nord-occidentale à l'Holocène, mais intègre également des données concernant la couverture végétale actuelle. Elle permet ainsi d'évaluer la répartition biogéographique du bouleau au fil du temps (environnement et écologie du taxon).

En s'appuyant sur la base de données *Betula-adhésif* (Maxaur), un système d'information géographique (SIG) a été mis en place. Les substances naturelles archéologiques ont pu être spatialisées et catégorisées selon leurs attributs (natures, chronologie et fonctions notamment, cf. I.4.). Une carte distance-coût a été établie à partir des sites archéologiques où du brai de bouleau avait été mis en évidence. Les aires de répartition des bétulaies ont été intégrées au modèle après leur modélisation. Différents outils de l'analyse spatiale ont été utilisés pour aboutir à ce résultat :

- la création intègre un Modèle numérique de terrain (MNT) de 50 m de précision pour la Provence et 200 mètres pour la Méditerranée nord-occidentale (G. Davtian, CEPAM).
- le calcul d'une carte des contraintes à partir de la carte des pentes ($C = 0.031p^2 - 0.025p + 1$, avec C = contrainte pour une unité de terrain et p = pente).
- l'édition de la carte distance-coût en kilomètres à partir de chaque site archéologique qui exclut les zones non accessibles (reliefs escarpés et espaces maritimes).

Les résultats de cette approche seront détaillés et discutés dans le dernier chapitre de cette thèse.

II.2. APPROCHE EXPÉRIMENTALE : FABRICATION DE BRAI DE BOULEAU

Le bilan des matériaux exploités pour leurs propriétés adhésives et imperméabilisantes, effectué dans le premier chapitre de ce mémoire, montre que dans le cadre chrono-culturel de notre étude et notamment au Néolithique, le brai de bouleau est le matériau prépondérant. Les procédés de fabrication de ce goudron sont cependant mal connus et les savoir-faire ont aujourd'hui pratiquement disparu. Une production expérimentale de brai de bouleau était donc nécessaire afin de mieux connaître ce matériau.

Des résines et goudrons de conifère sont également retrouvés en Méditerranée et en Europe de l'ouest ponctuellement jusqu'à l'âge du Fer et de plus en plus fréquemment à partir de cette période.

L'approche expérimentale développée dans cette étude n'intégrera cependant pas la fabrication de ces matériaux. Ce choix est lié à l'utilisation plus secondaire des résines et goudrons de conifère dans le cadre chrono-culturel considéré (marginale au Néolithique), mais surtout à l'existence de travaux ethno-historiques et expérimentaux plus nombreux concernant leur récolte et leur production (cf. I.3.). De plus, les stratégies d'approvisionnement semblent moins complexes à définir pour la résine ou le goudron de pin (seuls conifères identifiés en contexte archéologique en Europe et Méditerranée occidentale). Cette espèce est en effet présente abondamment dans les régions considérées dans notre étude, ce qui n'est pas toujours le cas du bouleau, notamment en région méditerranéenne.

II.2.1. Objectif et état de la question

L'objectif de ces travaux expérimentaux, qui s'inscrivent dans le cadre de l'ANR EXSUDARCH (dir. M. Regert, avec la collaboration d'Isabelle Théry-Parisot, de Sylvie Beyries, d'Alain Carré, de Cédric Lepère et d'Arnaud Mazuy), est de rechercher des éléments objectifs permettant de déterminer les techniques de fabrication, et au-delà les chaînes opératoires de production du brai de bouleau au Néolithique et pendant la protohistoire, depuis l'acquisition de la matière première jusqu'à l'obtention du brai. Nous souhaitons produire ce goudron selon différents procédés techniques et créer des référentiels pour différentes échelles d'observation (de l'œil nu à l'échelle moléculaire). Ce travail s'est focalisé sur les aspects de la fabrication et n'a pas abordé les aspects fonctionnels qui nécessitent de déterminer les propriétés physico-chimiques du brai produit dans le cadre de collaborations avec des physiciens (Gaillard *et al.*, sous presse). Ce type de recherche pourra être mis en œuvre par la suite comme une perspective ouverte par ce travail.

Préalablement aux expérimentations, nous avons effectué un large dépouillement des données bibliographiques (cf. chapitre premier).

Qu'il s'agisse de sources historiques, ethnographiques, ou de travaux d'autres expérimentateurs, les informations concernant les différents procédés de fabrication sont finalement très lacunaires et même parfois contradictoires. Par exemple, selon les sources ethnographiques ou ethno-historiques, l'écorce qui est la matière première, doit être préférentiellement recueillie sur de jeunes arbres ou sur des arbres plus âgés, voire morts (Schoknecht et Scharze 1964 ; Rajewsky, 1970 ; Henry, 2012). Les auteurs peuvent également indiquer des prélèvements à différentes saisons ou à différentes hauteurs de l'arbre. Les modes opératoires sont peu décrits, en particulier pour le goudron d'écorce de bouleau, par rapport aux goudrons de conifères qui ont été beaucoup plus étudiés (Engerberg *et al.*, 2002 et 2003, Hjulström *et al.*, 2006, Kurt *et al.*, 2008 ; Kurt et Isik, 2012 ; Burri, 2012). En effet, les températures et les durées de chauffe sont peu ou mal définies ; elles peuvent être variables selon les expérimentateurs et peu de résultats sont généralement présentés (Neubauer et Schwörer, 1988 ; Neubauer-Saurer, 1997 ; Czarnowski *et al.*, 1990 ; Kurzweil et Todtenhaupt, 1991 ; Charters *et al.*, 1993 ; Aveling, 1997 ; Aveling et Heron, 1998 ; Koller et Baumer, 2001 ; Sauter *et al.*, 2000). Enfin, aucune comparaison n'a été effectuée entre les différentes techniques de production.

Nous souhaitons donc avoir une approche plus méthodique des procédés.

II.2.2. Protocoles généraux et choix des expérimentations

Aucun procédé de fabrication du brai de bouleau n'est connu pour la pré- et la protohistoire. En effet, contrairement aux époques plus tardives, les témoins des systèmes de production n'ont pas été retrouvés. Si l'utilisation de récipients en céramique peut être envisagée à partir du Néolithique, la découverte de brai de bouleau pour des périodes plus anciennes montre qu'il est également possible d'en fabriquer sans ces récipients. Nous avons choisi de produire expérimentalement du brai de bouleau selon les deux seuls procédés connus. Nous avons testé la technique du double-pot, connue en contexte archéologique depuis l'Antiquité pour la fabrication de goudron de conifère et depuis le début du Moyen Âge dans le monde slave pour le brai de bouleau (cf. chapitre premier). Il s'agit d'ailleurs de la seule technique avérée archéologiquement pour la production de brai de bouleau Kurzweil et Todtenhaupt 1991. Cette technique « *per descensum* » permet d'obtenir un goudron « pur » à l'état liquide et visqueux, comportant des propriétés péguieuses. Nous avons également testé la technique dite du simple-pot dont le fonctionnement est connu uniquement par l'expérimentation (Neubauer et Schwörer, 1988 ; Neubauer-Saurer, 1997). Cette technique ne permet pas la séparation entre le goudron s'exsudant et les résidus de matière première. Le matériau obtenu associe donc le goudron et d'autres parties de l'écorce « réduite ».

Nos recherches s'étant focalisées sur la préhistoire récente, nous nous sommes concentrés sur les techniques de production utilisant des récipients en céramique et n'avons pas exploré de méthode sans poterie. Mentionnons néanmoins que les exemples expérimentaux connus de fabrication sans céramique permettent la confection d'un matériau de type « simple-pot » (Osipowicz, 2005), c'est-à-dire l'obtention d'un produit qui, après traitement thermique, comprend un grand nombre d'impuretés liées à la matière première utilisée (résidus d'écorce à différents états de carbonisation). Aucun exemple de fabrication de goudron d'écorce de bouleau *per descensum* sans récipient céramique n'est connu.

Deux procédés différents permettant la confection de deux qualités de matériaux ont donc été expérimentés. Ces systèmes ont été paramétrés (températures, temps de chauffe, matières premières utilisées) afin d'obtenir des brais aux propriétés adhésives et imperméabilisantes. Par la suite (chapitre III), les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par MEB-EDX, DI-MS, GC-MS et GC-FID, pour essayer de corrélérer la composition chimique des brais obtenus avec les conditions de fabrication.

II.2.3. Prélèvement des matières premières

Par souci de préservation de l'arbre, les campagnes de prélèvement ont été effectuées lors des périodes de circulation maximale de la sève élaborée. Trois campagnes de prélèvement ont été effectuées dont 2 à Isola, dans le Mercantour (Alpes Maritimes) à 1300 m d'altitude (mai 2012¹ et avril 2013²) et une à Quenza, dans l'Alta Rocca (Corse-du-Sud) à 800 m d'altitude (fin mai

1. Récolte collective avec la participation de S. Beyries, M. Bondetti, A. Henry, A. Mazuy, M. Regert et I. Théry-Parisot.

2. Récolte collective avec la participation d'A. Mazuy.

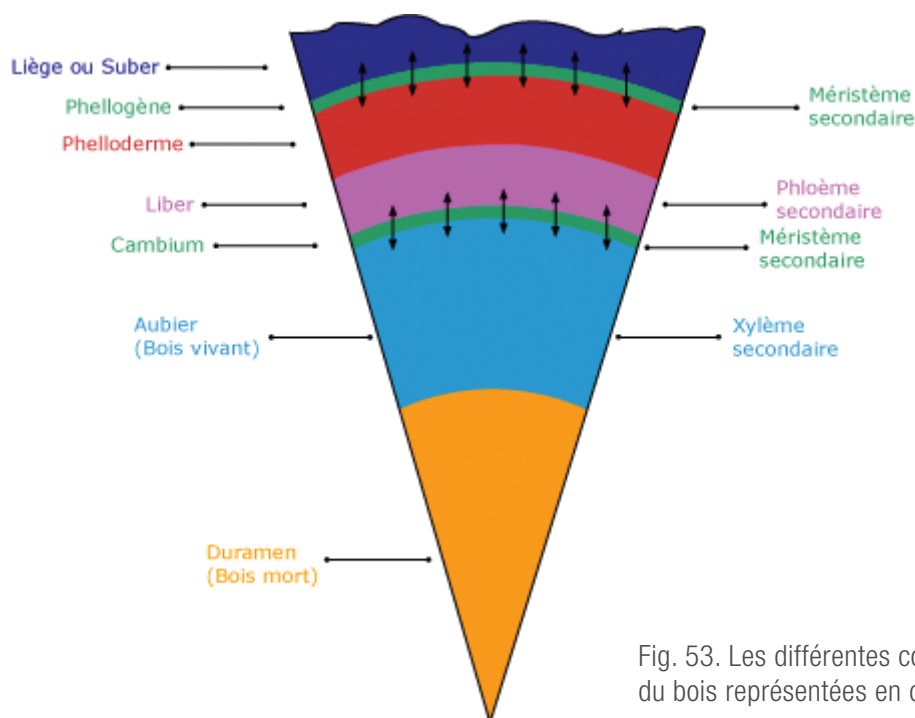


Fig. 53. Les différentes couches d'écorces et du bois représentées en coupe transversale.

2012³). Les écorces de bouleau acquises dans le Mercantour ont été prélevées parmi les bétulaies les plus proches du littoral liguro-provençal. En Alta Rocca, les écorces ont été prélevées sur des individus isolés et il faut, aujourd'hui, atteindre des massifs corses de plus haute altitude pour retrouver une plus grande densité de bouleau.

Seule les écorces de *Betula pendula* (bouleau verruqueux) ont été récoltées pour ces expérimentations. Il s'agit en effet d'une des rares, voire la seule espèce de bouleau pouvant être présente sous forme de bétulaie sur les reliefs méditerranéens. La récolte de cette écorce nous a permis de prélever une quantité suffisante de matière première pour nos expérimentations dans un temps d'acquisition raisonnable. Lors de l'écorçage, nous avons prélevé le suber (écorce externe). L'objectif était d'éviter d'endommager le liber et le cambium (zone génératrice des cellules du bois vers l'intérieur et de l'écorce vers l'extérieur). La dégradation du liber et du cambium entraîne en effet la mort de l'arbre s'ils sont incisés tout autour de l'arbre. Les bouleaux sur lesquels l'écorce a été prélevée étaient toujours en vie un an plus tard avec une enveloppe de protection marron foncé formée. Outre les écorces provenant de bois sur pied, nous avons également prélevé des écorces sur des bois morts. Lors de prélèvement sur bois vivant, les écorçages se sont faits à chaque fois à hauteur d'homme (de 1 m à 2 m de hauteur).

Pendant ces campagnes, nous avons prélevé différentes qualités d'écorces. Une première, dénommée « écorce lisse », présentait une surface interne et externe totalement lisse. De consistance souple, sa surface interne pouvait varier de la couleur jaune à rosé. Une seconde qualité, dénommée « écorce avec verrues internes » comportait des verrues internes, formées naturellement par certains *Betula pendula*, la rendant moins flexible, mais avec un aspect externe et une coloration interne similaire à l'« écorce lisse ». Enfin, nous avons récolté de l'écorce dégradée,

3. Récolte collective avec la participation de K. Pêche-Quilichini.

sur du bois altéré en forêt, sujet aux attaques microbiennes. Ces différentes qualités d'écorces ont été utilisées, lors des expérimentations de fabrication de brai, fraîches (récoltées 10 à 15 jours avant la production) ou sèches (récoltées 6 mois à un an avant la production).

Lors des différentes campagnes, la récolte de l'écorce s'est faite plus ou moins facilement selon l'arbre, voire la période de récolte. Le temps et la difficulté de l'acquisition de la matière première

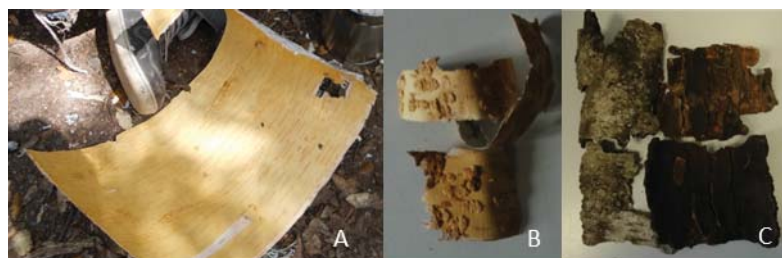


Fig. 54. Les 3 grandes catégories d'écorce recueillies et utilisées dans l'étude (A = lisse ; B = lisse + verrues internes ; C = dégradée).

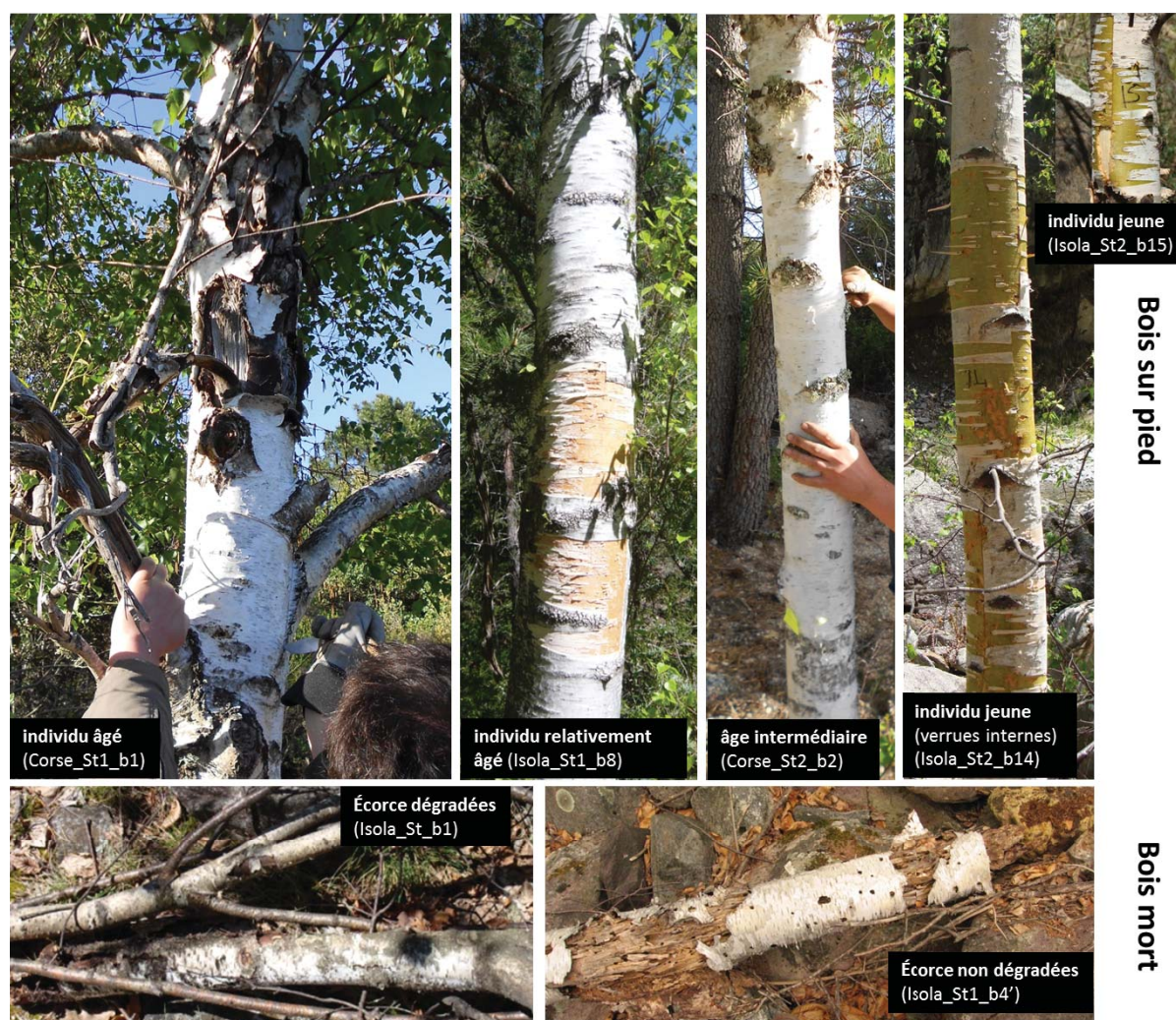


Fig. 55. Catégories de bouleaux sur lesquels les écorces ont été récoltées.

Arbre										Ecorce			
Localisation	Période de récolte	Station	Echantillon	Circonf. (cm)	Dia. (cm)	Hauteur prélèvements (cm)	Description	Âge	Ecorçage	Qualité écorce récoltée	Qualité écorce utilisée		
Alpes-Maritimes, Mercantour, Isola	station I		betula pendula 2	63,5	20	140 à 175	bois sur pied	individu relativ. âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante avec protubérances (verrues externes)	lisse avec verrues externes nombreuses	
			betula pendula 4	33	11	104 à 56	bois sur pied	individu relativ. âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante, tronc en partie crevassé de bourrelets subéreux	lisse et souple (partie sans bourrelets utilisée)	
			betula pendula 5	-	5	-	bois mort, possible maladie	-	très facile	A	mauvaise qualité en partie pourrie avec restes de bois mort	dégradée	
			betula pendula 8	78	25	150 à 200	bois sur pied	individu relativ. âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante	lisse et souple	
			betula pendula 13	54	17	100 à 150	bois sur pied	individu relativ. âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante	lisse et souple	
	Station II			betula pendula 14	38	12	110 à 235	bois sur pied, bord de rivière	Jeune	difficile	D	blanche avec protubérances (verrues internes) sur bois vert	lisse avec verrues internes
				betula pendula 15	23	7	140 à 180	bois sur pied, bord de rivière	Jeune	difficile	D	blanche, lisse, luisante, sur bois vert	
				betula pendula 17	47	15	0 à 100	bois sur pied, bord de route	individu âgé	relativement facile	C	avec protubérances (verrues), écorce assez rigide	lisse avec verrues internes
				VRAC 1	-	-	-	bois mort au sol	-	très facile	A	mauvaise qualité avec restes de bois	dégradée
				betula pendula 4'	38	-	-	bois mort au sol	-	très facile	A	blanche, lisse, luisante avec résidus de bois	lisse et souple (netoyée)
	station I			betula pendula 2'	30	15	100 à 150	bois sur pied	âge intermédiaire	facile	B	blanche, lisse, luisante	lisse et souple
				betula pendula 3'	30	15	100 à 200	bois sur pied	individu relativ. âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante avec protubérances (verrues externes)	lisse avec protubérances externes faibles
				betula pendula 10	-	-	-	bois sur pied	-	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante avec résidus de bois	lisse et souple (netoyée)
				betula pendula 1'	25	12	100 à 150	bois sur pied, bord de rivière	Jeune	difficile	D	blanche avec protubérances (verrues internes), sur bois vert	lisse avec verrues internes
				betula pendula 6'	35	17	100 à 150	bois sur pied, bord de rivière	individu âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante, tronc en partie crevassé de bourrelets subéreux	lisse et souple (partie utilisée sans ou avec peu de bourrelets)
Corse-du-Sud, Alta Rocca, Serra-di-Scopamene	Fin mai 2012	station I	betula pendula 01	75	25	180 à 200	bois sur pied	individu âgé	relativement facile	C	blanche, lisse, luisante, tronc en partie crevassé de bourrelets subéreux	lisse et souple (partie sans bourrelets utilisée)	
			betula pendula 02	33	16	100 à 175	bois sur pied	âge intermédiaire	facile	B	blanche, lisse, luisante	lisse et souple	
			betula pendula 03	35	17	100 à 175	bois sur pied	âge intermédiaire	facile	B	blanche, lisse, luisante	lisse et souple	
Corse-du-Sud, Alta Rocca, Quenza		station II											

Tab. 6. Liste et description des écorces récoltées.

peuvent donc être réduits si l'on privilégie une écorce facile à récolter, sur un tronc dégagé et de circonférence importante. Le plus simple est l'acquisition sur bois mort, l'écorce pouvant se récolter à la main (difficulté d'écorçage de catégorie A, 3 individus). En ce qui concerne l'acquisition sur bois sur pied, elle peut varier en difficulté selon l'âge de l'arbre (bois vert, bois doré ou arbre âgé) mais également des caractéristiques physiques de l'écorce. En effet, il est plus facile de récolter une écorce si elle est souple et lisse que lorsqu'elle est trop rigide, ou avec beaucoup de verrues. Le tableau 6 montre les difficultés relatives des prélèvements des écorces selon leurs caractéristiques ou celles de l'arbre. Pour les récoltes d'écorces sur bois sur pied, il était nécessaire d'utiliser un outil tranchant (un greffoir pour les 3 campagnes) pour inciser l'écorce puis pour la décoller du tronc. Les critères de difficulté énoncée sont relatifs à nos compétences et sont indiqués afin de hiérarchiser les difficultés des différentes récoltes. Les écorces les plus faciles à prélever sont celles provenant d'arbres d'âge intermédiaire (difficulté d'écorçage de catégorie B, 3 individus). Les écorces sont lisses avec peu de protubérances externes. Elles peuvent être décollées rapidement sur toute la circonférence de l'arbre sur 1 à 2 m de hauteur. Les écorces relativement faciles à prélever sont issues d'arbres relativement âgés ou âgés (difficulté d'écorçage de catégorie C, 9 individus). Les écorces comportent des protubérances (verrues externes) importantes pour les individus relativement âgés. En vieillissant, les troncs sont en grande partie crevassés de bourrelets subéreux en losange. L'écorce localisée à la base du tronc devient rigide. Une qualité d'écorce lisse et souple, se récoltant plus facilement, est alors moins disponible sur le tronc et est plus difficilement accessible. Dans une dernière catégorie (D, 3 individus), les écorces les plus difficiles à prélever étaient issues d'arbres jeunes. Ces écorces, prélevées sur bois vert, étaient lisses et souples ou lisses avec verrues internes.

II.2.4. Fabrication du brai de bouleau

II.2.4.1. Premiers essais exploratoires au laboratoire : technique du « simple-pot »

De premiers essais ont été effectués par une simple chauffe de quelques grammes d'écorces dans un tube à essai, scellé par de l'aluminium. L'objectif était d'observer la formation du goudron selon les températures de chauffe (au chalumeau). La formation d'un liquide jaune et volatile (RF7C, récupéré en haut du tube) a été observée aux environs de 300 °C. Il prend la couleur jaune-marron après 10 min (RF6C). Le goudron de couleur noire est obtenu pour une température comprise entre 350 et 500 °C (RF7A et RF7B). Plusieurs expérimentations (20) ont ensuite été effectuées en condition anaérobie et dans un four à moufle pour mieux contrôler les températures. Seule la technique du simple-pot était envisageable en four à moufle, car une cellule de refroidissement, permettant d'isoler le goudron « fraîchement » formé d'une source de chaleur trop élevée, est indispensable pour la technique du double-pot. Nous souhaitons observer les paramètres importants pour fabriquer un matériau aux propriétés adhésives. Peu de données étant disponibles pour cette technique de fabrication, cette première série de calibration était donc, dans un premier temps, intuitive. L'écorce de bouleau était à chaque fois placée dans un récipient en céramique avec couvercle scellé par de l'argile. Des capteurs de température à l'intérieur du



Fig. 56. Mise en place de l'écorce (Isola St2_b15) en rouleau serré avant le traitement thermique (ExsuM14).



Fig. 57. Introduction du procédé simple pot en four à moufle.

réipient et du four fournissaient l'évolution des températures tout au long de l'expérimentation. Les différents montages étaient enfournés à froid et montés en température progressivement. Les essais préliminaires d'enfournement à hautes températures (ExsuI2, ExsuM1 et ExsuM2) ont été des échecs (matériaux totalement carbonisés) et n'ont pas été optimisés.

Lors de cette série de calibration, différents paramètres ont été testés. La quantité d'écorce (taux de remplissage plus ou moins important du réipient) et sa préparation avant fabrication (en copeaux, en rouleau serré ou « aéré ») ont été des variables expérimentées. La qualité de l'écorce de bouleau a également été paramétrée selon sa fraîcheur, son aspect (lisse, lisse avec verrues internes, verrue/rigide) et l'état de l'arbre lors du prélèvement (mort ou sur pied).

Les résultats de ces premiers essais exploratoires nous ont permis de classer les produits obtenus en 4 catégories distinctes. Lorsqu'un produit associait une sécrétion de goudron à un matériau homogène aux propriétés adhésives, l'expérimentation était considérée comme réussie. À chaud, la texture et l'aspect de ce matériau pourraient se rapprocher de ceux d'une « mousse ». Il se solidifie rapidement à température ambiante. La seconde catégorie, qualifiée de « début de réaction », regroupait les expérimentations au cours desquelles une sécrétion de goudrons était initiée avec cependant, un procédé de fabrication non achevé. L'indicateur était la présence d'une partie de l'écorce non consommée. Nous avons classé dans une troisième catégorie les expérimentations où la sécrétion de goudron ainsi que la réduction complète de l'écorce étaient observées avec cependant un matériau obtenu très friable, n'ayant aucune propriété adhésive. Ces expérimentations ont fourni un produit qualifié de « brai non adhésif », en général en partie carbonisé. Enfin, les expérimentations regroupées dans la catégorie 4, qualifiée de « échec », n'ont pas permis d'obtenir de brais homogènes, mais souvent un matériau carbonisé avec très peu de sécrétion de goudron.

Parmi les 20 expérimentations effectuées en four à moufle, seules 5 d'entre elles (ExsuM4, 5, 14, 17 et 18), ont pu être considérées comme réussies. Lorsque l'on analyse les résultats des produits obtenus selon la qualité de l'écorce, on remarque que 100 % des réussites sont obtenues

N° exp.	Matière première (écorce)	Qualité d'écorce	Fraîcheur de l'écorce	Disposition de l'écorce	Durée (min)	T max (°C)	qualité / propriété du brai	Réussite
Exsul2	Isola st3_Vracl	dégradée	fraîche	copeaux	60	350	rien, carbonisé	échec
ExsuM1	Corse St2_b2	lisse et souple	sèche	copeaux	120	500	rien, carbonisé	échec
ExsuM2	Isola st2_14	lisse avec verrues int.	fraîche	copeaux	60	500	rien, carbonisé	échec
ExsudM3	Corse St2_b3	lisse et souple	sèche	enroulée aéré	60	420	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM4	Corse St2_b3	lisse et souple	sèche	enroulée dense	60	345	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM5	Corse St2_b3	lisse et souple	sèche	enroulée dense	40	370	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM6	Isola st2_17	lisse avec verrues int.	sèche	enroulée aéré	60	390	Sécrétion de goudron. Matériau homogène, propriétés adhésives mauvaises	brai non adhésif
ExsudM7	Isola st2_17	lisse avec verrues int.	sèche	enroulée dense	60	345	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM8	Isola st2_17	lisse avec verrues int.	sèche	enroulée aéré	70	363	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM9	Isola st2_17	lisse avec verrues int.	sèche	enroulée aéré	80	370	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM10	Isola st2_17	lisse avec verrues int.	sèche	enroulée aéré	105	402	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM11	Isola st2_17, Corse St2_b3	lisse avec verrues int. + lisse et souple	sèche	enroulée aéré	60	385	Isola: Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif. Corse: Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif en partie, restes d'écorce caoutchouteuse	début de réaction
ExsudM12	Corse St2_b3	lisse et souple	sèche	enroulée aéré	60	368	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif en partie, restes d'écorce caoutchouteuse	début de réaction
ExsudM13	Isola st2_17	lisse avec verrues int.	sèche	enroulée dense	55	383	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM14	Isola st2_15	lisse et souple	sèche	enroulée dense	55	391	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM15	Isola st2_15	lisse et souple	sèche	enroulée relativ. dense	55	391	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM16	Isola st2_15	lisse et souple	sèche	enroulée aéré	55	391	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM17	Isola st2_15	lisse et souple	sèche	enroulée dense	55	408	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM18	Isola st1_4'	lisse et souple	"fraîche" (arbre mort)	enroulée dense	55	423	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM19	Isola st4_1'	lisse avec verrues int.	fraîche	enroulée dense	55	439	Sécrétion de goudron. Matériau homogène, propriétés adhésives mauvaises	brai non adhésif

Tab. 7. Descriptions et résultats des expérimentations « simple pots » effectuées en four à moufle.

à partir d'écorce lisse, mais que cette qualité d'écorce n'est pas garante du produit souhaité. Les écorces lisses avec verrues et dégradées n'ont, par contre, jamais permis la fabrication de brai de fonctionnel. D'autres critères, telle que la fraîcheur de l'écorce ou l'état physiologique de l'arbre ne semblent pas être déterminants.

Dans un second temps, le résultat des produits obtenus est observé en fonction des températures et durées de chauffe. Les expérimentations réussies ont été soumises à des températures comprises entre 340 °C et 430 °C, avec une durée de chauffe ne dépassant pas 60 min.

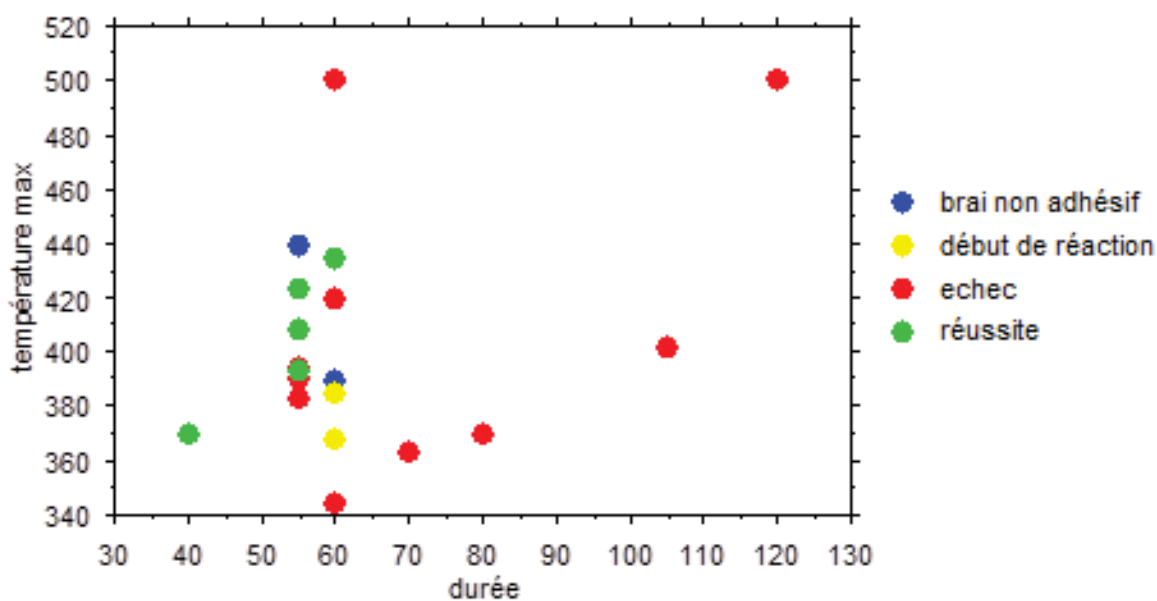


Fig. 58. Résultats des expérimentations simple pot en four à moufle en fonction de la programmation en température (toutes écorces confondues).

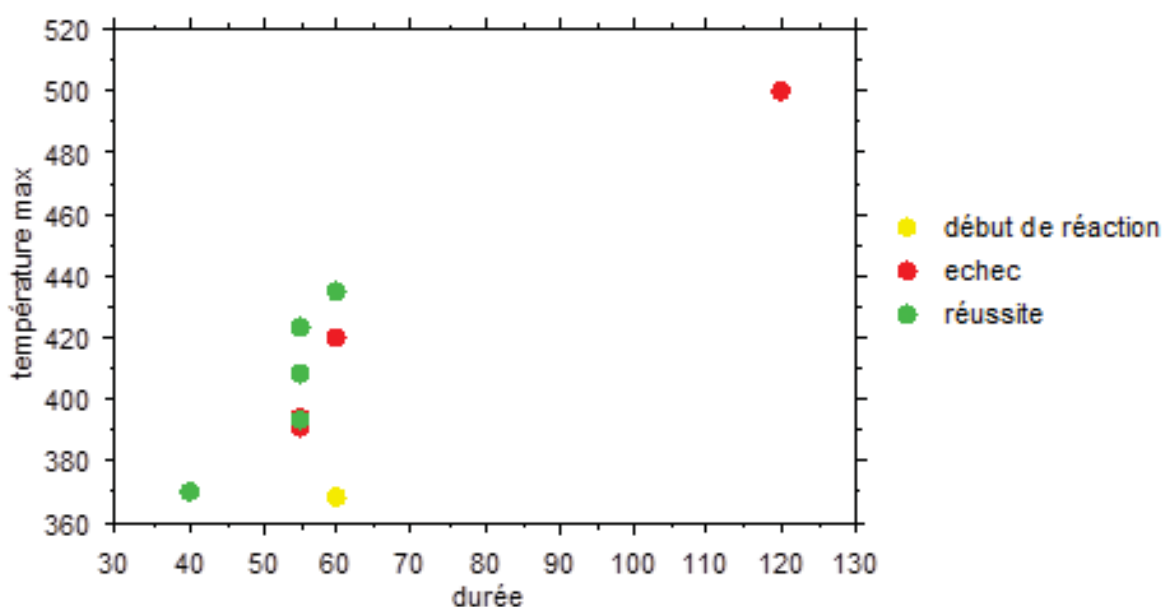


Fig. 59. Résultats des expérimentations simple pot en four à moufle en fonction de la programmation en température (écorces lisses et souples uniquement).

Les expérimentations entrant dans ces gammes de température avec, pour matières premières, de l'écorce lisse, sont généralement réussies (ExuM4, 5, 14, 17 et 18) à l'exception de trois d'entre elles (ExsuM3, 15 et 16). Ces trois échecs peuvent s'expliquer par la mise en place de l'écorce au sein du récipient de façon « aérée » et non placée en rouleaux serrés. Il est possible d'envisager une moins bonne conduction de la chaleur dans tout le récipient lors de ces trois réactions. Enfin, parmi les 5 expérimentations réussies, les rendements sont très élevés puisque le rapport entre la quantité de brai obtenu et la quantité d'écorce se situe entre 66 et 92 %. Plusieurs paramètres peuvent expliquer ces différences. Les meilleurs rendements (83 % pour ExsuM4 et 92 % pour ExsuM5) sont atteints avec les écorces prélevées en Corse à la fin du mois de mai. Le prélèvement des matières premières en saison ou dans un écosystème préférentiel pourrait être un élément de réponse. Il s'agit également des expérimentations pour lesquelles les températures les plus élevées n'ont jamais dépassé 370 °C, avec un rendement plus important lorsque la durée de chauffe est la plus faible (ExsuM5). La fraîcheur de l'écorce et l'état physiologique de l'arbre pourraient également influencer le rendement. Cependant, parmi les brais expérimentaux fabriqués avec succès, l'écorce lisse et fraîche, prélevée sur bois sur pied, n'a pas été utilisée, ce qui ne permet pas la comparaison. De nouvelles expérimentations sont donc nécessaires afin de soustraire des variables et ainsi, affiner les conclusions.

N° exp.	Matière première (écorce)	Qualité d'écorce	Quantité d'écorce (g)	Fraîcheur de l'écorce	Durée (min)	T max (°C)	Quantité de produit final (g)	r (%) = m(brai) / m(écorce)
ExsudM4	Corse St2_b3	lisse et souple	12	sèche	60	345	10	83
ExsudM5	Corse St2_b3		12		40	370	11	92
ExsudM14	Isola st2_15		6		55	391	4	67
ExsudM17	Isola st2_15		8		55	408	6	75
ExsudM18	Isola st1_4'		13	"fraîche" (arbre mort)	55	423	9	69

Tab. 8. Rendements de brais de bouleau obtenus (simple pot en four à moufle).

II.2.4.2. Contexte de plein air

Les paramètres observés en laboratoire, ainsi que les données ethnographiques et d'autres essais expérimentaux recensés dans la littérature (Kurzweil et Todtenhaupt, 1991 ; Neubauer-Saurer, 1997 ; Julin, 2008 ; Burri, 2010 ; 2012), nous ont permis de mettre en place un protocole expérimental afin de fabriquer du brai de bouleau en simple-pot sous foyer, et de mettre en place de premiers essais en double-pot.

II.2.4.2.1. *Technique du « simple-pot »*

Treize expérimentations ont été effectuées en plein air par la technique du « simple-pot » avec des capteurs de température placés à l'intérieur du récipient et en différents points du foyer. La surface de la céramique était au contact du feu ou des braises. En s'appuyant sur les premiers résultats obtenus en laboratoire, nous avons fait le choix d'une montée progressive en température, e.g. récipient introduit dans le feu dès le démarrage, et d'un retrait quasi systématique du montage « simple-pot » lorsque la température s'approchait des 400 °C. La difficulté était de contrôler

la température du foyer et indirectement celle à l'intérieur du récipient. L'écorce était, pour chacune des expérimentations, introduite dans le récipient sous forme de rouleaux très serrés. Différentes modalités, décrites pour les expérimentations en laboratoire, concernant la qualité de l'écorce, ont été testées.

En ce qui concerne le taux de réussite des expérimentations « simple-pot » en plein air, il est sensiblement meilleur que nos essais en laboratoire, puisque parmi les 13 expérimentations effectuées 5 d'entre elles (ExsuM22, 30A, 34, 38 et 40), ont été réussies. Lorsque l'on observe les résultats des produits obtenus selon la qualité de l'écorce, on aboutit aux mêmes conclusions que pour les expérimentations en laboratoire. Les réussites sont obtenues à partir d'écorce lisse, bien que cette qualité d'écorce ne soit pas garante du produit souhaité. Les écorces lisses avec verrues ainsi que celles provenant d'arbres morts et présentant un état de dégradation avancée (écorce en cours de décomposition) n'ont, par contre, jamais permis la fabrication de brai fonctionnel. L'état physiologique de l'arbre ainsi que la durée entre le prélèvement de l'écorce et la phase de fabrication, n'ont pas d'incidence sur la qualité du produit obtenu à partir du moment où l'écorce n'a pas commencé à se décomposer.

Les courbes de températures montrent que, parmi les expérimentations réussies, les températures maximales à l'intérieur de la céramique sont comprises entre 390 °C et 405 °C; les durées de chauffe peuvent varier entre 20 et 40 min. Ces paramètres associés à une écorce lisse permettent la fabrication d'un brai adhésif. L'échantillon ExsuM36, remplissant tous ces critères, est une exception qui n'a pas pu être expliquée puisqu'un matériau homogène n'a pas été totalement formé après 40 min de chauffe.

Les rendements obtenus par simple-pot en plein air sont nettement inférieurs à ceux obtenus en laboratoire (de 20 à 59 %). La difficulté de gestion des paramètres de chauffe et une étanchéité des récipients plus délicate à contrôler peuvent l'expliquer.

Les expérimentations pour lesquelles de meilleurs rendements ont été obtenus sont celles au cours desquelles la montée en température fut plus lente et les températures maximales atteintes les plus faibles (47 % pour ExsuM22 et 59 % pour ExsuM30A). Au contraire, les moins bons rendements correspondent aux montées en températures les plus brutales et lorsque les températures maximales atteintes ont été plus élevées (ExsuM38 et ExsuM40). Pour des paramètres identiques, l'écorce de Corse récoltée fin mai 2012 (ExsuM38) permet d'obtenir un meilleur rendement qu'une écorce prélevée à Isola début mai 2012 (ExsuM40). De même, pour des conditions de fabrication proche, l'écorce récoltée fraîchement (ExsuM34) permet d'obtenir un meilleur rendement que les écorces « sèches » (ExsuM38 et ExsuM40) récoltées une année auparavant. La difficulté de reproduire en plein air des paramètres durée/température identiques n'a cependant



Fig. 60. Système du simple pot en foyer.

N°exp.	Matière première (écorce)	Qualité d'écorce	Fraîcheur de l'écorce	Etat arbre	Durée (min)	T max (°C)	Qualité / propriété du brai	Réussite
ExsudM20	Isola St1_b4'	lisse et souple	"fraîche"	arbre mort	30 (sortie des braises) et 40 (ouverture du pot)	540 (sortie des braises)	Sécrétion de goudron. Matériau homogène, propriétés adhésives mauvaises	brai non adhésif
ExsudM21	Isola St4_b1'	lisse avec verrues int.	fraîche	bsp	20 (sortie des braises)	540	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM22	Isola St1_b4'	lisse et souple	"fraîche"	arbre mort	20 (sortie des braises) et 32 (ouverture du pot)	387 (sortie des braises 274)	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM23	Isola St4_b1'	lisse avec verrues int.	fraîche	bsp	34 (sortie des braises) et 42 (ouverture du pot)	470 (sortie de braise 400)	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM29A	Isola St1_b2	lisse avec verrues ext. nombreuses	sèche	bsp	30 (sortie des braises) et 45 (ouverture du pot)	371 (sortie des braises 270)	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	début de réaction
ExsudM29B	Isola St3_Vrac1	dégradée	sèche	arbre mort	30 (sortie des braises) et 45 (ouverture du pot)	371 (sortie des braises 270)	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM30A	Isola St1_b2'		fraîche	bsp	36 (sortie des braises) et 40 (ouverture du pot)	393 (sortie des braises)	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM30B	Isola St1_b2'		fraîche	bsp	36 (sortie des braises) et 40 (ouverture du pot)	374 (sortie des braises)	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	début de réaction
ExsudM32	Isola St1_b2'		fraîche	bsp	20 (sortie des braises) et 30 (ouverture du pot)	441 (sortie des braises)	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	échec
ExsudM34	Isola St1_b2'	lisse et souple	fraîche	bsp	22 (sortie des braises) et 30 (ouverture du pot)	405 (sortie des braises)	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM36	Isola St1_b4		sèche	bsp	30 (sortie des braises) et 40 (ouverture du pot)	396 (sortie des braises)	Sécrétion de goudron. Pas de matériau adhésif	début de réaction
ExsudM38	Corse St1_b1		sèche	bsp	17 (sortie des braises) et 20 (ouverture du pot)	403	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM40	Isola St1_b4		sèche	bsp	17 (sortie des braises) et 20 (ouverture du pot)	403 (sortie des braises 383)	Sécrétion de goudron. Formation d'un matériau adhésif	réussite

Tab. 9. Descriptions et résultats des expérimentations « simple pots » effectuées en foyer.

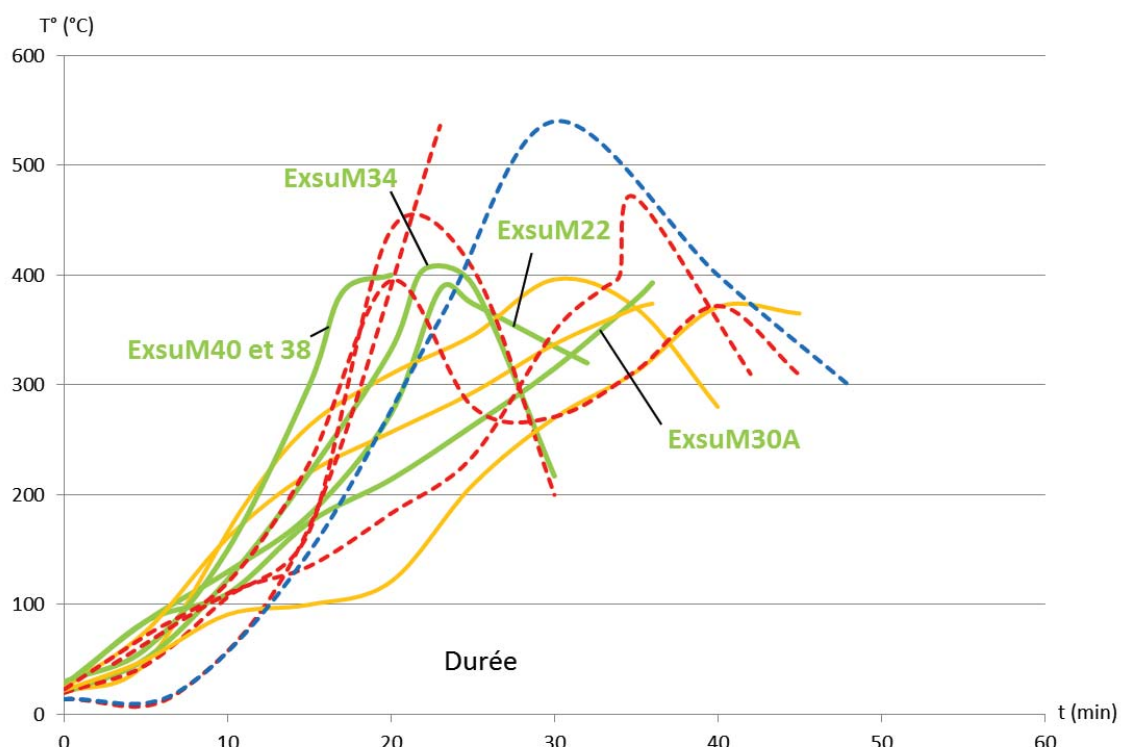


Fig. 61. Courbes de température des expérimentations simple pot en foyer.

N° exp.	Matière première (écorce)	Qualité d'écorce	Quantité d'écorce (g)	Fraîcheur de l'écorce	Etat arbre	Durée (min)	T max (°C)	Quantité de produit final (g)	r (%) = m(brai) / m(écorce)
ExsudM22	Isola St1_b4'	lisse et souple	20	"fraîche"	arbre mort	20 (sortie des braises) et 32 (ouverture du pot)	387 (sortie des braises 274)	9,4	47
ExsudM30A	Isola St1_b2'		17	fraîche	bsp	36 (sortie des braises) et 40 (ouverture du pot)	393 (sortie des braises)	10	59
ExsudM34	Isola St1_b2'		15	fraîche		22 (sortie des braises) et 30 (ouverture du pot)	405 (sortie des braises)	6	40
ExsudM38	Corse St1_b1		15	sèche		17 (sortie des braises) et 20 (ouverture du pot)	403	4,7	31
ExsudM40	Isola St1_b4		30	sèche		17 (sortie des braises) et 20 (ouverture du pot)	403 (sortie des braises 383)	6	20

Tab. 10. Rendements de brais de bouleau obtenus (simple pot en foyer).

pas permis d'obtenir suffisamment d'expérimentations pour s'assurer que ces seconds facteurs soient impliqués dans les variations des rendements. En effet, de nouvelles expérimentations doivent être effectuées pour confirmer le rôle joué par la fraîcheur de l'écorce, mais également la période de récolte, l'âge de l'arbre, voire sa géolocalisation.

II.2.4.2.2. *Technique du « double-pot »*

Neuf expérimentations ont été effectuées en plein air avec la technique du « double-pot » avec des capteurs de température placés à l'intérieur des récipients et en différents points du foyer. Deux systèmes en double-pot ont été testés. Pour l'un d'entre eux, deux pots céramiques commerciaux étaient utilisés. Le pot supérieur contenant la matière première était renversé. Une grille métallique séparait ce dernier du pot inférieur enfoui dans le sol. Les surfaces de jonction des deux récipients étaient lutées par de l'argile. Le second système de double-pot était inspiré de récipients pouvant être retrouvés au sein des sites chasséens récents de Provence, notamment

à Pertus II (fabrication Cédric Lepère). Les argiles utilisées pour leur fabrication proviennent de la grotte de la Baume Robert (Alpes-Maritimes; Le Rouret). Les récipients ont été montés aux colombins pour le corps et le bord et par modelage pour la base. Bien qu'aucune trace de la technique du double-pot n'ait pu être identifiée pour la préhistoire, l'enjeu est ici de déterminer s'il est possible de fabriquer du brai de bouleau par cette méthode avec les moyens techniques connus par les Chasséens provençaux. Ce système se compose d'un récipient supérieur dont le fond, perforé (diamètre de perforation de 0.5 à 1 cm), est destiné à contenir l'écorce et d'un second s'emboîtant en-dessous, enfoui dans le sol, voué à la récupération du goudron fraîchement formé. Les deux récipients sont également lutés avec de l'argile et un couvercle scelle le système.

Les écorces étaient déposées généralement sous forme de copeaux plus ou moins compacts. De même que pour les expérimentations en simple-pot, différentes modalités, concernant la qualité de l'écorce, ont été testées. Chaque système (excepté, ExsudM26dp) est recouvert par un foyer mis à feu et alimenté pendant une durée variant entre 120 et 170 min. Les températures oscillent entre 350 et 550 °C. Les braises sont ensuite dégagées et on laisse le système refroidir avant l'ouverture.



Fig. 62. Les deux procédés en double pot utilisés (a = procédé à « pot supérieur renversé » luté avec de l'argile ; b = procédé à « pot supérieur perforé » rempli de copeaux d'écorce).



Fig. 63. Étapes de la fabrication de brai par la technique du double pot. a = mis en terre du pot inférieur ; b = mis en place du foyer, c = mis à feu ; d = dégagement des braises ; e = ouverture du pot supérieur (écorce « vidée ») ; f = ouverture du pot inférieur (goudron).

N°exp.	Matière première (écorce)	Qualité d'écorce	Fraîcheur de l'écorce	Etat arbre	Durée (min)	T max (°C)	Gammes des températures	qualité / propriété du brai	Réussite
ExsudM26dp	Isola St1_b4'	lisse et souple	"fraîche"	arbre mort	40 (sortie des braises), 45 (ouverture)	450	5 min au-dessus de 400 et 40 min au-dessus de 350°C	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	Début de réaction
ExsudM27A	Isola St1_b5	dégradée avec résidus de bois	sèche	arbre mort	135 (sortie des braises), 170 (ouverture)	500	-	-	échec
ExsudM27B	Isola St1_b4'	lisse et souple	"fraîche"	arbre mort	135 (sortie des braises), 170 (ouverture)	580 + pic à 609	105 min au-dessus de 400 et 107 min au-dessus de 350°C	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM28A	Isola St2_b17	lisse avec verrues internes	sèche	bsp	120 (sortie des braises), 227 (ouverture)	550 + pic à 570	130 min au-dessus de 400 et 150 min au-dessus de 350	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM31A	Isola St1_b4'	lisse et souple	"fraîche"	arbre mort	125 (sortie des braises), 165 (ouverture)	540 + pic à 576	111 min au-dessus de 400 et 120 min au-dessus de 350°C	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM35A	Isola St1_b3'	lisse avec verrues externes nombreuses	fraîche	bsp	125 (sortie des braises), 180 (ouverture)	550 + pic à 600	110 min au-dessus de 400 et 131 min au-dessus de 350°C	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM35B	Isola St1_b10	lisse avec résidus de bois	fraîche	bsp	125 (sortie des braises), 180 (ouverture)	500 + pic à plus de 600	64 min au-dessus de 400 et 110 min au-dessus de 350 (pics de température très élevés à 760 et 670)	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM37A	Isola St1_b3'; Isola St4_b6; Isola St2_b13; Isola St1_b8; Isola St1_b2'	lisse et souple	fraîche + sèche	bsp	170 (sortie des braises), 230 (ouverture)	500 + pic à 520	155min au-dessus de 400 et 180min au-dessus de 350	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite
ExsudM37B	Isola St1_b3'; Isola St4_b6; Isola St2_b13; Isola St1_b8; Isola St1_b2'	lisse et souple	fraîche + sèche	bsp	170 (sortie des braises), 230 (ouverture)	490	55 min au-dessus de 400 et 120 min au-dessus de 350°C	Sécrétion de goudron liquide / visqueux. Formation d'un matériau adhésif	réussite

Tab. 11. Descriptions et résultats des expérimentations double pot.

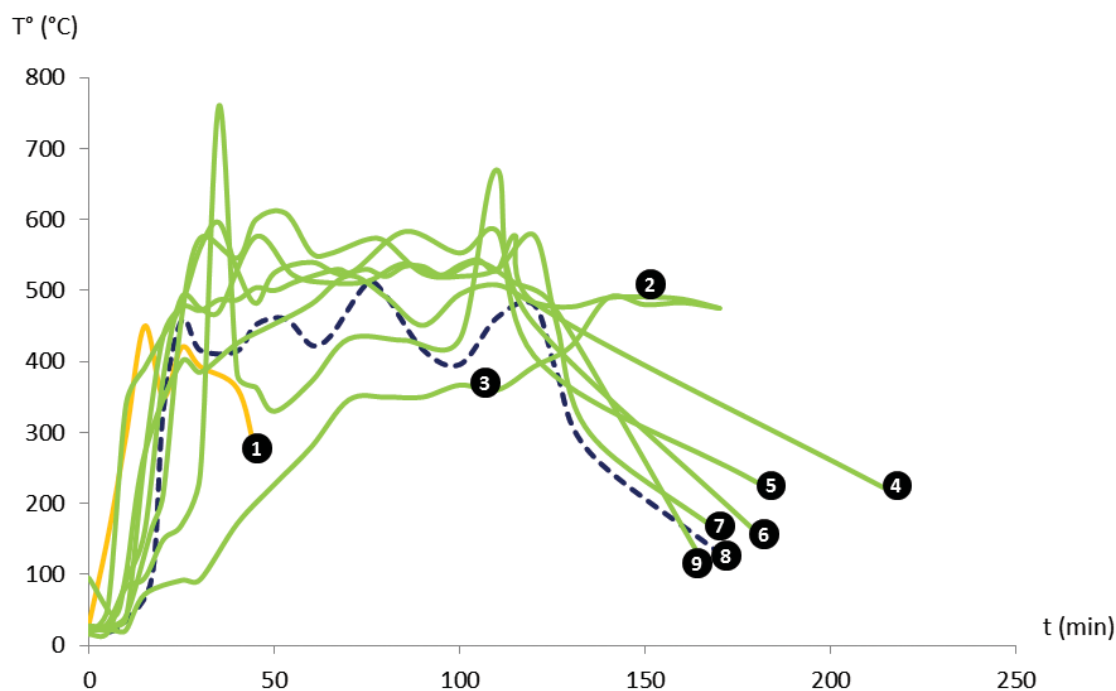


Fig. 64. Courbes de température des expérimentations double pot
(1 = 26DP; 2 = 37A; 3 = 37B; 4 = 28A; 5 = 35B, 6 = 35A; 7 = 27B; 8 = 27A; 9 = 31A).

Le taux de réussite était beaucoup plus élevé en double-pot. En effet, 7 expérimentations sur 9 ont permis d'obtenir un goudron visqueux aux propriétés adhésives. Les écorces lisses mais également les écorces comportant des verrues ont permis d'en obtenir. Les récipients supérieurs contenaient simplement les empreintes végétales de l'écorce (squelettes fibreux carbonisés), généralement vidées de l'essentiel de leur substance. Seule l'expérimentation contenant l'écorce très dégradée (liée probablement aux attaques microbiennes) a abouti à un échec malgré des paramètres de chauffe identiques. Enfin, l'échantillon classé « début de réaction » (ExsuM26DP) n'a permis d'obtenir qu'un début de sécrétion; l'écorce contenue dans le pot supérieur n'était pas encore réduite complètement. La durée de chauffe inférieure à toutes les autres expérimentations est l'explication la plus probable.

Les rendements obtenus en double-pot sont inférieurs à ceux du simple-pot. Par ce procédé, seul le goudron exsudé est récupéré, ce qui explique une masse de produit plus faible. Contrairement au simple-pot, les autres constituants relatifs à l'écorce réduite ne sont plus présents dans le produit final, mais retenus dans le récipient supérieur. Deux expérimentations réussies n'ont pas été prises en compte dans les calculs des rendements (ExsuM35A et 35B). En effet, les pots inférieurs se sont fissurés et une grande partie du goudron s'est écoulée dans le sédiment. Malgré le succès d'une fabrication en double-pot, le rendement de l'expérimentation utilisant l'écorce avec verrue était beaucoup plus faible que les autres (8 %). Il faudra cependant le reconfrmer en répétant cet essai. Les autres ont toutes un rendement compris entre 21 et 31 %.

L'obtention de brai par double-pot nécessite donc un contrôle des différents paramètres moins contraignant qu'en simple-pot. Le foyer doit être alimenté afin de conserver une température supérieure à 500 °C pendant 2 heures (pour les quantités d'écorce de l'expérimentation comprises

N° exp.	Matière première (écorce)	Qualité d'écorce	Quantité d'écorce (g)	Fraîcheur de l'écorce	Etat arbre	Durée (min)	T max (°C)	Gammes des températures	Quantité de produit final (g)	r (%) = m(brai) / m(écorce)
ExsudM26d p	Isola St1_b4'	lisse et souple	40	"fraîche"	arbre mort	40 (sortie des braises), 45 (ouverture)	450	5 min au-dessus de 400 et 40 min au-dessus de 350°C	3	7,50
ExsudM27B	Isola St1_b4'	lisse et souple	70	"fraîche"	arbre mort	135 (sortie des braises), 170 (ouverture)	580 + pic à 609	105 min au-dessus de 400 et 107 min au-dessus de 350°C	20,5	29,29
ExsudM28A	Isola St2_b17	lisse avec verruces internes	71	sèche	bsp	120 (sortie des braises), 227 (ouverture)	550 + pic à 570	130 min au-dessus de 400 et 150 min au-dessus de 350	6	8,45
ExsudM31A	Isola St1_b4'	lisse et souple	130	"fraîche"	arbre mort	125 (sortie des braises), 165 (ouverture)	540 + pic à 576	111 min au-dessus de 400 et 120 min au-dessus de 350°C	28,5	21,92
ExsudM37A	Isola St1_b3'; Isola St4_b6; Isola St2_b13; Isola St1_b8; Isola St1_b2'	lisse et souple	75	fraîche + sèche	bsp	170 (sortie des braises), 230 (ouverture)	500 + pic à 520	155 min au-dessus de 400 et 180 min au-dessus de 350	18,7	24,93
ExsudM37B	Isola St1_b3'; Isola St4_b6; Isola St2_b13; Isola St1_b8; Isola St1_b2'	lisse et souple	130	fraîche + sèche	bsp	170 (sortie des braises), 230 (ouverture)	490	55 min au-dessus de 400 et 120 min au-dessus de 350°C	40	30,77

Tab. 12. Rendements de brais de bouleau obtenus (double pot).

entre 70 et 130 g). Lorsque le goudron, fraîchement formé, s'écoule dans le récipient inférieur, la température au sein de ce dernier est au minimum 200 °C inférieure à celle du pot supérieur. Il est en effet à l'abri des hautes températures du foyer puisqu'il est enterré. Cette isolation du produit formé le protège d'une carbonisation.

II.2.5. Campagne de fabrication expérimentale de brai de bouleau : discussion

Deux procédés techniques de fabrication ont donc pu être testés et mieux paramétrés. Dans un premier temps, l'objectif était de produire un brai techniquement utilisable (aux propriétés adhésives et hydrophobes) puis, dans un second temps, d'identifier les conditions permettant d'obtenir les rendements les plus intéressants.

Afin d'obtenir un brai fonctionnel, la technique du simple-pot nécessite un contrôle important de plusieurs paramètres. L'écorce doit être de bonne qualité : lisse, souple, non dégradée et nettoyée des fragments de bois ou des protubérances (bourrelets subéreux). L'écorce doit également être condensée au sein du récipient et remplir au maximum l'espace. Enfin, la montée en température doit être maîtrisée. Les conditions de chauffe semblent également influencer sur les rendements. Les sondes de températures placées au sein des récipients ont été essentielles lors des expérimentations en simple-pot en extérieur. Les indicateurs thermiques ont, en effet, permis de contrôler les cuissons et d'éviter des échecs plus nombreux. Une montée plus rapide en température à partir de 300 °C indique que la réaction est initiée. À l'approche de 400 °C, le récipient céramique doit rapidement être retiré du foyer afin d'éviter une surchauffe du brai et un début de carbonisation. Sans les nombreux essais en laboratoire à températures contrôlées et l'appui des thermocouples, il est très compliqué de reproduire plusieurs brais de bonne qualité. L'hypothèse d'un indicateur odorant pour les populations du passé a déjà été suggérée par certains auteurs. En effet, l'odeur de « cuir de Russie » caractéristique de la fabrication de brai de bouleau, est apparue régulièrement lors de nos expérimentations en laboratoire. Lorsque le récipient était sorti du four trop longtemps après les premiers dégagements de cette odeur (accompagnée d'une légère fumée blanche), le produit était en général en partie carbonisé. Les expérimentations réussies étaient celles où l'odeur commençait à se dégager au moment de la sortie du four. Cette odeur (probablement liée à la volatilisation des composés phénoliques présents dans la subérine) n'a pas été remarquée lors de la fabrication en plein air. Cela peut s'expliquer par un manque d'attention, notre éloignement du foyer et aux autres odeurs liées aux combustibles du foyer qui pouvaient la masquer.

Les paramètres à contrôler semblent moins contraignants pour les techniques du double-pot. L'écorce lisse et souple doit être privilégiée, notamment pour obtenir un meilleur rendement, mais une écorce lisse avec verrue ou avec des résidus de protubérances peut être utilisée pour fabriquer du goudron. Le contrôle des températures est également moins contraignant puisqu'il suffit d'un feu de température moyenne au-dessus du système de fabrication, de l'alimenter parfois pour conserver les mêmes conditions pendant 2 h ou un peu plus (selon les quantités de matière première). La totalité du goudron peut ainsi s'écouler dans le récipient inférieur.

chapitre III

CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES RÉSINES ET GOUDRONS VÉGÉTAUX DE RÉFÉRENCE

III.1. LES RÉSINES ET GOUDRONS DE CONIFÈRE DE RÉFÉRENCE

Les goudrons de Pinaceae et plus particulièrement de pin ont été étudiés chimiquement par plusieurs auteurs (cf. I.2.). Nous avons cependant créé notre propre référentiel afin de discuter à partir de nos propres travaux des spécificités moléculaires des résines et des goudrons de pin. Nous avons ensuite souhaité élargir nos connaissances à des goudrons de conifère moins connus et moins étudiés d'un point de vue chimique. Les données référencées dans la littérature pour les goudrons de *Cupressaceae* sont, par exemple, très restreintes (cf. chapitre 1) ou issues de travaux déjà anciens (Mills et White, 1994; Reunanen *et al.*, 1996). La chimie des goudrons de Taxaceae est également méconnue alors qu'ils sont toujours exploités en Afrique du nord. Enfin, nous souhaitons confirmer l'absence de diterpènes du goudron de cèdre, notamment des abiétanes caractéristiques des autres Pinaceae. Des travaux analytiques effectués au sein de notre laboratoire (Drieu, 2011) ont permis de mieux connaître la composition moléculaire des goudrons obtenus lors des études ethnographiques de S. Burri et d'A. Durand au Maroc entre 2006 et 2010. Seules les analyses chimiques (DI-MS, GC-MS et GC-FID) de ces goudrons sont présentées, puisque la

Matériau	Famille botanique	Espèce	Viscosité	Provenance	N° éch.	Fabrication
résine	Pinaceae	<i>Pinus sylvestris</i>	Solide	France	RN010E	—
					RN010EC	recuit à l'aire libre de RN010E
goudron		<i>Cedrus atlantica</i>	liquide	Finlande	RF2	charbonnière
					Maroc (Ajdir)	MR2041
				MR2043		charbonnière
				MR2046		double pot
				—	MR2047	charbonnière
				Maroc (Lagmad)	MR2048	charbonnière
		MR2049	charbonnière			
		Taxaceae	<i>Taxus baccata</i>	épais visqueux	Maroc (Zaouiat-Cheick)	MR2044
				MR2045	double pot	
Cupressaceae	<i>Juniperus oxycedrus</i>	très liquide	Maroc (Itzer)	MR2042	double pot 2 ^e cuisson	
				MR2050	double pot 1 ^{ère} cuisson	

Tab. 13. Identité des goudrons de conifère analysés (communication S. Burri et A. Durand).

description des techniques de fabrication, par ailleurs décrites de façon générale dans le chapitre premier, est détaillée dans des travaux publiés précédemment (Burri, 2012). Une attention toute particulière sera ici portée à la recherche de marqueurs moléculaires permettant de discriminer les différents goudrons archéologiques. Lorsqu'ils sont présents, l'étude sera focalisée sur les composés les moins volatiles (se conservant mieux), généralement les diterpènes pour les conifères.

Les résines et goudrons de conifère de référence ont été injectés en GC-FID, -MS dans des concentrations moindres (1 mg/mL) que les échantillons archéologiques (4 mg/mL). En effet, ces échantillons modernes, plus solubles, contiennent beaucoup plus de composés moléculaires que les échantillons archéologiques (notamment les volatiles), et en plus grande abondance. Une injection en *on-column*, trop concentrée, pourrait saturer le signal et fausser la quantification relative en GC-FID.

III.1.1. Résines et goudrons de Pinaceae

Les quelques exemples archéologiques publiés témoignant de l'exploitation de résine ou de goudron de *Pinaceae* en Méditerranée et plus particulièrement (lorsque le genre a pu être précisé) la résine de cèdre, la résine et le goudron de pin (Connan *et al.*, 2002; Marangou *et al.*, 2009; Regert, 2004; chapitre 1) expliquent le choix de les intégrer dans mon référentiel. De plus, la chimie des matériaux issus des traitements thermiques de ces plantes méditerranéennes n'est pas toujours connue. C'est le cas de la résine de pin chauffée ou du goudron de cèdre.

III.1.1.1. Résines et goudrons de pin

Une résine de pin sylvestre, provenant de la collection de référence du C2RMF, a au préalable été référencée. Cette résine (RN010E) a été prélevée depuis déjà plusieurs années et peut avoir subi des dégradations naturelles liées au vieillissement par rapport à une résine fraîchement récoltée. Malgré son conditionnement dans des récipients en verre, les multiples ouvertures à l'air libre ont pu la dégrader. Nous avons également prélevé une partie de cette résine pour la chauffer à 300 °C pendant 45 min à l'air libre (RN010EC). L'objectif était d'observer le comportement chimique d'une résine lorsqu'elle est fluidifiée par la chauffe, avant utilisation. En effet, peu de données sont disponibles sur les différences moléculaires en fonction du degré de traitement thermique des résines.

Un autre matériau, de la même origine botanique, a également été analysé. Il s'agit d'un goudron de pin sylvestre, fabriqué par les techniques traditionnelles en Scandinavie déjà décrites dans la littérature (chapitre 1, Egendberg *et al.*, 2002). Le goudron étudié (RF2) provient de Finlande (rapporté par Pascale Verdin, Inrap-CEPAM); il est issu d'une fabrication autotherme qui peut se rapprocher, en mettant de côté l'infrastructure, d'une production sous charbonnière. Il a été analysé très peu de temps après sa production (2 semaines). Dans le cadre de ce manuscrit, il n'a pas été possible de le comparer un à goudron fabriqué par la technique du double-pot, ce qui aurait pu permettre d'obtenir des critères de discrimination entre ces deux types de fabrication. Quelles que soient les modalités, un goudron de bois est toujours obtenu par des températures de chauffe importantes (minimum de 400 °C) et un environnement pauvre en oxygène.

Certains marqueurs peuvent être associés à des dégradations naturelles, notamment au sein des résines, déjà âgées (RN010E et parfois RN10EC). D'autres peuvent être associés à des dégradations liées aux chauffés sous oxygène (spécifiques à RN010EC) ou des dégradations liées aux chauffés importantes en milieu peu oxygéné (spécifiques à RF2). Parfois, les marqueurs de dégradation peuvent relever de plusieurs facteurs dont l'origine n'a pas pu être déterminée.

L'acide déhydroabiétique est le composé majoritaire des trois échantillons. Il représente plus de 31 % du goudron de pin « fraîchement » fabriqué. Bien que n'étant pas considéré comme un biomarqueur de la résine de pin, sa formation est très rapide après la récolte puisqu'il est classé systématiquement dans la littérature au sein des marqueurs moléculaires majoritaires. Les biomarqueurs caractéristiques du pin sont identifiés dans les trois échantillons étudiés (RN10E, RN10EC, RF2). Parmi les pimaranes, les acides pimarique et isopimarique sont visibles dans chacun d'entre eux. Ils sont présents en quantité plus importante dans la résine non transformée que dans les deux autres échantillons. Au sein de la famille des abiétanes, les acides palustrique, abiétique et néoabiétique sont présents dans les trois échantillons. L'acide laevopimarique n'a, quant à lui, pas résisté à la chauffe de la résine à l'air libre. C'est également le cas pour les acides séco-déhydroabiétique α et β . L'absence ou une quantité plus faible de biomarqueurs dans la résine chauffée est d'ailleurs une constante, excepté pour l'acide neurabiétique. Cependant, ces biomarqueurs tendent à diminuer naturellement, même pour une résine non transformée (Van den Berg *et al.*, 2000). À l'échelle des temps archéologiques, l'absence de ces biomarqueurs, notamment abiétanes, ne peut donc pas être discriminante. Leur présence, par contre, montrerait une faible oxydation de la résine ou du goudron et donc exclurait de nombreuses réchauffes sous oxygène (recyclage). Des marqueurs d'oxydation, tels que l'acide 7-oxodéhydroabiétique, que leur formation résulte d'un processus naturel (RN010E) ou ait été provoquée par une opération de traitement thermique (RN10EC), sont également visibles dans les résines. Leur absence dans notre goudron est probablement liée à sa « fraîcheur ». Certains marqueurs, non clairement identifiés, mais appartenant bien souvent à la famille des abiétanes sont présents uniquement dans la résine chauffée à l'air libre. Une étude prenant en compte différentes montées en températures à partir de résine « fraîche » ou vieillie permettrait peut-être de s'assurer qu'il s'agit bien de marqueurs de dégradation de chauffe sous oxygène.

Plusieurs marqueurs de dégradation permettent de distinguer clairement le goudron des résines. Cette distinction est basée, tout d'abord, sur l'apparition des isomères des acides pimarique et isopimarique (p19 et p19d). Mais ce sont principalement des marqueurs de chauffe en milieu peu oxygéné tels que les hydrocarbures aromatiques diterpéniques (18-norabiéta-8,11,13-triène, rétène), ou encore le pimaral et le déhydroabiétate de méthyle qui permettent de caractériser un goudron par rapport à une résine. Leur association avec des constituants moléculaires issus de la fragmentation de la lignine, qu'il s'agisse de composés phénoliques ou d'acides gras (C16:0, C18:1 et C18:2), apporte des arguments supplémentaires concernant la distinction entre un goudron de bois et une résine de pin.

Des précautions dans l'interprétation des résultats analytiques devront cependant être prises, puisque certaines sources antiques indiquent que la résine pouvait être mélangée à du bois résineux, probablement en milieu peu oxygéné (cf. chapitre I). La distillation de la résine de

pin peut également former du déhydroabiétate de méthyle. D'autres traitements thermiques et dégradations naturelles pourraient conduire à la formation de rétène (Hjulström *et al.*, 2006). Enfin, les acides palmitique, linoléique et oléique peuvent être issus de nombreuses substances naturelles et peuvent donc résulter d'un mélange avec des matières grasses. Les composés moléculaires retrouvés dans les résines et goudron de pin de références sont présentés en annexe 5.

III.1.1.2. Goudron de cèdre de l'Atlas

À notre connaissance, le goudron de cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica*) n'a pas fait l'objet d'étude analytique. En effet, parmi les espèces de ce Pinaceae, seul le goudron de cèdre du Liban (*Cedrus libani*) a été étudié chimiquement (Reunanen *et al.*, 1996; Kurt *et al.*, 2008; Kurt et Isik, 2012; Loizzo *et al.*, 2008).

L'identification des goudrons de cèdre de l'Atlas analysés (MR2048 et MR2043), fabriqués au Maroc (Ajdir et Lagmad) par le procédé technique sous charbonnière, ne peut pas s'appuyer sur la présence de diterpènes. Le même constat avait été exposé lors des analyses les plus récentes des goudrons de cèdre du Liban, fabriqués par des méthodes traditionnelles (en charbonnière) ou moderne. En effet, les abiétanes ou pimaranes, caractéristiques des autres Pinaceae, ont simplement été décelés sous forme de traces au sein des différents goudrons de cèdres de l'Atlas. On peut donc considérer qu'ils ne seront plus conservés en contexte archéologique. Les marqueurs caractéristiques, présents en quantité importante, sont des sesquiterpènes. Parmi les plus abondants, l'himachalène, différents isomères de la tumérone et de l'atlantone, déjà décrits dans les publications consacrées au cèdre du Liban, ont été identifiés. Aux concentrations d'injection établies pour cette étude (1 mg/mL), la densité quantitative des terpènes n'a pas permis d'observer de constituants moléculaires dérivés de la lignine.

L'identification du goudron de cèdre peut donc être problématique en archéologie, particulièrement si les contextes d'enfouissement de l'échantillon ne permettent pas la conservation des sesquiterpènes. Les marqueurs moléculaires identifiés dans les goudrons de cèdre sont détaillés en annexe 5.

III.1.2. Un goudron de Cupressaceae : le goudron de genévrier oxycèdre

Le goudron de genévrier oxycèdre (*Juniperus oxycedrus*) analysé a été fabriqué (pour les deux échantillons MR2050 et MR2042) par la technique du double-pot à Itzer, au Maroc.

Les deux échantillons analysés sont caractérisés par la présence majoritaire de sesquiterpènes (plus de 80 %) et de diterpènes (un peu plus de 10 %). Parmi les diterpènes et contrairement à ce qui est décrit dans la littérature la plus ancienne (Reunanen *et al.*, 1996), les abiétanes et pimaranes, caractéristiques des Pinaceae, n'ont pas été retrouvés dans les deux genévriers oxycèdre. La présence du ferruginol en quantité importante est par contre confirmée. Son association avec quatre autres marqueurs diterpéniques (2,3-déhydrométoxyferruginol; 12-hydroxysimonellite; un marqueur correspondant vraisemblablement au 7-isopropyl-diméthoxy-1,1-diméthyl-1,4,4a,9,10,10a-hexahydrophénanthrène; 2,3-déhydrométoxyferruginol) caractérise ce goudron de Cupressaceae. Une série de sesquiterpènes permet de compléter la signature chimique du

goudron de genévrier oxycèdre. Parmi les plus abondants, le cédrol, l'un des isomères du cedrène, et l'un des isomères du δ -cadinol ont été identifiés. Aux concentrations d'injection établies pour cette étude, la densité quantitative des terpènes permet simplement d'observer un seul dérivé ligneux (issu du traitement thermique de la lignine), dont la structure est apparentée à un composé phénolique. Les marqueurs moléculaires identifiés dans les goudrons de genévrier sont détaillés en annexe 5.

III.1.3. Un goudron de Taxaceae : le goudron d'if commun

Le goudron d'if commun (*Taxus baccata*) analysé a été fabriqué (pour les deux échantillons) par la technique du double-pot. La présence de composés terpéniques, qu'il s'agisse de sesqui- ou de diterpènes, n'a pas été observée dans ces goudrons. Seules des molécules dérivées de la lignine (plus de 50 % de composés phénoliques) ont été observées dans les deux échantillons. Dans l'un d'entre eux (MR2044), malgré une fabrication selon le même procédé, des stéranes ont été identifiés. Des dérivés stigmastanes ont déjà été identifiés dans des goudrons, cependant il s'agissait d'angiospermes (Hayek *et al.*, 1990). Les marqueurs moléculaires identifiés dans les goudrons d'if sont détaillés en annexe 5.

III.1.4. Composition chimique des résines et goudrons de conifère : nouveaux éléments de discrimination

L'étude analytique par GC-FID, et GC-MS des goudrons de conifère présentée ci-dessus montre qu'il est possible de distinguer les goudrons de conifère selon leur origine botanique par les méthodes séparatives. L'exemple du pin met également en évidence des variations entre une résine (surtout lorsqu'elle est non transformée) et un goudron. Une étude comparative prenant en compte les paramètres liés aux différents procédés techniques de fabrication, mériterait de compléter, par la suite, ces travaux sur les conifères.

Lorsque l'on étudie les différents échantillons de goudron de conifères en DI-MS, les mélanges moléculaires peuvent également être distingués. Une ACP permet de mieux le visualiser. La séparation des différents goudrons s'explique par une bonne discrimination de leurs pics de fragmentations moléculaires majoritaires. Les résines et goudrons de pin (comme le serait la plupart des Pinaceae) sont principalement discriminés par les m/z 239 et 285, pics majoritaires de l'acide déhydroabiétique. D'autres ions de fragmentations caractéristiques des abiétanes (m/z 237 par exemple) ou leurs masses moléculaires, permettent de les différencier des autres conifères. L'ion moléculaire m/z 314, permet de distinguer le déhydroabietate de méthyle et l'acide 7-oxodéhydroabiétique. De même, les ions moléculaires de l'acide déhydroabiétique et des biomarqueurs du pin (m/z 300 et 302), permettent de les distinguer. Lors de la projection ACP, une discrimination est observée entre les résines de pins et les goudrons. Cependant, elle est liée à l'absence de l'acide 7-oxodéhydroabiétique (caractérisé par un m/z 253) dans le goudron, ce qui ne sera plus le cas, une fois ce dernier oxydé dans le temps.

Les goudrons d'if se différencient des autres conifères, par les pics majoritaires à m/z 137 de dérivés phénoliques ou bisphénoliques issus de la lignine. Citons par exemple l'acide 4-méthoxymandélique, ethyl ester ou le 4,4'-(éthane-1,2-diyl)bis(2-méthoxyphénol). Les goudrons de genévrier sont discriminés à la fois par leurs sesquiterpènes et leurs diterpènes. Pour les composés les plus volatils, il s'agit principalement de l'ion m/z 161, pic de fragmentation majoritaire des δ -cadinène et δ -cadinol ainsi que de l'ion moléculaire 204 du cedrène et du δ -cadinène. Les fragmentations moléculaires majoritaires des diterpènes se discernent également, principalement par la présence du 2,3-déhydroferruginol (202 et 284). Le goudron de cèdre se distingue par ses sesquiterpènes principaux. La fragmentation moléculaire majoritaire du β -himachalène (m/z 119), présent également dans ses autres isomères ainsi que dans les tumérones et atlantones, est la variable discriminante.

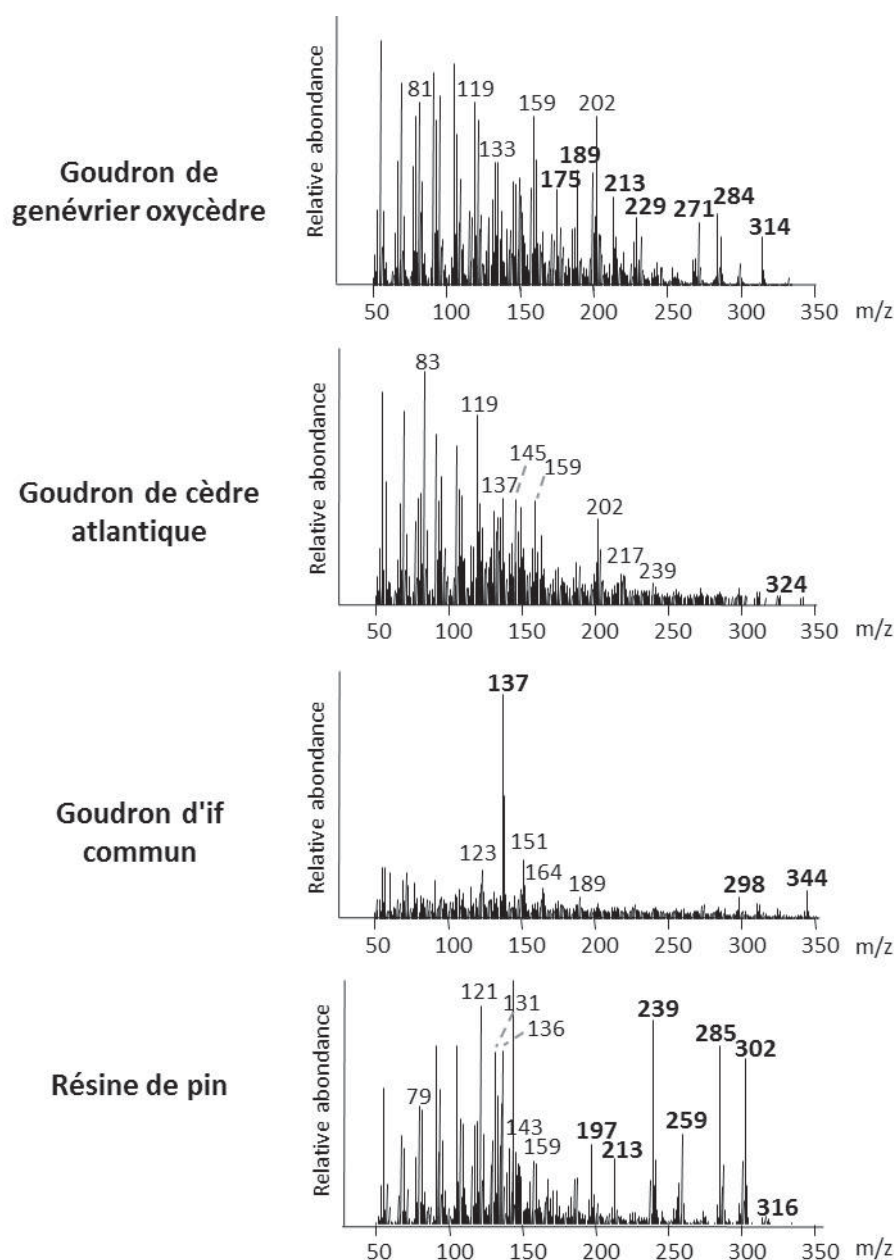


Fig. 65. Spectres MSID des goudrons de conifères.

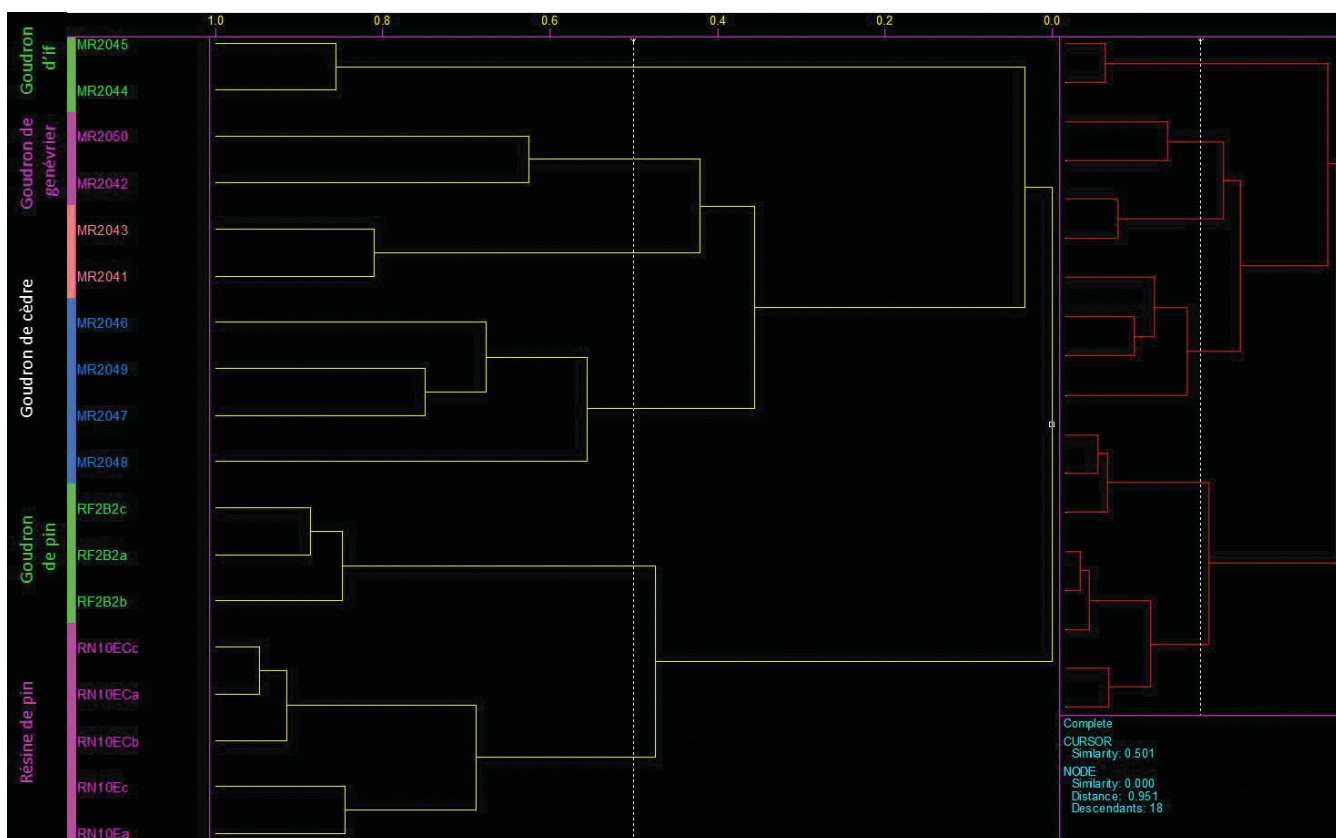


Fig. 66. HCA des goudrons des goudrons de conifère étudiés.

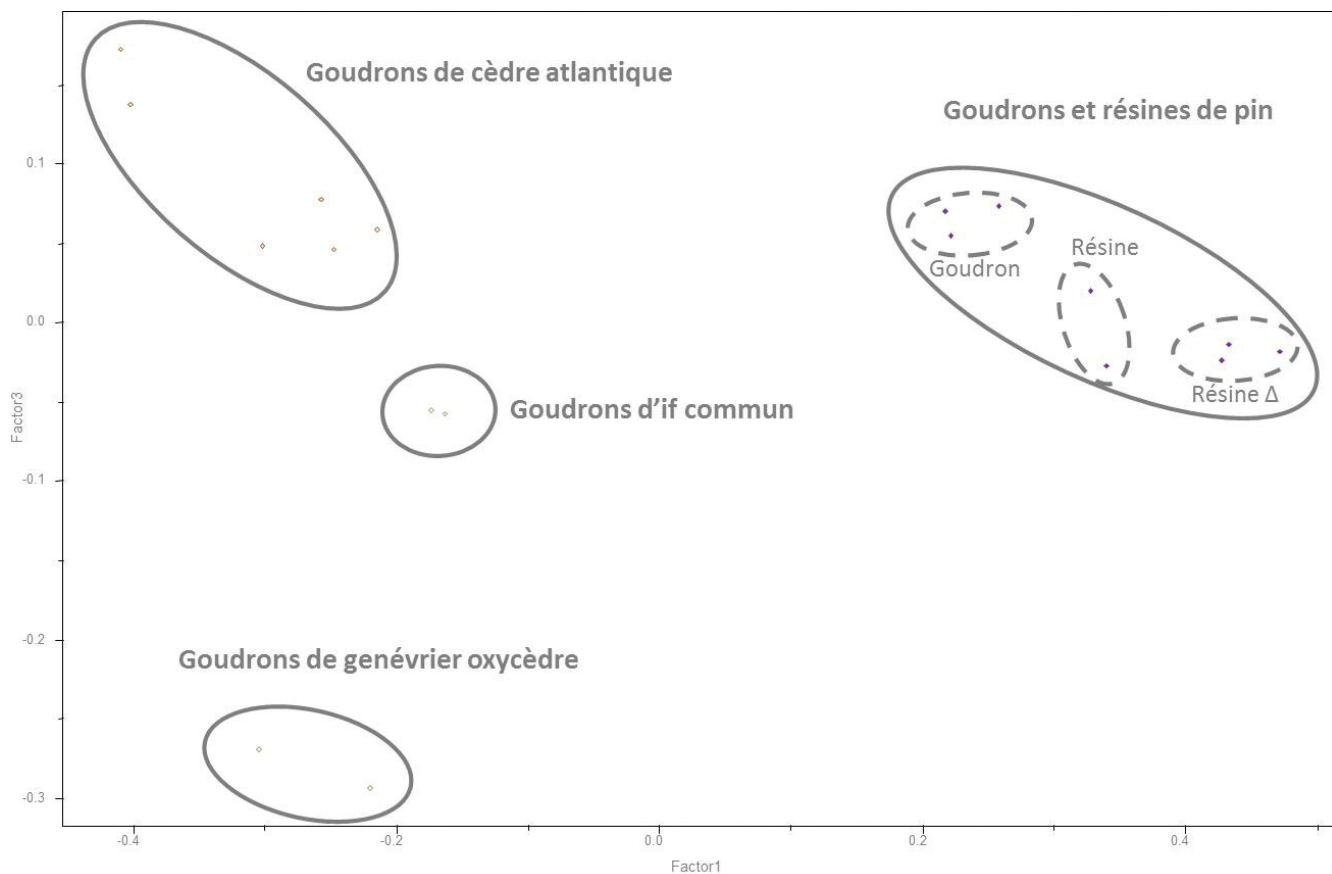


Fig. 67. Des goudrons des goudrons de conifère étudiés.

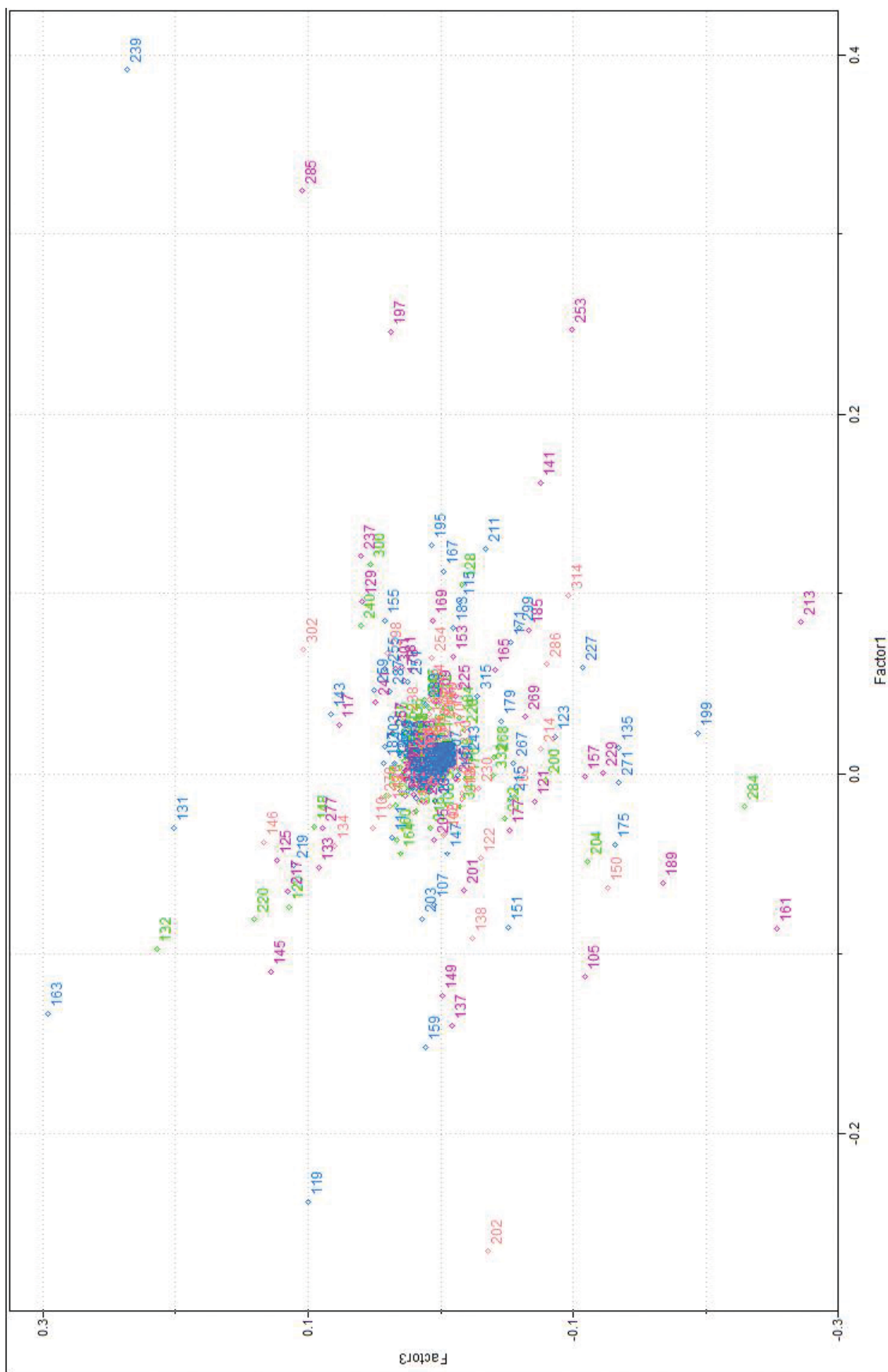


Fig. 68. Ions discriminant en ACP.

III.2. LES BRAIS DE BOULEAU EXPÉRIMENTAUX

Pour l'étude des brais de bouleau expérimentaux, notre objectif était de savoir s'il existait des corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques (aspects à différentes échelles, composition chimique) des brais obtenus et les conditions de fabrication. Dans ce but, nous avons classé nos expérimentations en différentes catégories. Pour les fabrications en double-pot, nous avons distingué les productions suivant deux types de conditions : la durée totale de chauffe du procédé et la durée pendant laquelle le dispositif a été maintenu à une température supérieur à 400°C. Pour les fabrications en simple-pot, les productions ont été distinguées selon la durée de montée en température. Sur cette base, six ensembles de conditions de fabrication du brai ont été distinguées :

- **SPa** : simple pot avec une montée en température « brutale » (montée en température en 20 min à plus de 400°C). SPa regroupe ExsuM30A, ExsuM22 et ExsuM5A/B.
- **SPb** : simple pot avec une montée en température « douce » (montée en température en plus de 30 min pour atteindre 370 -400°C). SPb regroupe ExsuM38 et ExsuM40.
- **DPa** : double-pot avec une **durée totale** de chauffe **inférieur à 130 min** et maintenau à une **température élevée** (supérieur à 400°C) **moins de 120 min**. DPa regroupe ExsuM31A, ExsuM27B et ExsuM26DP.
- **DPb** : double-pot avec une **durée totale** de chauffe **inférieur à 130 min** et maintenau à une **température élevée** (supérieur à 400°C) **plus de 120 min** (ExsuM8A).
- **DPc** : double-pot avec une **durée totale** de chauffe **supérieur à 130 min** et maintenau à une **température élevée** (supérieur à 400°C) **plus de 120 min** (ExsuM37A).
- **DPd** : double-pot avec une **durée totale** de chauffe **supérieur à 130 min** et maintenau à une **température élevée** (supérieur à 400°C) **moins de 120 min** (ExsuM37B).

Ainsi, l'expérimentation DPa correspond aux conditions de traitement les moins drastiques et DPc aux plus drastiques, avec des conditions intermédiaires pour DPb et DPd.

À l'œil nu et au microscope optique, les brais de bouleau expérimentaux fabriqués par simple-pot et double-pot ont des aspects clairement différents. Le brai « simple-pot » a la texture et l'aspect d'une mousse lorsqu'il est encore chaud (et réchauffé). Il est solide à température ambiante et plutôt

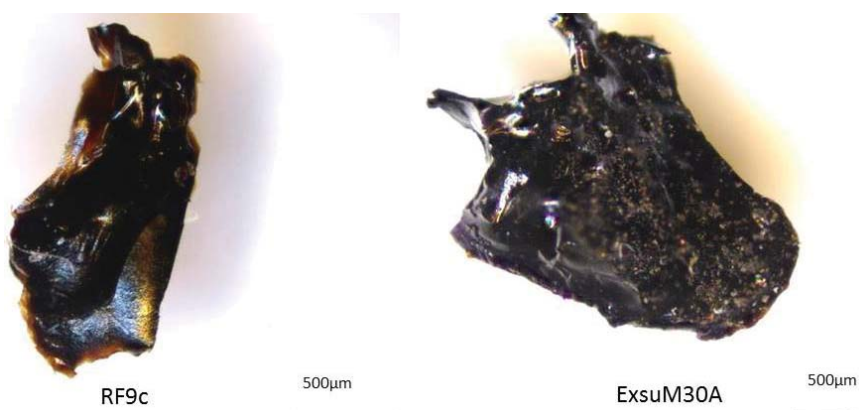


Fig. 69. Observation au microscope optique de brais de bouleau expérimentaux fabriqués en double pot (RF9c = ExuM37B réchauffé) et en simple pot (ExsuM30A).

hétérogène. Selon les zones, il peut être lisse et brillant ou au contraire plus poreux et constitué de micro alvéoles. Le goudron obtenu par « double-pot » est, par contre, un matériau complètement homogène. Il est encore très visqueux lorsqu'il est récupéré dans le pot inférieur. Il doit être épaissi par recuisson à l'air libre (évaporation des composés organiques volatils) pour ensuite se solidifier. Son aspect est lisse et brillant.

Ces informations peuvent être intégrées lors des études de brais archéologiques. Cependant les dégradations post-dépositionnelles changent bien souvent les morphologies et aspects initiaux des substances naturelles. Les approches physico-chimiques permettent d'obtenir des informations supplémentaires à d'autres échelles.

III.2.1. MEB-EDX

De premières observations et analyses ont été effectuées par MEB-EDXS sur deux brais de bouleau expérimentaux afin d'évaluer et de rechercher la présence d'inclusions inorganiques. Le premier (ExsuM30A) est issu d'une fabrication en simple-pot et le second (RF9c) est le produit d'un échantillon fabriqué en double-pot (ExsuM37B) après épaississement afin de le solidifier.

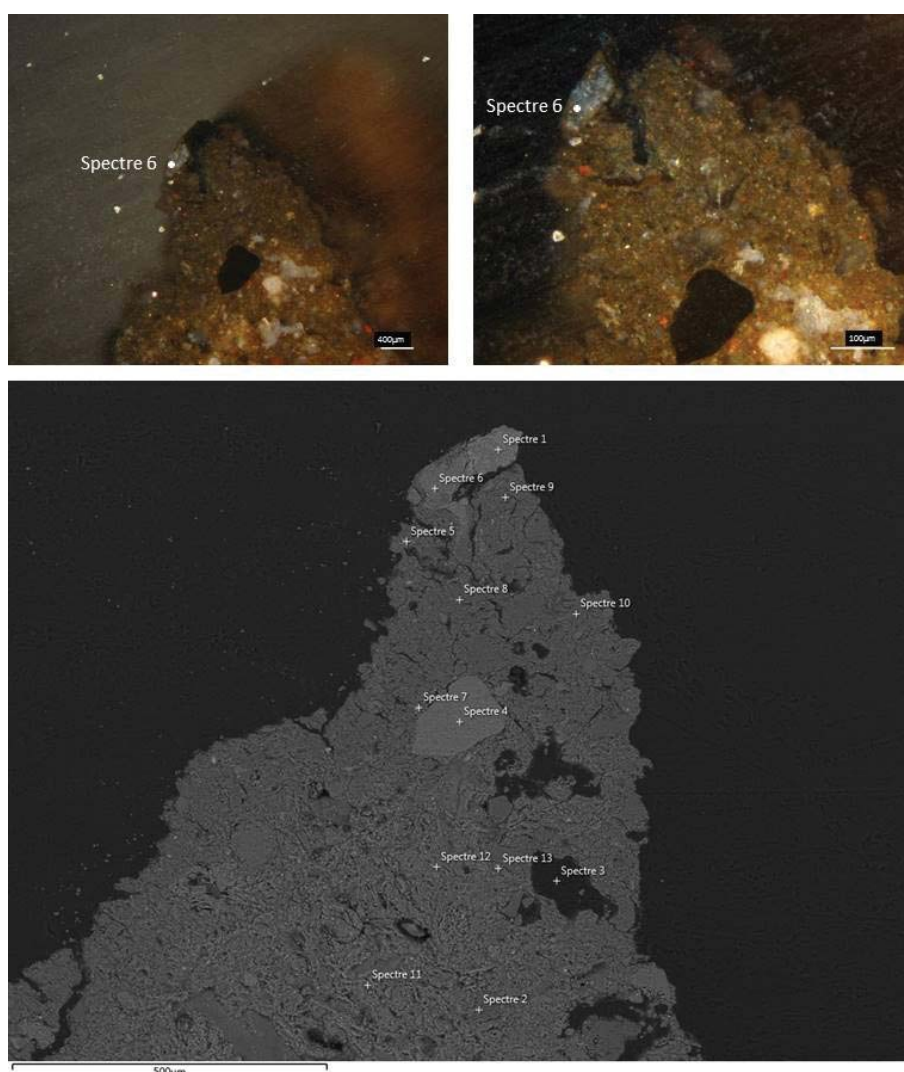


Fig. 70. Observation au microscope optique et analyses au MEB-EDX d'un fragment de céramique (SPbas).

Céramique :

Si et Al majoritaires accompagnés de Fe mais également traces de Mg, Na et K (spectres 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13)

Autres :

- Cendre ? : Présence de Ca et P élevée (spectre 6)
- Résidus (carbonisés?) de brai / écorce : Présence de Carbone (spectre 3)

Nous souhaitons également détecter les inclusions inorganiques potentielles intégrées dans la matrice organique du matériau lors des premières phases de fabrication. Plus spécifiquement, les inclusions non volontaires liées à la fraction minérale de l'écorce ainsi que celles provenant du récipient céramique de fabrication (grains parfois visibles à l'œil nu) étaient recherchées.

Un fragment prélevé sur une céramique utilisée lors de plusieurs productions de brais en simple-pot a donc préalablement été analysé par MEB-EDX. Il s'agissait d'une poterie produite avec les mêmes argiles et le même dégraissant que les récipients retrouvés sur le site néolithique de Pertus II (conception Cédric Lepère). L'objectif était d'avoir une référence de la composition élémentaire de la céramique, incluant la glauconite (son dégraissant), mais également d'observer les traces des résidus de production.

Sans surprise, les analyses élémentaires de la plupart des zones de l'échantillon céramique (SPbas) au MEB-EDX ont révélé la présence majoritaire de l'aluminium et du silicium accompagné de fer mais également de traces de magnésium, de sodium et de potassium. Ces éléments sont caractéristiques de nombreuses argiles. Certaines zones correspondent, cependant, aux résidus de fabrication du brai de bouleau et des signaux différents sont détectés. En effet, lorsqu'elles sont analysées, les « tâches grises » observées au microscope optique à l'intérieur du tesson de céramique, fournissent deux types de spectres. La présence importante de calcium (Ca) et de phosphore (P) est observée dans les régions apparaissant très claires au MEB. Il pourrait s'agir de résidus cendres issus de la fraction minérale de l'écorce et libérés lors de la fabrication du brai.

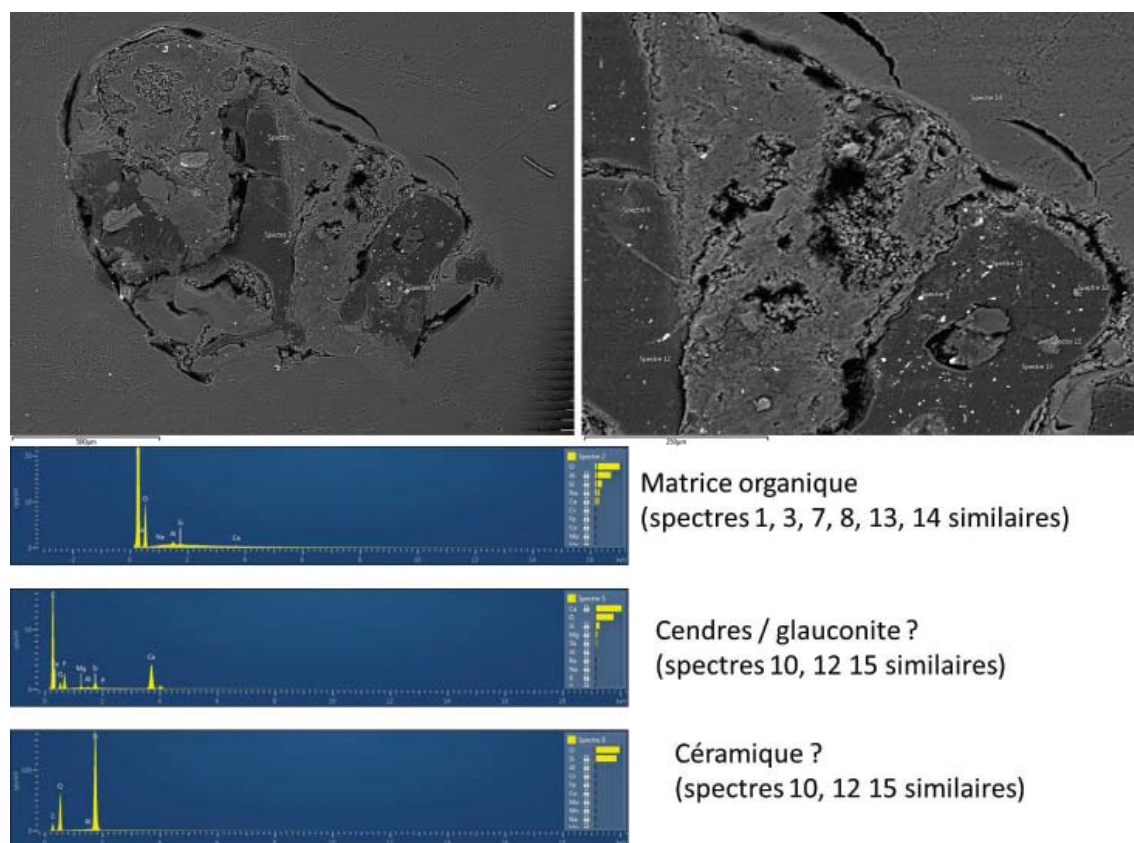


Fig. 71. Analyses au MEB-EDX d'un brai de bouleau en simple pot inclus dans une résine de polyester (ExsuM30A).

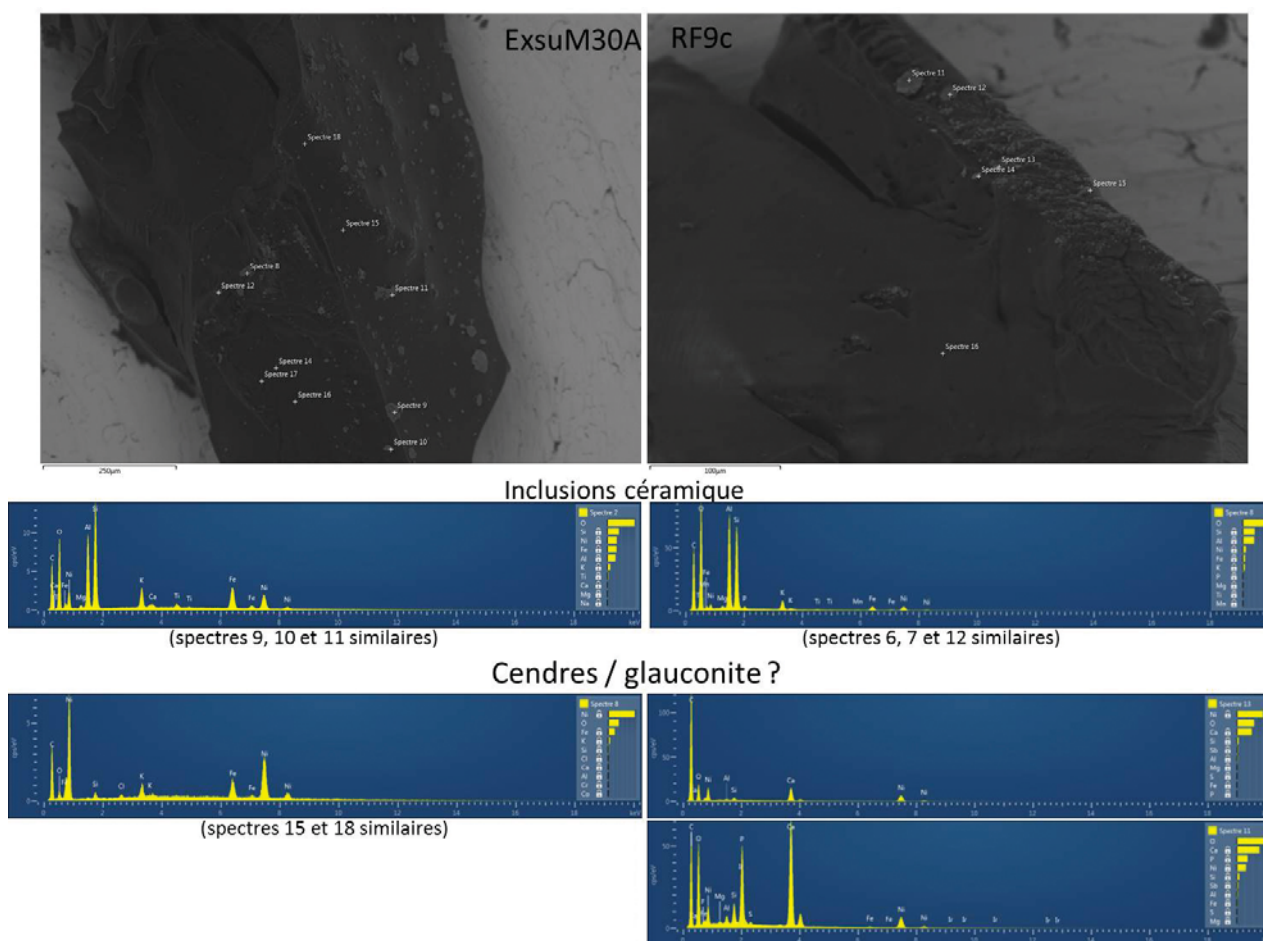


Fig. 72. Analyses au MEB-EDX des brais de bouleau en simple pot (ExsuM30A) et en double pot (RF9c) sous forme de fragment.

La glauconite qui peut comporter des traces de Ti, Ca et P, ne peut également pas être exclue. Du carbone est détecté dans les régions où la surface du tesson de céramique apparaît noire au MEB. L'analyse témoigne donc des résidus (carbonisés ou non) de goudron ou d'écorce adhérant au récipient céramique.

Suite à l'analyse du matériau constituant le récipient de production, les 2 brais expérimentaux ont ensuite été étudiés. Leur inclusion dans la résine en polyester fut cependant délicate. En effet, les brais étudiés, encore trop mous, n'ont pas résisté au polissage (RF9c) ou seulement partiellement (ExsuM30A). L'échantillon RF9c n'a donc pu être étudié que sous forme de fragment, présentant une surface non plane.

L'analyse élémentaire des fractions non organiques d'ExsuM30A enrésiné, montre la présence importante de Si (et résiduelle d'Al) dans certaines inclusions (grains très clairs au MEB). Ces inclusions pourraient provenir de la céramique. Pour d'autres inclusions (grains gris au MEB) du carbone accompagné de F, Zr, Mg, Si, Al, P, Ca ont été identifiés. Il pourrait s'agir de résidus de cendre (Théry-Parisot, 1998) ou de la glauconite.

Les analyses de fragments d'ExsuM30A (simple-pot) et de RF9c (double-pot), non inclus dans la résine de polyester, fournissent des profils assez semblables, qu'il s'agisse de la matrice organique ou des inclusions inorganiques. Parmi les inclusions, des résidus de céramique (Si,

Al, K, Fe) sont détectés. K, Na, Fe, Al, Mg, Si, Al et surtout Ni sont identifiés dans d'autres inclusions et pourraient correspondre à des cendres ou à la glauconite.

Aucune distinction n'a pu être effectuée entre la fabrication expérimentale d'un brai en double-pot et celle en simple-pot, que ce soit au niveau de l'aspect de la matrice organique ou de la présence du point de vue qualitatif ou quantitatif des fractions inorganiques. En effet, l'échantillon « double-pot », trop visqueux, n'a pas pu être inclus dans la résine polyester. Les sections en coupe des goudrons issus des deux procédés n'ont donc pas été comparées.

Des informations importantes peuvent cependant être extraites de ces analyses. Les récipients de fabrication peuvent laisser des traces, sous forme d'inclusions inorganiques dans les brais. L'identification de Si, Al et de Fe dans les brais archéologiques ne signifie pas, obligatoirement, l'ajout volontaire d'une charge minérale. L'analyse en coupe de l'échantillon ExsuM30A, montre qu'il est possible de retrouver également des résidus cendreux dans cet échantillon fabriqué en « simple-pot ».

III.2.2. DI-MS

L'analyse des différents brais de bouleau par introduction directe en spectrométrie de masse n'a également pas permis de réelles distinctions entre les deux procédés de fabrication (simple-pot et double-pot). La similitude entre les spectres de masse des échantillons ExsuM37A (DPc) et ExsuM22 (SPb) ainsi que l'analyse en composante principale (ACP) en témoignent. Les brais de bouleau expérimentaux sont tous caractérisés par les fragments moléculaires d'intensités importantes pour les m/z 189 et 203, caractéristiques des triterpènes pentacycliques. Le pic m/z 189 est systématiquement majoritaire chez les lupanes et les allobétulanes (cf. analyses en GC-MS). Les masses molaires des principaux biomarqueurs et marqueurs de dégradation sont, en général, visibles (par exemple M^+ 424, 426 et 442) avec des intensités plus ou moins importantes selon les échantillons.

Des fragmentations moléculaires caractéristiques de l'un des deux procédés techniques ne semblent pas être identifiables. En effet, même si des regroupements par systèmes de production peuvent être formés lors d'une projection ACP, il n'existe pas deux ensembles clairement dissociés.

Les variables liées aux températures et aux durées de chauffe lors de la production de brais de bouleau expérimentaux semblent davantage discriminer les références que les procédés techniques. En simple-pot, les échantillons ExsuM38 et ExsuM40, dont les fabrications étaient très similaires, sont isolés en ACP des autres échantillons fabriqués selon ce procédé. Ceci peut s'expliquer par l'absence des masses molaires de certains biomarqueurs (notamment de la bétuline, M^+ 442), ainsi que par une intensité relative plus faible de la fragmentation m/z 189 (pic souvent majoritaire pour les autres simples pots). Le même constat est observé pour un autre échantillon isolé (ExsuM14). Un brai simple-pot non utilisable techniquement, car trop carbonisé (ExsuM32), est également isolé. Cependant son spectre de masse est très similaire à ceux des brais expérimentaux « double-pot ». L'ACP montre, en effet, qu'il se situe dans la même zone que les échantillons de cet autre procédé, ce qui n'argumente pas en faveur d'une distinction claire des deux techniques. L'échantillon provenant d'une fabrication non aboutie (ExsuM36) se situe plutôt dans une

zone proche des autres échantillons simple-pot. Le prélèvement de micro quantités au sein d'un matériau hétérogène peut aussi être à l'origine des disparités moléculaires observées.

Cet argument n'est cependant pas valide pour un matériau homogène fabriqué par la technique du double-pot. Pour quatre échantillons (ExsuM37B, 31A, 28A, 37A), les fragmentations moléculaires m/z 229, 381 et 424 ont des intensités relatives plus importantes. Le fragment à m/z 229 est caractéristique du lupu-2,20(29)-dièn-28-ol et d'autres marqueurs de dégradation apparus lors de la fabrication (cf. analyses par chromatographie). Le pic à m/z 381 est caractéristique de l' α -allobétuline I et de l' α -bétuline I, formées également lors de fabrications de brais lors de chauffe importante et/ou à longue durée (cf. partie suivante). Enfin le fragment à m/z 424 correspond aux masses molaires de plusieurs marqueurs de dégradation tels que l'allobétul-2-ène, le lupu-2,20(29)-dièn-28-ol, voire la lupénone, si l'on considère que sa proportion augmente par oxydation

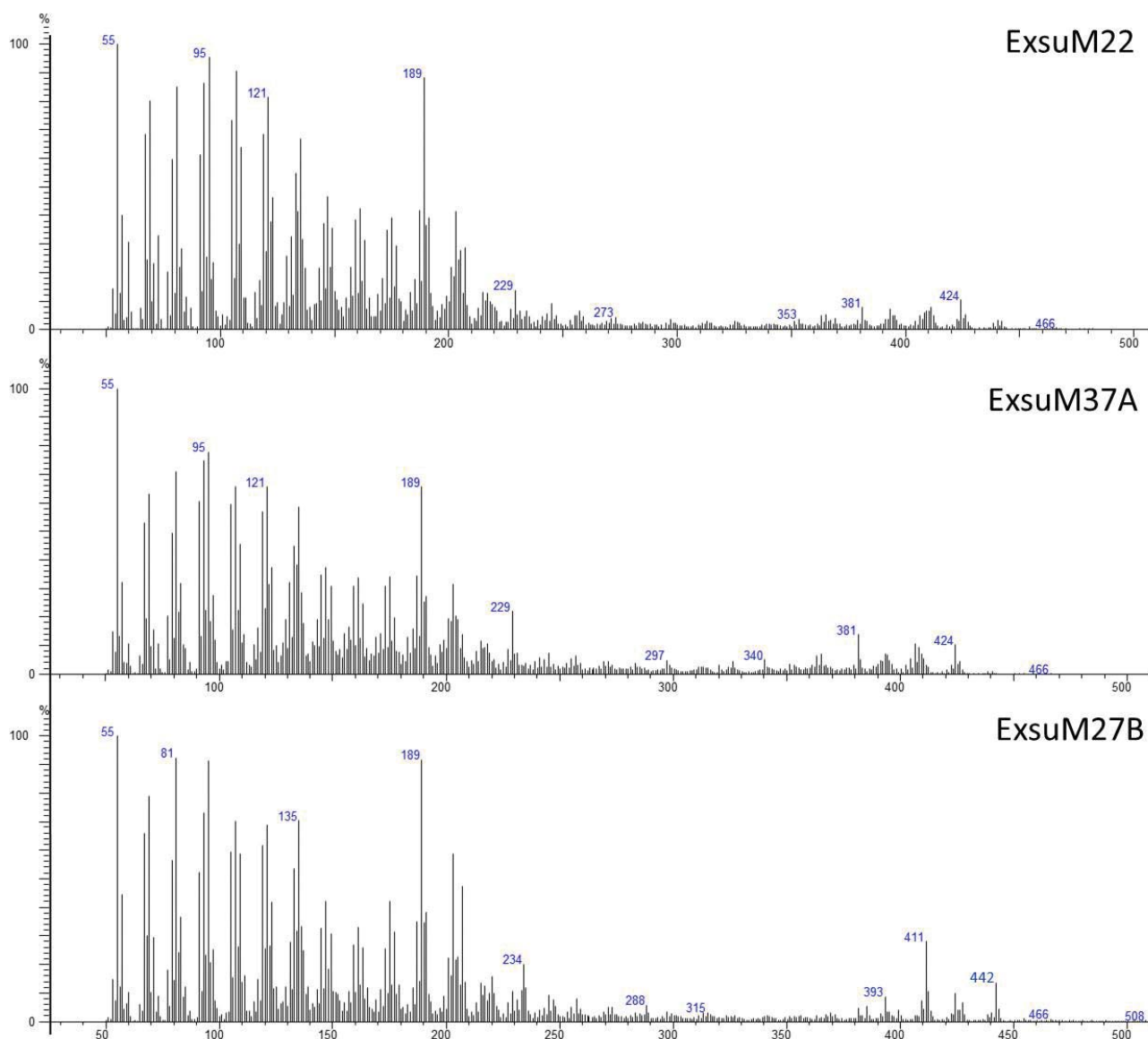


Fig. 73. Spectres de masse obtenus par DI-MS d'un échantillon issu de la fabrication en simple pot, catégorie SPb (ExsuM22) et de deux échantillons issus de la fabrication en double pot (ExsuM37A =DPc et ExsuM27B =DPa).

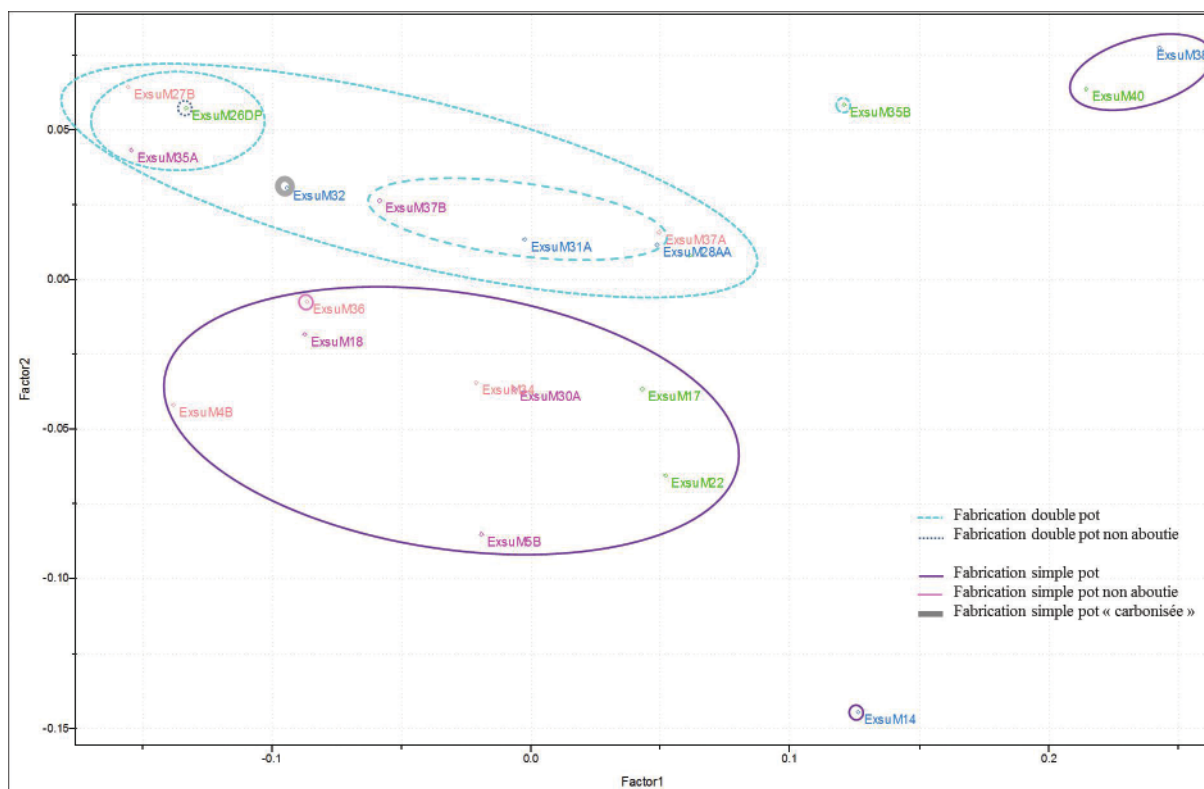


Fig. 74. Analyse en composante principale des brais de bouleau expérimentaux.

du lupéol. Ces pics sont d'intensités très faibles, voire absents pour trois autres échantillons (ExsuM35A, 27B et 26DP), lesquels révèlent cependant des intensités plus importantes pour les pics à m/z 393, 411, et 442. Le pic à m/z 393 peut être caractéristique de différents lupanes ou oléananes présents dans le brai. Son intensité augmente lors de la présence de la bétuline ($[M-H_2O-CH_2OH]^+$) et du lupéol ($[M-TMSOH-Me]^+$) pour les biomarqueurs, mais également de l'allobétul-2-ène, du lapa-2,20(29)-dien-28-ol $[M-CH_2OH]^+$, du lapa-2,20(29)-diène $[M-Me]^+$ et de leurs isomères pour les marqueurs de dégradation. Le pic à m/z 411 est probablement caractéristique du lupéol $[M-Me]^+$ et le pic à m/z 442 correspond aux masses molaires de la bétuline et de l'érythrodiol, deux biomarqueurs. L'hypothèse de matériaux peu dégradés ou moins dégradés semble donc à privilégier pour ces trois échantillons. L'échantillon ExsuM35B se situe entre les deux groupes puisque l'ensemble de ces pics de fragmentation est observé (en faible intensité cependant). La différence de signatures en DI-MS des échantillons ExsuM35A et 35B peut se comprendre par l'accident survenu lors de l'ouverture du fond du récipient et l'écoulement d'une partie du goudron en dehors du pot. Les fractions de goudron récoltées ne sont peut-être pas représentatives du produit formé. L'expérimentation ExsuM26DP (DPa) n'a pas été conduite à son terme. Il est donc logique que le rapport biomarqueurs/marqueurs de dégradation soit plus important que pour les autres expérimentations. Enfin, le processus de fabrication par DPa de l'échantillon ExsuM27B est, *a priori*, peu différent de celui de l'échantillon ExsuM31A. Cependant, tout comme ExsuM35B, une dégradation moins importante de ses biomarqueurs pourrait s'expliquer par un temps de chauffe moins long que les autres à des températures élevées (au-dessus de 350 °C).

III.2.3. Analyses en GC-MS et GC-FID.

De même que pour les analyses séparatives des résines et goudrons de conifère de référence, les échantillons expérimentaux de brai de bouleau ont été injectés à 1 mg/mL.

De très nombreux composés moléculaires sont présents dans un goudron fraîchement formé. Une analyse détaillée, suite à un fractionnement sur colonne, a permis d'identifier les nombreuses familles chimiques constituant ce matériau.

Neuf fractions de l'échantillon ExsuM37B (fabrication en double pot), éluées de la plus apolaire (F1) à la plus polaire (F9) ont été analysées en GC-MS afin de mieux connaître le mélange moléculaire. De nombreux hydrocarbures ont été détectés (fractions 1, 2 et 3). Il s'agit de triterpènes pentacycliques (lupa-2,20(29)-diène, par exemple), de composés de la famille des naphthalènes (vraisemblablement issus de la fragmentation de triterpènes), mais également de *n*-alcane et de *n*-alcènes, issus de la dégradation de la subérine. Des composés oxydés sont également présents dans les fractions suivantes (4, 5, 6 et 7). Des cétones, à faible masse moléculaire, des triterpènes pentacycliques comportant un hétérocycle (l'allobetul-2-ène, par exemple) ainsi que des aldéhydes et des cétones triterpéniques (la lupénone, par exemple) ont été identifiés. Les composés hydroxylés incluent de nombreux phénols (fractions 7 et 8), des triterpènes pentacycliques (fractions 8 et 9) ainsi qu'une large gamme d'acides gras saturés et insaturés

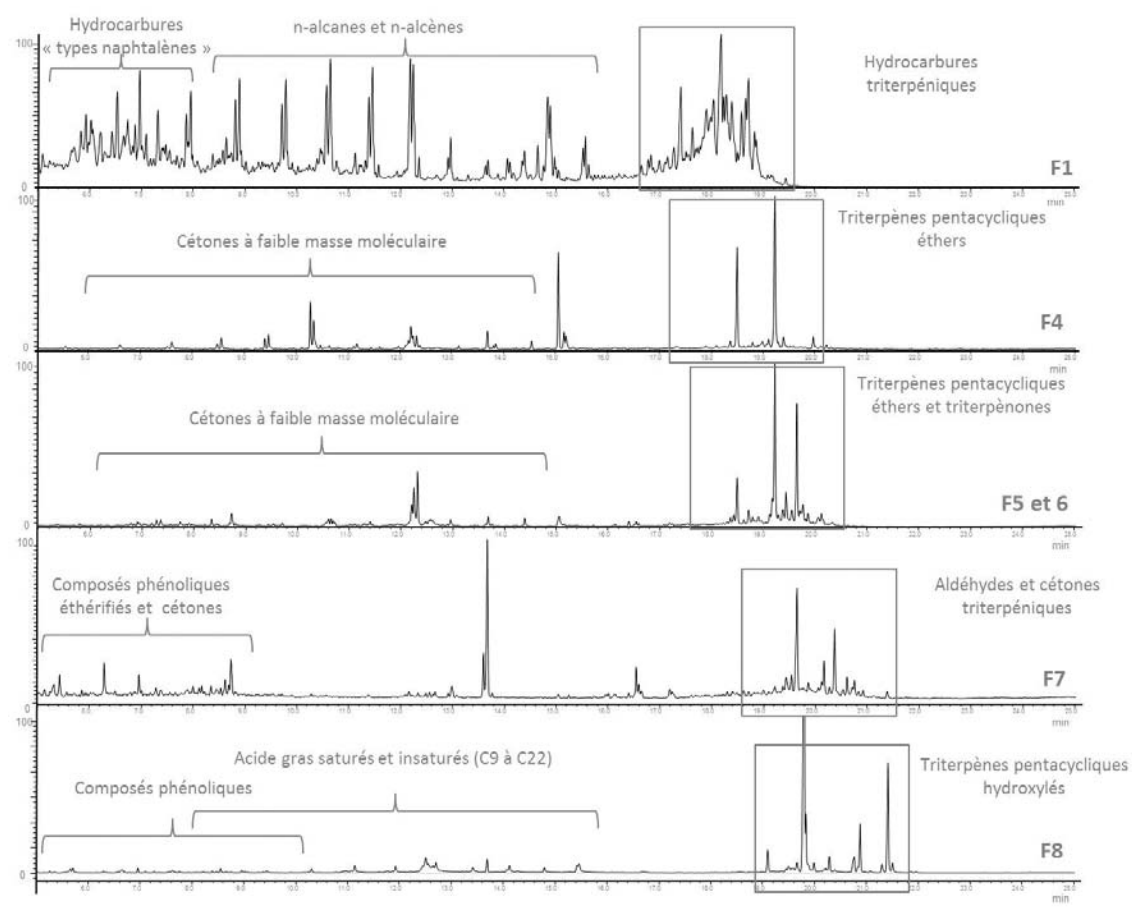


Fig. 75. Chromatogrammes des différentes fractions d'ExsuM37B séparées sur colonne.

(fraction 8) s'étendant de l'acide nonanoïque (C9:0) à l'acide béhénique (C22:0). Les phénols et les acides gras proviennent également de la dégradation de la subérine.

Cet exemple montre que les brais expérimentaux peuvent être très riches en composés organiques répartis en différentes familles chimiques. Cependant, comme nous l'avons déjà énoncé précédemment, les quantités de matière en archéologie sont rarement suffisantes pour adapter cette méthode à la plupart des échantillons du corpus. De plus, une grande partie de ces composés sont également volatils et se conservent mal en contexte archéologique. De ce fait, nous avons choisi de focaliser nos recherches sur les composés les plus lourds, notamment les triterpènes pentacycliques et les acides gras à longue chaîne.

Parmi les échantillons expérimentaux, les rapports entre la concentration de bétuline présente dans les échantillons et la concentration de bétuline identifiée dans les fractions solubles sont compris entre 1 et 0,5. Cette large fourchette du taux de la fraction soluble (FS) est liée aux nombreuses incertitudes indiquées précédemment dans le protocole analytique (chapitre 2).

III.2.3.1. Biomarqueurs triterpéniques et marqueurs de traitements thermiques des brais expérimentaux

Dans la plupart des brais de bouleau expérimentaux, les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce de bouleau sont observés. La chimie de l'écorce de *Betula pendula*, et en particulier celle des composés triterpéniques, a fait l'objet de nombreuses publications (Ukkonen et Erä, 1979; Ekman, 1983; O'connel *et al.*, 1988; Krasutsky, 2006). La bétuline est largement majoritaire (plus de 78 % des triterpènes), suivie du lupéol (7.9 %), de l'acide bétulinique (4.3 %), de l'érithrodiol (2.8) et de l'acide oléanolique (2 %). D'autres biomarqueurs peuvent être présents dans cette écorce sous forme de traces à l'instar du bétulinal, de la lupénone et de la bétulone.

Suite à la production du goudron, quelques marqueurs de dégradation (lupa-2,20(29)-diène, lupa-2,20(29)-dièn-28-ol, allobétuline et allobétulone), référencés dans la littérature (cf. chapitre premier), sont également apparus. De nouveaux marqueurs ont cependant été observés dans nos brais et seront discutés par la suite, lors de leur étude comparative. Si leurs structures n'ont pas toujours pu être clairement identifiées dans le cadre de cette étude, leur signature en spectrométrie de masse a permis de les inclure dans la famille des triterpènes pentacycliques (pic majoritaire à m/z 189 pour les lupanes, pic intense à m/z 203, voire à m/z 190 pour les oléananes). Par comparaison avec les fragmentations caractéristiques des lupanes et des oléananes, déjà décrites dans la littérature ou observées parmi les standards commerciaux en notre possession, leurs structures ont parfois pu être précisées.

Toutes les molécules de la fraction soluble issues de la dégradation des biomarqueurs, appartenant à la famille des triterpènes pentacycliques, ont été classées selon les groupements fonctionnels qui les caractérisaient: il s'agit des hydrocarbures (TPH), des cétones ou aldéhydes (TPO), des éthers cycliques (TPAI) et des alcools ou acides carboxyliques (TPtms, hors BM). Parmi les marqueurs dont la structure a pu être identifiée par spectrométrie de masse, deux catégories de marqueurs de dégradation ont été distinguées: les marqueurs de dégradation primaire (TPD1), pour lesquelles une seule fonction chimique était affectée (oxydation, déshydratation, isomérisation) et les marqueurs de dégradation double (TPD2) issus d'une seconde étape de

	Molécules de référence	Source	Pic maj.	Pics caract. des TPS	M ⁺ .	[M-Me] ⁺ .	Dériv. allobétuline		[M-iPr] ⁺ ou [M-(CH ₂) ₂ CH ₃] ⁺ .	[M-TMSOH] ⁺ .	Acide carboxylique [M-COOTMS] ⁺ .
							[M-CH ₂ OH] ⁺ .	[M-CH ₂ OH] ⁺ .			
TPtms	Lupéol, TMS	Standard	189	189, 203	498	483				408	
TPO	Lupénone	Standard	189	189	424	409					
TPH	Lupa-2,20(29)-diène	Littérature*	189	189, 203	408	393					
TPtms	Lupa-2,20(29)-dièn-28-ol, TMS (b395set b396)	Littérature*	189	189, 203	496					406	
TPbistms	Bétuline, bisTMS	Standard	189	189, 203	586					496	
TPbistms	Acide bétulinique, bisTMS	Standard	189	189, 203	600	585				510	483
TPOtms	Bétulone, TMS	Littérature*	189	189, 203	512	497				422	
TPAltms	Allobétuline, TMS	Littérature*	189	189, 203	514	499		483		424	
TPAI	Allobétul-2-ène	Littérature*	189	189, 203	424	409		393			
TPOAI	3-oxoallobétuline	Littérature*	205	189, 203	440	425					
TPbistms	Erythrodiol, bisTMS	Littérature*	190	189, 203	586					496	
TPbistms	Acide oléanolique, TMS	Standard	203	189, 190, 203	600	585					
TPbistms	Acide ursolique, TMS	Standard	203	189, 190, 203	600	585					
TPtms	α-amyrin, TMS	Standard	218	189, 190, 204	498	483					
TPAI	α-allobétuline I (b381)	Littérature*	381	189, 203	424		393		381		
Autres molécules importantes recensées dans les brais expérimentaux											
TPH	b337 (α-lupane?)		365	189, 203	408	393					365
TPH	b360 (α-lupane?)		363	189, 203	406						363
TPtms	b371 (α-bétuline I, TMS)		121	189, 203	496	481					453
TPH	b384 (triterpène pentacyclique hydrocarbure)		229	189	408	393					365
TPtms	b395c (olean-2,11-dien-28-oic acid TMS)		203	189, 203	510	495					393
TPtms	b399 (acide lupa-2,20(29)-dièn-28-oïque, TMS)		189	189, 203	510	495					393
TPtms	b417 (triterpène pentacyclique avec alcool en C3, TMS)		189	189	498						
TPtms	b418 (oléanol, TMS?)		482	189, 190	498						
TPtms	b422 (triterpène pentacyclique avec alcool en C3, TMS)		189	189, 190, 203	484	469					394
TPtms	b432 (triterpène pentacyclique avec alcool en C3)		189	189, 190, 203	496	481					391
TPO	b438 (α-Olean-28-al)		134	189, 190, 203	422	407					379
TPAI	b444 (28-oxoallobétul-2-ène)		189	189, 203	438	423					
TPtms	b471 (Betulinic acid 28-acetate, TMS)		189	189, 203	556	541					466

Tab. 14. Marqueurs moléculaires et spectres de masses associés (*=Binder *et al.*, 1990 ; Hayek *et al.*, 1990 ; Aveling and Heron, 1998 ; Regert *et al.*, 1998 ; Garnier, 1999 ; Lavoie, 2001).

	Molécules de référence	Source	Acétate C28 [M-.CH2OAc]+	TPs, cétone C3	TPs, Me C28	TPs, alcool C3	TPs, acide carb. C28	Autres pics importants
TPtms	Lupéol, TMS	Standard			218	279		393, 369, 297
TPO	Lupénone	Standard		205	218			
TPH	Lupa-2,20(29)-diène	Littérature*			218			297
TPtms	Lupa-2,20(29)-dién-28-ol, TMS (b395 et b396)	Littérature*						297, 229
TPbistms	Bétuline, bisTMS	Standard				279		393
TPbistms	Acide bétulinique, bisTMS	Standard				279, 292	320	
TPOtms	Bétulone, TMS	Littérature*		205				245
TPAltms	Allobétuline, TMS	Littérature*				279		409, 385, 220, 247
TPAI	Allobétul-2-ène	Littérature*		205				369, 353, 245, 220
TPOAI	3-oxoallobétulane	Littérature*		205				422, 369, 245, 220
TPbistms	Erythrodiol, bisTMS	Littérature*				279		481, 406, 398, 391, 383, 379, 363, 229, 216, 175, 134
TPbistms	Acide oléanolique, TMS	Standard				279	320	482
TPbistms	Acide ursolique, TMS	Standard				279	320	482
TPtms	α-amyrin, TMS	Standard						
TPAI	α-allobétuline I (b381)	Littérature*			218			339, 245
Autres molécules importantes recensées dans les brais expérimentaux								
TPH	b337 (α-lupane?)							297, 229
TPH	b360 (α-lupane?)							314, 227, 229
TPtms	b371 (α-bétuline I, TMS)							317, 227
TPH	b384 (triterpène pentacyclique hydrocarbure)							216, 204
TPtms	b395c (olean-2,11-dien-28-oïc acid TMS)						320	406, 229
TPtms	b399 (acide lupa-2,20(29)-dién-28-oïque, TMS)						320	423, 363, 202
TPtms	b417 (triterpène pentacyclique avec alcool en C3, TMS)					279, 292		484, 412, 369, 355, 204
TPtms	b418 (oléanol, TMS?)							202
TPtms	b422 (triterpène pentacyclique avec alcool en C3, TMS)					279, 292		379, 355, 216, 204
TPtms	b432 (triterpène pentacyclique avec alcool en C3)					279		414, 391, 216, 202, 175
TPO	b438 (α-Olean-28-al)							245, 216, 187, 175, 134
TPAI	b444 (28-oxoallobétul-2-ène)							393, 234, 204
TPtms	b471 (Betulinic acid 28-acetate, TMS)		483			279		229

Tab. (suite). Marqueurs moléculaires et spectres de masses associés (*=Binder *et al.*, 1990 ; Hayek *et al.*, 1990 ; Aveling and Heron, 1998 ; Regert *et al.*, 1998 ; Garnier, 1999 ; Lavoie, 2001).

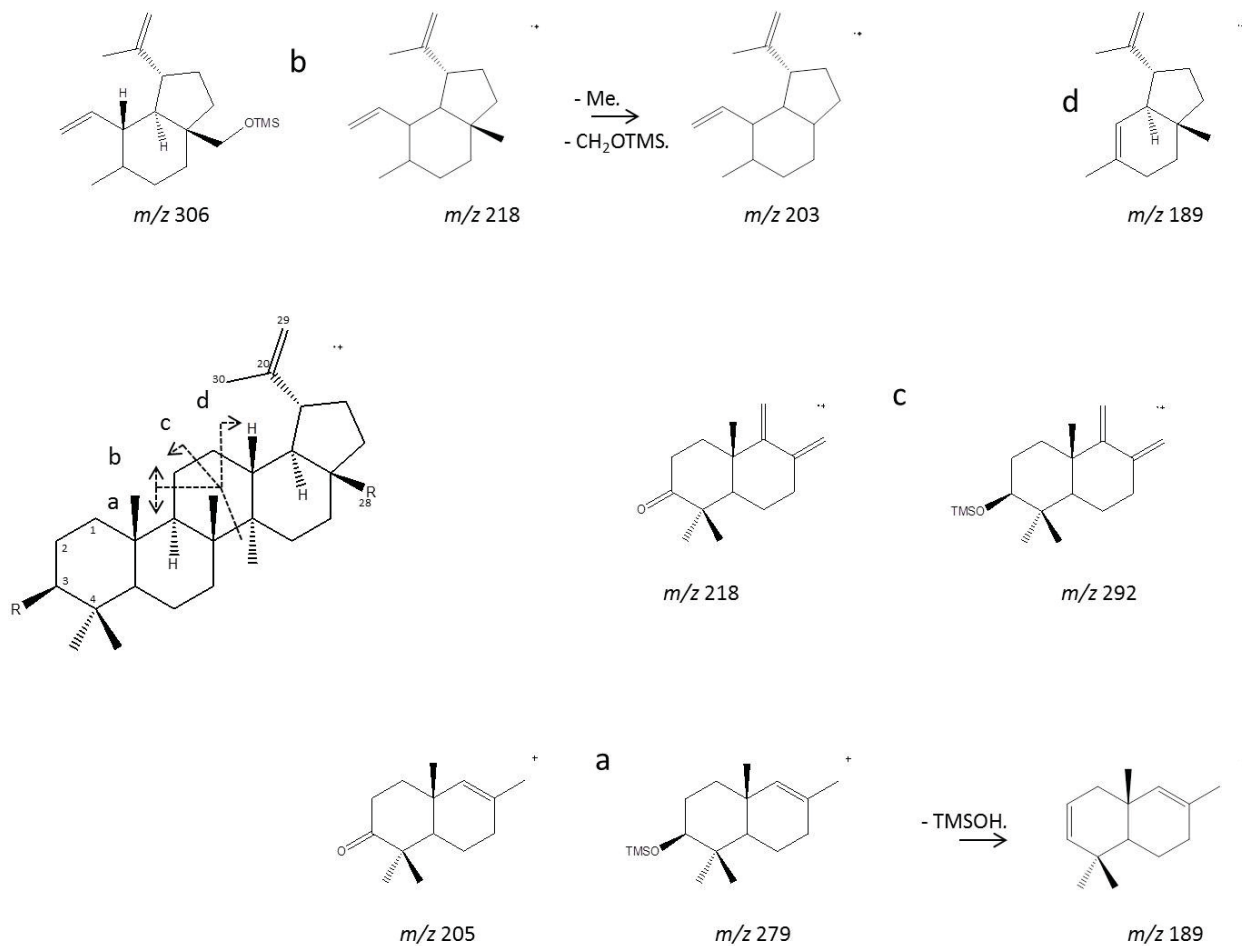


Fig. 76. Fragmentations caractéristiques de lupanes.

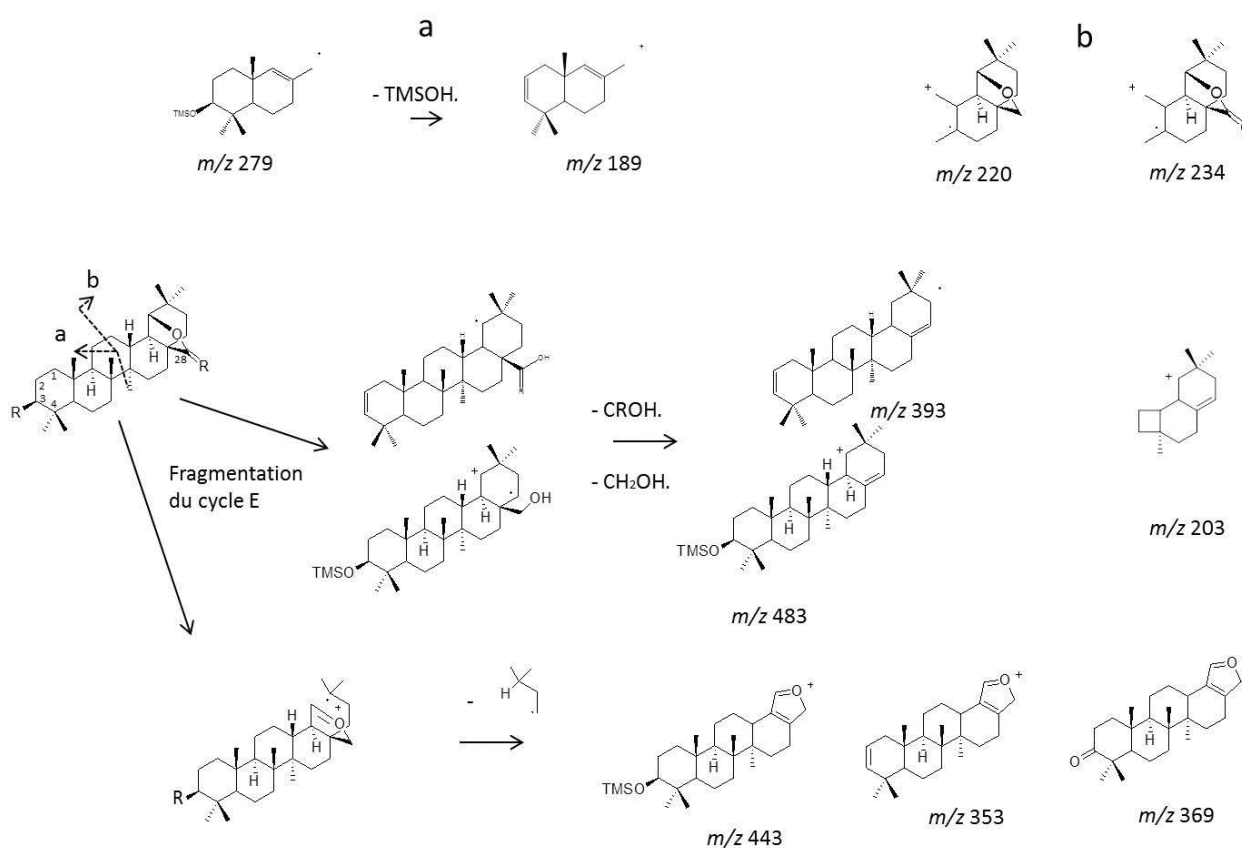


Fig. 77. Fragmentations caractéristiques des allobétulanes.

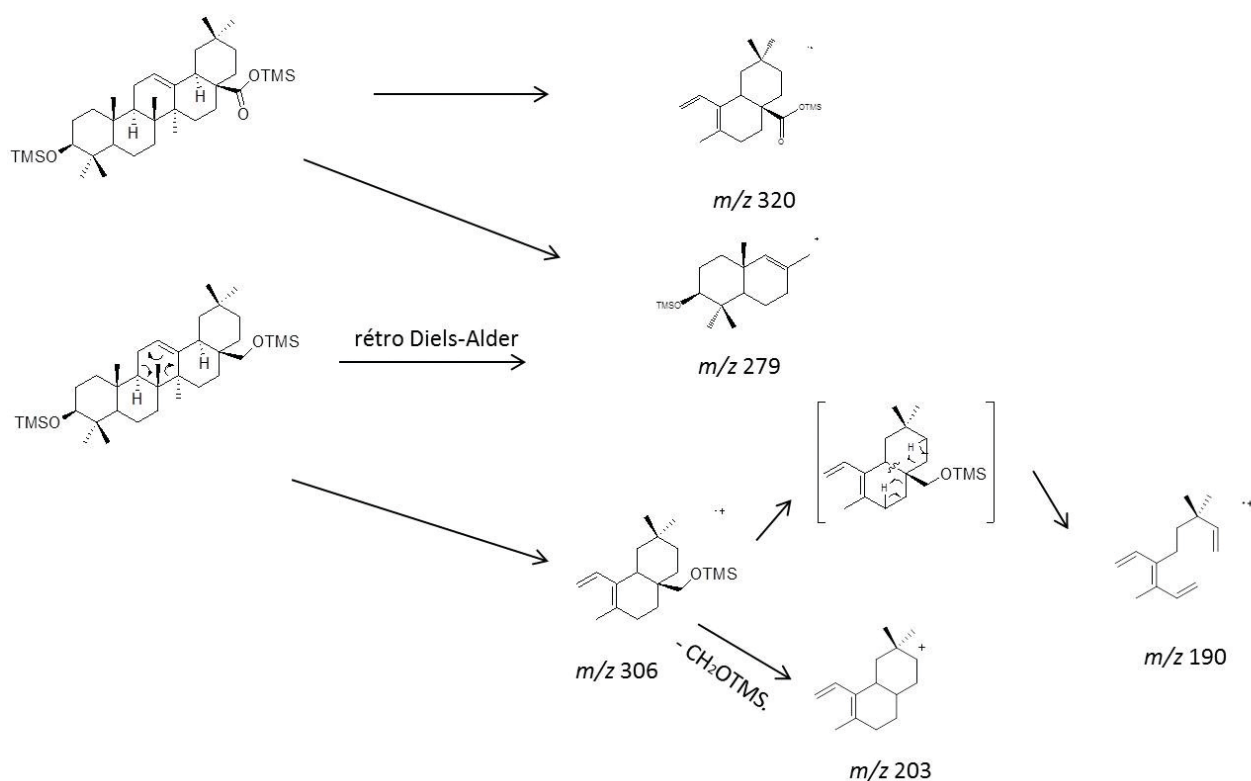


Fig. 78. Fragmentations caractéristiques d'oléananes.

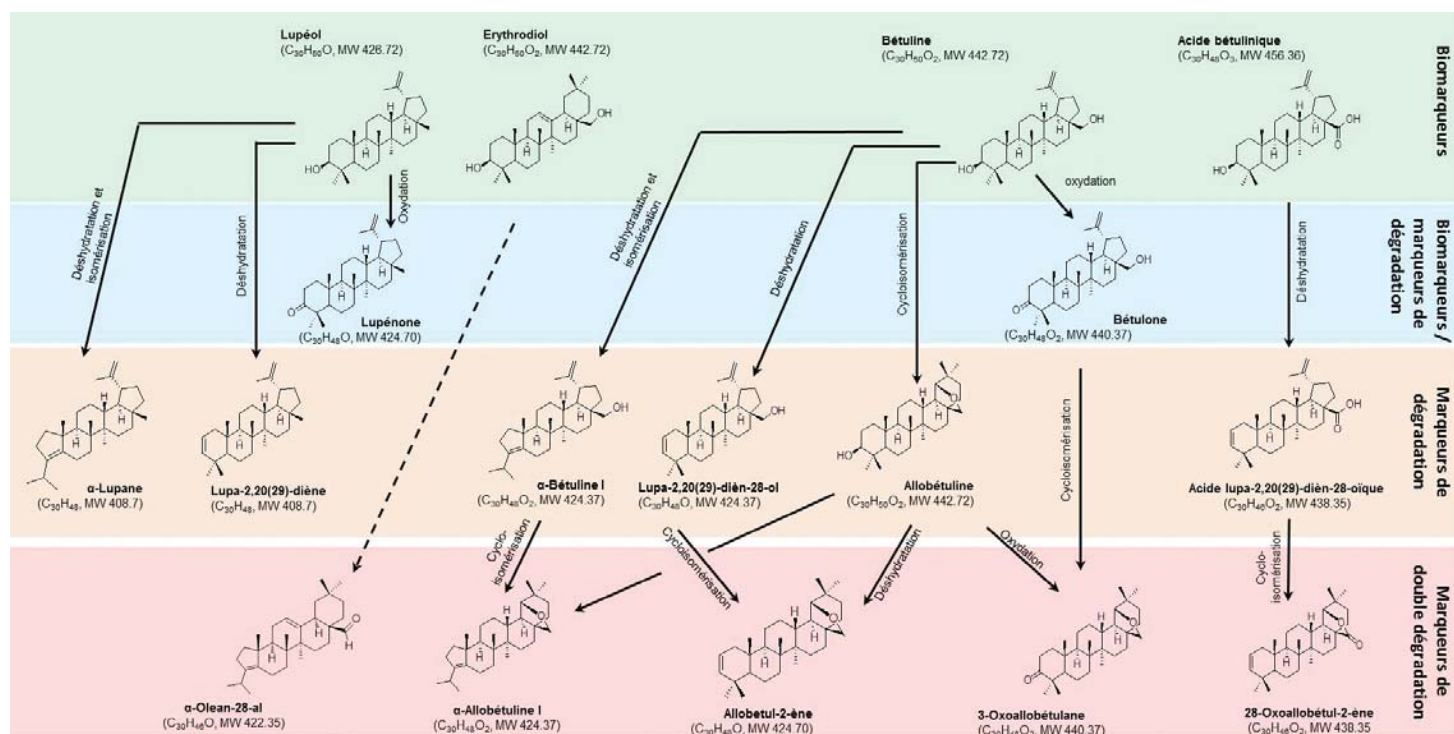


Fig. 79. Biomarqueurs et marqueurs de 1^{re} et 2^e dégradation retrouvés dans les brais de bouleau expérimentaux.

transformation. Cinq marqueurs sont identifiés et donc considérés dans cette seconde catégorie. Il s'agit du 28-oxoallobétul-2-ène (b444), du α -Olean-28-al (b438), de l' α -allobétuline I (b381), de l'allobétul-2-ène et du 3-oxoallobétulane. Les résultats des analyses en GC-MS et GC-FID des brais de bouleau expérimentaux sont détaillés en annexe 5.

III.2.3.2. Composition moléculaire des premières exsudations (premier « jus de bouleau »)

Les analyses des premières exsudations lors de la chauffe de l'écorce de bouleau en tube à essai (RF6C et RF7C) permettent d'obtenir des informations concernant les premiers marqueurs moléculaires libérés au début de la production du goudron. Une étude moléculaire détaillée a été effectuée pour l'échantillon RF6C (RF7C est similaire qualitativement et très proche quantitativement). Des composés volatils phénoliques, de la famille des naphthalènes et des acides et diacides carboxyliques sont notamment identifiés. Parmi les composés à poids moléculaire plus élevé dont la conservation est envisageable en contexte archéologique, plusieurs familles chimiques ont été mises en évidence: les triterpènes pentacycliques, les acides gras (de C14 à C22 atomes de carbone saturés ou insaturés avec une à deux insaturations) et les diacides (de C18 à C22 atomes de carbone). Les proportions d'acides gras et de diacides sont importantes puisqu'elles représentent 17 et 6 % des composés les moins volatils. Les biomarqueurs triterpéniques majoritaires identifiés dans l'écorce de *Betula pendula* (bétuline, lupéol, acide bétulinique, érythrodiol et acide oléanolique), mais également quelques biomarqueurs minoritaires (β -amyrine, oléanol b418 et des traces d'acide bétulinique 3-acétate) sont identifiés. Les proportions en biomarqueurs sont élevées (BM/TPtot = 53 %). Les marqueurs de dégradation sont au contraire présents en très faible proportion (3 % d'hydrocarbures triterpéniques) ou absents (TPD2, les composés issus de 2 transformations consécutives). L'empreinte chimique des composés triterpéniques est donc proche de celle de l'écorce de *Betula pendula* (Ukkonen et Erä, 1979; Ekman, 1983; O'connel *et al.*, 1988; Krasutsky, 2006).

Famille moléculaire	RF6C
Acides gras (C14 à C22)	17,47
Diacides (C18 à C22)	5,95
TPtot	78,46
BM/TPtot	0,53
TPH/TPtot	0,03
TPtms/TPtot	0,29
TPD2/TPtot	0,00

Tab. 15. Proportion des diacides, acides gras, triterpènes pentacycliques ainsi que les rapports BM/TPtot, TPH/TPtot, TPtms/TPtot et TPD2/TPtot calculés pour un premier « jus de bouleau » (RF6C).

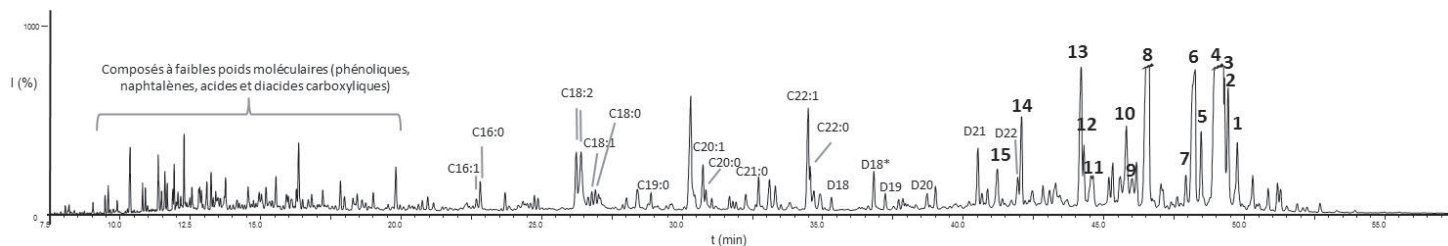


Fig. 80. Chromatogrammes de l'échantillon RF6C, goudron obtenu après 10 min à 300 °C (Cx: y = acides gras ; D= diacides ; 1 = allobétuline ; 2 = acide bétulinique ; 3 = acide oléanolique ; 4 = bétuline ; 5 = bétulone ; 6 = b444 (ester dérivé d'érythrodiol) ; 7 = érythrodiol ; 8 = lupéol ; 9 = oléanol (b418) ; 10 = β -amyrine ; 11 = acide lupa-2,20(29)-dièn-28-oïque ; 12 = acide oleanedièn-28-oïque ; 13 = lupa-2,20(29)-dièn-28-ol ; 14 = α -bétuline I ; 16 = lupa-2,20(29)-diène).

III.2.3.3. Distinctions moléculaires entre procédés en double-pot et simple-pot

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse des brais de bouleau expérimentaux permettent de distinguer les deux procédés techniques. En effet, si chaque brai de référence est composé de triterpènes pentacycliques (lupanes et oléananes), les acides gras (de 14 à 22 atomes de carbone) et les diacides (18, 19, 21 et 22 atomes de carbone) ne sont véritablement observés qu'au sein des brais fabriqués par la méthode du double-pot. Ils ne sont pas visibles (ou simplement sous forme de traces) lorsqu'ils sont produits par la méthode du simple-pot. L'absence des acides gras et diacides de ce procédé de fabrication pourrait s'expliquer par une montée très rapide à de hautes températures. Ces composés se volatiliserait alors dans un système simple-pot qui n'est jamais totalement étanche. Contrairement aux expérimentations en double-pot, dont la montée en température est plus douce, les acides gras ne peuvent en effet, dans le procédé simple-pot, s'écouler vers un récipient inférieur qui les protège de températures trop élevées.

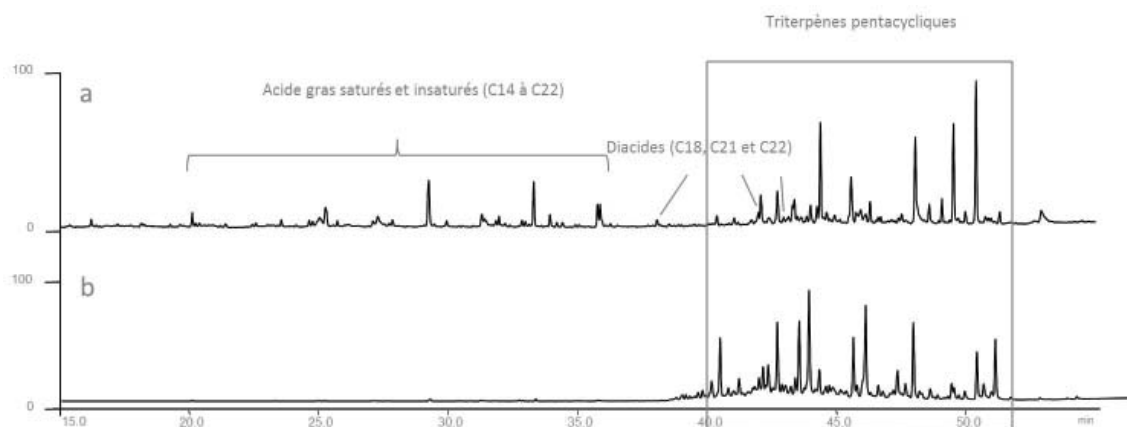


Fig. 81. Chromatogrammes d'échantillons fabriqués en double pot (a = ExsuM37A) et en simple pot (b = ExsuM5A/B).

Au niveau des triterpènes pentacycliques, une distinction est également observée selon les deux procédés techniques. Les biomarqueurs, tout d'abord, ne sont pas retrouvés en quantité équivalente. En moyenne, les proportions de ces molécules sont supérieures dans les brais fabriqués par la méthode du double-pot par rapport à celle du simple-pot. Le pourcentage de biomarqueurs par rapport à la totalité des triterpènes pentacycliques (BM/TP) oscille entre 41 à 75 % pour le double-pot et entre 6 et 47 % pour le simple-pot. Le rapport augmente d'autant plus lorsqu'un échantillon fabriqué en double-pot (ExsuM37B) est réchauffé pour être épaissi (ExsuM37B2). Le mélange est donc plus concentré en biomarqueurs après une cuisson à l'air libre. Parmi les biomarqueurs, l'acide bétulinique est uniquement identifié dans les expérimentations effectuées en double-pot. Ce biomarqueur est présent dans chaque échantillon fabriqué par ce procédé à l'exception de l'échantillon ExsuM28A dans lequel il a été identifié à l'état de trace. Cette singularité pourrait s'expliquer par l'utilisation d'une écorce acquise plusieurs mois auparavant, qui n'était donc pas fraîche. Cette écorce présentait par ailleurs des verrues sur sa face intérieure et n'avait pas la même qualité que les écorces utilisées pour les autres expérimentations.

Cet acide est également présent sous forme de traces dans les brais obtenus à partir d'écorces fraîches par expérimentations « simple-pot » à programmation en température « douce ». Ainsi, la fraîcheur de l'écorce, mais surtout le système technique de production influeraient, de la même manière que pour les acides gras, sur la préservation de l'acide bétulinique. Cependant lors de la réchauffe à l'air libre (300 °C pendant 20 min) d'un échantillon double-pot (ExsuM37B), permettant d'épaissir le premier brai produit (ExsuM37B2), ce composé se dégrade et n'est plus observé. L'absence de ce marqueur n'est donc pas significative de l'utilisation d'un système technique. L'érythrodiol est, à l'exception de l'échantillon ExsuM38, présent dans toutes les expérimentations. Les quantités sont plus importantes dans les échantillons fabriqués par simple-pot. Il est en général présent à plus de 2 % dans les références obtenues par cette technique et inférieur à cette même valeur dans le système du double-pot.

Parmi les marqueurs de dégradation triterpéniques, formés lors de production du brai, le pourcentage des TPH (hydrocarbures triterpéniques pentacycliques) par rapport à la totalité des triterpènes pentacycliques, mais également celui des TPtms (triterpènes pentacycliques hydroxylés) et des TPD2 (triterpènes pentacycliques doublement dégradés), permet de distinguer les deux systèmes de production. Les rapports TPH/TPtot sont compris entre 10 et 35 % pour le système simple-pot et entre 4 et 22 % pour celui du double-pot. Les valeurs issues des TPtms varient entre 5 et 16 % pour le double-pot. En simple-pot, ces composés sont, soit présents en quantité élevée (TPtms/TPtot de 17 de 27 %), soit totalement absents. Enfin, les rapports TPD2/TPtot sont, en double-pot, inférieurs à 12 % et supérieurs à 14 % en simple-pot.

Lorsque l'on observe individuellement les marqueurs, le composé b407 (l'un des isomères du lupa-2,20(29)-dièn-28-ol) est le seul attestant d'une conception en double pot. Il n'est cependant pas présent dans tous les échantillons élaborés par cette technique. La présence significative d'autres marqueurs de dégradation témoigne plutôt d'une fabrication en simple-pot. L'allobétuline, résultant de la cycloisomérisation de la bétuline, est présente en quantité équivalente au sein des expérimentations en double-pot (de 2,8 à 4,4 %). En simple-pot, elle est absente des SPa (ExsuM38 et 40). Par contre, dans les SPb (ExsuM30A, 22 et 5A), elle est toujours présente en quantité importante (supérieure à 6,4 %). Le 3-oxoallobétulane (ou allobétulone) est un marqueur de double dégradation, puisqu'il est issu à la fois d'une cycloisomérisation de l'alcool en position C28 de la bétuline et de l'oxydation de son alcool en position C3. Il est présent en quantité plus importante en simple-pot (supérieur à 4 %) qu'en double-pot (0.5 à 3 %). Le même constat est observé pour le 28-oxoallobétul-2-ène (b444) : supérieur à 1.3 % en simple-pot et inférieur à cette valeur en double-pot. Cependant, le taux de ce composé dans le mélange peut augmenter lors des épaissements à l'air libre d'échantillons fabriqués en double-pot (exemple d'ExsuM37B2). Enfin, le triterpénol b417 est spécifique à deux échantillons SPb (ExsuM30A et 22).

III.2.3.4. Les brais de bouleau fabriqués par la technique du double-pot

Les principaux acides gras sont issus de la dégradation du polymère subéreux et libérés lors de la formation du brai en double-pot (Cf. chapitre premier; Ekman, 1983). Parmi les acides gras saturés à nombre pair d'atomes de carbone (C14:0 à C22:0), l'acide béhénique (C22:0) et l'acide arachidique (C20:0) sont présents en quantité notable. Des acides à nombre impair

d'atomes de carbone tels que l'acide nonadécanoïque et l'acide heneicosanoïque (C19:0 et C21:0) sont également observés dans des proportions significatives dans la plupart des brais. Certains acides gras insaturés sont également détectés, notamment l'acide érucique, l'acide linoléique et/ou isomères (C22:1 et C18:2).

Une réelle corrélation entre, d'un côté, les quantités d'acides gras ou de biomarqueurs analysés et, de l'autre, les matières premières ou les programmations de température utilisées, n'a pas pu être mise en évidence au sein des expérimentations conçues en double-pot. En effet, un trop grand nombre de paramètres dans nos expérimentations pouvait influencer sur la quantité de ces composés chimiques. À l'exception d'ExsuM28A (DPb) et partiellement d'ExsuM37A (DPc) et 37B (DPd), les écorces utilisées étaient en général fraîchement récoltées. Cependant, elles ont été prélevées sur des bouleaux d'âges variables et certaines d'entre elles comportaient des verrues internes (ExsuM28A) ou des protubérances externes (ExsuM35A). Outre les montées en températures difficiles à contrôler et à standardiser en extérieur, les récipients inférieurs de deux expérimentations (ExsuM35A et 35B) se sont fendus, répandant ainsi une grande partie du produit dans le sédiment. Les fractions résiduelles de goudron recueilli n'offrent aucune garantie d'une représentativité du matériau fabriqué.

Les analyses des échantillons ExsuM37B2 et RF7C ont cependant permis de nous renseigner sur la formation et le comportement des acides gras selon la chauffe des brais. L'échantillon RF7C correspond à la toute première fraction liquide exsudée lors de la chauffe d'une écorce en tube à essai (3 min, pour une température atteinte de 345°C). Son analyse montre la présence d'une fraction volatile importante composée d'alcane, de composés phénoliques, d'acide gras (dont les acides à courte chaîne) et composés majoritairement d'acides gras insaturés (de C16:1 à C22:1 avec C18:2 majoritaire). Des acides gras sont donc exsudés dès le tout début de la chauffe de l'écorce. D'autre part, lors de la réchauffe de ExsuM37B (DPb) à l'air libre pour le solidifier pendant 20 min à 300 °C (Obtention d'ExsuM37B2), la proportion d'acides gras à longue chaîne augmente par rapport aux triterpènes. L'évaporation des composés les plus volatils pourrait expliquer une plus grande concentration des acides les plus lourds dans le mélange.

Les diacides présents dans certains brais fabriqués en double pot peuvent témoigner de traitements thermiques spécifiques. Lorsque l'acide heneicosanedioïque est présent (pas seulement à l'état de traces), il est caractéristique d'une chauffe longue (DPc et DPd). La présence des acides octadécanedioïque et docosanedioïque (pas seulement à l'état de traces) témoigne d'une chauffe longue à température élevée (DPc). L'acide nonadécanedioïque est également observé par DPc mais simplement sous forme de trace.

En revanche, les proportions relatives des marqueurs triterpéniques de dégradation, formés lors de la production du brai, sont probablement moins dépendantes de la qualité de la matière première que les biomarqueurs. Ils résultent, en effet, davantage du traitement thermique. Les résultats concernant les deux expérimentations dont les récipients inférieurs se sont perforés (ExsuM35A et B), devront cependant être discutés avec plus de prudence, voire mis de côté.

Au sein des expérimentations DPa dont le processus de fabrication était plus court et dont les chauffes à plus de 400 °C ont été inférieures à deux heures (ExsuM27B, 31A, 26DP), les TPH (TPH/TPtot inférieur à 9 %), les TPtms (TPtms/TPtot inférieur à 9 %) et TPD2 (TPD2/

	Programmation de température	Etat de l'arbre	qualité de l'écorce utilisée	AG (%)	C22:0	C22:1	C21:0	C20:0	C19:0	C18:0	C18:1	C18:2a	C18:2b	C16:0	C15:0	C14:0
ExsuM28AA	130 min au-dessus de 400 et 150 min au-dessus de 350°C	indiv âgé	lisse + verrues internes, sèche	13,3	1,6	2,5	0,5	0,9	1	0,6	0,2	2,8	1,1	0,7	0,3	0,3
ExsuM37A	155min au-dessus de 400 et 180min au-dessus de 350°C	indiv âgé, relativement âgé et âge intermédiaire	lisse, fraîche + sèche	12,1	1,83	1,95	0,8	0,8	1,6	0,6	0,2	1,7	0,4	0,3	0,2	0,2
ExsuM35B	64 min au-dessus de 400 et 110 min au-dessus de 350		lisse, fraîche	9	2,2	1,4	1,4	1,2	0,5	0,7		0,3	0,6	0,5	0,3	0,1
ExsuM31A	111 min au-dessus de 400 et 120 min au-dessus de 350°C	arbre mort	lisse, "fraîche"	6,1	1,2	1	0,6	0,3	1,1	0,5		0,2	0,6	0,5	0,2	0,1
ExsuM37B	55 min au-dessus de 400 et 120 min au-dessus de 350°C	indiv âgé, relativement âgé et âge intermédiaire	lisse, fraîche + sèche	5,6	0,6	0,7	0,5	0,3	0,7	0,3		0,6	0,1	0,3	0,1	0,4
ExsuM37B2	Double Pot, ExsuM37B réchauffé 20min à 300°C			10,8	1,3	1,3	0,7	0,5	1,1	0,5		3	0,9	0,5	0,4	0,2
ExsuM26DP	5 min au-dessus de 400 et 40 min au-dessus de 350°C	arbre mort	lisse, utilisée "fraîche"	5	1,2	1,1	0,9	0,2	0,8	0,1		0,5	0,8			
ExsuM35A	110 min au-dessus de 400 et 131 min au-dessus de 350°C	individu relativement âgé	lisse + protubérances, fraîche	2,7	0,5	0,6	0,3	0,1	0,4	0,1		0,2	0,1	0,2		0,2
ExsuM27B	105 min au-dessus de 400 et 107 min au-dessus de 350°C	arbre mort	lisse, utilisée "fraîche"	1,9	0,3	0,5	0,4			0,2		0,7	0,2	0,2	0,1	

TPtot inférieur à 7 %) sont logiquement présents en plus faible quantité. Les TPH et les TPD2 augmentent dans la catégorie DPc, lorsque la durée de la fabrication et le temps de chauffe à haute température sont plus élevés (22 et 12 % de la totalité de triterpènes pour ExsuM37A). Ils ne varient globalement que très peu lors d'une recuisson oxydante. Les TPtms (hors biomarqueurs) se distinguent puisqu'ils sont plus élevés dans les catégories DPb et DPc, lors d'une chauffe longue à température élevée (TPtms/TPtot d'ExsuM28 à 16 %). Ils diminuent cependant significativement lors de recuisson oxydante (deux fois moins importants dans ExsuM37B2 que dans ExsuM37b).

Plus en détail, l' α -lupane b360 et le 28-oxoallobétul-2-ène (b444) sont retrouvés en plus grandes quantités (supérieur à 1.5 % pour b360 et à 1 % pour b444) dans les échantillons soumis plus longtemps à des températures élevées (DPb et DPc). Si la proportion de l'hydrocarbure diminue lors de la recuisson à l'air libre afin d'épaissir le goudron, celle de l'28-oxoallobétul-2-ène augmente (0,8 % pour ExsuM37B et 1 % pour ExsuM37B2). À l'inverse de ce dernier, le triterpénol b422 n'est pas présent dans l'ExsuM37A, échantillon ayant subi une chauffe plus longue à des températures importantes, et diminue lors de la réchauffe à l'air libre. Trois autres marqueurs (l' α -allobétuline I, l' α -betuline I et l' α -lupane b337) sont identifiés de façon plus significative dans des expérimentations dont la durée du processus de fabrication était plus longue (DPc et DPd) et /ou soumis plus longtemps à des températures importantes (DPb et DPc). Tous trois diminuent lors

Tab. 16. Acides gras présents dans les échantillons fabriqués en double pot.

	ExsuM37B2 ExsuM37B réchauffé 20min à 300°C	ExsuM37B = DPd fraîche et sèche	ExsuM37A = DPC fraîche et sèche	ExsuM28A = DPb verrues int., sèche	ExsuM35A protub. ext., fraîche	ExsuM35B fraîche	ExsuM31A = DPA "fraîche"	ExsuM27B = DPA "fraîche"	ExsuM26DP = DPA
Bétuline	29,20	29,30	17,23	25,10	44,40	25,60	41,30	57,80	41,09
Lupéol	20,50	14,90	12,40	8,10	25,30	16,70	16,00	13,90	15,91
b444 (28-oxallobétul-2-ène)	1,01	0,80	1,23	1,19		0,50	1,18		
b422 (triterpène pentacyclique avec alcool en c37, tms)	0,83	1,43		1,68	0,68	1,22	0,69	0,52	0,81
b407 (lupa-2,20(29)-dien-28-ol, TMS*)			0,60	1,40	0,31				
Allobétul-2-ène	5,73	3,69	3,35	2,17	1,95	6,70	3,51	1,19	3,02
b399 (acide lupa-2,20(29)-dièn-28-oïque, TMS)				1,18					
lupa-2,20(29)-dièn-28-ol, TMS	3,39	2,95	3,23	5,67	3,61	5,90	5,75	4,99	6,45
α-allobétuline I	1,98	3,46	3,87	2,61					
b371 (α-bétuline I)	1,23	2,48	1,85	4,03		1,23			
b360 (α-lupane, 3 insaturations?)	0,57	1,03	1,67	1,79	0,46	0,67			
b337 (α-lupane, 2 insaturations?)	0,50	1,82	1,83	1,25		0,54			
Octadecanedioic acid, bis TMS* (p45hb)			0,56						
Heicosandioic acid, bis TMS (b359)		0,67	0,91						
Docosandioic acid bisTMS (b372b)			0,21						
% BM	51	49	34	35	71	44	60	73	59
BM/TPtot	0,60	0,54	0,41	0,43	0,73	0,49	0,64	0,75	0,63
% TPH	12	13	18	10	6	11	8	4	6
TPH/TPtot	0,14	0,15	0,22	0,12	0,06	0,12	0,08	0,04	0,06
% TPtms	4	11	11	13	7	10	7	7	10
TPtms/TPtot	0,05	0,12	0,14	0,16	0,07	0,12	0,08	0,08	0,11
% TPD2	9	9	10	7	5	10	6	4	7
TPD2/TPtot	0,11	0,10	0,12	0,09	0,06	0,11	0,07	0,05	0,07

Tab. 17. Triterpènes pentacycliques utilisés pour distinguer les différents traitements thermiques en double pot.

de la cuisson à l'air libre. La présence de l' α -allobétuline I (issue vraisemblablement de la cycloisomérisation de α -bétuline I) ainsi que de l' α -lupane b337 semblent davantage liées à la durée du processus, puisqu'elles sont présentes en quantité plus importante dans les échantillons issus des DPc (ExsuM37A) et DPd (ExsuM37B) que dans celui de produit par DPb (ExsuM28A). Le lupa-2,20(29)-dièn-28-ol diminue lors des durées de production plus longues (DPc et DPd) mais sa proportion dans l'échantillon augmente lors de la cuisson de l'ExsuM37B (DPd). Enfin, l'acide lupa-2,20(29)-dièn-28-oïque (b399), issu de la déshydratation de l'acide bétulinique, est uniquement présent au sein de l'échantillon ExsuM28A (DPb), fabriqué à partir de l'écorce sèche comportant des verrues internes. Une seule expérimentation utilisant cette matière première ne suffit cependant pas pour s'assurer d'une relation entre formation de ce composé et qualité de l'écorce.

III.2.3.5. Les brais de bouleau fabriqués par simple-pot

Les 5 expérimentations « simple-pot » étudiées sont dépendantes d'un nombre plus faible de variables. En effet, seules deux programmations en température ont été utilisées : la première « douce » ($t > 30$ min et $T^{\circ}\text{max} < 400$ °C, correspondant à la catégorie SPb) pour les échantillons ExsuM30A, 22, 5A/5B et la seconde « brutale » ($t < 30$ min et $T^{\circ}\text{max} > 400$ °C, correspondant à la catégorie SPa) pour les échantillons ExsuM38, 40. Les variables concernant les matières premières sont également moindres puisque les écorces sont obligatoirement « lisses et souples ». Elles ont été utilisées fraîchement récoltées (ExsuM30A et 22) ou plusieurs mois après la récolte (ExsuM38, 40 et 5A/5B). Les proportions en biomarqueurs peuvent donc être discutées.

Les quantités relatives de la bétuline et du lupéol (extrapolation possible à la totalité des biomarqueurs) sont supérieures dans les échantillons soumis à une programmation de température douce (% BM/TP > 18 % contre < 9.5 %). La qualité de la matière première joue également un rôle puisque, pour des gammes de températures similaires, la fraîcheur de l'écorce augmente le rapport BM/TP (% BM/TP > 26 % contre 18.7 %).

Au sein des marqueurs de dégradation liés à la production du brai, les TPH et TPD2 sont significativement plus importants lors de programmations en température brutale (supérieur à 34 et 40 % de la totalité des triterpènes). Les TPtms sont au contraire absents pour ce traitement thermique. L'allobétuline, la bétulone, l' α -bétuline I (b371), l'éther bétulinique b471 et l' α -lupane b337 sont donc témoins d'une SPb, que l'écorce soit sèche ou fraîche. Pour certains d'entre eux, issus d'une première étape de dégradation, leur absence systématique dans les échantillons issus de la catégorie SPa peut s'expliquer par leur transformation totale en marqueur d'une seconde étape de dégradation. En effet, l'oxydation de l'allobétuline conduit à la formation du 3-oxoallobétulane (allobétulone) et sa déshydratation à l'allobétul-2-ène. Les cycloisomérisations de la bétulone et de l' α -bétuline I forment également le 3-oxoallobétulane et l' α -allobétuline I. Des proportions importantes en marqueurs de seconde dégradation (double dégradation à partir des biomarqueurs) sont, par conséquent, caractéristiques de la catégorie SPa. L'28-oxoallobétul-2-ène (b444), le lupa-2,20(29)-diène ainsi qu'un autre hydrocarbure, le b384 sont également trois autres témoins de gammes de températures importantes lorsqu'ils sont identifiés en quantités importantes.

	ExsuM30A = SPb		ExsuM22 = SPb		ExsuM40 = SPa		ExsuM38 = SPa		ExsuM5A/5B = SPb	
	40 min	max 393°C	32 min	max 387°C	20 min	max 403	20 min	max 403	40 min	max 370
	écorce fraîche		écorce fraîche		écorce sèche		écorce sèche		écorce sèche	
Bétuline	29,80		10,60		tr		6,60		8,00	
Lupéol	14,70		12,20		3,00		tr		7,90	
b471 (acide bétulinique 28-acétate, TMS)	1,48		1,21						1,55	
Allobétuline TMS	6,61		6,44						12,30	
3-Oxoallobétulane	4,18		4,38		7,69		14,26		3,93	
Betulone TMS	2,39		1,72		0,00		0,00		1,97	
b444 (28-oxoallobétul-2-ène)	1,33		2,38		7,55		8,90		3,21	
b417 (triterpène pentacyclique avec alcool en c3, tms)	0,90		2,13							
Allobétul-2-ene	4,40		6,80		14,23		24,24		8,50	
lupa-2,20(29)-dièn-28-ol, TMS	4,56		4,93				3,42		4,70	
b384 (TPH)	0,80		1,28		8,06		12,01			
α-allobétuline I (b381)	3,16		3,11		8,60					
b371 (α-bétuline I)	3,03		1,60						4,49	
lupa-2,20(29)-diène	5,10		7,36		17,03		14,11		5,01	
b337 (α-lupane, 2 insaturations?)	1,79		2,15						3,50	
% BM	47		26		9		7		19	
BM/TPtot	0,47		0,26		0,10		0,07		0,19	
% TPH	10		19		34		34		13	
TPH/TPtot	0,10		0,19		0,35		0,34		0,13	
% TPtms	17		22		0		0		28	
TPtms/TPtot	0,18		0,22		0,00		0,00		0,28	
% TPD2	14		17		38		51		16	
TPD2/TPtot	0,14		0,17		0,40		0,51		0,16	

Tab. 18. Triterpènes pentacycliques utilisés pour distinguer les expérimentations en simple pot.

III.2.3.6. Discussions des analyses en GC-FID, -MS des brais de bouleau expérimentaux et exploitation de ces résultats en archéologie

Les compositions chimiques des différents brais expérimentaux montrent clairement des distinctions selon les procédés techniques mis en œuvre, les programmations en température utilisées et les caractéristiques des écorces exploitées. Cependant, des précautions doivent être prises avant de classer des échantillons archéologiques compte-tenu des dégradations naturelles, voire des éventuels recyclages (recuits) qu'ils ont subis. Les quantifications, ou même la simple présence de marqueurs caractéristiques dans nos références doivent donc être rediscutées. Le contexte sédimentaire de chaque site doit également être pris en considération avant d'interpréter les données en termes de technique de fabrication des brais. Le pourcentage massique de certains composés, présents dans la fraction soluble, pourra toutefois être un indicateur du degré de polymérisation et ou de carbonisation d'un matériau. Leur quantification par rapport à un étalon interne peut être révélatrice de dégradations importantes.

L'attribution d'un échantillon à un brai fabriqué par le procédé technique du double-pot repose notamment sur la présence des acides gras à longue chaîne et de l'acide bétulinique. Cependant, la présence de ce dernier dans un brai de bouleau mésolithique retrouvé à Star Carr (Aveling et Heron, 1998) montre que ce composé n'est pas obligatoirement lié à une fabrication en double-pot. La notion, plus étendue, de fabrication *per descensum* (dans un système allothermique pour l'écorce) sera donc préférentiellement utilisée. Elle englobe ainsi les premières exsudations produites en tube à essais et extraites de l'écorce (RF6C et RF7).

Les acides gras identifiés dans les expérimentations en double-pot et dans les premiers « jus de bouleau » sont cependant présents dans de nombreuses substances naturelles (graisses animales, huiles végétales). Néanmoins, l'acide béhénique (C22:0) est beaucoup plus rare dans les substances des régions méditerranéennes et européennes (présence en faible quantité dans la cire d'abeille). Il est retrouvé en quantité significative dans les huiles de moringa et d'arachide, plantes endémiques de l'Himalaya et d'Amérique tropicale. Ce composé, accompagné de lupanes et d'oléananes, peut donc caractériser le brai de bouleau fabriqué *per descensum*, sans risque de confusion avec un mélange brai-matières grasses. Les acides gras à nombre impair d'atomes de carbone sont, eux, peu fréquents naturellement et proviennent de dégradations liées, dans ce cas, à la chauffe de l'écorce. L'association de l'acide nonadécanoïque et de l'acide heneicosanoïque peut également être un argument supplémentaire pour un brai fabriqué *per descensum*. Les acides insaturés présents en quantité significative (l'acide érucique, l'acide linoléique et/ou isomères) sont plus compliqués à exploiter puisqu'ils peuvent être présents dans d'autres substances naturelles; mais, surtout, ils souffrent davantage des dégradations microbiennes, notamment par l'instabilité relative des doubles liaisons. Leur conservation, après plusieurs siècles, est donc loin d'être assurée. La présence de diacides gras (heneicosandioïque et docosandioïque notamment) peut être une autre confirmation d'un brai fabriqué *per descensum*. L'un des deux isomères de l'acide octadécandioïque et l'acide eieicosandioïque sont d'ailleurs uniquement présents au sein des premières exsudations récoltées. La non-observation des diacides et des acides gras ne certifie cependant pas de la présence d'un brai fabriqué en simple-pot. Il est, en effet, difficile de démontrer en contexte archéologique que l'absence de ces composés est liée au système technique

de fabrication plutôt qu'à des dégradations naturelles. Des témoins supplémentaires devront être exploités (taux de fraction soluble élevé, quantité importante de biomarqueurs).

Les proportions en biomarqueurs (% BM/TPtot) des échantillons expérimentaux permettent de distinguer les deux procédés techniques. Un rapport supérieur à 50 % indique une fabrication *per descensum* tandis qu'un rapport inférieur à 40 % témoigne plutôt d'un procédé de type simple-pot. Cependant, des précautions doivent être une nouvelle fois prises avant de généraliser ce constat aux échantillons archéologiques. Si un rapport supérieur à 50 % est à rapprocher d'une production de type *per descensum*, un rapport inférieur à 40 % n'a aucune signification. Les dégradations naturelles de ces mélanges moléculaires sont en effet mal connues et peuvent varier selon les contextes sédimentaires. Les rapports entre biomarqueurs et marqueurs de dégradation liés aux traitements thermiques doivent donc être exploités avec prudence, particulièrement lors de comparaisons intersites. De plus, l'utilisation d'une écorce fraîchement récoltée plutôt qu'une écorce récoltée plusieurs mois auparavant pourrait être un second paramètre à prendre en considération, susceptible de modifier les taux de biomarqueurs par rapport aux autres triterpènes. Plus spécifiquement, les taux de bétuline et de lupéol, triterpènes majoritaires de l'écorce, pourraient diminuer suite à une récolte effectuée plusieurs mois avant la fabrication du brai. L'âge des bouleaux (en particulier *Betula pendula*) peut également influencer sur les taux de biomarqueurs présents dans son écorce (O'connel *et al.*, 1988). Ces paramètres pourraient ensuite se répercuter lors de la production du brai. Le temps imparti lors de cette étude n'a cependant pas permis de quantifier les biomarqueurs présents dans les écorces avant chaque expérimentation.

Des marqueurs de dégradation thermique témoignent d'une fabrication par simple-pot. La présence du triterpénol b417, une quantité importante d'allobétuline, de 3-oxoallobetulane et de 28-oxoallobétul-2-ène (b444) sont en effet caractéristiques de ce procédé technique. Cependant, ces constatations doivent être maniées avec circonspection pour les deux derniers composés cités : leur proportion augmente en effet dans le mélange lors de recuits de brais fabriqués en double-pot. Le pourcentage de TPtms (hors BM) peut être difficilement pris en compte. En effet, le lupa-2,20(29)-dièn-28-ol et la bétulone sont présents en large proportion au sein de cette catégorie de triterpènes. Les analyses d'écorce de bouleau retrouvée en contexte archéologique (Aveling et Heron, 1998; Garnier, 1999) montrent que ces deux marqueurs peuvent être issus de la dégradation naturelle de la bétuline (déshydratation et oxydation). Généralement, la bétuline est le biomarqueur moléculaire le plus abondant dans un brai de bouleau fraîchement fabriqué. Parmi les marqueurs résultant d'une dégradation naturelle, le lupa-2,20(29)-dièn-28-ol et la bétulone sont souvent les plus importants. Les dégradations naturelles devront d'ailleurs être prises en considération lorsque les quantités de ces deux marqueurs seront bien supérieures à 7 et 4 % du mélange moléculaire (taux les plus importants après les traitements thermiques expérimentaux).

D'après les résultats des analyses d'écorces anciennes de bouleau, le taux d'hydrocarbures triterpéniques pentacycliques (TPH) semble peu augmenter. Ces composés peuvent donc constituer un meilleur indicateur des techniques de fabrication. Cependant, et bien que cela n'ait jamais été observé lors de la dégradation des écorces, le lupa-2,20(29)-diène pourrait résulter d'une dégradation naturelle du lupéol. Les chauffés secondaires, peu expérimentées, semblent montrer dans le cas d'une cuisson à l'air libre (oxydante) d'un brai fabriqué en double-pot (ExsuM37B2)

que le taux moyen de TPH n'évolue pas. Cependant, lorsque les composés de cette famille chimique sont examinés individuellement, les réactions peuvent être variables : par exemple, les proportions du lupa-2,20(29)-diène et du b368 augmentent alors que celles du b360, b384 et b386 diminuent. Des recuissons multiples, non oxydantes, des brais n'ont également jamais été expérimentées. De même, les marqueurs de double dégradation (TPD2) semblent moins sensibles aux dégradations naturelles et les recuissons oxydantes n'influent pas sur leurs proportions moyennes. Néanmoins, lorsque ces marqueurs sont observés individuellement, la plupart augmentent (allobétul-2-ène, 28-oxoallobétul-2-ène, 3-oxoallobétulane) mais l' α -allobetuline I (b381) diminue. L'absence de ce dernier au sein des échantillons archéologiques ne signifie donc pas obligatoirement que l'on soit en présence d'un procédé double-pot type DPa. Selon les contextes, les rapports TPD2'/TPtot (marqueurs à double dégradation « stables », sans α -allobetuline I) pourront être exploités afin de ne pas biaiser l'interprétation des résultats. Le comportement des TPD2 lors de recuissons multiples non oxydantes des brais n'a également jamais été expérimenté.

Toutefois, les taux de TPD2 sont systématiquement plus faibles lorsqu'ils sont issus des brais expérimentaux produits par double-pot. Ces composés sont également absents des premières exsudations (cf. RF6C et RF7). Une valeur inférieure à 12 % pour le rapport TPD2/TPtot ou de 10 % pour le rapport TPD2'/TPtot témoignerait plutôt d'une fabrication *per descensum*.

	Références expérimentales			En archéologique
	Simple pot	Double Pot	1ères exsudations	
Diacides et acides Gras				
AG (C22:0, C22:1, C21:0, C20:0, C19:0)	—	x	x	Présence = <i>per descensum</i> , absence à discuter selon les contextes
C22:0 seul	—	x	x	Présence = <i>per descensum</i> , absence à discuter selon les contextes
DA (C18, C21, C22)	—	x	x	Présence = <i>per descensum</i> , absence à discuter selon les contextes
DA (C19, C20)	—	—	x	Présence = premières fractions exsudées <i>per descensum</i> , absence à discuter selon les contextes
Biomarqueurs				
% BM/TPtot	6 à 47 %	41 à 75 %	41%	Ordre de grandeur valable si bon contexte de conservation. Précautions à prendre liées aux paramètres de la fraîcheur de l'écorce et de l'âge du bouleau lors de la récolte
Acide bétulinique	—	x	x	Présence = <i>per descensum</i> , absence = aucune signification
Erythrodiol	> 2 %	< 2 %	1,09%	Ordre de grandeur valable si bon contexte de conservation. Précautions à prendre liées aux paramètres de la fraîcheur de l'écorce et de l'âge du bouleau lors de la récolte
Marqueurs de dégradation				
allobétuline	0 ou > 6%	2,8 à 4,4 %	2,79%	> 6 % = simple pot
3-Oxoallobétulane	> 4 %	0,5 à 3 %	—	> 5 % = simple pot. Précautions à prendre liées aux rechauffes successives d'un brai et aux oxydations dans le temps
28-oxoallobétul-2-ène (b444)	> 1,33 %	< 1,23 %	—	> 2 % = simple pot. Précautions à prendre liées aux rechauffes successives d'un brai et aux oxydations dans le temps
b417 (Triterpénol)	—	Parfois	—	Présence = simple pot, absence = aucune signification
Iso lupa-2,20(29)-dièn-28-ol (b407)	—	Parfois	1,37%	Présence = <i>per descensum</i> , absence = aucune signification
TPH/TPtot	10 à 34 %	4	3	> 30 % = simple pot. Précautions à prendre liées aux rechauffes successives d'un brai et aux dégradations naturelles
TPD2/TPtot	>14 %	< 12 %	—	< 12 % = <i>per descensum</i> , >12 % à discuter selon les contextes
TPD2'/TPtot	>10 %	< 10 %	—	< 10 % = <i>per descensum</i> , >10 % à discuter selon les contextes

Tab. 19. Distinctions moléculaires, envisageables en archéologie, entre les différents procédés expérimentaux (premières exsudations, simple et double pot).

TPD2 = α -allobetuline I (b381), allobétul-2-ène, α -Olean-28-al (b438), 28-oxoallobétul-2-ène (b444), 3-oxoallobétulane ; TPD2' = TPD2 sans α -allobetuline I (b381).

Les taux de TPH sont, pour leurs parts, systématiquement plus élevés lorsqu'ils sont issus des brais expérimentaux produits par simple-pot. Une valeur supérieure à 30 % pour le rapport TPH/TP_{tot} correspond très certainement à une fabrication de type « simple-pot ».

Au sein des deux procédés techniques, les marqueurs moléculaires peuvent également être reliés à différents traitements thermiques. Les expérimentations en double-pot, comme nous l'avons déjà précisé, sont plus complexes à distinguer entre elles. Cependant, la durée du processus de fabrication (supérieur ou inférieur à 130 min) et les temps de chauffe à température élevée (température de chauffe supérieure à 400 °C pendant plus ou moins de 120 min) sont des paramètres qui, *a priori*, peuvent se discerner (distinction des catégories DP_a, DP_b, DP_c et DP_d). Les rapports TPH/TP_{tot} sont plus importantes au sein des doubles pots plus la chauffe et longue et élevée (maximum de 22 % dans la sous-catégorie DP_c). Ils sont corrélés à la quantité de lupa-2,20(29)-diène, l'hydrocarbure triterpénique pentacyclique majoritaire, qui semble augmenter lors de recuisson. Des précautions doivent donc être prises et une étude plus détaillée devra être entreprise si diverses recuissons sont suggérées par d'autres indicateurs. Les rapports TPD₂/TP_{tot} sont en général plus importants dans les brais fabriqués par double-pot de type DP_c et DP_d (supérieur 10 %). Ce taux important doit cependant être relativisé puisqu'il est uniquement lié à la présence de l' α -allobétuline I (b381). Or, ce composé disparaît ou diminue considérablement lors d'une seule recuisson oxydante, et abaisse de ce fait considérablement les proportions de TPD₂. Les rapports TPD₂'/TP_{tot} (entre 5 et 7 %) montrent, en effet, une homogénéité au sein des différentes sous-catégories de fabrications en double-pot. L' α -lupane b360, l' α -bétuline I (b371), l' α -allobétuline I (b381) et l' α -lupane b337 sont présents uniquement dans les DP_b, DP_c et DP_d. Leur proportion n'augmente pas lors d'une cuisson oxydante (à l'air libre), ce qui permet de proposer une distinction supplémentaire dans le traitement thermique si les deux derniers composés sont identifiés en quantité importante. En effet, la présence de d' α -allobétuline I (b381) à plus de 2.6 % et de l' α -lupane b337 à plus de 1.25 % attesteraient d'une durée du processus de production importante (DP_c et DP_d). Leur absence ou leur faible quantité n'est cependant pas significative en contexte archéologique. La présence du triterpénol b442 semble exclure les échantillons soumis à une chauffe longue et à températures élevées (ExsuM37A). Des taux élevés de 28-oxoallobétul-2-ène (b444) et de lupa-2,20(29)-dièn-28-ol n'ont pas de réelles significations puisque leurs quantités augmentent lors de recuissons oxydantes (épaississement du goudron à l'air libre et/ou éventuels recyclages) ainsi que, pour le dernier, suite à la dégradation naturelle de la bétuline (Aveling et Heron, 1998). Leur présence en faible quantité est, en revanche, intéressante. Elle pourrait témoigner pour le lupa-2,20(29)-dièn-28-ol d'une durée du processus de production importante (inférieur à 3.5 %) et pour le 28-oxoallobétul-2-ène (b444) d'une chauffe plus douce (inférieur à 1.2 %). Les diacides ne sont présents qu'au sein des brais fabriqués en double-pot à longue durée (DP_c, DP_d). Ce résultat est surprenant puisque ces composés sont libérés très tôt comme l'indique leur présence importante dans les premières exsudations (expérimentations RF6C et RF7). Les diacides sont donc présents, dès le départ, dans tous les brais fabriqués par double-pot, mais visibles aux concentrations injectées (1 mg/mL) dans les seules DP_c et DP_d. L'hypothèse d'une dégradation et/ou la volatilisation d'autres composés moléculaires issus des fractions de goudron postérieures aux premiers « jus » (présents dans les DP_a et DP_b) peut être proposées pour expliquer la concentration plus élevée en diacides dans les

	Double Pot "brut"				Double pot (DPd) "épaissi" à l'aire libre (ExsuM37B2)	En archéologique
	ExsuM27B, 31A et 26DP = DPa	ExsuM28A = DPb	ExsuM37A = DPC	ExsuM37B = DPd		
Marqueur de chauffe à température élevée oxydante						
28-oxoallobétul-2-ène (b444)	< 1,18 %	1,19	1,23	0,8	Augmentation (dégradation de l'acide bétulinique et/ou concentration du composé)	< 1,2% = chauffe douce non oxydante
Marqueur de chauffe à température élevée non oxydante						
b360 (α-lupane, 3 insat)		1,79	1,67	1,03	Diminution (composé plus volatil?)	Présence = chauffe longue et/ou à température élevée non oxydante
Marqueur de chauffe douce non oxydante						
b422 (terpène pentacyclique avec alcool en C3)	< 0,81	1,68		1,43	Diminution (oxydation?)	Présence ≠ chauffe longue et à température élevée non oxydante
Marqueur de chauffe longue et/ou à température élevée non oxydante						
α-allobétuline I (b381)		2,61	3,87	3,46	Diminution	Présence = chauffe longue et/ou à température élevée non oxydante; > 2,6 % = longue durée du processus de fabrication
α-bétuline I (b371)		4,03	1,85	2,48	Diminution	Présence = chauffe longue et/ou à température élevée non oxydante
α-lupane (b337)		1,25	1,83	1,82	Diminution (composé plus volatil?)	Présence = chauffe longue et/ou à température élevée non oxydante; > 1,25 % = longue durée du processus de fabrication
Marqueur d'une longue durée du processus de fabrication						
lupa-2,20(29)-dièn-28-ol	≥ 4,99 %	5,67	3,23	2,95	Augmentation (concentration du composé et/ou dégradation de la bétuline)	< 3,5 % = longue durée du processus de fabrication; > 3,5 % = aucune signification
Diacides						
C21			x	x	Disparition	Présence = chauffe longue
C18, C22			x			Présence = chauffe longue et à température élevée
Rapports des triterpènes						
TPH/TPtot	< 9 %	12%	22%	15%	14%	Important lorsque chauffe longue et/ou à température élevée
TPD2/TPtot	< 7 %	9%	12%	10%	11%	Important lorsque chauffe longue et/ou à température élevée, cependant TPD2/TPtot ne discrimine pas

Tab. 20. Distinctions moléculaires, envisageables en archéologie, des traitements thermiques en double pot.

	Simple pot expérimentales			En archéologique
	Programmation en température "douce" (t > 30 min et T°max < 400°C)		écorce sèche	
	écorce fraîche	écorce sèche		
Biomarqueurs				
%BM/TP	> 26%	18,70%	< 9,5%	> 26% = programmation de température "douce" et écorce fraîche; > 18 % = programmation de température "douce"; < 18 % = aucune signification
Bétuline	> 10%	8%	< 6,6%	> 10% = programmation de température "douce"; < 10 % = aucune signification
Lupéol	> 12%	7,90%	< 3%	> 12% = programmation de température "douce"; < 12 % = aucune signification
Marqueurs de dégradations				
b471 (acide bétulinique 28-acétate, TMS)	> 1,2%	1,55%	—	Présence = programmation de température "douce", si quantité de BM non faible
α-lupane (b337)	> 1,79%	3,50%	—	Présence = programmation de température "douce", si quantité de BM non faible
Allobétuline	> 6,4%	12,30%	—	Présence = programmation de température "douce", si quantité de BM non faible
Bétulone	> 1,7%	1,97%	—	Présence = programmation de température "douce", si quantité de BM non faible
α-bétuline I (b371)	> 1,6%	4,49%	—	Présence = programmation de température "douce", si quantité de BM non faible
3-Oxoallobétuline	< 4,38 %	3,93%	> 7,69%	< 4,38 % = programmation de température "douce"; > 7,69% = programmation de température "brutale"
Allobétul-2-ène	< 6,80 %	8,50%	> 14,23%	< 6,80 % = programmation de température "douce"; > 14,23% = programmation de température "brutale"
α-allobétuline (b381)	< 3,2%	0%	8,60% ou abs	< 3,2% = programmation de température "douce"; 8,60% = programmation de température "brutale"
28-Oxoallobétul-2-ène (b444)	< 2,38 %	3,21%	> 7,55%	< 2,38 % = programmation de température "douce"; > 7,55% = programmation de température "brutale"
Lupa-2,20(29)-diène	< 7,36 %	5,01%	> 14,11%	< 7,36 % = programmation de température "douce"; > 14,11% = programmation de température "brutale"
b384 (TPH)	< 1,28%	0%	> 8,06%	< 1,28% = programmation de température "douce"; > 8,06% = programmation de température "brutale"
Rapports des tripterpènes				
TPH/TPtot	< 20 %	13%	> 34 %	< 20 % = programmation de température "douce"; > 34 % = programmation de température "brutale"
TPD2/TPtot	14 à 17 %	16%	> 40 %	< 17 % = programmation de température "douce"; > 40 % = programmation de température "brutale"
TPD2'/TPtot	11 à 14 %	16%	> 31 %	< 16 % = programmation de température "douce"; > 35 % = programmation de température "brutale"

Tab. 21. Distinctions moléculaires, envisageables en archéologie, des différentes expérimentations en simple pot.

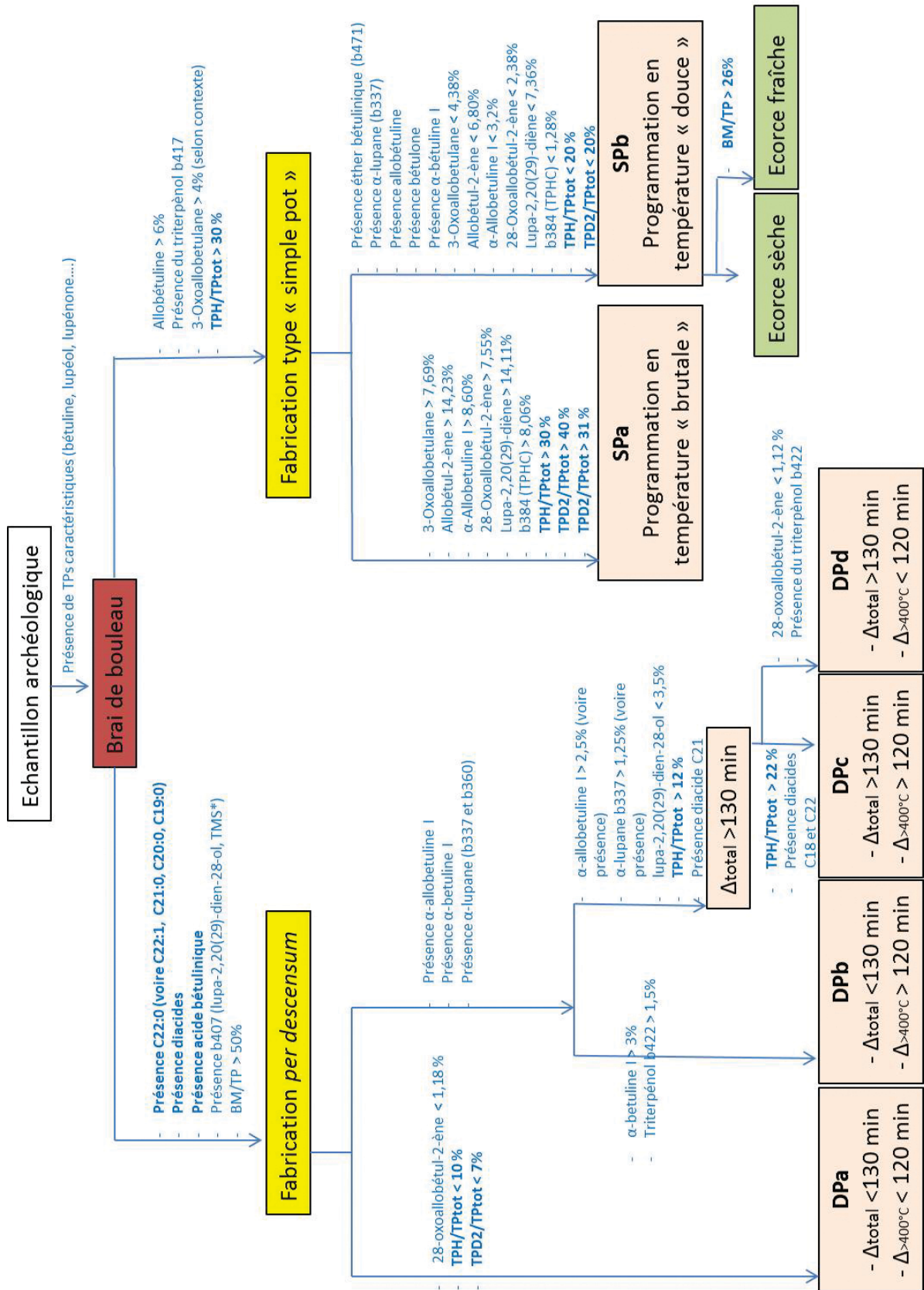


Fig. 82. Classification des brais de bouleau selon leurs compositions moléculaires.

DPc et DPd. Lorsque les diacides de 18 à 22 atomes de carbone (dont deux isomères C18) sont identifiés en quantités significatives mais pas ou peu accompagnés de marqueurs triterpéniques de dégradation, l'utilisation des premières exsudations d'un brai *per descensum* doit être privilégiée. Si les seuls acides octadecandioïque (isomère p45hb), heneicosandioïque et dodecosandioïque (voire des traces d'acide nonadecandioïque) sont présents, accompagnés d'hydrocarbures ou de TPD2, le brai se rapprocherait plutôt d'une fabrication DPc, voire DPd.

Parmi les références issues du procédé simple-pot, la différence de composition moléculaire décrite précédemment entre les brais expérimentaux fabriqués par SPa et SPb, est considérable. Ces distinctions peuvent donc être envisagées en archéologie. Cependant, l'identification d'un procédé SPa (programmation en température « brutale ») sera difficile à mettre en évidence. En effet, la signature moléculaire des brais de bouleau issus de ce procédé peut également correspondre à celle d'un goudron très dégradé, fabriqué, à l'origine, par un système différent.

Afin de résumer les résultats analytiques en GC-MS et GC -FID obtenus pour les brais expérimentaux, le schéma ci-dessous propose des éléments de discrimination des différents brais sur la base de leur composition moléculaire.

III.3. LE BRAI DE BOULEAU : APPORT INFORMATIF DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET CHIMIQUES

III.3.3.1. Processus de fabrication

La fabrication primaire d'un brai de bouleau, c'est-à-dire le traitement thermique de l'écorce de bouleau en milieu anaérobie, peut être réalisée avec différents systèmes techniques. Les degrés d'implication et d'attention du producteur de goudron lors de la phase de production peuvent varier selon le procédé technique employé. Une fabrication de brai par la méthode du double-pot est certes plus coûteuse en temps mais nécessite un contrôle des paramètres moins rigoureux. L'analyse de marqueurs moléculaires permet potentiellement de distinguer, avec plus ou moins de précision, les deux procédés de fabrication (« Simple-pot » et « Double-pot »). Différents savoir-faire, une éventuelle standardisation de la production peuvent être appréhendés.

Un second traitement thermique, appelé fabrication secondaire, peut également être effectué, probablement en milieu aérobie. Il peut s'agir de l'épaississement d'un goudron fabriqué par une méthode de type double-pot. Les variations moléculaires, pourtant observées lors des travaux expérimentaux, sont cependant difficiles à exploiter pour détecter une telle activité. La fluidification d'un brai avant utilisation, pour le mélanger à d'autres substances ou pour le recycler peut également entrer dans le cadre d'une recuisson secondaire. Ces phénomènes ont été peu testés dans nos travaux expérimentaux et cette étude mériterait d'être poursuivie. De premiers essais de recuisson d'un échantillon fabriqué en simple-pot (ExsuM5 chauffé deux fois à 150 °C pour le fluidifier) a cependant montré, pour ce procédé, que la variation des marqueurs moléculaires n'était pratiquement pas visible. Les mélanges avec d'autres substances naturelles ont également été très peu expérimentés. L'analyse d'un échantillon brai de bouleau associé à de la cire d'abeille montre qu'il ne semble pas y avoir d'interaction entre les composés moléculaires

chapitre IV

CORPUS ET RÉSULTATS ARCHÉOLOGIQUES

Ce chapitre est organisé en trois parties. La première correspond à la section IV.1 et présente le corpus de sites et d'échantillons étudiés. La deuxième, comprenant les sections IV.2 à IV.5, détaille les matériaux identifiés : le brai de bouleau, les dérivés des Pinaceae, le bitume et les adjuvants. La dernière partie présente une brève synthèse de l'ensemble des résultats.

IV.1. LES SITES ÉTUDIÉS ET LES CORPUS D'ÉCHANTILLONS CONSIDÉRÉS EN MÉDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE

IV.1.1. Remarques concernant les sites archéologiques présentés et le classement fonctionnel des adhésifs

Le niveau d'information concernant les sites archéologiques étudiés n'est pas toujours homogène. En effet, les échantillons peuvent être issus de sites dont les opérations archéologiques ont été menées il y a plusieurs dizaines d'années ou, au contraire, de sites en cours de fouille. Dans ce dernier cas, les rapports d'opérations, les publications, ou monographies de synthèse ne sont généralement pas encore publiés. Ils sont parfois en cours de rédaction ou ne contiennent pas toujours les informations souhaitées. Les contextes d'enfouissement des sites ne sont également pas identiques et ne permettent pas la même conservation du mobilier.

Compte-tenu du potentiel de conservation des vestiges qui constituent le cœur de nos recherches, nous avons généralement été confrontés à des corpus caractérisés par un faible nombre d'échantillons par site, à l'exception des sites de Giribaldi, Pertus II, Cuciurpula et Marseille-Jules Vernes. Aussi, notre corpus d'étude est constitué de plus d'une centaine d'échantillons issus de 18 sites différents s'étalant chronologiquement sur une période de plus cinq millénaires, du début du Néolithique à l'âge du Fer. Il aurait été fastidieux de présenter en détail, dans le corps du texte, le contexte archéologique de chaque site, ce qui explique que nous ayons fait le choix de présenter ces données en annexe, tout en faisant une présentation synthétique de chaque site dans ce chapitre. Mentionnons également que seuls les niveaux archéologiques ayant livré des substances organiques sont présentés de façon détaillée en annexe 2.

Les échantillons étudiés ont été classés par grandes catégories fonctionnelles. Les matériaux organiques utilisés pour réparer les céramiques, sont intégrés dans la classe A ; ceux retrouvés à l'intérieur des récipients, dans la classe B (impermeabilisation ou contenu) et à l'extérieur des récipients, dans la classe C (éléments de décoration ou autres traitements externes).

Les fragments libres composent la classe D (matériaux organiques sans morphologie caractéristique). La classe E est réservée aux encroûtements carbonisés (probablement alimentaires). Enfin, la classe F intègre les adhésifs d'emmanchement d'outils ou d'armatures.

Classe	Fonction	Position du résidu sur support
A	réparation	fracture, fissure, tranche du tesson, proche d'un trou de réparation
B	traitement interne (imperméabilisation), contenu	intérieur des récipients
C	éléments de décoration ou autres traitements externes	extérieur des récipients
D	fragments libres sans morphologie caractéristique (déchets, stockages?)	
E	alimentaire, autre contenu carbonisé	encroûtements carbonisés à l'intérieur et/ou extérieur des récipients
F	emmanchement	aléatoire sur outils ou armatures

Tab. 23. Classes fonctionnelles des échantillons organiques étudiés.

IV.1.2. Une démarche diachronique du Néolithique à l'âge du Fer en Méditerranée nord-occidentale

Les sites dont proviennent les matériaux analysés et étudiés se répartissent entre la Catalogne et les Abruzzes. La période chronologique considérée s'étend du Néolithique ancien (début du VI^e millénaire BCE) jusqu'au 2nd âge du Fer (V^e siècle BCE).

Les corpus ne sont, cependant, pas toujours homogènes et continus dans le temps.

En effet, la nature organique des substances ne favorise pas leur préservation dans le temps : ces matériaux peuvent être impactés par des processus post-dépositionnels variés. Les corpus plus restreints peuvent également être liés à une exploitation moins importante des substances naturelles au sein des systèmes techniques.

Très peu d'échantillons sont par exemple disponibles pour le Néolithique ancien. Seul l'échantillon du site de Colle Santo Stefano (Abruzzes) est daté de la première partie du VI^e millénaire (5800-5600 cal BCE). Les cinq échantillons de la seconde partie du VI^e millénaire sont issus des sites de La Draga (Catalogne), de Giribaldi (PACA), de Colle Cera et de Catignano (Abruzzes).

Les échantillons du Néolithique moyen et récent constituent les corpus les plus importants (97 échantillons). Ils sont concentrés en Provence (Giribaldi, Saint-Benoît, Grotte Murée, Cazan-l'Heritière, Pertus II, Nice-Fodéré, Pendimoun), mais le corpus comprend également des échantillons venant de sites plus à l'est avec la Grotta dei Piccioni dans les Abruzzes et au sud, avec les sites de Monte Revincu en Corse. Leur étude permet d'avoir un aperçu de l'exploitation de substances naturelles, pratiquement en continu, notamment au sein des différentes étapes du Chasséen méridional.

Le Néolithique final sera abordé par l'étude de 18 échantillons provenant des sites provençaux de Bonnioux-Les Fabrys, de Pertus II (couches A, B, C) et du site languedocien de Bringairat.

Peu de données étant disponibles pour l'âge du Bronze, et plus généralement pour les sociétés protohistoriques en Méditerranée nord-occidentale, la constitution du corpus pour les périodes postérieures au Néolithique relève d'un choix opportuniste. L'étude des substances naturelles est

Datation (cal BCE)	Sites	Couches/ensembles	Nombre ech.	Périodes chrono-culturelles	Régions
5800-5600	Colle Santo Stefano	—	1	Céramique imprimée du versant moyen adriatique	Abruzzes
5500-5200	Giribaldi	Base structure 6B	1	Cardial	PACA
5400-5000	Colle Cera	Structure 8B	1	Néolithique moyen, à poteries peintes à bandes rouges	Abruzzes
5400-5000	Catignano	—	1		
5300-5000	La Draga	—	2	Cardial	Catalogne

4500-4200	Grotta dei Piccioni	Couche E	4	Phase tardive Ripoli	Abruzzes
4500-4350	Giribaldi	Structure 6B	2	VBG2 / Protochasséen	PACA
4350-4250		Structure 6A/6	6		
4350-4250	Monte Revincu	—	1	Néolithique Moyen Corse	Corse
4250-4050	Giribaldi	Structure 7	13	Chasséen ancien	PACA
		Structure 3	4		
4200-4000?	Grotte Saint-Benoit II	US171	1	Chasséen ancien?	
3950-3850	Cazan-l'Heritière	Structure 6	3	Chasséen récent	
3900-3800		Structure 66	5		
3950-3650	Grotte Murée	Couche 8	1		
3800-3650	Pertus II	Couche I à D	38		
3800-3500	Grotte Murée	Couche 7B	1		
4050-3300	Nice-Fodéré	US 3011 (ensemble 3027)	1	Chasséen récent ou terminal	
3600-2900?	Abri Pendimoun	US9123 Phase 2A, sommitale	1	Chasséen récent ou Néolithique final	
3200-2900?	Pertus II	Couche A, B, C	12	Néolithique final	
2900-2500?	Bonnieux-Les Fabrys	Structure 23	4		
3000-2000?	Grotte de Bringairat	—	4	Néolithique final et possible Bronze ancien	Languedoc-Roussillon

900-550	Cuciupula	Structure 1	53	Premier âge du Fer Corse	Corse
900-700	Albitrone	—	1		
550-400	Marseille-Jules Verne	Secteurs 13 et 14	24	Epoque Hellénistique archaïque et classique	PACA

Tab. 24. Liste des sites étudiés et contextes chrono-culturels.

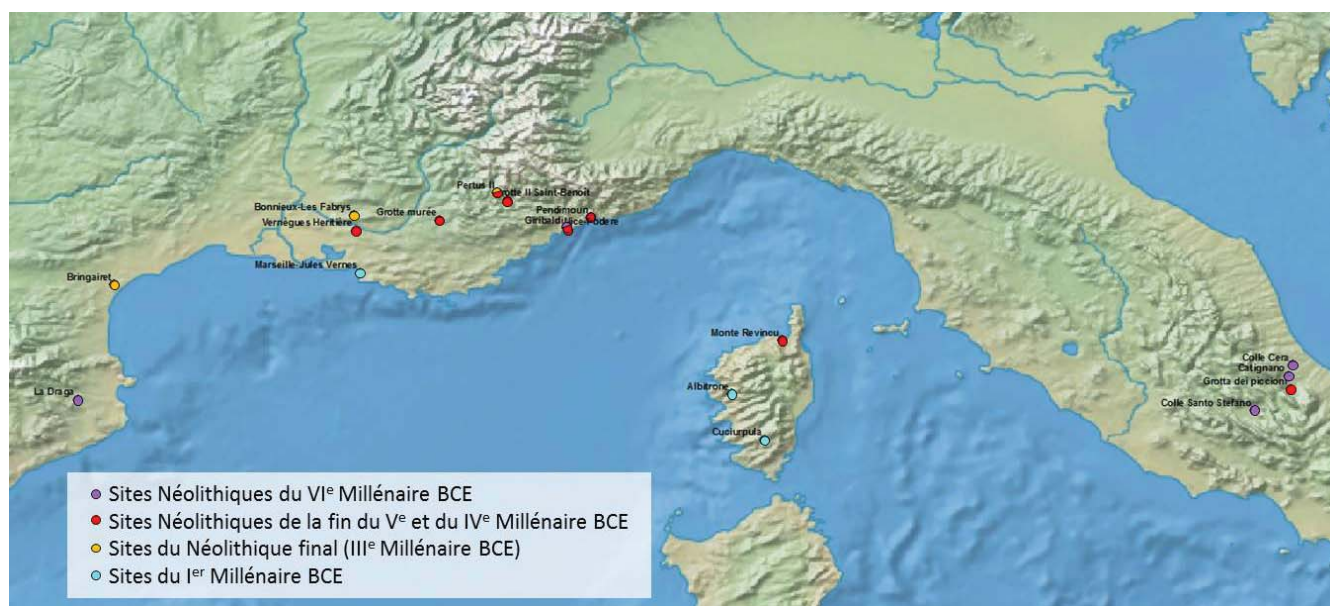


Fig. 83. Répartition géographique des sites étudiés.

focalisée sur la Corse du 1^{er} Âge du Fer (fin IX^e - début VI^e siècle BCE) et sur les niveaux grecs de l'époque archaïque et classique du port de Marseille (fin VI^e-V^e), dont les amphores sont considérées comme représentatives parmi toutes les catégories circulant dans la Méditerranée.

IV.1.3. Les sites néolithiques du VI^e millénaire BCE

IV.1.3.1. Colle Santo Stefano (Ortucchio, Abruzzes)

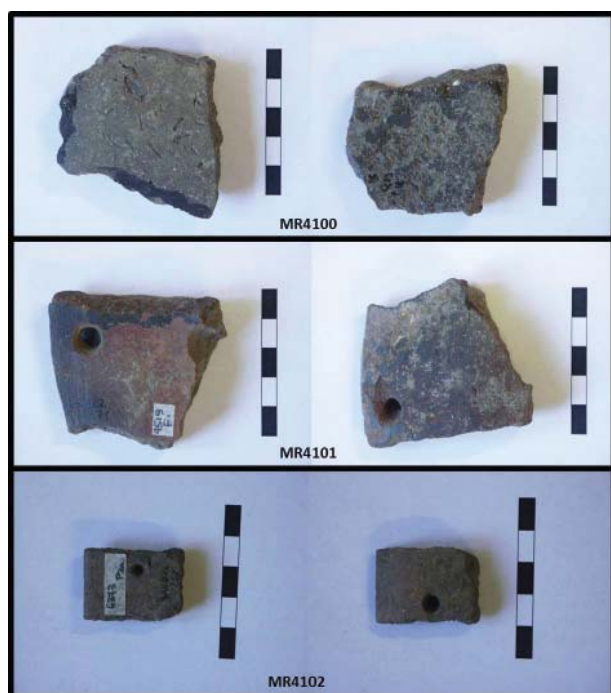


Fig. 84. Colle Santo Stefano, Echantillons MR4100, MR4101, MR4102 associés à leur support céramique.

Les niveaux considérés dans cette étude appartiennent au Néolithique ancien à céramique imprimée du versant moyen adriatique. Ils sont datés de 5800-5600 cal BCE.

Les données consacrées au site de Colle Santo Stefano ont récemment été publiées dans deux articles (Fabri *et al.*, 2011 ; Radi et Tozzi, 2009). Une présentation plus fine concernant le contexte archéologique et le mobilier est détaillée en annexe 2.

Les trois échantillons étudiés sont associés à un support céramique. Leur localisation au niveau d'une fracture (MR4100) ou proche de trous de réparation (MR4101 et MR4102) témoigne de leur utilisation pour réparer les récipients (classe A). Une fine couche noire recouvre également l'intérieur du tesson de MR4100 (classe A/B).

Datation (cal. BC)	Période chrono-culturelle	N° lab.	Support	Position résidu	Fonction
5800-5600	<i>Impressa</i> du versant moyen adriatique	MR4100	Céramique	Bord et tranche du tesson	Réparation
		MR4101			
		MR4102			

Tab. 25. Echantillons de Colle Santo Stefano.

IV.1.3.2. Giribaldi – couche 6 (Nice, Alpes-Maritimes)

Le temps alloué à l'opération de sauvetage du site de Giribaldi n'a pas ou très peu permis de prélever et d'étudier les niveaux correspondant au Néolithique ancien (Cardial) contrairement à ceux du Néolithique moyen (du préchasséen au Chasséen ancien).

Cependant, un fragment organique (MR6556), retrouvé à la base de la structure 6B, a directement été daté entre 5500 et 5200 cal BCE. La donnée radiocarbone confirme que cette structure recoupe une couche du Néolithique ancien (Couche 6) observés à la fin de l'opération archéologique.

Plus de détails relatifs au site sont présentés avec les niveaux du Néolithique moyen (IV.4.) et en annexe 2.

IV.1.3.3. Colle Cera et Catignano (Pescara, Abruzzes)

Les échantillons des sites de plein air de Catignano et de Colle Cera proviennent des niveaux du Néolithique moyen I, à poteries peintes à bandes rouges, datés entre 5400 et 5000 cal BCE (communication G. Radi). Les différentes études concernant les niveaux du Néolithique moyen de ces deux villages ont été publiées dans plusieurs articles de synthèse (Tozzi et Zamagni, 2003 ; Colombo *et al.*, 2008 ; Radi et Tozzi, 2009 ; Colombo et Tozzi, 2013). Une présentation plus fine concernant le contexte et le mobilier archéologique est détaillée en annexe 2.

L'échantillon de Colle Cera provient de la structure 8b. La localisation de celui de Catignano n'est pas précisée.

L'échantillon de Catignano (MR4107) a été prélevé à l'intérieur d'un des trous de réparation d'un vase, celui de Colle Cera (MR4108) sur la fracture d'un tesson de céramique. Les deux échantillons ont donc été intégrés dans la classe A (adhésif de réparation).



Fig. 85. Échantillons de Colle Cera (MR4108) et de Catignano (MR4107).

IV.1.3.4. La Draga (Banyoles, Catalogne)

Le village lacustre de La Draga dont les épisodes d'occupation se situent entre 5400 et 4900 cal BCE, s'intègre dans le contexte cardial franco-ibérique. Trois monographies et plusieurs articles de synthèse consacrés au site sont parus depuis les années 1990 (Tarrus, 2008 ; Tarrus *et al.*,



Fig. 86. Echantillons de La Draga prélevé sur faucille (MR2730) et sur bracelet en marbre (MR2767).

1994; Bosh *et al.*, 2000, 2006 et 2011). Un autre article, focalisé sur les approvisionnements en matières premières, est également disponible (Terradas *et al.*, 2012). À partir de ces publications, le contexte archéologique et le mobilier sont présentés plus finement en annexe 2.

La découverte à La Draga de résidus noirs associés à une faucille ou encore à un bracelet en marbre, indiquait vraisemblablement la présence d'adhésifs. L'observation des deux échantillons permettait, au préalable, de reconnaître leurs fonctions. Ils ont été utilisés pour emmancher/ assembler des outils agricoles (Une faucille, MR2730, classe F) et pour un traitement externe ou dans le cadre de la décoration d'un bracelet en marbre (MR2767, classe C). L'échantillon MR2730 a été restauré récemment (enduit avec du polyéthylène glycol) afin de préserver le manche en bois de la faucille. Cela implique des difficultés supplémentaires pour l'analyse chimique puisque ce produit de conservation peut éventuellement modifier la signature chimique de l'échantillon.

IV.1.4. Les sites néolithiques de la fin du V^e et du IV^e millénaire BCE

Pour cette tranche de temps, intégrant la seconde moitié du V^e millénaire et la première moitié du IV^e millénaire BCE, le corpus d'échantillons est bien plus important que pour les périodes précédentes. C'est donc pour ce cadre chronologique que nous avons obtenu le plus de données, nous permettant d'étudier, « en continu », les systèmes d'exploitation des substances naturelles en Provence. Ponctuellement, les comparaisons peuvent s'étendre jusqu'aux Abruzzes et en Corse.

Les échantillons de la structure 6B de Giribaldi s'inscrivent dans la phase proto-chasséenne, ceux des structures 3 et 7 et vraisemblablement l'échantillon de Saint-Benoît (Grotte du Lare) dans les étapes initiales du Chasséen (Chasséen ancien, période A, d'après Lepère, 2012a). Les données concernant le Chasséen récent sont fournies par les échantillons des structures 6 et 66 du site de Cazan-l'Heritière (période C et D1 d'après Lepère, 2012a), des couches D, E, F, G, H, I, J de Pertus II et des couches 8 et 7B de la Grotte Murée (période D2 d'après Lepère, 2012a). La datation des échantillons découverts dans le groupement d'US3027 de Nice-Fodéré et dans la phase 2A sommitale de l'abri Pendimoun est plus incertaine. La période chronologique du niveau de Fodéré pourrait correspondre aux différentes phases du IV^e millénaire, celle de l'abri Pendimoun, à la phase finale du Chasséen récent ou au Néolithique final.

IV.1.4.1. Grotta dei piccioni (Bolognano, Pescara, Abruzzes)

Le niveau considéré dans cette étude appartient à la phase tardive de la culture du Ripoli, datée entre 4500 et 4200 BC cal BCE environ (communication G. Radi). D'après R. G. Cremonesi, la grotte a alors une fonction rituelle (présence d'objets osseux d'ornements, mais également de « circoli »). Cependant, des indicateurs d'activités domestiques sont également observés (activités de tissage et de broyage, présence de céramique grossière généralement associée au stockage).

Les données archéologiques issues de la monographie du site (Cremonesi, 1976) sont présentées plus en détails dans l'annexe 2.

Les quatre échantillons étudiés sont associés à un support céramique. Ils ont été utilisés pour réparer les récipients (classe A). En effet, les résidus ont systématiquement été observés au niveau des fractures de tesson ou à proximité d'un trou de réparation.

Les échantillons MR4104, MR4105 et MR4106 ont été prélevés sur des tessons en argile jaune (*figulina*) provenant des *circoli*. La localisation spatiale de l'échantillon MR4103 au sein de cette couche n'a pas pu être précisée. La contemporanéité ou la juxtaposition stratigraphique avec les *circoli* n'est pas non plus renseignée.

Datation (cal. BCE)	Période chrono-culturelle	Structures / ensembles	N° lab.	Support	Position résidu	Fonction
4500-4200	Ripoli, phase tardive	Couche E	MR4103	Céramique	Résidu sur tranche du tesson	Réparation
		Couche E, "circoli"	MR4104		Résidu sur tranche du tesson	
			MR4105		Résidu sur tranche du tesson	
			MR4106		Bandes noires ext. et int. proche trou de réparation	

Tab. 26. Corpus de la Grotta dei Piccioni.



Fig. 87. Échantillons de la Grotta dei Piccioni associés à leurs supports céramiques.

IV.1.4.2. Giribaldi (Nice, Alpes-Maritimes)

Les échantillons du site de Giribaldi proviennent des différentes phases successives de la deuxième moitié du V^e millénaire. Une phase protochasséenne –VBQ2 (phase B1), datée de 4500 – 4350 cal BCE est identifiée parmi les rejets de la structure 6B. Une première phase du Chasséen ancien est retrouvée dans la structure 7 (phase C1) et une seconde (phase C2), postérieure, au niveau de la structure 3. La chronologie de ces deux structures est comprise entre 4375/4350 et 4100/4050 cal BCE. Enfin, la structure 6A/6 semble être un mélange des structures 6B et 7 (communication D. Binder). Le matériel qui la compose peut donc être issu des phases protochasséennes et/ou du Chasséen ancien (4500 – 4050 cal BCE). Les couches riches en matériel archéologique correspondent à des rejets d'activités domestiques et artisanales. Ces débris témoignent de la réutilisation comme dépotoirs des structures en creux dont l'utilisation primaire avait certainement des fins artisanales (puits d'extraction d'argile pour les structures 7 et 3).

Les informations concernant le contexte archéologique et le mobilier sont présentées plus finement en annexe 2, à partir des données issues de l'ouvrage consacré au chantier archéologique de Giribaldi (Binder, 2004) et d'un article sur les composantes et les dynamiques culturelles en Provence (Binder et Lepère, 2014).

Une partie des 7 grammes de matériaux organiques (sous forme de petites boules de taille millimétrique à centimétrique) retrouvés à Giribaldi a déjà fait l'objet de plusieurs travaux analytiques. Du brai de bouleau pur a été identifié (Binder *et al.*, 1990; Regert, 1996; Regert *et al.*, 2000). Une première série d'analyses (Regert *et al.*, 2000) intégrait des échantillons provenant de la structure 6B (2), de la structure 3 (1) et en dehors ou en bordure des structures (12). Récemment, différents travaux ont permis d'apporter de nouvelles précisions sur les périodes d'occupation du site, son fonctionnement, les réseaux d'approvisionnement et d'échanges, la gestion des matières premières et du territoire par les populations néolithiques méridionales (Binder, 2004; Binder et Lepère, 2014; Pradeau *et al.*, sous presse).

Dans ce travail de doctorat, l'étude du corpus est complétée par l'analyse de 26 échantillons, tous issus de structures en creux. Deux d'entre eux proviennent de la structure 6B (phase protochasséenne-VBG2 : 4500-4350 cal BCE). La structure 7 (Chasséen ancien phase C1 : 4375/4350-4100/4050 cal BCE) est celle qui a livré le plus grand nombre de fragments de matière organique puisque 13 échantillons ont été retrouvés. Six échantillons proviennent de la structure 6A/6 correspondant au mélange des structures 6B et 7. Enfin, quatre échantillons étudiés sont issus de la structure 3, la plus récente du site (Chasséen ancien phase C2 : 4375/4350-4100/4050 cal BCE).

La grande majorité du corpus (n = 24) est constituée de petits fragments noir/marron sans morphologie caractéristique (classe D). Ces échantillons ont été récupérés parmi d'autres microvestiges (notamment végétaux carbonisés) lors d'une procédure de flottation du sédiment. Deux échantillons (provenant des structures 6A/6 et 3), associés à des pointes de sagaie en os, ont également été analysés (classe F). Des résidus noirs sont en effet observés en quantité plus ou moins importante sur plusieurs bi-pointes. Les conditions de gisement, peu favorables à la conservation des restes osseux, ont conduit à une altération chimique de ce matériau en surface. Pour une partie des pointes, la substance organique appliquée s'est également dégradée, diminuant les quantités de matière disponible pour les analyses.

Datation (cal. BCE)	Période chronoculturelle	Structure	Couches/niveaux	X	Y	N° Lab.	support	Position du résidu	Fonction
4375/4350-4100/4050	Chasséen ancien	3	4B Sup remplissage	J	16	MR6560B	os (pointe de sagaie)	sur toute la pointe	emmanchement
			–	J	17	MR6557			
			–	J	16	MR6558	–	fragment libre	stock ou déchet
			Placage argilo-sableux ouest	J	16	MR6559			
4375/4350-4100/4050	Chasséen ancien	7	bord, 4H-5A	F	13	MR6563	–	fragment libre	stock ou déchet
			4H	E	13	MR6573			
			Décapage emp.	E	13	MR6572			
			Ø3n4	F	13	MR6562			
			Ø3n4	E	13	MR6574			
			Ø4n5	F	12	MR6564			
			Ø4n5	F	13	MR6561			
			Ø5n6	EF	13	MR6571			
			Ø6n7	EF	13	MR6568			
			Ø7n8	EF	13	MR6567			
			??	EF	13	MR6565			
			??	EF	13	MR6570			
			base	EF	12	MR6569			
4500-44100/4050	mélange Protochasséen / Chasséen ancien	6	Supérieur	I	13	MR6553	–	fragment libre	stock ou déchet
			–	J	13	MR6552			
			4C, rectification bord de structure	J	15	MR6550			
		Ø0n1	J	14	MR6551				
		6A	Ø3n4	J	14	MR6549			
Ø21Ø3	J		14	MR6560A	os (pointe de sagaie)	sur toute la pointe	emmanchement		
4500-4350	VBQ2 / Protochasséen	6B	5A, Ø1n2	K	14-15	MR6555	–	fragment libre	stock ou déchet
			Ø2n3	K	14-15	MR6554			
5500-5200	Cardial	6B	–	K	14-15	MR6556	–	fragment libre	stock ou déchet

Tab. 27. Corpus de Giribaldi.

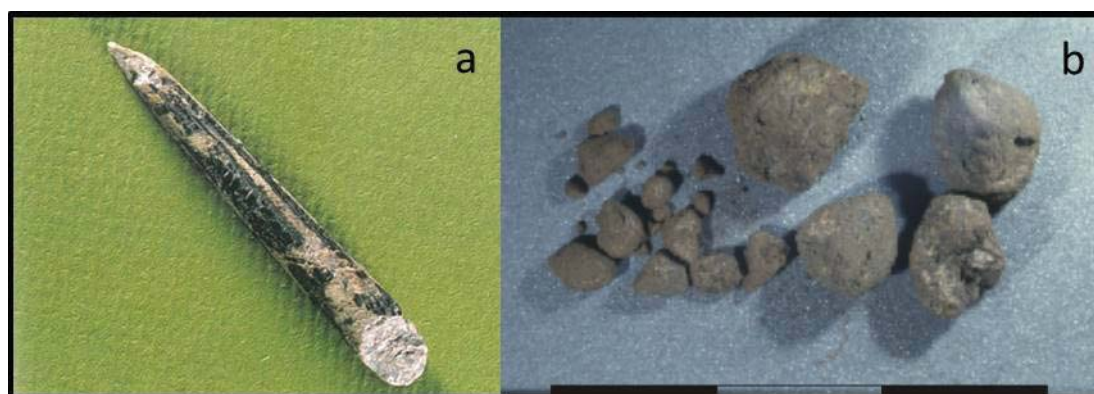


Fig. 88. Échantillons découverts à Giribaldi : adhésifs sur pointe de sagaie en os (a) et fragments libres (b) (d'après Binder, 2004).

IV.1.4.3. Monte Revincu (Santo-Pietro-di-Tenda, Haute-Corse)



Fig. 89. Echantillon millimétrique de Monte Revincu.

Un fragment plurimillimétrique de matériau inconnu a été découvert dans un des dolmens du complexe mégalithique de Monte Revincu. L'échantillon était initialement considéré comme un débris de minerai car il se développe en petits cristaux polyédriques brillants de couleur grenat. Les analyses menées au laboratoire ont finalement montré qu'il s'agissait d'une substance organique.

Dans les mêmes niveaux sédimentaires, des charbons ont été prélevés et ont permis d'obtenir une datation vers 4300 cal. BCE (communication C. Bressy).

Les informations relatives au contexte archéologique sont présentées en détail dans l'annexe 2 et sont extraites d'un article de synthèse du site (Gilibert *et al.*, 2008).

IV.1.4.4. Grotte II de Saint-Benoît (Saint-Benoît, Alpes-de-Haute-Provence)



Fig. 90. Echantillon de Saint-Benoît associé à son support céramique.

La présence d'un résidu noir, retrouvé à l'intérieur d'un tesson céramique à proximité d'un trou de réparation, suggérerait l'utilisation d'un adhésif afin de réparer le récipient. Le tesson provient des couches remaniées du Chasséen de la grotte II de Saint-Benoît (US171). Il s'agit cependant d'un point de la grotte où le mobilier est essentiellement à rattacher au Néolithique moyen I. Le caractère typomorphologique du fragment de céramique pourrait éventuellement le rapprocher du Chasséen ancien (communication C. Lepère).

IV.1.4.5. Cazan-l'Héritière (Vernègues, Bouches-du-Rhône)

Au sein des niveaux chasséens du site d'habitat de plein air de Cazan-l'Héritière, les structures 6 et 66 sont considérées plus particulièrement dans cette étude.

Leur fonction initiale semble être liée à la recherche d'eau. Les puits ont ensuite servi de dépotoir (comblement).

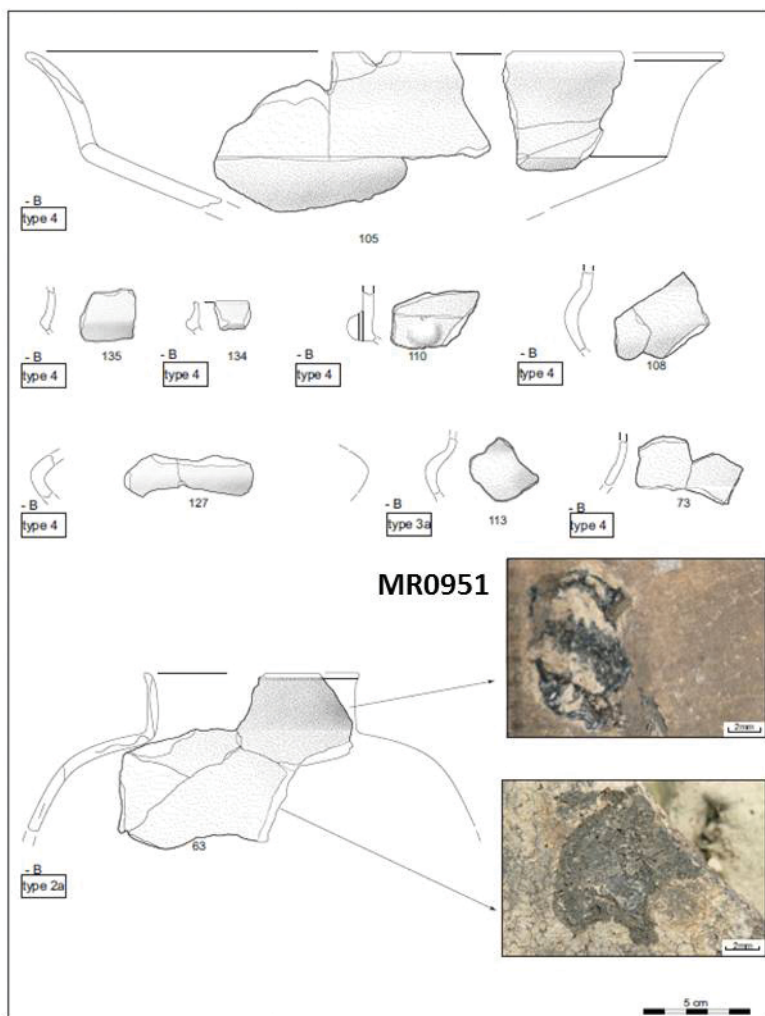
L'étude céramique et les dates radiocarbone montrent que les comblements de ces deux structures sont cependant successifs dans le temps : 3950-3850 cal BCE pour la structure 6 (période C) et 3900 et 3800 cal BCE pour la structure 66 (période D1).

Les données archéologiques issues du rapport final d'opération du site de Cazan-l'Héritière (Thirault *et al.*, 2011) sont présentées dans l'annexe 2.

Fig. 91. Cazan-l'Heritière, échantillon de la structure 6 (MR0951) et mobilier céramique associé (Planches et photos : C. Lepère).

Trois échantillons (MR0951, MR0952 et MR2831) proviennent de la structure 6. Ils sont issus de couches sédimentaires différentes : MR0951 (couche 1-3), MR0952 (couche 4), MR2831 (couche 7-10). Cinq échantillons (MR0953, MR0955, MR0956, MR2829 et MR2830) proviennent de la structure 66. L'échantillon MR2830 est issu de l'US2, les quatre autres de la couche 9.

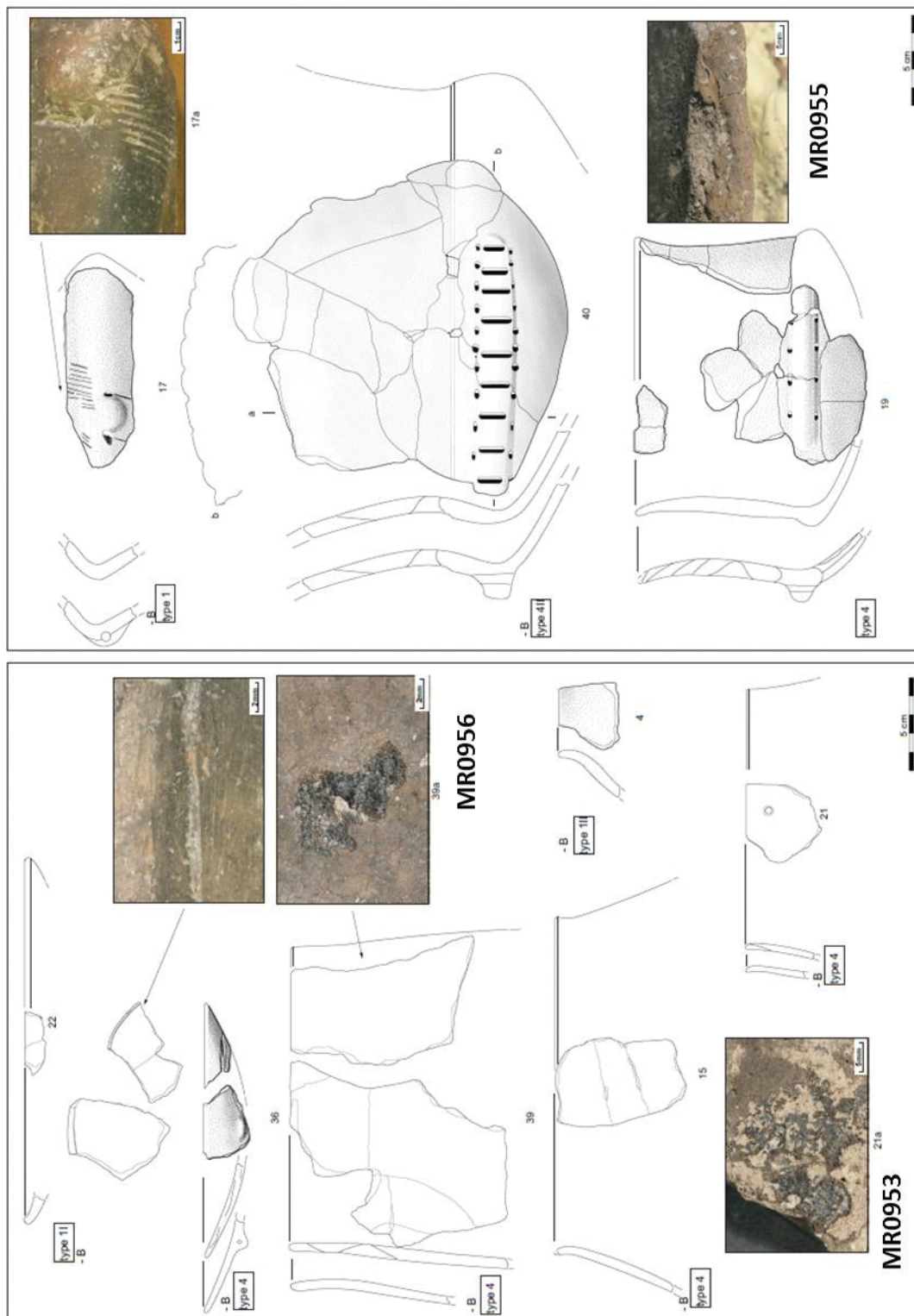
Les huit échantillons étudiés sont associés à des supports céramiques. Les adhésifs ont été utilisés pour réparer les récipients (classe A). Les prélèvements ont été effectués près de ou directement sur les tranches de tessons. Une fine couche marron recouvre également l'intérieur du tesson de l'échantillon MR0953 et pourrait également correspondre à un revêtement imperméabilisant de la céramique ou à son contenu (classe A/B).



Structure 6, couches 1 à 3.
 (105, 108, 110, 135, couche 1 ; 134, couche 2 ; 127, couches 1 et 3 ; 113, couche 1 et périphérie ;
 73, topo 149 ; 63, couche 3)
 105, coupe ouverte à carène médiane ; 135, carène ; 134, forme à ressaut ;
 108, 110, 127, 113, gobelets et pots à rupture médiane ; 73, forme à ressaut (pseudo-col ?) ; 63, marmite à col court

Datation (cal. BCE)	Période chrono-culturelle	Structure	Couches	N° Lab.	Type support céramique	Position résidu (sur céramique)	Fonctions éventuelles
3950-3850	Chasséen récent	Structure 6	1 à 3	MR0951	marmite à col court	ext. proche du bord et tranche	Réparation
			4	MR0952	—	ext. proche du bord et tranche	Réparation
			7 à 10	MR2831	—	ext., int. et tranche	Réparation
3900-3800		Structure 66	2	MR2829	—	ext. proche du bord	Réparation
			9	MR0953	marmite piriforme (trou de rép.)	tranche et recouvrement int.	Réparation (tranche), voire contenu (interieur)
			9	MR0955	gobelet à ressaut bas	tranche	Réparation
			9	MR0956	marmite piriforme	ext. proche du bord	Réparation
			9	MR2830	—	tranche et recouvrement int.	Réparation

Tab. 28. Corpus de Cazan-l'Heritière.



Structure 66, couche 9.
 17, pot à épaulement bas ; 17a, décor ou striation de la surface préparant la pose de l'appendice plastique
 40, pot à ressaut bas ; 19, gobelet à ressaut bas.

Structure 66, couche 9.
 22, coupe ; 36, coupe à sillon ; 15, 21 et 39, marmittes perforées ;
 4, forme à col mal dégagé ; 21a et 39a, traces d'adhésif.

Fig. 92. Cazan-l'Heritière, échantillons de la structure 66 (MR0953, MR0955, MR0956) et mobilier céramique associé (Planches et photos : C. Lepère).

IV.1.4.6. Grotte Murée (Montpezat, Alpes-de-Haute-Provence)

Les couches 7B et 8 de la Grotte Murée considérées plus particulièrement dans cette étude correspondent, d'après le matériel céramique, au Chasséen récent. De récentes datations radiocarbone sur brai de bouleau précisent la chronologie de la couche 8 à 3937-3651 cal BCE et de la couche 7B à 3768-3535 cal BCE (communication D. Binder). C. Lepère pose l'hypothèse d'occupations courtes et répétées en s'appuyant sur les unités de production de céramiques multiples ayant eu lieu en grande partie sur le site.

Les contextes archéologiques et l'étude du mobilier sont décrits dans la thèse de doctorat de C. Lepère (Lepère, 2009) et dans un compte-rendu des fouilles menées à la grotte Murée par J. Courtin (Courtin, 1962; annexe 2 pour une présentation synthétique).

Deux boules de couleur noire, dont l'aspect pouvait faire penser à un matériau organique, ont été découvertes dans les couches 8 (J5-6) et 7B de la grotte Murée. Elles comportaient des traces en négatif de tissus vraisemblablement utilisés pour les envelopper et les transporter. Les quantités de matières préservées sont exceptionnellement importantes puisque l'échantillon de la couche 7b a une masse de 100 g et celui de la couche 8 de 10 g.

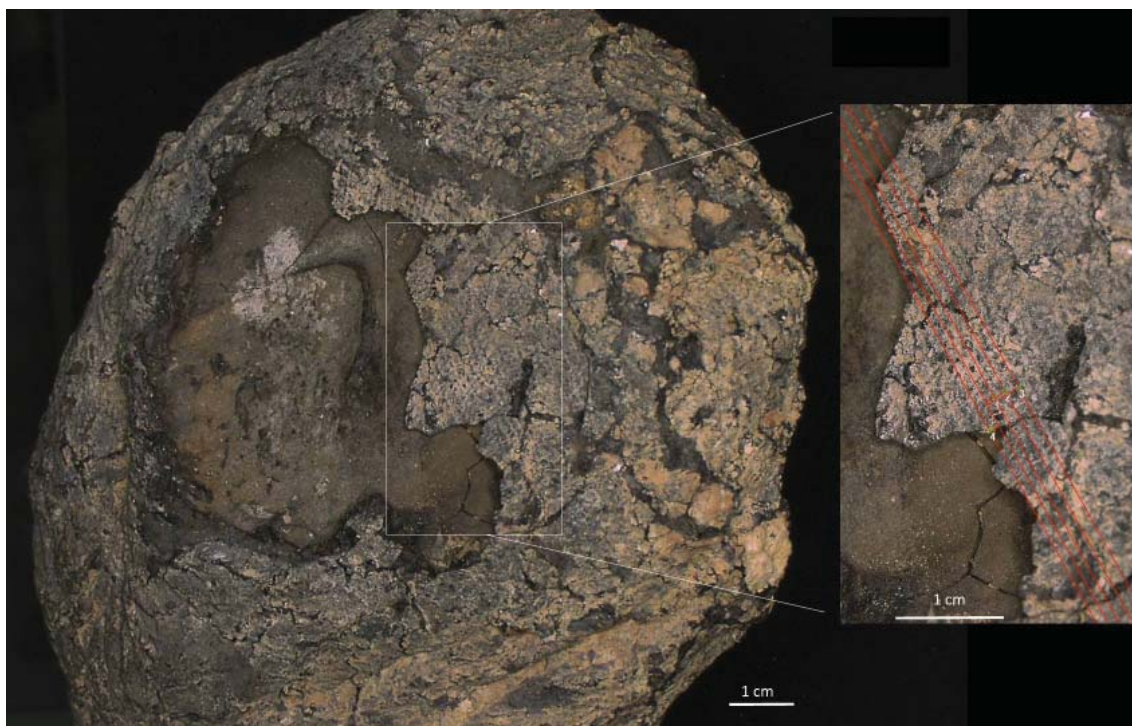


Fig. 93. Echantillon provenant de la couche 7B de la Grotte Murée (Photos: D. Binder).

IV.1.4.7. Pertus II couches I-D (Méailles, Alpes-de-Haute-Provence)

Les niveaux chasséens étudiés occupent un segment chronologique compris entre 3800 et 3650 BCE (Lepère, 2012b). Un faciès « d'habitat » est identifié au sein de l'ensemble (I) sommital (couches D, E, F, G, H). La fréquence importante des éclats de cuisson (une cinquantaine) et le nombre important d'outils en relation avec le système technique céramique sont également des originalités qui pourraient signaler des productions intenses et peut-être une

certaine forme de spécialisation artisanale. L'hypothèse émise par C. Lepère serait qu'une partie des occupations de la phase I était vouée à la fabrication de céramiques (Lepère, 2012b). Deux datations radiocarbone sur branchette de noisetier et graine de céréale situent le premier ensemble entre 3780 et 3710 cal BCE. Une occupation liée au parcage des bêtes est identifiée au sein de l'ensemble (II) basal (couches I et J). Les datations de l'ensemble inférieur restent à préciser.

L'étude des échantillons organiques n'a pas pu tenir compte des distinctions microstratigraphiques observées depuis le sondage de 2004 (Lepère, 2009 et 2012). En effet, la série, conservée aujourd'hui au musée de Monaco, provient des fouilles anciennes de Iaworski (entre 1955 et 1959). Les couches étaient alors différenciées avec beaucoup moins de précision (Iaworsky, 1960).

Des précisions concernant le contexte archéologique et le mobilier sont apportées en annexe 2.

Un total de 41 échantillons a été prélevé pour étude et analyse. Les échantillons proviennent des couches D (8), E-F (10), G (13), H/HI (4) et I (3). Trois autres échantillons n'ont pas pu être rattachés à un niveau archéologique (MR6521, MR0821 et MR6519) et pourraient appartenir au Chasséen ou au Néolithique final. La plupart sont associés à un support céramique (n = 48). Ils semblent adhérer à des récipients de différentes tailles et sont localisés à plusieurs endroits (partie supérieure, fond et panse). La couche D est celle qui a livré la quantité la plus importante de

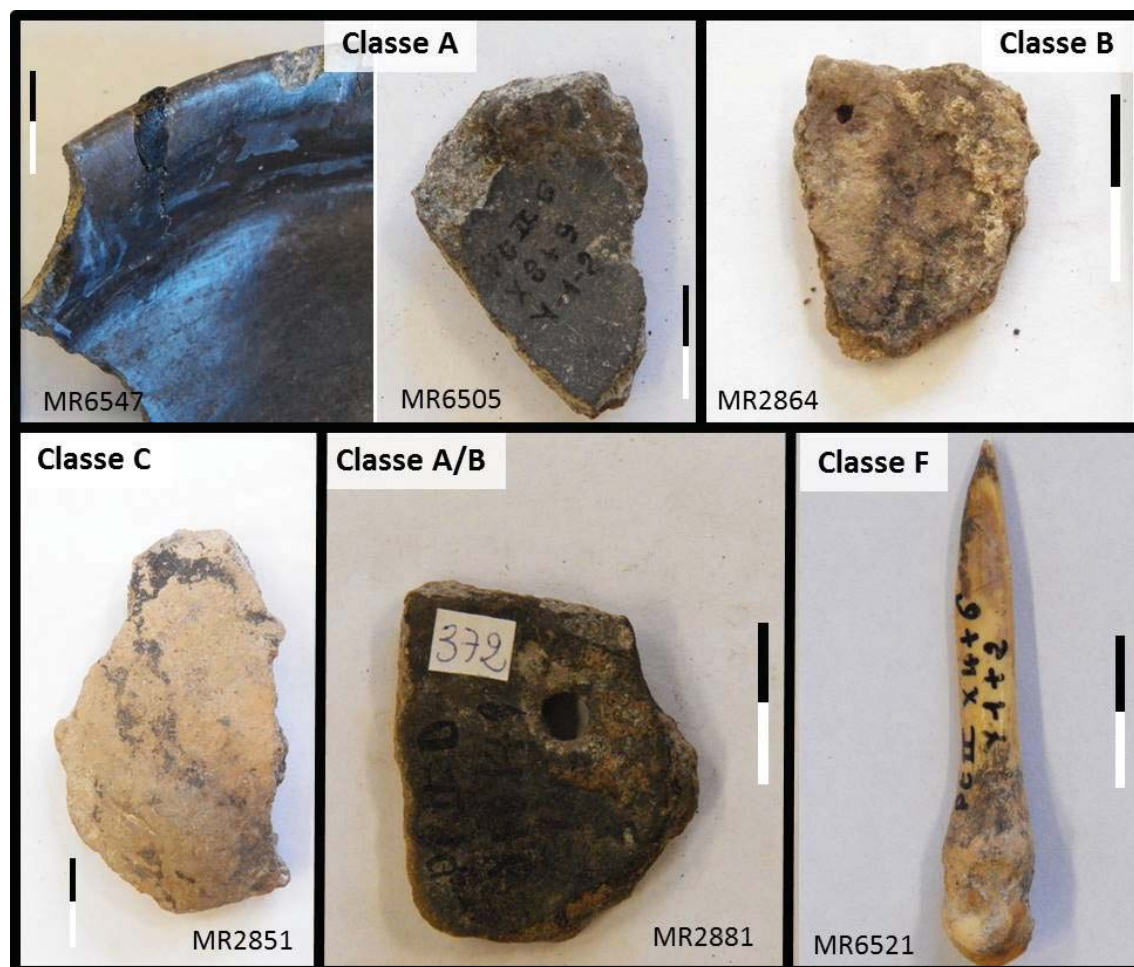


Fig. 94. Pertus II, Echantillons des classes fonctionnelles A, B, C, F et A/B.

Chapitre IV. Corpus et résultats archéologiques

Datation (cal BCE)	Période chrono-culturelle	Couche (laworsky)	US (Lepère)	X	Y	N° Lab.	Support	Type support	Position résidu (céramique)	Classe fonct.		
?	Néolithique final ou Chasséen récent	?	?	-	-	MR6521	os	poinçon	sur pointe	F		
						MR0821	céramique	marmite sphérique	ext., fracture	A		
						MR6519		panse	int., proche trou rép.	E		
3800-3650	Chasséen récent	D	147-170	8 9	-1 1	MR2879a	céramique	panse, marmite tul.	int.	B		
				8 9	-1 1	MR2881a		panse	fracture et int., proche trou rép.	A/B		
				8 9	-1 1	MR2857a		marmite sphérique petite languette	int. voire fracture	B		
				8 9	-1 1	MR2858a	céramique	jatte?	int., proche trou rép.	A/B		
				8 9	-1 3	MR6541		lithique	-	F		
				8 9	-1 3	MR2868a	céramique	panse	int.	E/B		
				8 9	-1 1	MR2870		panse	int.	E/B		
				8 9	-1 1	MR6538	lithique	-	-	F		
		E	172-179	-	-	6 8	1 2	MR2862a	céramique	panse	int., proche trou rép.	A/B
						-	-	MR2864a		panse	int.	B
		E F	172-200	7 8	-1 1	MR6548	céramique	languette	fracture et ext., proche trou rép.	A		
						MR0822		coupe en calotte	près d'une fracture	A		
						5 6		-1 1,5	MR2867a	panse	int. et fracture	B
		F	181-200	-	-	MR0826	céramique	coupe en calotte	fracture et int., proche trou rép.	A		
						MR0825		marmite tulipiforme	près d'une fracture	A		
						8 9		-1 0	MR0823	marmite tulipiforme	int. et bord	B
						MR2865		panse	ext	C		
						6 8		1 2	MR2890	panse	int.	E/B
		G	200-252	8 9	-1 2	MR0831	céramique	-	près d'une fracture	A		
				8 9	-1 3	MR0832		-	près d'une fracture	A		
				6 8	1 2	MR2877a		panse	fracture et ext.	A		
				8 9	-1 2	MR2892		panse	int., proche trou rép.	A/B		
				8 9	-1 1	MR6505		panse	fracture et int.	A		
				8 9	-1 1	MR6504		panse	ext., int. et tranche	A		
				8 9	1 1	MR6517		panse	trou de réparation	A		
				8 9	-1 0 1	MR0829		-	proche trou rép.	A		
				8 9	-1 0 1	MR0833		-	fracture	A		
				4 5	1 2	MR6523		bord jatte	fracture et ext.	A		
				8 9	-1 4	MR6511a		panse, marmite	int., proche trou rép.	A		
				8 9	-1 4	MR6509		panse	ext	C		
				8 9	-2 3	MR6510		panse	int.	E/B		
		H	252-277	8 9	-1	MR0834	céramique	-	fracture	A		
				-	-	MR2770a	Fragment amorphe	-	-	D		
						MR2896	céramique	panse	fracture	A		
		HI	252-332	4 5 6	11 2	MR2891	céramique	panse	ext., proche trou rép.	A		
		I	277-332	8	-4	MR0835	céramique	-	int. le long du bord	A		
				-	-	MR6547		bord coupe carénée	bord, int. et ext.	A		
				-	-	MR0836	Fragment amorphe	-	-	D		

Tab. 29. Corpus des niveaux chasséens de Pertus II.

tessons présentant des traces de résidus organiques: 6/1239, soit 0.48 % du matériel céramique. Les autres couches sont légèrement moins riches en matériel céramique associé à des résidus organiques: couches EF (10/3305, soit 0.30 %); G (13/3775, soit 0.34 %); H/HI (3/2591, soit 0.12 %); et I (2/592, soit 0.34 %). Les échantillons sont plus rarement associés à des pièces lithiques (n = 2). Un échantillon a également été prélevé sur une pointe en os qui n'a pas pu être rattachée avec précision à un niveau archéologique. Deux fragments libres provenant des couches I et H de couleur noire complètent ce corpus.

Au sein de ce corpus, 20 échantillons ont été utilisés pour réparer des récipients en céramique (classe A). Ils ont été prélevés sur des fractures de tessons ou près de trous de réparation. 16 ou 10 échantillons ont été retrouvés sur les faces internes de récipients en céramique (classe B) et peuvent correspondre à des restes de contenu de récipient ou à des couches d'imperméabilisation (couche plus fine, sur une surface importante). Certains d'entre eux ont été différenciés (classe E/B) lorsque les contenus n'ont pu être distingués des encroûtements partiellement carbonisés (probablement d'origine alimentaire). Deux échantillons proviennent de faces externes de céramique (classe C) et pourraient être liés à un traitement externe de la céramique ou à des débordements/écoulements de substances contenues dans le récipient. La fonction des deux fragments libres (classe D) est peu évidente à identifier. Il peut s'agir de substances de type goudron végétal / résine stockée avant utilisation, ou de déchets. Les trois résidus noirs prélevés sur les outils lithiques ou osseux ont été classés parmi les adhésifs d'emmanchement (classe F). Enfin, quatre échantillons peuvent être intégrés dans plusieurs classes à la fois. En effet, des couches sombres (marron à noir) recouvrent les faces internes des céramiques tout en étant proches des trous de réparation (classe A/B).

IV.1.4.8. Nice-Fodéré (Nice, Alpes-Maritimes)

Un tesson de céramique présentant une substance noire répartie sur les deux faces et débordant sur une des cassures, a été découvert lors des opérations menées à Nice-Fodéré. La substance était donc dédiée à la réparation des récipients en céramique (classe A). Le mobilier lithique retrouvé dans les mêmes niveaux que le tesson (groupe d'US 3027) est caractéristique du Chasséen récent ou terminal, ce qui permet de le dater du IV^e millénaire (4050 – 3350 BCE), sans plus de précisions. Une présentation plus fine est disponible en annexe 2 et dans le rapport d'étude du mobilier (Binder, 2015).

Fig. 95. Echantillon de Nice-Fodéré associé à son support céramique (photo : D Binder).



IV.1.4.9. Abri Pendimoun (Castellar, Alpes-Maritimes)

Un unique adhésif d'emmanchement, prélevé sur une pointe de flèche en silex, a été retrouvé dans des niveaux de Pendimoun dont la chronologie est mal définie (US9123 Phase 2A, partie sommitale). Cette couche pourrait correspondre à la fin du Chasséen récent ou au Néolithique final. L'abri est utilisé à cette période comme un petit dépôt par des bergers de passage (communication D. Binder).

L'information archéologique, extraite d'un article monographique du site (Binder *et al.*, 1993) et de deux rapports d'opération archéologique de Pendimoun (Binder, 2000 et 2003), est présentée plus finement en annexe 2.



Fig. 96. Echantillon de Pendimoun associé à une pointe de flèche.

IV.1.5. Les sites du Néolithique final (fin IV^e-III^e Millénaire BCE)

IV.1.5.1. Pertus II couches A-C (Méailles, Alpes-de-Haute-Provence)

Dans la grotte de Pertus II, sous un premier niveau perturbé, trois couches du Néolithique final (A, B, C) coiffaient le remplissage chasséen.

La céramique attribuée au Néolithique final, provenant des couches A-C, n'a pas encore été caractérisée (Lepère, 2012; annexe 2).

Douze échantillons provenant de ces couches ont cependant été étudiés. La plupart sont associés à un support céramique (n = 11). Le rapport entre les tessons comportant des traces de résidus et l'ensemble des tessons retrouvés est plus important dans les couches du Néolithique final (12/1922, soit 0.62 %).

Neuf échantillons ont été prélevés sur les faces internes de récipients en céramique (classes B et E) et deux sur les faces externes (classe C).

Enfin, un échantillon est associé à une pointe en os. L'adhésif a probablement servi à l'emmancher (classe F).

Datation (cal. BCE)	Période chrono-culturelle	Couche (laworsky)	US (Lepère)	X	Y	N° Lab.	Support	Type support	Position rés. (céramique)	Fonctions éventuelles	Classe fonct.	
3200-2900?	Néolithique final	ABC	43-127	8 9 10	-1 -3	MR2880a	céramique	panse	ext., proche trou rép.	Contenu / imperméabilisation	B	
				8 9	-1 -3	MR2851a			panse	ext.	Traitement externe ?	C
				-	-	MR6546	os	pointe	-	Emmanchement	F	
				7	1	MR2848a	céramique	panse	int.	Contenu / imperméabilisation	E/B	
				7	1	MR2849a			ext.	Traitement externe ?	C	
				7	1	MR2850a			int.	Contenu	E	
				16	-1.1	MR2878a			int. céramique	Contenu	B	
				-	-	MR2844a			frag col	int.	Contenu / imperméabilisation	B
				-	-	MR2840a			panse	int.	Contenu	E/B
				-	-	MR2841a			panse	int.	Contenu / imperméabilisation	E/B
				7 8	1	MR2843Ba			panse	ext., int.	traitement externe ?	E/C
				6 8	1 2	MR2863a			panse	int.	Contenu / imperméabilisation	E/B

Tab. 30. Corpus des niveaux du Néolithique final de Pertus II.

IV.1.5.2. Les Fabrys (Bonnieux, Vaucluse)

Plusieurs phases d'occupation au Néolithique final (phases 2, 3, 4) recouvrant une grande partie du III^e millénaire ont été révélées sur le site d'habitat de Bonnieux-Les Fabrys. Les quatre échantillons étudiés sont extraits d'épaisses couches noires déposées à la base de plusieurs structures (dont deux sont prélevés dans la structure 23). L'hypothèse d'une utilisation de ce revêtement afin d'imperméabiliser les fosses est privilégiée. Le contexte archéologique est précisé en annexe 2 à partir de données issues d'un article de synthèse de G. Delaunay (Delaunay, 2006), de la thèse de doctorat de J. Cauliez (Cauliez, 2009).

IV.1.5.3. Grotte de Bringairet (Armissan, Aude)

Bien que mélangé, le mobilier de la grotte de Bringairet semble indiquer qu'elle est surtout fréquentée entre le Néolithique final et le Bronze ancien et moyen. La cavité est alors à usage sépulcral. Une monographie en préparation intégrera la totalité du matériel des premières fouilles.

Les informations concernant le contexte archéologique sont présentées en annexe 2 et proviennent d'un article dédié aux opérations archéologiques menées par Philippe Hélène (Guilaine, 1976-1977 p. 244-249).

Quatre échantillons comportant des résidus noirs, attribués à une colle d'emmanchement, ont été étudiés. Deux échantillons (MR1293 et MR1294) ont été prélevés sur des pointes en os (harpon), les deux autres sur une lame (MR1290) et une pointe de flèche à pédoncule en silex (MR1291). La lame étudiée pourrait être rapportée au Néolithique final. La fourchette chronologique de la pointe de flèche peut être plus large car les flèches à pédoncule étaient encore en usage au Bronze ancien (communication J. Guilaine).



Fig. 97. Echantillons (lame et pointe de flèche en silex) de la Grotte de Bringairet.

IV.1.6. Les sites de l'âge du Fer (IX^e-V^e siècles BCE)

IV.1.6.1. Cuciurpula (Serra-di-Scopamena et Sorbollano, Corse-du-Sud)

Parmi la quarantaine d'unités d'habitation de ce site, l'étude s'est focalisée sur les différents niveaux d'occupation de la structure 1.

La première phase d'occupation (phase 0, antérieure à la construction de la maison), datée du IX-VIII^e s. BCE, est caractérisée par des activités importantes de production de céramique; elle peut être assimilée à un atelier de potier. La seconde phase (phase 1), datée VIII^e s. BCE, correspond à l'occupation principale de la maison. Après cette période, la fréquentation de la maison semble interrompue, jusqu'à à l'étape finale d'occupation (phase 3) datée du début du VI^e s. BCE.

Les informations concernant le contexte archéologique sont présentées dans l'annexe 2 et sont issues de rapports d'opérations et d'articles consacrés au site de Cuciurpula (Pêche-Quilichini *et al.*, 2010, 2011 ; Pêche-Quilichini, 2012a et 2012b) ainsi que de la thèse de doctorat de K. Pêche-Quilichini (Pêche-Quilichini, 2011). Les résultats concernant l'exploitation des substances naturelles sont également en cours de publication (Rageot *et al.*, sous presse).

Au sein des phases 0, 1 et 3 de la structure 1, 5 fragments libres de couleur noire et 53 résidus noirs associés à des tessons de céramiques ont été découverts. Les échantillons proviennent des phases 0, 1 et 3 et aucun n'est issu de la phase 2.

Des dépôts noirs brillants et rugueux, retrouvés à l'intérieur des céramiques, représentent environ la moitié des résidus sur tesson (25 sur 53). Ces résidus de surface, carbonisés, en général liés aux activités culinaires (Regert, 2007), n'ont pas été considérés dans ce travail.

Le corpus est donc composé de cinq fragments libres et de 31 résidus visibles associés à 28 tessons de céramique. L'assemblage céramique est très fragmenté ; il n'est donc pas possible, à l'heure actuelle, de travailler sur les relations entre les résidus organiques et la typologie des vases.

Les restes organiques semblent cependant adhérer à des récipients de différentes tailles et sont localisés à plusieurs endroits (partie supérieure, fond et panse). Le rapport entre les tessons comportant des traces de résidus et l'ensemble des tessons retrouvés est le plus important dans la phase 0 (10/880, soit 1.14 %). Des valeurs plus faibles sont obtenues pour les phases 1 (11/5970 soit 0.18 %) et 3 (7/1250 soit 0.56 %).

Selon leur aspect (couleur et épaisseur), leur localisation sur le tesson de céramique (surface externe ou interne, à proximité des fractures ou des trous de

Datation (cal. BCE)	Phase	Références archéologiques	N° Lab.	Classe fonct.
IXe-VIIIe	0	US114, L13, n°5172	MR2672ext	C
		US114, L14, n°5172	MR2672int	B
		US114, K9-10-11, n°5211	MR2675	A
		US114, J10, n°4766	MR2676	C
		US114, J10, n°4766	MR2677	A
		US114, C10, n°2315	MR2679	C
		US114, J14, n°5129	MR2680ext	C
		US114, J14, n°5129	MR2680int	A
		US114, D13, n°5238	MR2681	D
		US114, K14, n°5077	MR2703	B
		US114, C8, n°4278	MR2704	C
		US114, DE13, n°5243	MR2706	C
		US114, K9-10, n°5220	MR2708	B
VIIIe	1	US105, F4, n°1021	MR0898	D
		US124, C6, n°1319	MR0899	A
		US135, I-J 11-12, n°1846	MR0907	A
		US135, I-J 11-12, n°1964bis	MR0908ext	C
		US135, I-J 11-12, n°1864bis	MR0908int	B
		US135, I-J 11-12, n°1846ter	MR0909	A
		US135, J10, n°4447	MR2674	A
		US135, J14, n°4220	MR2678	A
		US135, K13, n°3799	MR2686	D
		US135, K13, n°4164	MR2687	A
		US134, C8, n°3582	MR2690	C
		US135, K8, n°2057	MR2692	B
		US135, K14, n°4891	MR2697	B
US135, B5, n°2040	MR2728	C		
début VIe	3	US103, KL10, n°5208	MR2673	C
		US2013, J14, n°2445	MR2682	D
		US133, B8, n°1901	MR2684	D
		US133, A8, n°1928	MR2685	A
		US135, H14, n°3053	MR2714	C
		US103, I13, n°3136	MR2718	C
		US103, I13, n°3210	MR2720	B
		US103, K14, n°3210	MR2721	B
US122, AB456, n°5235	MR2727	C		

Tab. 31. Corpus de Cuciurpula.

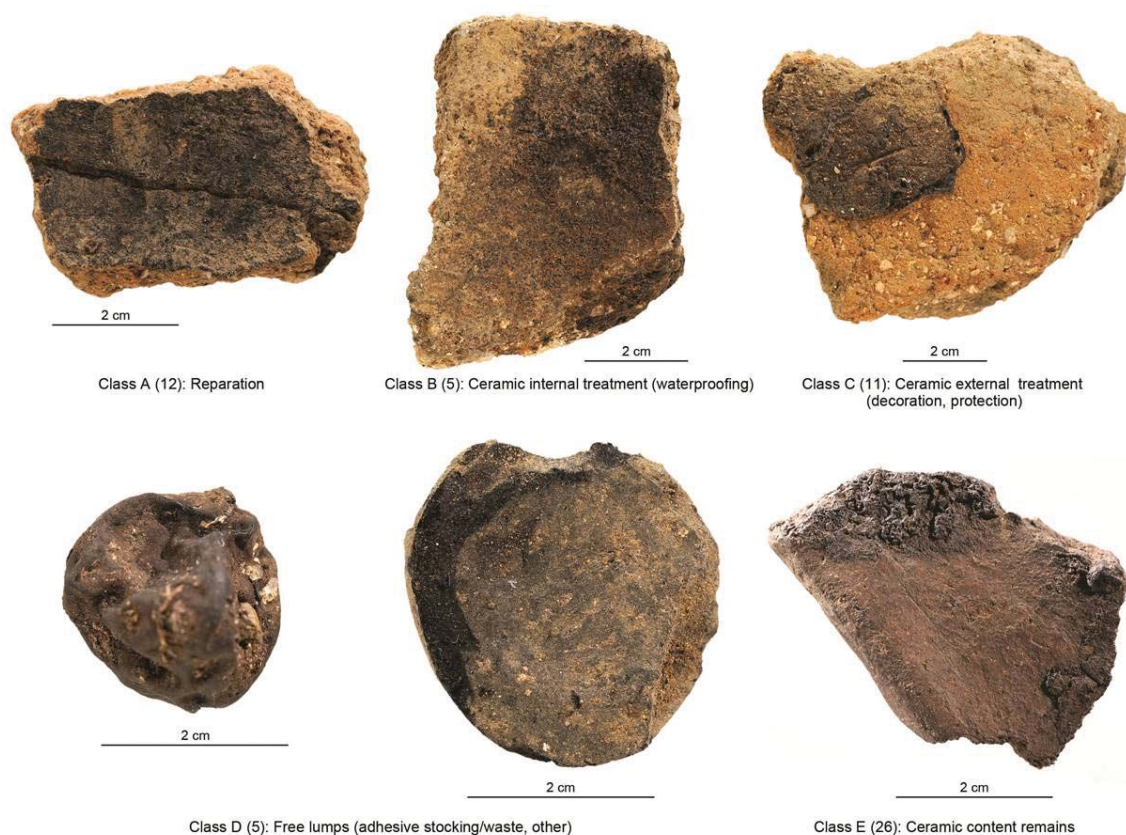


Fig. 98. Echantillons issus des différentes classes fonctionnelles répertoriées à Cuciurpula (d'après Rageot *et al.*, sous presse ; photos © Jean-Denys Strich).

réparation) et leur répartition (dépôt, bandes ou recouvrement de surface, etc.), trois types de résidus ont été distingués :

- (i) les longues et épaisses bandes de résidus organiques sur les tranches ou près des fractures sont considérées comme des adhésifs de réparation (classe A, dix échantillons : trois proviennent de la phase 0, six de la phase 1 et un de la phase 3) ;
- (ii) Les fines couches marron recouvrant, en grande partie, l'intérieur des tessons de céramique, peuvent être associées à des substances imperméabilisantes ou constituer le dépôt résiduel de substances naturelles stockées (classe B, huit échantillons : trois proviennent de la phase 0 ; trois de la phase 1 et deux de la phase 3) ;
- (iii) Les résidus noirs sur la surface externe des tessons de céramique, quelle que soit leur épaisseur ou leur dimension, sont intégrés dans la catégorie traitement de surface ou décoration du vase (classe C, treize échantillons : six proviennent de la phase 0, trois de la phase 1 et quatre de la phase 3).

De petits fragments libres ont également été collectés lors de la fouille (classe D, cinq échantillons dont un de la phase 0, deux de la phase 1 et 2 de la phase 3). Ils sont caractérisés par des aspects très variés. Ils peuvent être plus ou moins lisses, de couleur noire-marron ou noire brillant. La masse de ces fragments centimétriques est comprise entre 0.25 et 2 g. De tels matériaux peuvent correspondre à des adhésifs de stockage, mais également à des déchets de fabrication, ou à des épisodes post-utilisation. L'un d'entre eux (MR2684) a la particularité d'avoir été mâché. Des empreintes de dents sont, en effet, présentes sur toute sa surface.

IV.1.6.2. Albitrone (Letia, Corse-du-Sud)

Un tesson de céramique présentant une substance noire, répartie sur une des cassures, a été découvert à Albitrone. Le caractère typo-morphologique du fragment de céramique pouvait l'intégrer au premier âge du Fer corse (IX^e-VIII^e s. BCE). Ce matériau aux propriétés adhésives a donc été utilisé sur le site pour réparer des récipients (classe A). Des précisions concernant le contexte de découverte de cet échantillon et du mobilier associé sont disponibles dans l'annexe 2 et dans un article récemment publié (Pêche-Quilichini *et al.*, 2014b).



Fig. 99. Echantillon d'Albitrone sur son support céramique.

IV.1.6.3. Marseille-Jules Vernes (Marseille, Bouches-du-Rhône)

Dans les niveaux grecs archaïques et classiques des secteurs 13 et 14 du site Marseille-Jules Vernes (550-400 BCE), les amphores découvertes sont considérées comme représentatives des catégories circulant dans la Méditerranée. L'information archéologique est décrite plus finement en annexe 2 et est issue d'un article de synthèse sur les fouilles du site (Hesnard, 1994), de la thèse de doctorat de J.-C. Sourisseau (Sourisseau, 1997) et de deux articles consacrés aux épaves (Pomey, 1995) et aux amphores importées à Marseille-Jules Vernes (Sourisseau, 2000).



Fig. 100. Echantillons prélevés à Marseille-Jules Verne (photos : F. Sacchetti).

Parmi les amphores dites « poissées », 24 échantillons ont été prélevés dans les fonds, sur les cols/bords et sur les surfaces externes (coulées) pour ensuite être analysés. Trois échantillons proviennent d'amphores corinthiennes (corinthienne A, corinthienne B évoluée, amphores à la brosse), neuf d'amphores grecques du sud de l'Italie (Forme1/G2, Forme1/G3, Forme2/G2, Forme2/G5, Forme2/G6), sept d'amphores de Chios (quatre amphores différentes), deux d'amphores de Lesbos, deux d'amphores étrusques et le dernier d'une amphore de Samos-Millet.

Les substances sont retrouvées systématiquement à l'intérieur des amphores, mais parfois des écoulements sont observés à l'extérieur. Il peut donc s'agir du contenu du récipient, mais une fonction imperméabilisante peut également être proposée (amphores « poissées », classe B). Enfin, leur utilisation pour sceller les amphores peut être envisagée lorsque les résidus sont retrouvés uniquement ou niveau des cols/bords.

Afin de comparer les résidus dont l'aspect est parfois hétérogène selon leur position, les prélèvements ont été effectués à deux endroits différents sur 3 amphores de Chios (FS6031, FS6032, FS6033).

IV.2. LE BRAI DE BOULEAU

Le brai de bouleau, pur ou associé à d'autres substances organiques, a été identifié dans la majorité des échantillons néolithiques et dans bon nombre de résidus de l'âge du Fer. Ce matériau a été retrouvé dans les niveaux du Néolithique ancien de Giribaldi, La Draga et la Grotta dei piccioni. Il est également très répandu au Néolithique moyen à Giribaldi (Néolithique moyen), à la Grotte II de Saint-Benoît, à Cazan-l'Héritière, à la Grotte Murée, à Pertus II (Néolithique récent et final), à Nice-Fodéré et à Pendimoun. On le retrouve également à la fin du Néolithique ou à l'âge du Fer dans les sites de Bringairet, Cuciurpula et Albitrone.

Type amphore	N° Lab.	Référence archéologique	Prélèvement
Corinthienne A	FS6049a	49 JV 14 374	col/bord
à la brosse	FS6013	13 JV 14 333	ext.
Corinthienne B évolué	FS6042	42 JV 14 343	fond
Forme1/G2	FS6057a	—	fond
Forme1/G2	FS6058a	—	col/bord
Forme1/G3	FS6060b	—	col/bord
Forme1/G3	FS6061a	—	fond
Forme2/G2	FS6062a	—	fond
Forme2/G2	FS6063a	—	fond
Forme2/G5	FS6064a	—	col/bord
Forme2/G5	FS6064b	—	col/bord
Forme2/G6	FS6068	—	int.
Chios	FS6031b	31 JV 14 306	col/bord sup
Chios	FS6032b	32 sans num. inventaire	col/bord sup
Chios	FS6033a	33 JV 14 284	int.
Chios	FS6031a	31 JV 14 306	int.
Chios	FS6033b	33 JV 14 284	int.
Chios	FS6032c	32 sans num. inventaire	int.
Chios	FS6029b	29 JV 14 320	fond
Samos-Milet	FS6040	40 MCR 11 211	fond
Etrusque	FS6010b	10 JV 13 363	ext.
Etrusque	FS6009	9-JV13 362	ext.
Lesbos	FS6021a	21 JV 14 313	fond
Lesbos	FS6020a	20 JV 14 326	fond

Tab. 32. Corpus étudié de Marseille-Jules Verne.

Nous détaillons ci-dessous les résultats analytiques obtenus avec différentes techniques nous ayant conduits à la caractérisation de ce matériau.

IV.2.1. Résultats des analyses en DI-MS

L'objectif des analyses en DI-MS était d'avoir un premier aperçu de la nature des familles chimiques présentes dans les échantillons étudiés. Les empreintes spectrales obtenues ont montré que certains d'entre eux pouvaient être regroupés dans une même catégorie de matériau constitué de triterpènes pentacycliques.

Ces échantillons avaient tous pour point commun une fragmentation moléculaire d'intensité plus importante détectée pour m/z 189 et 203. Une série de pics à m/z compris entre 390 et 450 a été également observée. À Chaque fois, le spectre présente un pic m/z 189 prépondérant dans la zone m/z 150-450. Ces caractéristiques ont été attribuées à la présence de composés triterpéniques de la famille des lupanes et des allobétulanes (Regert et Rolando, 2002; Ribechini *et al.*, 2009). La partie des spectres pour $m/z > 350$ correspond aux ions moléculaires des principaux marqueurs constituant les échantillons archéologiques. Les masses moléculaires identifiées à M^+ 424, 426 et 442 sont compatibles avec des composés présents naturellement dans l'écorce de bouleau (bétuline, lupéol, érythrodiol, lupénone) et leurs marqueurs de dégradation (allobétul-2-ène, lupa-2,20,(29)dién-28-ol par exemple). Enfin, la masse moléculaire identifiée à M^+ 408 peut être attribuée au lupa-2,20,(29)-diène et à ses isomères.

Pour les échantillons des sites de Bringairet et d'Albitrone, les faibles quantités de matière conservées sur les supports lithiques ou céramiques n'ont pas permis de poursuivre l'étude des substances par des analyses complémentaires en chromatographie.

Cependant, le traitement des données spectrales des échantillons archéologiques par ACP et ACH, au regard des différentes substances de référence intégrées à ces analyses statistiques (cire d'abeille, résines et des goudrons végétaux) sont en faveur de matériaux constitués essentiellement de brai de bouleau.

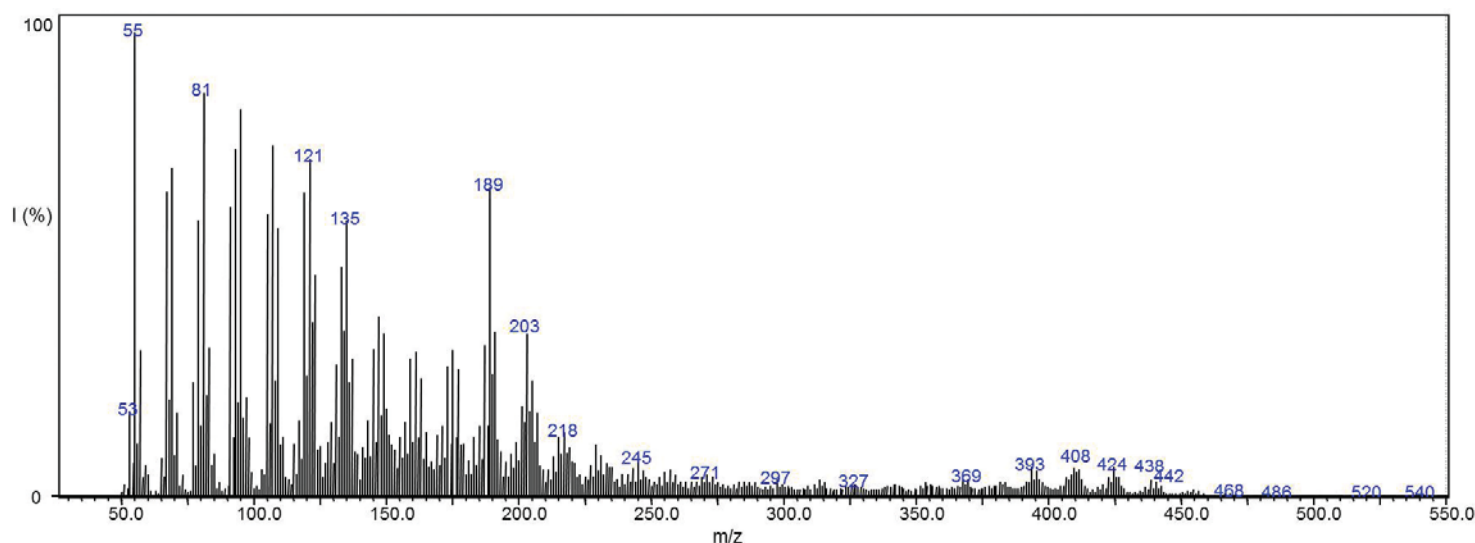


Fig. 101. Spectre DI-MS d'un fragment libre de Giribaldi (MR6551).

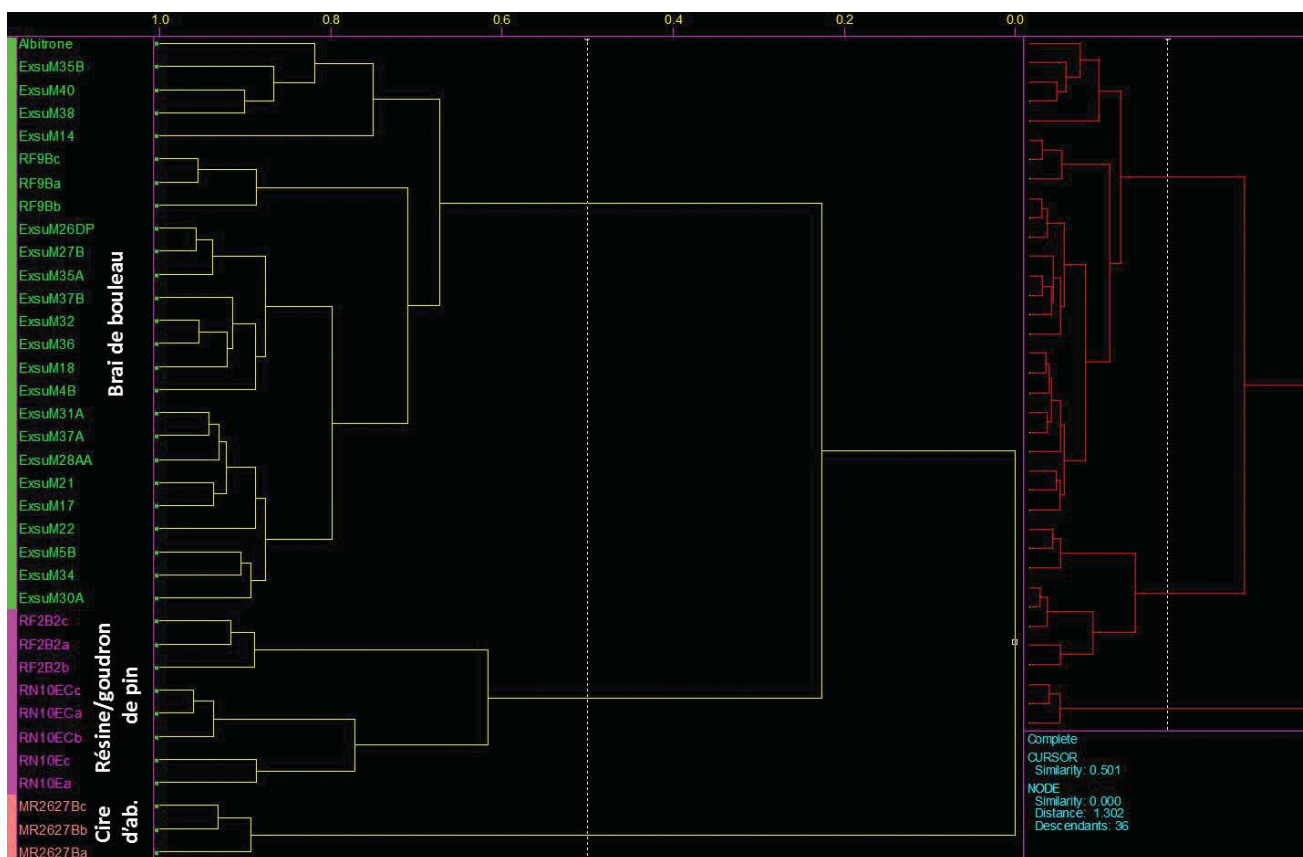


Fig. 102. Résultats de l'ACH de l'échantillon d'Albitrone.

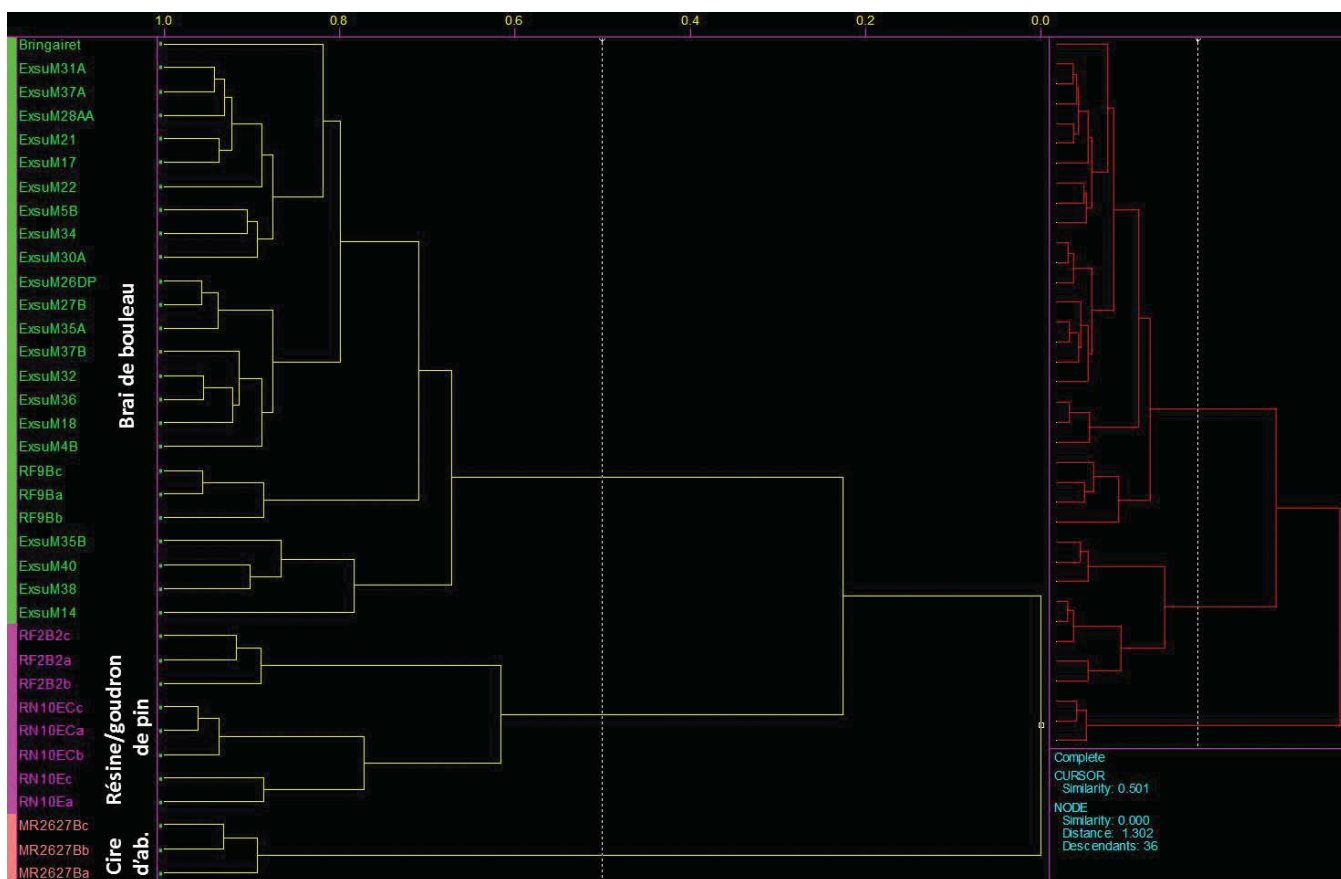


Fig. 103. Résultat de l'ACH de l'échantillon de Bringairret.

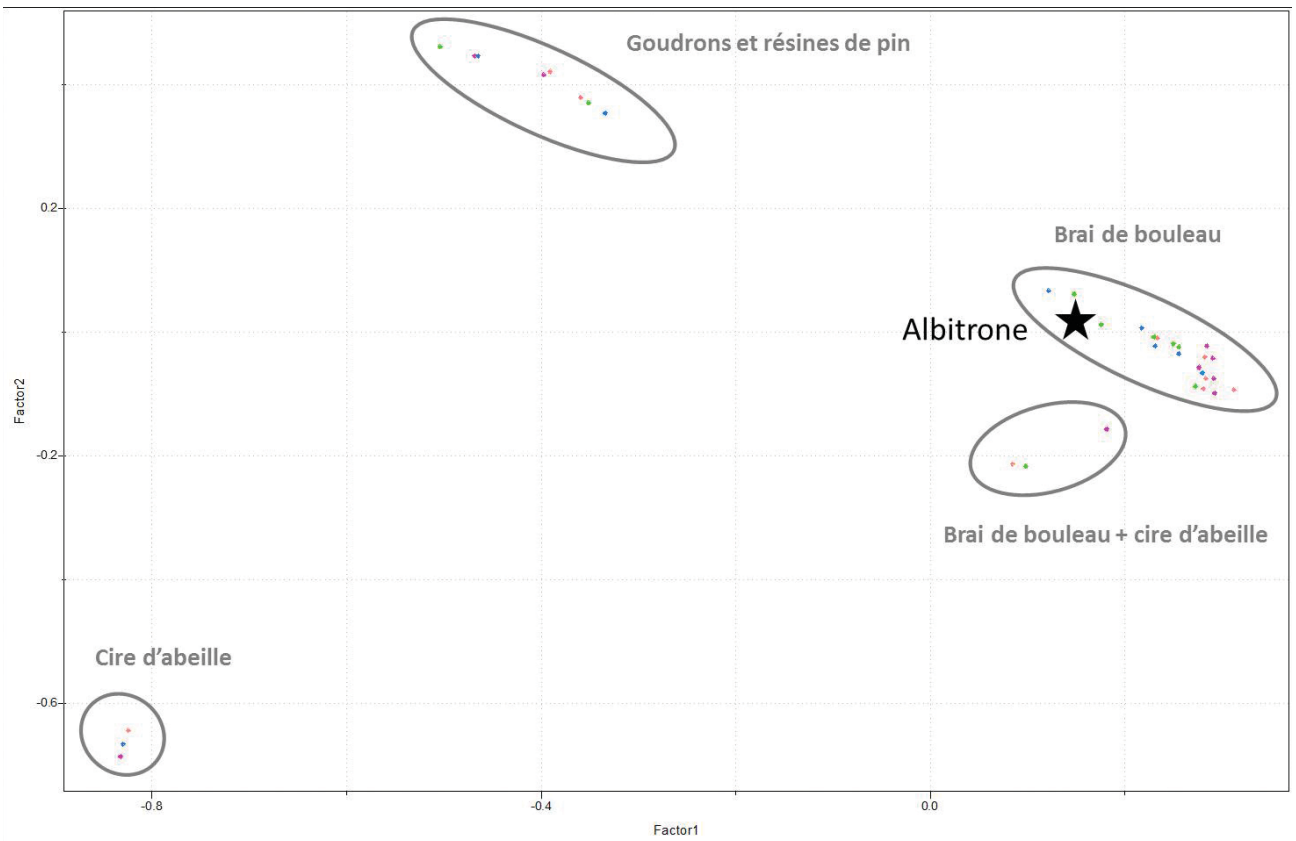


Fig. 104. Résultats de l'ACP de l'échantillon d'Albitrone.

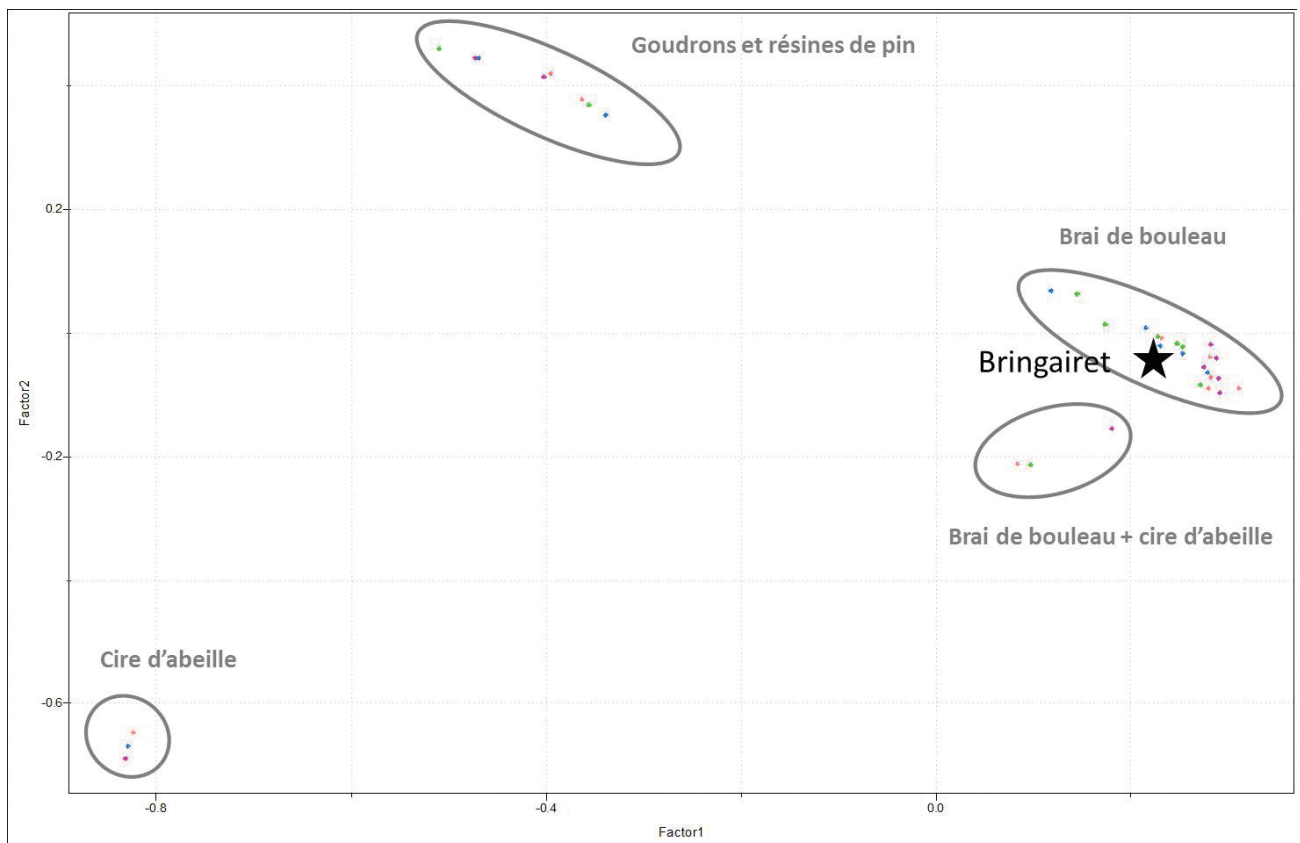


Fig. 105. Résultats de l'ACP de l'échantillon d'Bringairret.

IV.2.2. Résultats des analyses en GC-MS

Pour l'ensemble des échantillons ayant livré des spectres de masse en introduction directe identiques à ceux décrits dans la section précédente, les analyses chromatographiques confirment la présence de brai de bouleau retrouvé pur ou en mélange. Ce matériau est attesté par une série de triterpènes pentacycliques caractéristiques (Binder *et al.*, 1990 ; Hayek *et al.*, 1990 ; Aveling et Heron, 1998 ; Regert *et al.*, 1998). Ces composés sont parfois associés à des diacides et des acides gras (cf. chapitre 3).

La bétuline, le lupéol, l'érythrodiol et l'acide bétulinique, principaux biomarqueurs présents dans l'écorce du bouleau, sont identifiés dans les échantillons les moins dégradés. La bétuline en tant que biomarqueur majoritaire, est identifiée dans la plupart des cas, de même que le lupéol (cf. composition moléculaire détaillée des échantillons des corpus en annexe 6). L'érythrodiol et l'acide bétulinique, moins abondants dans l'écorce de bouleau, sont plus rarement détectés. L'acide bétulinique semble également se dégrader davantage que les autres biomarqueurs lorsque les traitements thermiques sont plus élevés et/ou fréquents (cf. résultats analytiques des expérimentations du chapitre 3).

Des triterpènes pentacycliques, issus de la dégradation des biomarqueurs lors de la production du goudron mais également lors d'altérations naturelles, sont également détectés. L'allobétul-2-ène (produit par cycloisomérisation et déshydratation de la bétuline), le lupa-2,20(29)-diène-28-ol et le lupa-2,20(29)-diène (déshydratation de la bétuline et du lupéol), déjà mentionnés dans les travaux publiés précédemment, sont régulièrement observés. Les expérimentations de fabrication de brai de bouleau (cf. chapitres 2 et 3) ont également permis d'enrichir nos connaissances concernant les constituants moléculaires retrouvés dans les goudrons archéologiques. Par exemple, le 28-oxoallobétul-2-ène (b444) est souvent détecté et l'identification de composés tels que l' α -oléan-28-al (b438), l' α -bétuline I et l' α -allobétuline I permet de discriminer différentes catégories de brai de bouleau.

Les acides gras (C16 et C18 à C22), sont parfois associés aux triterpènes dans certains échantillons. Plusieurs d'entre eux (notamment les acides palmitique et stéarique) sont présents dans de nombreuses substances naturelles mais la présence d'acides gras à nombre impair d'atomes

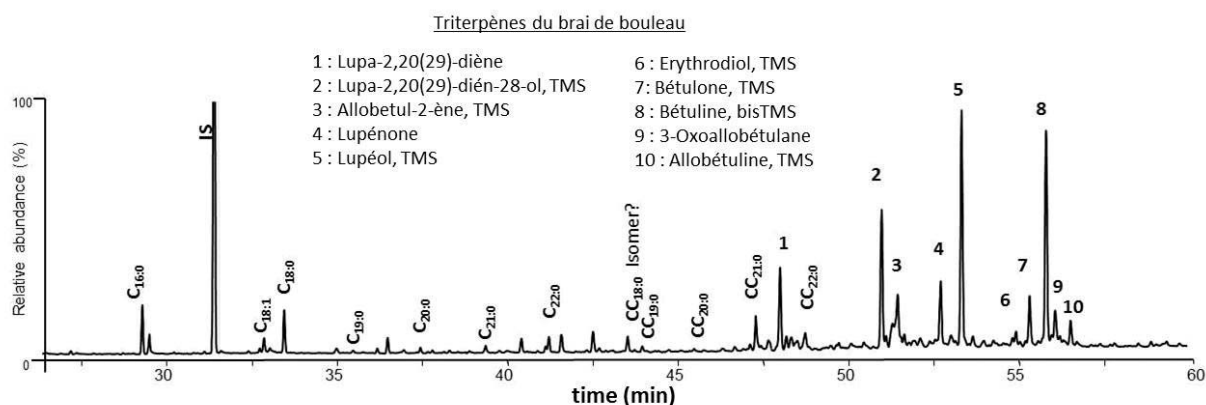


Fig. 106. Chromatogramme d'un brai de bouleau identifié à Cuciurpula (MR2681).
 Cx:y = acides gras et CCx:y = diacides gras avec x atomes de carbone.

de carbone (C19 et C21) et surtout celle de l'acide béhénique (C22) peut être considérée (si absence de marqueurs de cire d'abeille) comme caractéristique du brai de bouleau fabriqué par un procédé *per descensum* (cf. chapitre 3).

Des diacides (C18 à C22), parfois identifiés dans les brais de bouleau expérimentaux (en quantité significative dans les premiers « jus de bouleau » mais également au sein des fabrications de type DPc et DPd), sont également retrouvés dans certains échantillons.

IV.2.3. Les altérations : indicateurs de dégradations

Les dégradations naturelles peuvent varier en fonction des contextes d'enfouissement (cf. chapitre 3). L'état de dégradation hétérogène des brais de bouleau à l'intérieur des différentes couches de Pertus II, par exemple, peut difficilement être discuté. Le découpage de la stratigraphie lors des premières fouilles n'est pas assez précis. Les couches sont composées de plusieurs strates sédimentaires très variées, parfois liées à des brûlis (cf. description du site en annexe 2, nouvelles US depuis Lepère, 2004).

Un travail comparatif des éventuelles altérations selon les contextes post-dépositionnels, n'a également pas pu être effectué, dans le temps imparti à ce travail.

Toutefois, plusieurs indices permettent de classer les brais de bouleau étudiés selon leur degré d'altération, qu'il s'agisse de dégradations naturelles ou de transformations anthropiques.

Les proportions de biomarqueurs dans le mélange moléculaire peuvent témoigner de l'intensité des traitements thermiques mais également de dégradation naturelle. Les marqueurs triterpéniques résultant d'oxydation tels que la bétulone ou la lupénone sont également des indicateurs d'altérations lorsque les quantités identifiées sont importantes (plus de 5 % du mélange moléculaire). La présence d'acides gras insaturés est un indice supplémentaire de la faible dégradation post-dépositionnelle d'un échantillon.

Les taux des fractions solubles (rapport entre la concentration de bétuline présente initialement dans l'échantillon et celle de la bétuline extraite dans le DCM) peuvent révéler d'éventuelles polymérisations ou carbonisations du matériau. Lors des analyses chromatographiques, le standard interne n'a cependant pas été introduit au sein des échantillons dont les quantités de matière étaient limitées. Les taux des fractions solubles (FS) ne pourront être calculés et comparés que dans certains cas.

Enfin, l'indicateur de dégradation (ID) correspondant au rapport (lupa-2,20(29)-diène-28-ol et bétulone)/bétuline a été calculé pour tous les échantillons. Lorsque les valeurs sont élevées (ID supérieures à 1) mais que le taux de biomarqueurs est encore significatif, l'ID sera considéré dans cette étude uniquement comme un marqueur d'une dégradation naturelle. Lorsque la valeur de l'ID est supérieure à 1, les proportions des biomarqueurs dans les mélanges moléculaires commencent à être sous-estimées. Cette donnée doit être intégrée lors du traitement des échantillons archéologiques.

Les calculs des indicateurs de dégradation naturelle (ID) et des taux de fraction soluble (FS) des échantillons étudiés sont présentés en annexe 7 (par site).

IV.2.4. Distinction des systèmes de production

Une tentative de classement des brais de bouleau par système technique de production a été expérimentée dans ce travail.

Les résultats analytiques obtenus à partir des brais de bouleau fabriqués expérimentalement ont permis la création d'un référentiel inédit (cf. partie 2 et 3). Les effets des différents traitements thermiques sur les marqueurs moléculaires ont été exploités lors de l'étude des brais de bouleau archéologiques.

Afin d'éviter un premier risque de modification moléculaire liée au mélange et aux éventuelles recuissons qui peuvent en résulter, seuls, les brais de bouleau retrouvés purs ont été intégrés dans cette étude. Pour éviter d'associer les échantillons trop carbonisés ou polymérisés, témoignant d'une composition moléculaire trop éloignée du matériau de départ, nous nous sommes focalisés sur les brais de bouleau dont les taux de fractions solubles (FS) étaient supérieurs ou égaux à 0.2. Les FS n'ont cependant pas pu être calculés pour les échantillons de Nice-Fodéré, Pendimoun et de Cazan-l'Héritière. Les échantillons dont l'ID était inférieur à 2 et l'intensité des chromatogrammes équivalents à ceux dont les FS sont supérieurs ou égaux à 0.2, ont toutefois été intégrés à l'étude.

Ainsi, seuls les échantillons provenant des sites du Néolithique moyen, voire récent de Provence et du site la Grotta dei Piccioni ont pu faire l'objet de cette étude plus fine. Les quantités plus élevées de brai de bouleau identifiées pour ces périodes, notamment dans le sud-est de la France (sites plus nombreux et étude de séries), ont permis d'obtenir des échantillons répondant aux critères de sélections énumérés précédemment.

Sur la base de leur composition moléculaire, les échantillons ont été distingués en neuf catégories pouvant être associées à des systèmes ou variantes de productions différentes.

IV.2.4.1. Système A : *Per descensum*, premières exsudations

L'échantillon MR2879 de la couche D de Pertus II a un profil moléculaire particulier.

Les hydrocarbures triterpéniques pentacycliques (TPH) sont absents du mélange moléculaire à l'exception du composé b386 et du lupa-2,20(29)-diène sous forme de traces. Leur absence combinée à la quantité pratiquement nulle de triterpènes à double dégradation (TPD2) mais également à une proportion très élevée de biomarqueurs (BM/TP_{tot} de 43 %), rapproche la composition moléculaire de l'échantillon de celle des premières exsudations de goudron, voire du type « double-pot » à chauffe douce (DPa). La bétuline, le lupéol, l'érythrodiol et l'acide bétulinique, principaux biomarqueurs présents dans l'écorce de bouleau, ont été caractérisés. La présence de l'acide bétulinique au sein du mélange moléculaire suggère que les brais n'ont pas ou peu subi de recuisson (cf. chapitre 3).

Des acides gras (C16, C18 à C22) sont également identifiés en quantité importante puisque, malgré l'absence des acides gras insaturés (facilement dégradés en contexte sédimentaire), ils représentent 16.3 % du mélange moléculaire. Leur association avec plusieurs diacides (octadecanedioïque, nonadecanedioïque, heneicosanedioïque et docosanedioïque) confirme l'utilisation d'un procédé *per descensum* à faible température lors de la production du goudron mais écarte le système DPa. L'échantillon est, en effet, proche chimiquement des premiers « jus de bouleau » analysés parmi nos références (cf. chapitre 3).

IV.2.4.2. Système B: *Per descensum*, peu hermétique à courte et faible température type "Peypin" ?

Une composition moléculaire particulière est également distinguée pour l'unique échantillon composé de brai de bouleau identifié sur le site de la Grotta dei Piccioni (MR4103).

Les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce de bouleau sont identifiés (bétuline, lupéol, érythrodiol et acide bétulinique). La présence des biomarqueurs en quantité significative (28 % des triterpènes), notamment de l'acide bétulinique, semble indiquer que l'ID élevé (1.7) est principalement lié à des dégradations naturelles. La présence importante des diacides et des acides gras saturés (12 et 4 % du mélange moléculaire) contrastant avec l'absence d'acides gras insaturés permet de le confirmer.

L'identification de quantités importantes d'acides gras (C16, C18 à C22: représentant 3.6 % du mélange moléculaire) et surtout de diacides (C18*, C19, C20, C21, C22: représentant 11.9 % du mélange moléculaire) plaide en faveur d'un procédé de fabrication *per descensum*. Parmi nos expérimentations, seules les premières exsudations de goudron associent la totalité de ces composés dans des proportions aussi élevées. L'unique présence du lupa-2,20(29)-diène et du b360 au sein de la famille des hydrocarbures triterpéniques (TPH/TPtot à 2 %) conforte cette idée.

Cependant, le taux élevé des marqueurs de double dégradation (TPD2/TPtot à 14 %) correspond plutôt aux expérimentations « double-pot » ou « simple-pot », type SPb. De plus, l'allobétuline, un précurseur du 3-oxoallobétulane et de l'allobétul-2-ène (seuls constituants des TPD2 dans cet échantillon) représente encore 9 % du mélange moléculaire. Parmi nos expérimentations, cette association de triterpènes ne peut concorder qu'avec la sous-catégorie DPa. La présence des acides gras et diacides, en revanche, l'en éloigne.

Le processus naturel de dégradation pourrait en partie expliquer le taux élevé des TPD2 et notamment celui du 3-oxoallobétulane (7 % du mélange moléculaire). Les concentrations importantes en triterpènes oxydés vont dans ce sens. La bétulone, par exemple, est présente en quantités bien supérieures à toutes les autres expérimentations (14 % du mélange moléculaire).

L'échantillon MR4103 est donc probablement issu d'une production *per descensum* à courte durée et à température de chauffe modérée. Le brai est proche chimiquement des premiers jus de bouleau expérimentaux. Seuls les constituants de la famille des allobétulanes l'en éloignent et le rapprochent du type DPa. Les 10 min de chauffe lors de nos expérimentations, avant la récolte du premier jus, ne sont, en effet, pas suffisantes pour obtenir des cycloisomérisations plus importantes. Les procédés en double-pot, ne semblent également pas correspondre chimiquement à la fabrication de cet échantillon. De nouvelles méthodes de fabrication *per descensum*, à rapprocher des procédés type « peypin » ou de la « pierre à feuille » (cf. partie I), doivent être expérimentées. Le goudron, fraîchement exsudé, peut ainsi être directement récupéré, lorsqu'il s'écoule avec la consistance et/ou les propriétés souhaitées. Contrairement au système à double-pot, plus hermétique, le goudron fraîchement formé ne stagne pas en milieu anaérobie à des températures comprises entre 100 et 300 °C.

IV.2.4.3. Système C1 : *Per descensum*, type “double pot” DPd

Les deux échantillons les moins dégradés de la structure 7 de Giribaldi (MR6573 et MR6563) présentent les rapports BM/TP_{tot} les plus élevés du site (0.43 et 0.46) et des ID faibles (entre 0.4 et 0.7). Les valeurs (intégrant celles des quatre principaux biomarqueurs) peuvent correspondre à celles des « premiers jus de bouleau » ou à des fabrications de type DP_a, DP_d voire SP_b.

Les acides gras (C16, C18 à C22) et les diacides (C18*, C19, C21 et C22) sont identifiés dans les deux échantillons, ce qui exclut une fabrication de type DP_a ou SP. Des acides gras insaturés ont également été détectés (C20:1 et C22:1) témoignant des faibles dégradations naturelles subies par l'échantillon.

Les quantités en biomarqueurs, mais également les rapports TPH/TP_{tot} (16 et 17 %) et TPD2/TP_{tot} (9 et 12 %), témoignent d'une proximité moléculaire des deux échantillons avec le procédé « double-pot » de type DP_d.

IV.2.4.4. Système C2 : *Per descensum*, type “double-pot” DP_c/DP_d

Une composition moléculaire similaire permet de regrouper les échantillons provenant des structures 6B (MR6554), 6/6A (MR6549, MR6552, et MR6553) du site de Giribaldi.

Les rapports BM/TP_{tot} sont compris entre 25 et 29 %. La présence d'acides gras (C16, C18 à C22) et de diacides (C18*, C19, C21 et C22), argumenterait pour des productions de goudron *per descensum* de type DP_c, DP_d ou de la formation des premières exsudations. L'absence d'acides gras insaturés et les ID compris entre 1.0 et 1.1 semblent toutefois témoigner de dégradation naturelle.

En plus de la bétuline et du lupéol, l'identification d'érythrodiol et d'acide bétulinique (traces) indique que les échantillons n'ont pas ou peu subi de recuissons. Les TPH, constituant 18 à 23 % de la totalité des triterpènes, ont une valeur proche des brais expérimentaux fabriqués par DP_d et SP_b, voire DP_c, de même que les TPD2 (10 à 17 % des TP_{tot}).

L'ensemble des données moléculaires conduirait plutôt à privilégier pour ces échantillons une fabrication *per descensum*, de type « double-pot » à temps de chauffe long (DP_c/DP_d par exemple).

IV.2.4.5. Système D : *Per descensum*, type “Peypin”/type DP_c ?

Les échantillons de la couche I de Pertus II (MR0835), de la structure 6 de Cazan-l'Héritière (MR0952), de Nice-Fodéré, de Pendimoun et éventuellement des couches H (MR0834) et G de Pertus II (MR0829, MR0831, MR0832, MR0833) peuvent être réunis dans une même catégorie sur la base de leur signature moléculaire.

Les rapports BM/TP_{tot}, relativement importants en contexte archéologique, sont compris entre 29 et 39 %; les ID sont de 0.6-07 à Pertus II et à Pendimoun et de 1.0-1.2 à Cazan-l'Héritière et Nice-Fodéré. La bétuline, le lupéol, l'érythrodiol et l'acide bétulinique, principaux biomarqueurs présents dans l'écorce de bouleau, sont identifiés dans tous ces échantillons.

Une série d'acides gras (C16, C18 à C22) est également détectée, permettant d'envisager l'utilisation d'un procédé *per descensum*. Des acides gras insaturés (C18:1, C20:1, C22:1) sont identifiés dans la plupart des échantillons (excepté MR0829 et MR0834). Généralement détectés

sous forme de traces, ils témoignent cependant de la faible dégradation naturelle des échantillons. Les diacides C18 (parfois les deux isomères pour les échantillons de Pertus II) à C22 sont également présents. Parmi nos expérimentations, seules les premières exsudations de goudrons de bouleau associent la totalité de ces composés. Cependant, les hydrocarbures triterpéniques pentacycliques (TPH) et les marqueurs de double dégradation (TPD2) sont trop importants pour assimiler ces échantillons aux tout premiers « jus ». Les rapports TPH/TPtot (12-27 %) et TPD2/TPtot (6-12 %) correspondent davantage aux expérimentations type « double-pot ».

Malgré des compositions moléculaires qualitativement très proches, les valeurs TPH/TPtot semblent distinguer d'un côté les échantillons de Pertus II couche I, Nice-Fodéré, Cazan-l'Héritière, Pendimoun (12-17 %) et, de l'autre, ceux de Pertus II couche H, G (23-27 %). Deux sous-catégories peuvent éventuellement en résulter (systèmes D1 et D2).

Les échantillons regroupés dans le système D sont donc issus d'une production *per descensum*. Les brais sont proches qualitativement par leurs diacides et acides gras des premières exsudations réalisées expérimentalement. Les marqueurs appartenant à la catégorie des hydrocarbures triterpéniques et les indices de double dégradation l'en éloignent et les rapprochent des types « double-pot ». Un procédé type DPc pourrait éventuellement correspondre aux échantillons de Pertus II couche H, G. Les valeurs trop faibles des TPH pour les autres échantillons semblent cependant écarter cette technique de production.

De même que pour l'échantillon MR4103 de la Grotta dei piccioni (système B), une méthode de fabrication *per descensum*, à rapprocher du procédé « peypin » ou de la « pierre à feuille » (cf. partie I), peut être envisagée. Cependant, les échantillons regroupés ici se distinguent de l'échantillon des Abruzzes par une quantité et une diversité d'hydrocarbures plus importantes. Un procédé double-pot, soumis à de plus faibles températures, mais à une cuisson plus longue que le type DPd, doit également être envisagé.

IV.2.4.6. Système E : *Per descensum*, type "double pot" DPa

Une composition moléculaire spécifique caractérise les deux boules de brai de bouleau retrouvées dans les couches 7B (MR2823) et 8 (MR2824) de la Grotte Murée.

De même que pour les systèmes A, B et C, les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce du bouleau sont identifiés (bétuline, lupéol, érythrodiol et acide bétulinique). Le rapport entre les biomarqueurs et la totalité des triterpènes pentacycliques est de 32 % pour MR2823, et de 42 % pour MR2824. La proportion importante de biomarqueurs indique une faible dégradation lors du traitement thermique de l'écorce. Les marqueurs moléculaires, liés aux dégradations naturelles, sont peu abondants (ID est de 0.5 pour MR2824 et de 0.7 MR2823).

L'identification d'acides gras (C16, C18, C21 et C22) témoigne plutôt d'un procédé de fabrication *per descensum*. La présence significative d'acide bétulinique le confirme et indique également que les brais n'ont probablement pas subi de recuissons (cf. chapitre 3).

L'absence de diacides est originale parmi les échantillons archéologiques peu dégradés. D'après les résultats obtenus lors de l'analyse des brais expérimentaux, leur absence peut résulter d'une, voire de plusieurs recuissons à température élevée et à l'air libre. La présence d'acide bétulinique, le taux élevé d'érythrodiol ainsi que les quantités relativement basses des marqueurs d'oxydation

témoignent cependant du contraire. L'absence des diacides peut être également liée à des durées de chauffe plutôt courtes en double-pot (DPa). Ils sont, certes, présents dans les premiers « jus de bouleau », mais apparaissent dans les expérimentations en double-pot lorsque le traitement thermique est supérieur à 130 min (DPc et DPd, cf. chapitre 3).

Bien que leur association moléculaire soit pratiquement identique, les quantités d'hydrocarbures triterpéniques (TPH) semblent distinguer les deux échantillons. Ils représentent 9 % de la totalité des triterpènes pentacycliques pour MR2824 (couche 8) et pratiquement le double (17 %) pour MR2823 (couche 7B). Le faible pourcentage de TPH de MR2824 concorde tout à fait avec les valeurs de la sous-catégorie DPa. Les TPH de MR2823 peuvent correspondre également aux types SPb, DPb ou DPd. La faible concentration des marqueurs de dégradation double (TPD2) pour les deux échantillons (7 et 10 %) confirme qu'ils peuvent être intégrés parmi les brais de bouleau fabriqués *per descensum*.

Les deux brais de bouleau semblent donc se rapprocher d'une fabrication *per descensum* à durée et à température de chauffe faible de type DPa.

IV.2.4.7. Système F : type "Simple pot"

Malgré de faibles indicateurs de dégradation (FS \geq 0.2 et ID de 0,4-1.0), les diacides et acides gras n'ont pas été identifiés dans cinq échantillons (MR6570, MR6565, MR6571, MR6564 et MR6572) de la structure 7 de Giribaldi et dans celui de la grotte II de Saint-Benoît (MR2833).

Ces échantillons ont, pour cette raison, été intégrés dans une même catégorie de production. D'après les travaux expérimentaux décrits dans les chapitres 2 et 3, l'hypothèse d'une fabrication de type « simple-pot » peut être privilégiée pour ces échantillons.

Cependant, les constituants triterpéniques ne reflètent pas une production homogène entre les brais de bouleau de Giribaldi et ceux de Saint-Benoît. Le choix de les distinguer en deux sous-catégories plutôt qu'en deux grands procédés techniques est lié à la difficulté de standardisation des procédés de type « simple-pot » observée lors des expérimentations.

Le système F1 correspond à l'échantillon de la grotte II de Saint-Benoît (MR2833). Les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce du bouleau sont identifiés (bétuline, lupéol, érythrodiol et acide bétulinique). La proportion très importante de biomarqueurs (BM/TPtot de 54 %) indique une faible dégradation lors du traitement thermique de l'écorce et correspond plutôt aux fabrications expérimentales *per descensum* à chauffe faible (premières exsudations, DPa et DPd). Les quantités d'hydrocarbures triterpéniques (TPH/TPtot de 10 %) et surtout de TPD2 (TPD2/TPtot de 8 %) sont également faibles, même pour un procédé « simple-pot » dont les montées en température sont légères. L'hypothèse d'une chauffe encore plus douce que celle des expérimentations SPb peut être émise pour cet échantillon.

Les cinq échantillons (MR6570, MR6565, MR6571, MR6564 et MR6572) de la structure 7 de Giribaldi ont été intégrés dans le système F2. Les rapports BM/TPtot sont beaucoup plus faibles qu'à Saint-Benoît puisqu'ils sont compris entre 0.28 et 0.37. Les quantités de marqueurs hydrocarbures (TPH/TPtot compris entre 0.19 et 0.26) pourraient éventuellement correspondre à la catégorie « simple-pot » type SPb, de même pour les marqueurs doublement dégradés de MR6570, MR6565, MR6571 et MR6564 (TPD2/TPtot compris entre 11 et 14 %). Les

quantités de TPD2 de MR6572 (6 %), sont cependant trop faibles pour être rapprochées du type SPb. Pour ce dernier, une chauffe moins intense que celle de nos procédés « simple-pot » expérimentaux peut également être envisagée.

IV.2.4.8. Systèmes de production de brai de bouleau : synthèse

Les échantillons de brai de bouleau les moins dégradés des sites appartenant du Néolithique moyen et récent ont ainsi été classés en six grandes catégories sur critères moléculaires :

- Le **système A** (échantillon de Pertus II, couche D) se distingue par un taux élevé de biomarqueurs (BM/TPtot de 43 %), la présence des séries de diacides et d'acide gras caractéristiques des brais de bouleau (C18-C22) et une quasi-absence de TPH et de TPD2. Il peut être rapproché chimiquement des premiers « jus de bouleau » ;
- Le **système B** (échantillon de la Grotta dei Piccioni) se distingue du système A par un taux plus élevé des TPD2 (14 %) et des quantités importantes de diacides (11.9 %). La plus faible proportion de biomarqueurs est à relativiser par rapport aux dégradations naturelles plus importantes subies par l'échantillon de la Grotta dei Piccioni (ID de 1.7). Le brai de bouleau ne correspond chimiquement à aucune de nos expérimentations. D'autres méthodes de fabrication *per descensum*, à rapprocher des procédés type « peypin » ou de la « pierre à feuille » peuvent être envisagées ;
- Le **système C₁** (2 échantillons de Giribaldi, couche 7) associe, comme le système A, un taux élevé de biomarqueurs (BM/TPtot de 45 et 67 %) et la présence de la série d'acides gras caractéristiques. Les brais de bouleau se distinguent cependant de celui issu du premier système (A) par des proportions plus élevées de TPH (16-17 %), de TPD2 (6-9 %) et, au contraire, des quantités d'acides et de diacides gras faibles (généralement sous forme de traces). Une proximité moléculaire des deux échantillons avec le procédé « double pot » de type DPd peut être envisagée.
- Le **système C₂** (4 échantillons de Giribaldi st6B, st6A/6) se différencie du système C₁ principalement par une proportion plus faible de biomarqueurs dans les mélanges moléculaires (BM/TPtot de 25-29 %). Cependant, les indices de dégradations naturelles sont plus importants pour les échantillons regroupés dans le système C₂ (absence d'acide gras insaturé, ID généralement supérieur à 1). Une sous-estimation des quantités de biomarqueurs d'origine doit être considérée. Les mêmes diacides et acides gras sont également retrouvés dans les deux systèmes C et sont présents dans des proportions similaires. La signature moléculaire des échantillons du système C₂ peut correspondre à une fabrication « double-pot » de type DPc/DPd (chauffe longue) ;
- Le **système D** (échantillons de Pertus II couches I, H, G, Cazan-l'Héritière st6, Nice-Fodéré, Pendimoun) est proche des systèmes C au regard des marqueurs triterpéniques de dégradation (TPH/TPtot de 12-27 % et TPD2/TPtot de 6-12 %). Il se distingue cependant du système C₁ par des proportions de biomarqueurs plus faibles (BM/TPtot de 29 et 38 %) qui contrairement au système C₂ ne semblent pas liées aux dégradations naturelles (présence d'acides gras insaturés, ID généralement inférieur à 1). Les quantités d'acides gras sont également plus importantes dans le système D (1.3-3.13 %). Malgré des compositions

moléculaires très proches, les brais de bouleau associés au système D peuvent éventuellement être divisés en deux sous-catégories en raison des proportions de TPH différentes. Le **système D₁** (Pertus II couche I, Cazan-l'Heritière st6, Nice-Fodéré, Pendimoun) inclut des rapports TPH/TPtot compris entre 12-17 % et le **système D₂** (Pertus II couches H et G) des rapports TPH/TPtot. Un procédé « double-pot » type DPc pourrait éventuellement correspondre au système D₂. Les valeurs trop faibles des TPH pour le système D₁ orienteraient plutôt vers un procédé *per descensum* aux températures moins élevées ;

— Le **système E** (2 échantillons de la Grotte Murée, couche 7B et 8) se rapproche du système D par ses proportions en marqueurs triterpéniques (BM/TPtot de 32-42 %, TPH/TPtot de 9-17 % et TPD2/TPtot de 7-10 %). Le système E se distingue principalement des quatre autres systèmes par l'absence de diacides et la présence plus rare des acides gras (seuls C16, C18, C21 et C22). Les deux brais de bouleau peuvent être rapprochés chimiquement d'un procédé « double-pot » de type DPa ;

— Le **système F** (échantillons de Giribaldi st7 et de la Grotte II de Saint-Benoît) ne correspond pas à un procédé de production de goudron *per descensum*. En effet, contrairement aux systèmes A à E, les diacides et acides gras sont absents des mélanges moléculaires. Deux sous-catégories peuvent cependant être distinguées au regard de leur composition triterpénique. Pour l'échantillon du **système F₁** (Grotte II de Saint-Benoît), les proportions en biomarqueurs sont plus importantes (54 %) et celles en TPH plus faibles (10 %) que pour les échantillons du **système F₂** (BM/TPtot de 29-37 %, TPH/TPtot de 19-26 %).

	BM/TPtot (%)	ID	TPH/TPtot (%)	TPD2/TPtot (%)	Acides gras (%)	Diacides (%)	Acide bétulinique
Système A (Pertus II couche D)	43	0,8	tr (< 0,1)	tr (< 0,1 %)	16,3 (C16, C18 à C22)	tr (C18* à C22)	> 0,5 %
Système B (Grotta dei Piccioni)	28	1,7	2	14	3,6 (C16, C18 à C22)	11,9 (C18* à C22)	
Système C1 (Giribaldi st7)	45 à 67	0,5 à 0,7	16 à 23	6 à 9	tr-0,7 (C16, C18 à C22 + C20:1, C22:1 pour système C1)	tr-1,9 (C18*, C19, C21, C22)	> 0,5 % ou tr
Système C2 (Giribaldi st6B, st6A/6)	25 à 29	1,0 à 1,1	10 à 17	10 à 17			
Système D1 (Pertus II couche I, Cazan-l'Heritière st6, Nice-Fodéré, Pendimoun)	29 à 39	0,6 à 1,2	12 à 17	6 à 12	1,3-3,13 (C16, C18 à C22 + parfois C18:1, C20:1, C22:1)	tr-4 (C18* à C22 + C18 pour Pertus II, couche I)	> 0,5 % ou tr
Système D2 (Pertus II couche H, G)	29 à 39	0,6 à 1,2	23 à 27	6 à 12			
Système E (Grotte Murée Couches 7B-8)	32 à 42	0,5 à 0,7	9 à 17	7 à 10	1,1-1,6 (C16, C18, C21, C22)	—	> 0,5 %
Système F1 (Grotte II de Saint-Benoît)	54	0,4	10	6 à 14	—	—	tr
Système F2 (Giribaldi st7)	29 à 37	0,6 à 1,0	19 à 26	6 à 14	—	—	—

Tab. 33. Synthèse des systèmes de production de brai de bouleau.

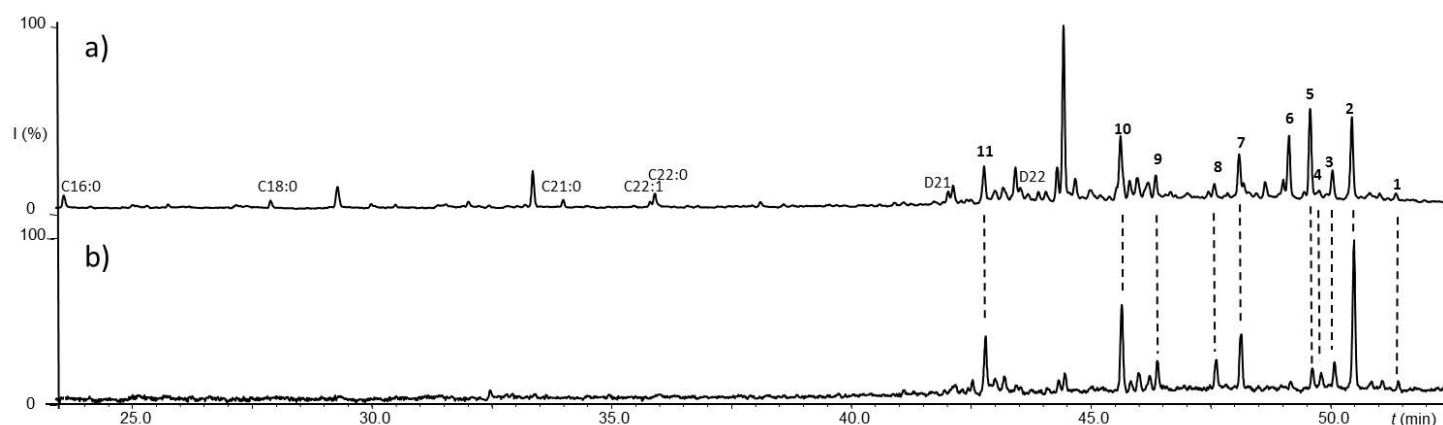


Fig. 107. Chromatogrammes deux brais de bouleau provenant de la structure 7 de Giribaldi.

a) = brai de bouleau associé au système C, voire C1 (MR6073)

et b) = brai de bouleau associé au système F voire F2 (MR6565).

Cx:y = acides gras ; D = diacides ; 1 = allobétuline ; 2 = bétuline ; 3 = bétulone ;

4 = 28-oxoallobétul-2-ène (b444) ; 5 = erythrodiol ; 6 = b438 ; 7 = lupéol ; 8 = lupénone ;

9 = allobétul-2-ène ; 10 = lupa-2,20(29)-dièn-28-ol ; 11 = lupa-2,20(29)-diène.

IV.2.5. Caractérisation des phases inorganiques et des inclusions carbonées : observations et analyses par MEB-EDX

De premières études par MEB-EDX ont permis d'obtenir des informations sur les fractions non solubles et les aspects des matrices organiques pour cinq échantillons provenant des sites de Giribaldi (VG1), Pertus II (MR2770, couche H), la Grotte Murée (MR2823, couche 7B) et de Cuciurpula (MR0898, phase 1).

IV.2.5.1. Qualité des échantillons étudiés et observations des matrices organiques

Les fragments libres de brai de bouleau provenant de Giribaldi (VG1) et de Pertus II (MR2770) étaient, d'après les résultats des analyses séparatives, plutôt dégradés, au contraire de ceux de la Grotte Murée (MR2823) et de Cuciurpula (MR0898).

L'observation générale des matrices organiques de MR2770 et MR2823 montre par endroits des aspects lisses avec des inclusions non organiques localisées. Leur présence induit des fissures fines, voire des craquelures franches pour l'échantillon MR2770.

L'observation générale de la matrice organique de VG1 montre un aspect très alvéolaire et celle de MR0898 comporte de nombreuses fissures fines. Ces aspects hétérogènes sont liés aux nombreuses inclusions non organiques.

IV.2.5.2. Analyses EDX

IV.2.5.2.1. Inclusions carbonées

Les analyses EDX ont permis d'identifier des particules carbonées pour VG1, MR2770 et MR0898 (carbone majoritaire accompagné de traces de Ca et K, parfois associées avec Al, Ca, Cl, S, P ou Na) pouvant correspondre à des micro-charbons ou à des cendres (comparaison avec

les observations au microscope optique). Les inclusions carbonées peuvent être liées au processus de fabrication (résidus de combustibles, carbonisation d'une partie de la matière première). Elles peuvent également être issues d'une carbonisation partielle du produit lors de chauffés secondaires.

Aucune inclusion carbonée n'a été détectée pour l'échantillon MR2823. L'absence de telles particules témoigne d'une bonne séparation du goudron par rapport aux éventuels déchets de fabrication (résidus de combustibles, carbonisation d'une partie de la matière première). Elle permet également d'exclure des cuissons trop importantes pouvant induire une carbonisation partielle du matériau.

IV.2.5.2.2. *Inclusions minérales*

Les analyses EDX ont également permis d'identifier des particules minérales dans les quatre fragments. Des carbonates de calcium sont détectés dans VG1, MR2770 et MR0898. Des oxydes fer sont retrouvés pour VG1 et MR0898. Enfin des alumino-silicates sont identifiés pour MR0898, MR2770 et MR2823, parfois accompagnés de fer pour les deux derniers.

L'origine des inclusions minérales est difficile à appréhender. Les résultats des analyses élémentaires apportent peu de précisions concernant les minéraux retrouvés. Les particules identifiées peuvent, en effet, provenir des couches sédimentaires, d'un récipient céramique ou d'un ajout (volontaire ou non) de « terres ».

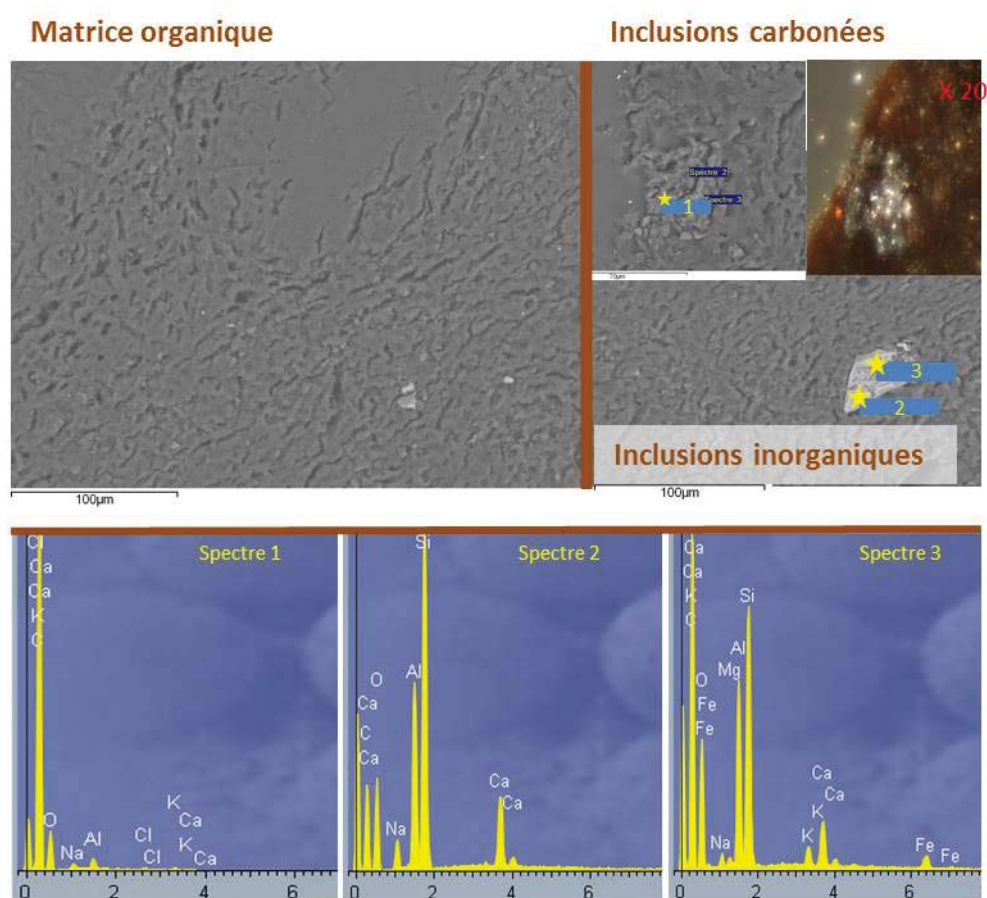


Fig. 108. Observation au microscope optique et analyses au MEB-EDX de l'échantillon de Cuciurpula MR0898.

Le signal d'alumino-silicates accompagnés de fer peut être rapproché de celui observé sur les céramiques expérimentales (fabriquées à partir des mêmes matières premières que celles exploitées à Pertus II lors de la production des céramiques chasséennes). Les inclusions minérales pourraient provenir de la céramique qui a produit ou contenu le brai de bouleau. D'autres analyses devront toutefois compléter et confirmer ces premiers résultats.

IV.2.6. Le brai de bouleau en archéologie : support de datation absolue et marqueurs chrono-culturel ?

IV.2.6.1. Utilisation du brai de bouleau pour la datation radiocarbone

De premières datations sur brai de bouleau ont été effectuées dans les différentes structures du site de Giribaldi suite à une initiative de D. Binder. Les datations radiocarbone confirment les résultats antérieurs sur céréales. Les deux mesures réalisées à la base de la STR7, respectivement sur céréales carbonisées et sur brai de bouleau, sont même strictement identiques (4375/4350 et 4100/4050 cal BCE).

L'utilisation de fragment de brai de bouleau a ensuite permis de dater la base de la structure 6B de Giribaldi entre 5500 et 5200 cal BCE. Les observations d'un premier remplissage de la structure 6B au cardial, faites à la fin de la fouille de sauvetage ont ainsi pu être confirmées.

Enfin, la chronologie des couches chasséennes de la Grotte Murée a pu être précisée. Comme énoncé précédemment lors de la présentation des échantillons du site, la couche 8 a été datée entre 3937 et 3651 cal. BCE et la couche 7B entre 3768 et 3535 cal BCE.

IV.2.6.2. Utilisation des systèmes techniques de production de brai de bouleau comme marqueur chrono-culturel ?

Lors des comparaisons intra- ou intersites des matériaux organiques, (notamment des procédés techniques dont ils sont issus), des précautions sont à prendre lorsque les couches sédimentaires sont différentes. En effet, les dégradations naturelles peuvent varier selon les contextes d'enfouissement (cf. chapitre 2 et 3). Un travail comparatif des éventuelles altérations selon les contextes post-dépositionnels, n'a pas pu être effectué, dans le temps imparti à ce travail.

Cependant, lorsque les marqueurs d'altération sont faibles, les brais de bouleau peuvent témoigner, sur la base de leur composition moléculaire, des systèmes de production dont ils sont issus.

Trois échantillons constitués de brai de bouleau n'ont pas pu être intégrés dans une chronologie fine. Un échantillon de Pertus II (MR0821) mais également ceux de Nice-Fodéré et de Pendimoun n'étaient pas associés précisément à un niveau archéologique à l'issue des campagnes de fouille. Le support céramique de l'échantillon de Pertus II et la pointe de flèche de Pendimoun n'ont pas permis de préciser une affiliation chrono-culturelle entre le Chasséen récent et le Néolithique final. Un problème similaire est observé pour l'échantillon de Nice-Fodéré. Les niveaux de découverte du tesson, sont datés du IV^e millénaire (4050 – 3350 BCE), sans plus de précisions.

Les compositions moléculaires des échantillons de Nice-Fodéré, de Pendimoun et du MR0821 sont cependant qualitativement quasi similaires à celle de MR0835 (couche I de Pertus II). Les ensembles triterpéniques sont également proches quantitativement. Les signatures moléculaires des échantillons de Nice-Fodéré, de Pendimoun et de MR0821 suggèrent donc l'utilisation d'un même système de production que dans la couche I de Pertus II et de la structure 6 de Cazan-l'Héritière (système D, voire D₁).

L'utilisation des spécificités moléculaires du brai de bouleau comme marqueur chronoculturel pourrait donc être envisagée. Préciser la chronologie des niveaux de découverte de la pointe de flèche de Pendimoun, des deux tessons de Nice-Fodéré et de Pertus II en les incluant plutôt dans la sphère du Chasséen récent (première partie du IV^e millénaire) est, certes, pour le moment audacieuse. Les travaux expérimentaux et les corpus étudiés ne sont pas encore suffisants. Ces résultats peuvent cependant ouvrir de nouvelles perspectives.

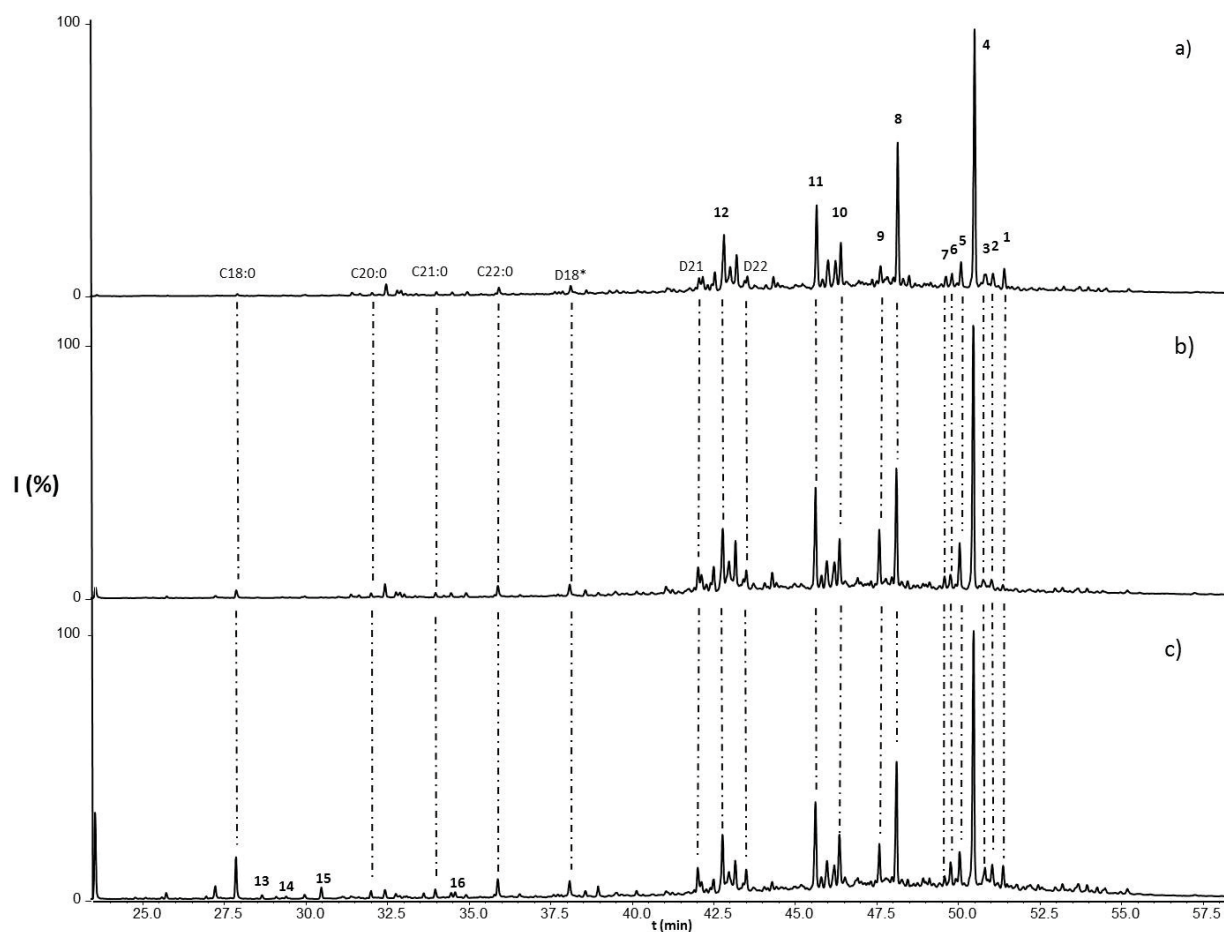


Fig. 109. Pertus II, Chromatogrammes de l'échantillon MR0821 (a) et des deux échantillons non dégradés de la couche I de Pertus II (MR0835 : b ; MR0836 : c).

- Brai de bouleau :** Cx:y = acides gras ; D = diacides ; 1 = allobétuline ; 2 = 3-oxoallobétulane ;
 3 = acide bétulinique ; 4 = bétuline ; 5 = bétulone ; 6 = 28-oxoallobétul-2-ène (b444) ;
 7 = erythrodiol ; 8 = lupéol ; 9 = lupénone ; 10 = allobétul-2-ène ; 11 = lupa-2,20(29)-dién-28-ol ;
 12 = lupa-2,20(29)-diène
- Résine de pin :** 13 = acide pimarique ; 14 = acide isopimarique ;
 15 = acide déhydroabiétique ; 16 = acide 7-oxodéhydroabiétique

IV.3. LES EXUDATS ET GOUDRON DE PINACEAE

Des exsudats et goudrons de Pinaceae sont identifiés dans les sites des Pertus II et de Cuciurpula.

Parfois, seul l'acide déhydroabiétique est caractérisé (notamment dans les couches du Néolithique final de Pertus II), ne permettant pas de préciser l'origine botanique ou de distinguer une résine d'un goudron.

Le même signal obtenu en DI-MS caractérise les exsudats et goudrons de Pinaceae sans plus de précision. La fragmentation moléculaire d'intensité la plus importante est détectée pour un ion à m/z 239. Une série d'ions à m/z 253, 285, 300 et 314 est également observée. Ces données sont, en général, caractéristiques de la présence de composés diterpéniques et plus particulièrement des abiétanes. Les m/z 239, 285 sont formés lors de la fragmentation de l'acide déhydroabiétique et le m/z 300 correspond à sa masse molaire. Les m/z 253, 314 sont liés à l'acide 7-oxodéhydroabiétique.

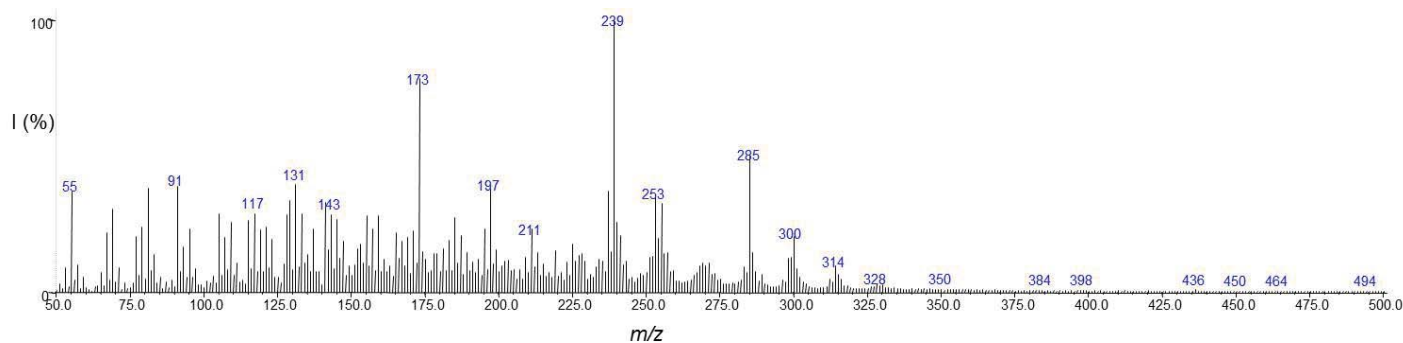


Fig. 110. Spectre de masse d'un exsudat de Pinaceae identifié à Marseille-Jules Vernes (FS6029).

IV.3.1. La résine de pin

Les analyses chromatographiques ont permis d'identifier de la résine de pin dans des échantillons provenant des niveaux du Néolithique récent de Pertus II (MR0836, couche I et MR2892 couche G) et des étapes initiales du premier âge du Fer corse de Cuciurpula (phase 0 : MR2708, MR2675 et phase 1 MR2692, MR2697). Cette substance est attestée par l'association des diterpènes caractéristiques de la famille des abiétanes et des pimaranes (Regert, 1996; Van den Berg *et al.*, 2000; Chiavarie *et al.*, 2002; Osete-Cortina *et al.*, 2005; Echard *et al.*, 2007; Helwig *et al.*, 2008; Steigenberger et Herm *et al.*, 2011) ainsi que par l'absence de marqueurs de traitements thermiques élevés (Hjulström *et al.*, 2006; chapitre 3).

L'acide déhydroabiétique, le composé le plus abondant, est associé à d'autres marqueurs diterpéniques. La présence majoritaire de l'acide pimarique parmi les biomarqueurs et son association avec les acides seco-déhydroabiétique α et β (excepté pour MR2675) permettent de préciser qu'il s'agit d'une résine de pin (Helwig *et al.*, 2008; cf. partie 2) et qu'elle n'a pas subi de chauffe importante (chapitre 3). D'autres biomarqueurs diterpéniques caractéristiques des Pinaceae comme l'acide sandaracopimarique et les différents isomères de l'acide isopimarique sont parfois identifiés.

Les assemblages moléculaires sont complétés par des marqueurs de dégradation naturelle. Les acides 7-hydroxydéhydroabiétique, 7-oxodéhydroabiétique, voire le 15-hydroxy-7-oxodéhydroabiétique (MR2692 et MR2697) et le composé p31f (MR2892) sont, par exemple, liés aux processus d'oxydation des biomarqueurs de la famille des abiétanes.

L'absence d'hydrocarbures diterpéniques ou de terpènes méthoxylés argumente en faveur d'une résine plutôt que d'un goudron.

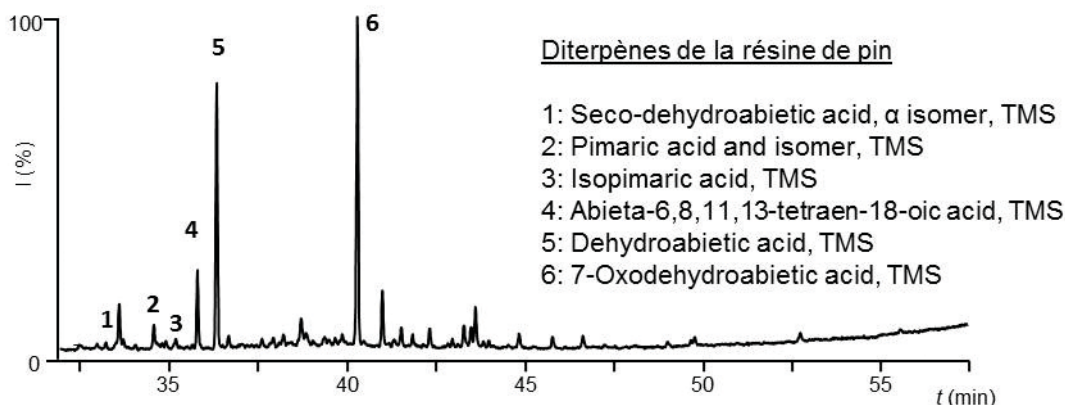


Fig. 111. Chromatogramme d'une résine de pin identifiée à Cuciurpula (MR2708).

IV.3.2. Résine de Pinaceae autre que le pin

Les résultats des analyses en GC et GC-MS semblent attester de l'exploitation d'une seconde résine de Pinaceae à Pertus II, dans les couches G (MR2877) et E (MR2864).

La présence au sein des deux échantillons des seuls acides abiétique, déhydroabiétique, isopimarique et, pour le MR2877, sandaracopimarique, nuance la possibilité d'une utilisation exclusive de la résine de pin sur le site. En effet, les acides séco-déhydrabiétique et pimarique, marqueurs permettant de préciser le genre *Pinus*, sont absents. L'acide pimarique est pourtant présent dans les résines de pin en quantités plus importantes que d'autres biomarqueurs pourtant identifiés dans ce mélange (acides isopimarique et sandaracopimarique). La résine des échantillons MR2877 et MR864 correspond donc davantage aux autres résines de Pinaceae ou encore à une résine de pin chauffée (cf. chapitre 1 et 3). Cependant la seconde hypothèse peut être exclue car une chauffe diminue la quantité de certains biomarqueurs, notamment celle de l'acide abiétique. Or ce composé est encore détecté dans MR2877 et MR2864 alors qu'il est absent de la résine de pin, pourtant plus concentrée, retrouvée dans la couche G de Pertus II (MR2892). Le profil moléculaire de cette résine pourrait éventuellement (variable dans la littérature, cf. chapitre 1) correspondre à une résine de sapin, de mélèze ou d'épicéa. Aucun marqueur identifié dans l'échantillon ne permet de discriminer ces trois résines. L'absence de l'épi-torulosol et surtout du larixol, peu sensible aux dégradations naturelles (Van den Berg *et al.*, 2000), pourrait exclure la résine de mélèze. Ces marqueurs ne sont, cependant, pas toujours identifiés dans cette résine (Regert, 1996; Cartoni *et al.*, 2004; Chiavarie *et al.*, 2002; Osete-Cortina *et al.*, 2005). L'épi-manool, souvent caractéristique des résines d'épicéa et de mélèze (Helwig *et al.*, 2008; Cartoni *et al.*, 2004; Mills, 1973; Van den Berg *et al.*, 2000), n'est pas toujours identifié (Steigenberger

et Herm, 2011 ; Reget, 1996). De même l'abiénole et son dérivé oxydé, le norambrenolide, sont détectés sous forme de traces dans la résine de sapin dans une seule étude publiée (Helwig *et al.*, 2008).

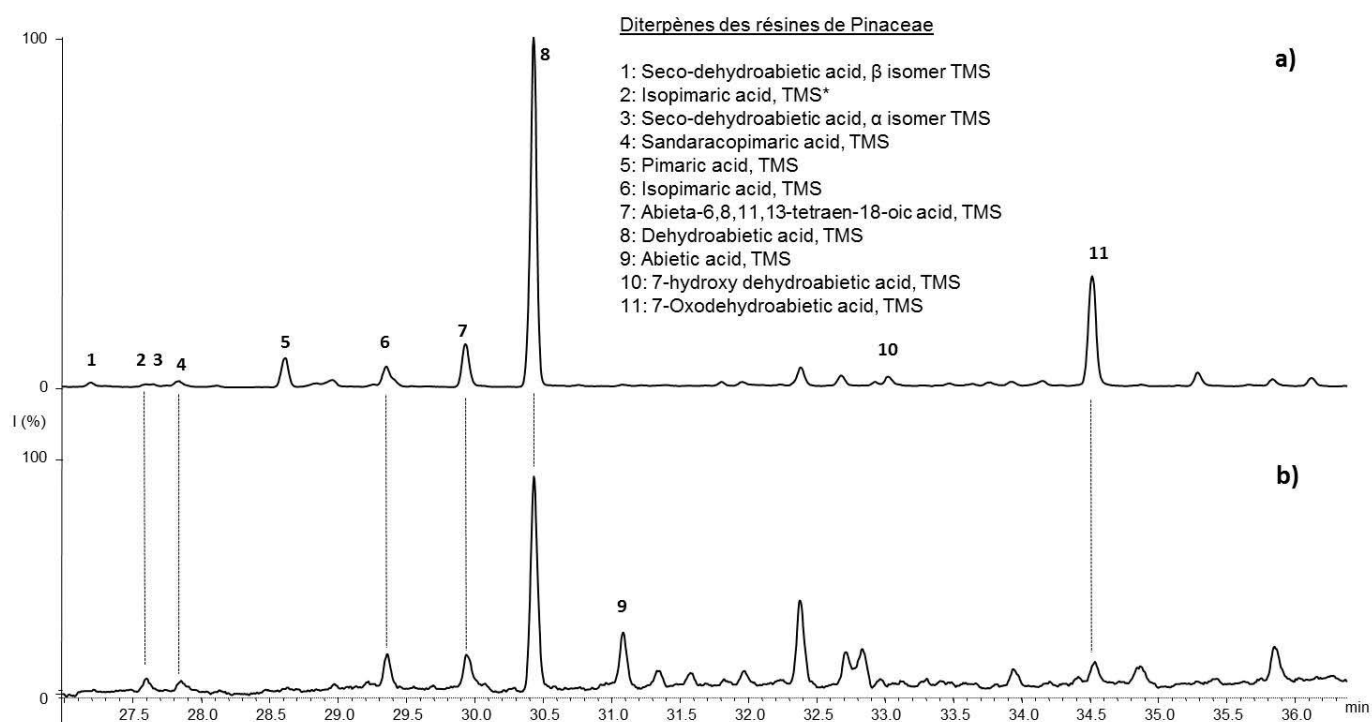


Fig. 112. Chromatogrammes d'une résine de pin (a = MR2892) et d'une autre résine de Pinaceae (b = MR2877), identifiées dans la couche G de Pertus II.

IV.3.3. Le goudron de pin

Du goudron de pin a été identifié dans les niveaux du début VI^e s. BCE du site de Cuciurpula (Phase 3, MR2720 et MR2721) et ceux du VI^e-V^e s. BCE de Marseille-Jules Vernes (16 échantillons).

IV.3.3.1. Résultats des analyses en GC-MS

De même que pour les résines, les analyses séparatives ont permis de détecter des biomarqueurs du pin (notamment les acides α - and β -séco-déhydroabiétique, pimarique et isopimarique). L'association d'hydrocarbures diterpéniques caractéristiques et bien souvent les méthylations des diterpènes sur les acides carboxyliques (Reunanen *et al.*, 1996 ; Connan *et al.*, 2002 ; Engenberg *et al.*, 2002 ; Connan et Nissenbaum, 2003 ; Hjulström *et al.*, 2006 ; partie 2) suggèrent la présence de goudron plutôt que d'une résine.

La présence de déhydroabiétate de méthyle et de dérivés phenanthrènes (1,7-diméthylphénanthrène et rétène) dans les deux échantillons de Cuciurpula (MR2720 et MR2721), témoigne, en effet, d'une dégradation thermique plus élevée que pour les résines de pin identifiées sur le site (MR2708, MR2692 et MR2697).

Les hydrocarbures diterpéniques sont encore plus nombreux et présents en plus grande quantité dans les échantillons du port de Marseille-Jules Vernes (18-norabiéta-8,11,13-triène, 19-norabiéta-8,11,13-triène ou Simonellite, par exemple). Les esters méthyliques sont également plus abondants (méthylabiéta-6,8,11,13-tetraèn-18oate ou le méthyle 7-oxodehydroabiétate, par exemple) à l'exception des goudrons retrouvés dans les amphores de Lesbos (FS6020) ou dans certaines du sud de l'Italie (FS6058, FS6060b et FS6063).

IV.3.3.2. Différentes altérations et distinction de système de production ?

Lorsque les échantillons n'étaient pas trop dégradés, les substances analysées dans les amphores provenant du monde méditerranéen (Étrurie, Sud de l'Italie, Chios, Lesbos, Corinthe) retrouvées à Marseille-Jules Vernes correspondaient toutes à du goudron de pin.

Les assemblages moléculaires, souvent proches qualitativement, ne révèlent cependant pas de réelles similitudes au niveau quantitatif. Ces différences moléculaires peuvent en partie s'expliquer par les durées d'utilisation variables des amphores « poissées » et/ou par leurs différentes fonctions. L'absence d'acide abiétique dans les amphores Chios et de Lesbos peut, par exemple, témoigner d'une plus grande dégradation naturelle. En outre, le manque de travaux expérimentaux permet difficilement de rapprocher les goudrons de pin d'un système de production. Certaines informations peuvent cependant être apportées. Les goudrons de plusieurs amphores du sud de l'Italie (FS6058, FS6060b et FS6063) et de celle de Lesbos (FS6020) ont de très faibles pourcentages d'esters méthyliques diterpéniques (Dome/Dtot de 0 à 8 %), ce qui pourrait argumenter pour une production par un système peu hermétique à rapprocher d'un procédé sous charbonnière (Hjulström *et al.*, 2006; partie 1 et 2). Au contraire, des pourcentages supérieurs à 15 % pourraient témoigner d'une production du goudron par un procédé plus hermétique (FS6067: forme1/G2, FS6031a/b: Chios, FS6010b: étrusque).

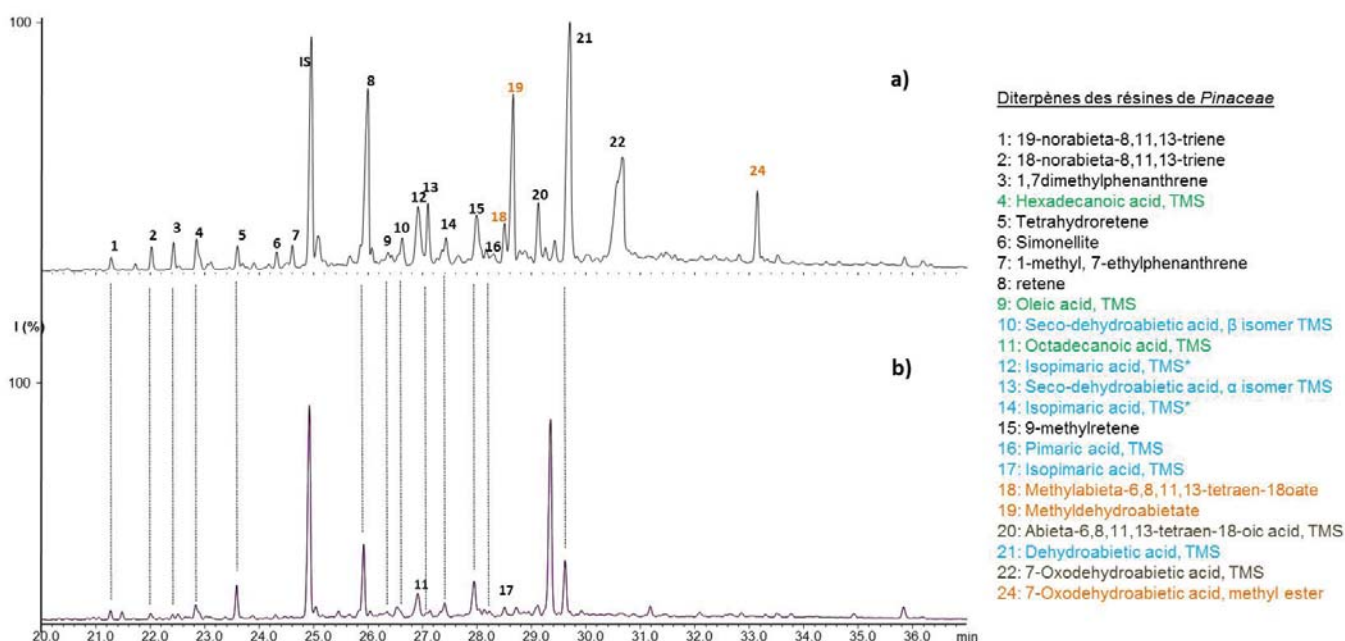


Fig. 113. Chromatogrammes de goudron de pin identifié à Marseille-Jules Verne : a = avec esters méthyliques importants et b = sans esters méthyliques.

IV.4. LE BITUME

Du bitume pur ou en mélange a été identifié dans un petit nombre d'échantillons néolithiques. Ce matériau fossile a été retrouvé dans les sites de Colle Santo di Stefano (MR4100 et MR4101), Catignano (MR417), Colle Cera (MR4108), Grotta dei piccioni (MR4104, MR4105 et MR4106), et de de Bonnieux -Les Fabrys (MR2826, MR2770, MR2825, MR2827 et MR2828)

IV.4.1. Résultats des analyses en DI-MS

Les premières analyses en DI-MS ont permis d'obtenir des empreintes spectrales similaires pour les échantillons des Abruzzes et de Bonnieux -Les Fabrys.

Une fragmentation moléculaire d'intensité plus importante est détectée pour un pic majoritaire à m/z 191. Cette fragmentation ionique est caractéristique des triterpènes qui intègrent principalement la famille des hopanes, mais également les lupanes, gammacéranes et les oléananes. Dans la zone m/z 150-450, peu d'autres pics se distinguent de la ligne de base. Un pic de faible intensité est cependant détecté à m/z 217. Cette fragmentation ionique est caractéristique des stéranes. Ces données témoignent de la présence de composés hydrocarbures, généralement caractéristiques du bitume (cf. partie 2).

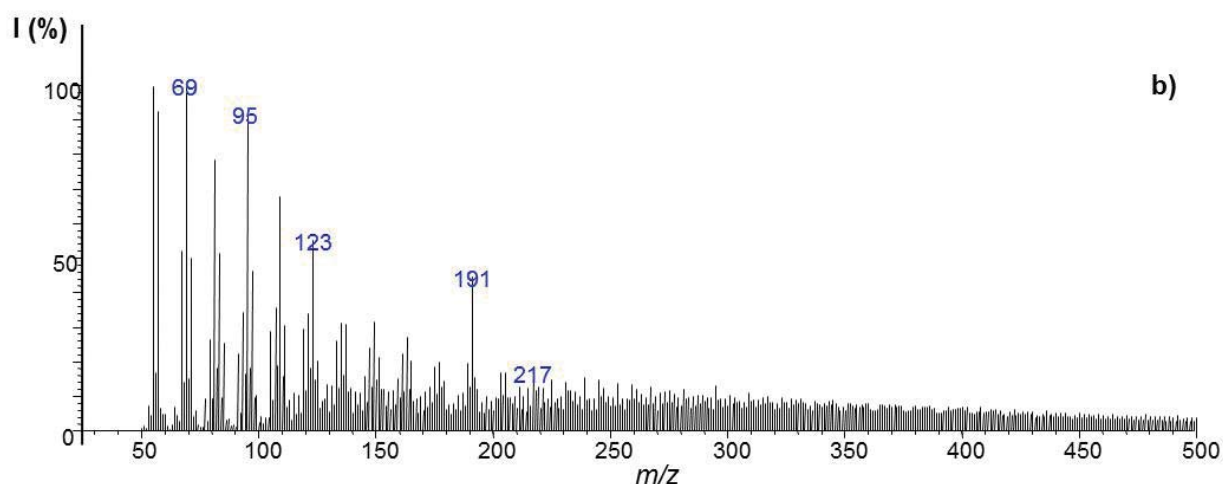


Fig. 114. Spectres DI-MS de bitume, Grotta dei Piccioni (MR4104).

IV.4.2. Résultats des analyses en GC-MS

Afin de préciser les résultats concernant leur nature, le degré de transformation et d'altération, les échantillons ont été analysés par GC et GC-MS. La présence de bitume est confirmée par l'association d'hydrocarbures caractéristiques (Connan et Deschesne, 1992; Cannan et Ourisson, 1993; Connan, 1999; chapitre 2).

Dans les échantillons dont les signaux étaient plus intenses (MR4100, MR4101 et MR4104), dix-sept terpènes et un stéranne (Stigmastane) ont été identifiés. La plupart des composés sont issus ou dérivés de la famille des hopanes (de 25 à 32 atomes de carbone) auxquels s'ajoute le

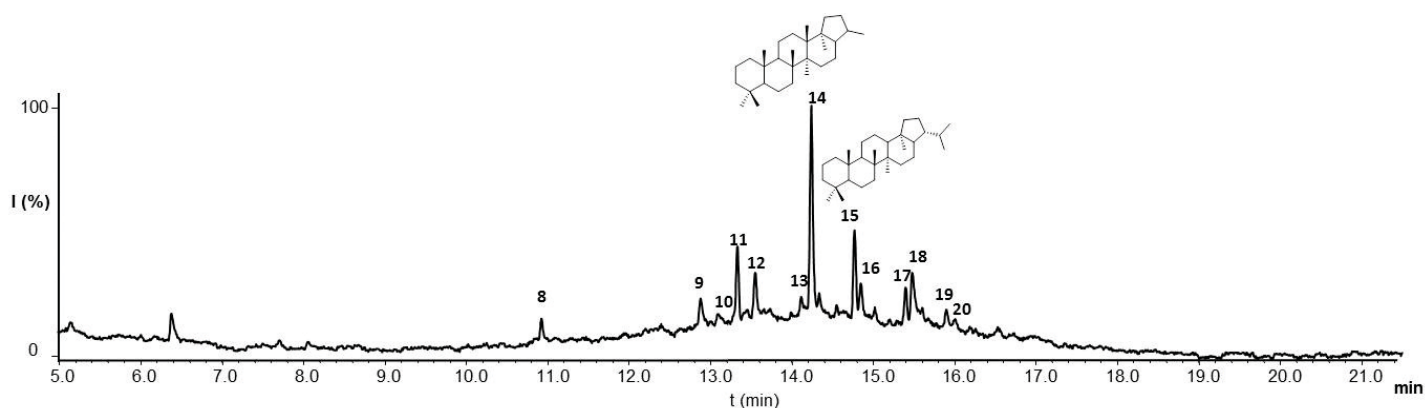


Fig. 115. Chromatogrammes de bitume identifié à la Grotta dei Piccioni, (MR4104).

- 8 = C₂₅αβ-hopane (191 315 330, 342 ?) ; 9 = 8,14-secohopane ;
 10 = 18α(H), 22,29,30- trisnorhopane (Ts) ; 11 = 17α(H), 22,29,30-trisnorhopane (Tm) ;
 12 = 17α(H), 22,29,30-bisnorhopane ; 13 = Stigmastane ; 14 = 17α(H),21β(H)-norhopane ;
 15 = 17α(H),21β(H)-hopane ; 16 = 17α(H),21β(H)-hopane, isomère ;
 17 = 17α(H),21β(H)-22S-30-Homohopane ; 18 = 17α(H),21β(H)-22R-30-Homohopane co-
 élué avec Gammacerane ; 19 = C₃₂αβhopane, isomère S ; 20 = C₃₂αβ-hopane, isomère R.

gammacérane. Le 17α(H),21β(H)-norhopane (C₂₉) est le marqueur majoritaire (24 à 35 %) suivi du 17α(H),21β(H)-hopane (C₃₀, 15 %) pour l'échantillon de la Grotta dei Piccioni (MR4014) ou du 17α(H), 22, 29, 30-trisnorhopane (C₂₈, 10 %) pour les échantillons de Colle Santo di Stefano (MR4100 et MR4101).

Seuls les terpènes de 29 à 32 atomes de carbone sont détectés pour les échantillons moins concentrés, MR4105, MR4106 (Grotta dei Piccioni), MR4018 (Colle Cera) et MR2876 (Bonnieux -Les Fabrys).

La présence de 17α(H),21β(H)-norhopane sous forme de traces peut également témoigner de l'utilisation de ce matériau dans les échantillons MR2770, MR2825, MR2827, MR2828 (Bonnieux -Les Fabrys) et MR4107 (Catignano).

IV.5. ADJUVANTS ORGANIQUES ET MÉLANGES

IV.5.1. Les mélanges de résines de *Pinaceae* et brai de bouleau

Au sein des corpus importants des sites de Pertus II et de Cuciurpula, un exsudat de *Pinaceae* et du brai de bouleau ont parfois été identifiés dans un même échantillon.

Des traces d'acide déhydroabiétique sont détectées dans plusieurs brais de bouleau de Pertus II (MR2891, MR2862, MR6523, MR2844 et MR2878), de Cazan-l'Héritière (MR0952) et de Cuciurpula (MR0907, MR2685, MR0909, MR2687, MR2680int et MR0908). La très faible quantité de diterpènes dans ces échantillons (acide déhydroabiétique/bétuline < 0.1) ne permet pas de se prononcer pour un ajout volontaire ou non d'une résine ou d'un goudron de *Pinaceae* dédié à la confection d'un mélange.

Lorsque les concentrations en exsudat de conifères sont plus importantes, des mélanges de brai de bouleau – résine de pin ont clairement été identifiés à Pertus II, couche I et G (MR0836 et MR2892) et à Cuciurpula, phase 0 (MR2675, MR2704).

Un mélange de brai de bouleau-résine de Pinaceae autre que du pin (description moléculaire en IV.3.2.) est également attesté à Pertus II, couche G (MR2877).

IV.5.2. Graisses animales ou végétales associées aux goudrons et bitumes

Des graisses animales ou végétales ont parfois été retrouvées associées aux goudrons végétaux et bitumes. Pour les mélanges avec les goudrons, des précautions sont à prendre lorsque les seuls acides palmitique, stéarique, voire linoléique ont été identifiés. En effet, ces constituants peuvent être issus de la dégradation de la subérine ou de la lignine lors de la production de goudron (cf. chapitre 3). La présence d'une seconde substance a été prise en considération dans les échantillons lorsque les pourcentages d'acides gras par rapport aux mélanges moléculaires étaient supérieurs à ceux obtenus lors de la production de goudron de références (cf. chapitre 3).

Pour les associations avec du brai de bouleau, les acides gras devaient constituer plus de 20 % du mélange.

L'unique référence de goudron de pin exploité dans ce travail révèle une quantité d'acides gras beaucoup plus faible que dans les brais (Seuls C16:0, C18:1 et C18:2). De plus les acides gras majoritaires sont deux composés insaturés (C18:1 à 3 % et C18:2 à 1.86 %), qui subissent prioritairement les dégradations naturelles. L'identification d'éventuels mélanges avec des graisses sera donc argumentée au cas par cas.

Les analyses en DI-MS n'ont pas permis d'identifier la présence de graisses. Les signaux étaient masqués par les fragmentations moléculaires des marqueurs di- et triterpéniques des goudrons ou des bitumes.

IV.5.2.1. Mélange brai de bouleau-matières grasses

L'échantillon du site de La Draga est constitué de brai de bouleau et d'une matière grasse puisque du cholestérol et du cholesta-3,5-diène sont également identifiés. Les proportions très importantes d'acides palmitique et stéarique (56 et 14 % du mélange moléculaire) corroborent la présence d'une seconde substance. Si les acides gras et le cholestérol peuvent éventuellement être issus de contaminations liées aux manipulations post-découvertes, la présence du cholesta-3,5-diène suggère que la matière grasse est d'origine. En effet, ce stérane est dérivé du cholestérol suite à un traitement thermique, ce qui implique une cuisson de la matière grasse (Evershed *et al.*, 2004). Il peut également être un produit de dégradation naturelle. Le rapport C16/C18 (4), témoignerait plutôt d'une matière grasse végétale. Cependant, le processus de dégradation plus important de l'acide stéarique peut avoir modifié le rapport initial de ces deux acides gras. De plus, la présence de cholestérol et de son dérivé sont plutôt caractéristiques d'une matière grasse animale.

Les marqueurs de brai de bouleau semblent également associés à une matière grasse dans les échantillons de Cazan-l'Héritière, structure 6 (MR0951) et de Cuciurpula, phase 1 (MR0898

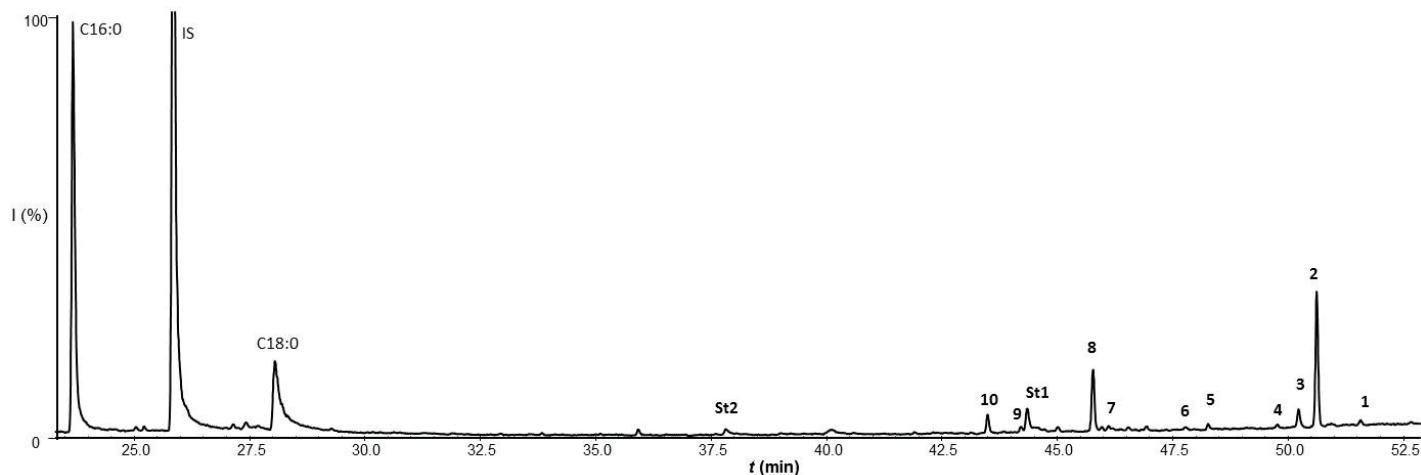


Fig. 116. Chromatogramme d'un mélange brai de bouleau – graisse animal identifié à La Draga, (MR2767).

Brai de bouleau : 1 = allobétuline ; 2 = bétuline ; 3 = bétulone ; 4 = érythrodiol ; 5 = lupéol ;
6 = lupénone ; 7 = allobétul-2-ène ; 8 = lupa-2,20(29)-dién-28-ol ; 9 = α -allobétuline I ;
10 = α -bétuline I ; 11 = lupa-2,20(29)-diène.

Graisse animale : St1 = Cholestérol ; St2 = Cholesta-3,5-diène ; Cx:y = acides gras.

MR2678 et probablement dans MR2690). Les concentrations en acides palmitique et stéarique sont extrêmement importantes dans l'échantillon de Cazan-l'Héritière, puisqu'elles représentent respectivement 52 et 39 % du mélange moléculaire. La matière grasse est, également ici, la substance majoritaire.

Les proportions d'acide palmitique sont de 30 % du mélange moléculaire dans MR0898 et MR2678, ce qui est supérieur à la totalité des acides gras généralement observés dans un brai de bouleau pur (cf. chapitre 3). Une contamination liée aux manipulations post-découverte ne peut, cependant être totalement écartée pour ces deux échantillons. Les quantités d'acide palmitique sont également importantes dans MR2690 (7 %), mais ce sont les proportions inhabituelles en diacides pour un goudron (41 %) qui confortent la possibilité d'un mélange avec une autre substance.

IV.5.2.2. Mélange goudron de pin-matières grasses

Dans les niveaux grecs (archaïques et classiques) du site de Marseille-jules Verne, l'acide oléique est retrouvé associé au goudron de pin en quantité importante dans une amphore originaire du sud de l'Italie (5.1 % pour FS6057) et dans deux amphores étrusques (2.3 % pour FS6010b et FS6009). Si, pour l'échantillon FS6057, le pourcentage de cet acide est supérieur à celui du goudron de pin référence, les quantités sont légèrement inférieures pour FS6010b et FS6009. Cependant, la sous-estimation de ces valeurs liée à la dégradation préférentielle des acides gras insaturés doit être prise en compte. De plus, le pourcentage d'acide palmitique de l'échantillon FS6010b (2.2 %) est bien supérieur à celui du goudron de pin de référence (0.9 %). La présence majoritaire de l'acide oléique parmi les acides gras est généralement caractéristique des huiles végétales. Un mélange goudron de pin-matière grasse végétale peut éventuellement être proposé pour ces trois échantillons.

Les quantités d'acides gras identifiées (10.2 %) dans l'amphore de Lesbos (FS6020a) semblent témoigner d'un autre mélange goudron de pin-matière grasse. La présence très élevée de l'acide stéarique (6 % du mélange moléculaire) associée à une plus faible quantité d'acides palmitique et oléique (2.78 et 1.44 %) suggérerait la présence d'une matière grasse animale.

IV.5.2.3. Mélange bitume - matières grasses

Des acides gras étaient également associés aux marqueurs moléculaires des bitumes des deux échantillons de Colle Santo di Stefano (MR4100 et MR4101). Les acides palmitique et stéarique ont été identifiés en quantité importante (plus de 15 % du mélange moléculaire). La nature et l'origine de cette substance n'ont pas pu être précisées.

IV.5.3. Cire d'abeille associée aux résines et goudrons végétaux

De la cire d'abeille a été identifiée parmi les échantillons des sites de Cazan-l'Héritière, structure 66 et de Cuciurpula. Cette substance est quasi-systématiquement associée à des résines ou des goudrons végétaux. Elle a aussi été identifiée seule dans un échantillon de Cuciurpula (MR2684, fragment comportant des empreintes de dents).

IV.5.3.1. Résultats des analyses en DI-MS

Pour trois échantillons de Cazan-l'Héritière (MR0953, MR0955 et MR0956) et huit de Cuciurpula (MR2704, MR2679, MR2676, MR2728, MR2687, MR0909, MR0908int, MR0908ext), une première catégorie de spectre de masse est obtenue suite aux analyses en DI-MS. Elle associe une empreinte de type brai de bouleau à des pics aux m/z 257, 593, 621, 649,

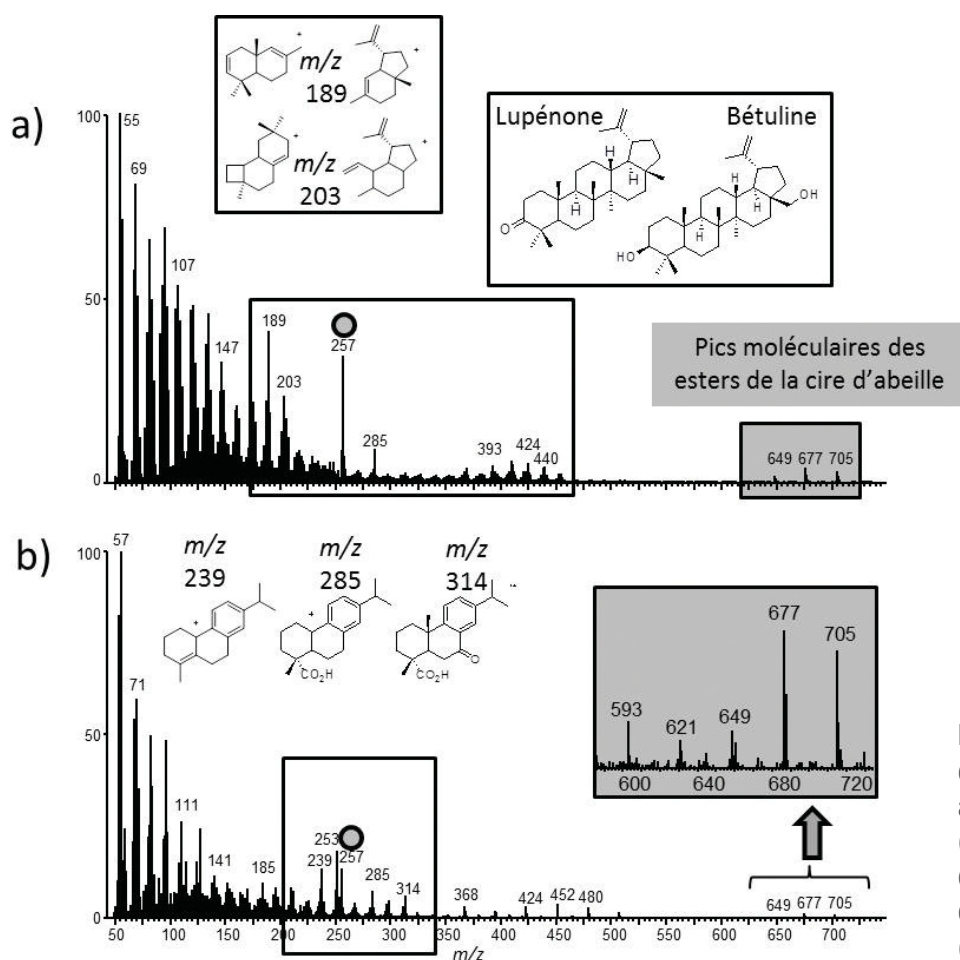


Fig. 117. Spectre MSID de brai de bouleau associé à de la cire d'abeille (a = MR2676) et de résine de pin associée à de la cire d'abeille (b = MR2692), Cuciurpula.

677 et 705. Ces ions sont caractéristiques des esters palmitiques à 40, 42, 44, 46 et 48 atomes de carbone, présents dans la cire d'abeille.

Une deuxième catégorie de spectre de masse est obtenue pour cinq échantillons de Cuciurpula (MR2708, MR2692, MR2697, MR2720 et MR2721). Les mêmes pics caractéristiques de la cire d'abeille sont observés, mais ils sont cette fois associés aux fragmentations de dérivés abiétanes tels que l'acide déhydroabiétique et l'acide 7-oxodéhydroabiétique (type goudron ou résine de Pinaceae).

Enfin, l'échantillon MR2684, le fragment libre avec des empreintes de dents, présente un spectre de masse avec les seuls pics caractéristiques des esters palmitiques de la cire d'abeille déjà décrits précédemment.

IV.5.3.2. Résultats des analyses en GC-MS

La présence de mélanges brai de bouleau – cire d'abeille est confirmée par les analyses GC et GC-MS.

Les trois échantillons de la structure 66 de Cazan-l'Héritière (MR0953, MR0955 et MR0956) ainsi que sept échantillons de Cuciurpula phase 0 et 1 (MR2676, MR2679, MR2728, MR2687, MR0909, MR0908int, MR0908ext) associent les marqueurs triterpéniques, et les diacides du brai de bouleau, les esters et les alcanes de la cire d'abeille, ainsi que des acides gras, pouvant provenir des deux substances.

En effet, les esters palmitiques à longue chaîne de 40 à 50 atomes de carbone (jusqu'à 48 pour Cazan-l'Héritière) sont identifiés (Evershed *et al.*, 1997 and 2003; Regert *et al.*, 2001; Garnier *et al.*, 2002). Les acides gras saturés à longue chaîne supérieure à l'acide béhénique sont également détectés (C22 à C28 naturellement présents dans la cire). Cette distribution est en adéquation avec la cire d'abeille contemporaine. Les esters à chaînes courtes ne sont cependant pas détectés. Leur absence peut être attribuée à des hydrolyses préférentielles (Regert *et al.*, 2001; Lattuati-Derieux *et al.*, 2008). Cette hypothèse est confirmée par des taux très élevés d'acide palmitique et par la présence de *n*-alcools (souvent sous forme de traces) de 22 à 30 atomes de carbone à Cuciurpula. Ce processus d'altération semble moins important à Cazan-l'Héritière puisque les quantités d'acide palmitique sont moins élevées et un seul alcool (tétracosanol) est détecté. La présence des alcanes majoritaires de la cire dans MR0955, MR0956 (C25, C27 et C29) et MR2679 (C27) indique qu'elle n'a pas été chauffée (Regert *et al.*, 2001). Ils sont absents des autres échantillons, ce qui démontrerait le contraire.

À Cuciurpula, les marqueurs moléculaires de la cire d'abeille sont également associés à de la résine de pin dans trois échantillons provenant des deux phases anciennes (MR2708, MR2692, MR2697) et avec du goudron de pin dans deux échantillons de la phase 3 (MR2720, MR2721). Un alcane (C27) est identifié dans les échantillons MR2708, MR2697 et MR2720.

La présence de cire d'abeille pure est également confirmée dans le fragment libre comportant des empreintes de dents (MR2684, phase 3), sans traces d'alcanes.

Enfin, les marqueurs moléculaires du brai de bouleau, de la résine de pin (non détectée lors de l'analyse en DI-MS) et de la cire d'abeille sont retrouvés dans l'échantillon MR2704 (Cuciurpula, phase 0).

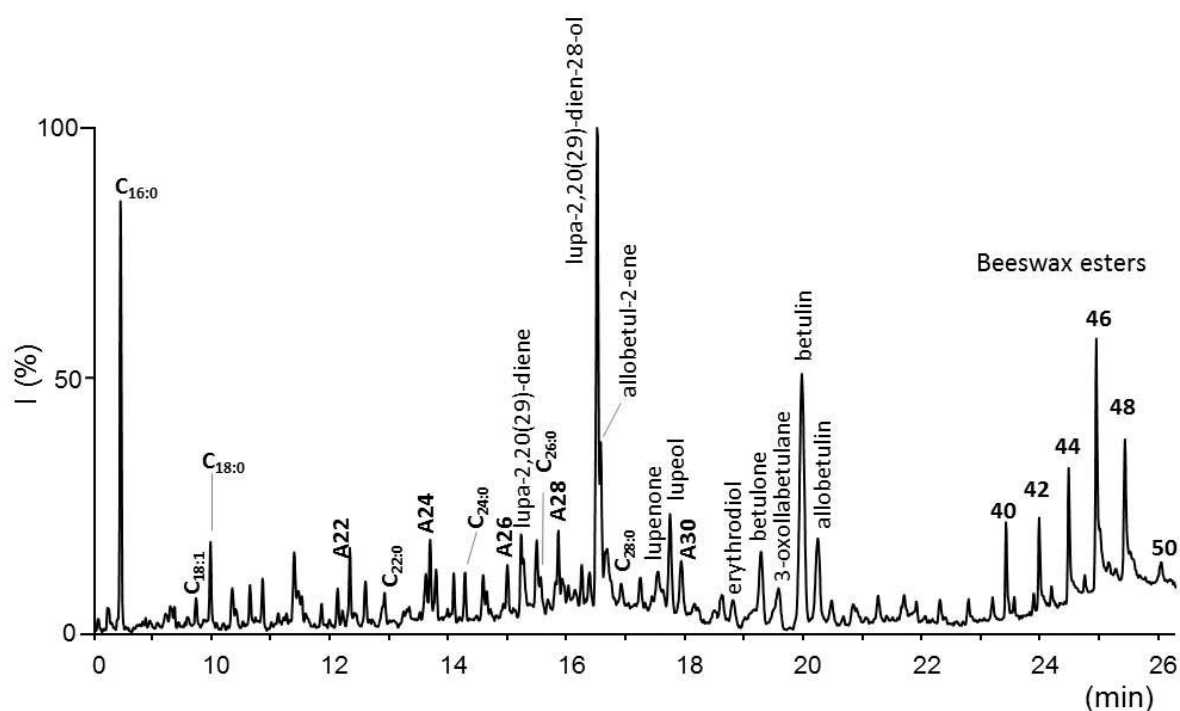


Fig. 118. Chromatogramme de l'échantillon MR0909 de Cuciurpula associant les triterpènes du brai de bouleau et les constituants moléculaires de la cire d'abeille. Cx:y = acide gras avec x atomes de carbone et y nombre d'insaturations ; Ax = n-alcool avec x atomes de carbone.

IV.6. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

Les compositions moléculaires détaillées des échantillons étudiés, obtenues lors des analyses GC et GC-MS, sont présentées en annexe 6 et les rapports AG, BM, TPH, TPD2 en annexe 7.

IV.6.1. Les sites du VI^e millénaire BCE

Le brai de bouleau et le bitume sont les principales substances identifiées dans les sites de Méditerranée nord-occidentale au VI^e millénaire BCE.

IV.6.1.1. Sites des Abruzzes du VI^e millénaire BCE

Dans les Abruzzes, le bitume a été utilisé pour réparer des récipients en céramique tout au long du VI^e millénaire BCE.

Il est associé à une matière grasse à Colle Santo Stefano dans la première partie de ce millénaire. La présence d'une matière grasse peut résulter du choix délibéré de confectionner un mélange. De nouveaux aspects fonctionnels pour réparer les vaisselles, voire esthétique, pour les restaurer, ont pu être recherchés. Les récipients céramiques ont cependant pu être dédiés à des fonctions culinaires. Les acides gras identifiés pourraient également témoigner de cette activité.

Le bitume semble avoir été utilisé pur à Colle Cera dans la seconde partie du VI^e millénaire BCE. Les dégradations importantes subies par l'échantillon de Catignano ne permettent pas de le certifier.

Des analyses plus fines par des techniques mieux adaptées aux bitumes (utilisation d'un pyrolyseur, analyses isotopiques) pourront être mises en œuvre à la suite de ce travail. En effet, les résultats ne permettent pas, pour l'instant, de comparer les échantillons de Colle Santo Stefano, de Catignano et de Colle Cera entre eux ou avec des bitumes provenant de sources naturelles. Une comparaison chimique avec, par exemple, les gisements des Abruzzes, pourra ainsi être réalisée et les questions d'approvisionnement abordées de façon plus précises.

IV.6.1.2. Les sites du Cardial de Giribaldi - couche 6 et de La Draga (deuxième moitié du VI^e millénaire BCE)

En Catalogne et en Provence, du brai de bouleau est exploité à la fin du VI^e millénaire BCE. À Giribaldi (couche 6), le brai de bouleau est identifié pur sous forme de fragment libre.

L'échantillon prélevé sur le bracelet en marbre de La Draga est composé d'une graisse animale et de brai de bouleau. Il peut soit s'agir d'un mélange volontaire afin de décorer le bracelet, soit de l'utilisation de brai de bouleau permettant l'adhésion d'un matériau d'origine animale sur le bracelet. Les conditions extrêmement favorables de conservation du site (milieu humide) laissent cependant supposer que des traces d'un second matériau organique seraient identifiables (fibres animales par exemple).

Malgré une faible concentration dans le mélange et le manque de visibilité d'une grande partie des constituants moléculaires, le brai de bouleau de La Draga semble plutôt se rapprocher d'une fabrication *per descensum* à température de chauffe faible. En partant du principe que le brai de bouleau ait été volontairement mélangé à une matière grasse animale, une cuisson a pu être effectuée pour fluidifier les deux substances organiques. Ce second traitement thermique n'est cependant pas obligatoire si le brai, fraîchement produit, était encore visqueux comme au sein de nos expérimentations en double-pot, au moment du mélange.

Enfin, seul le polyéthylène glycol, utilisé pour préserver les outils en bois de La Draga, est détecté lors des analyses en DI-MS, GC et GC-MS pour l'échantillon MR2730 (adhésif d'emmanchement sur faucille).

IV.6.2. Les sites de la seconde partie du V^e millénaire BCE

À la fin du V^e millénaire, le brai de bouleau et le bitume sont toujours exploités. Cependant, pour la première fois, les deux substances sont identifiées sur un même site (Grotta dei Piccioni). L'étude de la série d'échantillons issue des différentes phases d'occupation de Giribaldi permet également de distinguer différents systèmes de production de brai de bouleau.

IV.6.2.1. La Grotta dei piccioni : fin du Ripoli, Abruzzes

Du brai de bouleau et du bitume sont utilisés pour des réparations de récipients en céramique dans la phase tardive de la culture du Ripoli. Les résidus identifiés comme « bitumineux » sur les galets ou sur les surfaces de travail des meules, n'ont pour le moment pas été prélevés.

La signature chimique du brai de bouleau retrouvé à la Grotta dei Piccioni est originale et ne peut être rapprochée chimiquement de celle des brais produits expérimentalement. Les

Datation (cal. BCE)	Période chrono-culturelle	Structures / ensembles	N° Lab.	Nature du matériau	Système de production du brai de bouleau proposé	Eventuelles recuissons du brai de bouleau	Fonction
4500-4200	Ripoli, phase tardive	Couche E	MR4103	Brai de bouleau	Système B	aucune ou faible	Réparation
		Couche E, "circoli"	MR4104	Bitume	-	-	
			MR4105				
			MR4106				

Tab. 34. Grotta dei Piccioni, Synthèse des résultats analytiques obtenus.

marqueurs moléculaires témoignent cependant d'une fabrication *per descensum*. Une technique de production de goudron particulière, le système B, semble avoir été utilisée. Un rapprochement avec des procédés type « peypin » ou de la « pierre à feuille » peut être envisagé. De nouvelles expérimentations devront corroborer cette hypothèse.

La découverte des adhésifs à base de bitume, systématiquement dans un contexte rituel, pourrait éventuellement témoigner du caractère symbolique de ce matériau. La localisation de l'adhésif de brai de bouleau n'ayant pu être précisée, aucune interprétation ne peut, pour le moment, être proposée. L'échantillon peut, en effet, provenir d'un contexte rituel, mais son intégration dans le cadre d'activités domestiques n'est pas à exclure.

IV.6.2.2. Les sites du VBQ2/Protochasséen et du Chasséen ancien en Provence (Giribaldi et la Grotte II de Saint-Benoît)

Le brai de bouleau est l'unique substance identifiée dans les structures 6B, 6A/6, 7 et 3 de Giribaldi et dans les niveaux chasséens anciens de la Grotte II de Saint-Benoît.

Bien souvent retrouvé sous forme de fragments centimétriques, ce matériau a été utilisé pour emmancher des pointes de sagaie en os (MR6560A et MR6560B) à Giribaldi. Il a pour fonction, la réparation de récipients en céramique dans la grotte II de Saint-Benoît.

À Giribaldi, aucun échantillon n'a pu être extrait de la structure 1, phase préchasséen-VBQ1. Au sein de toutes les autres structures, les analyses GC-MS et GC-FID révèlent la présence de brai de bouleau dont la composition moléculaire est hétérogène. L'hypothèse d'une fabrication non standardisée a été proposée pour expliquer la grande variété des assemblages moléculaires (Regert, 1996; Regert et al., 2000). Sans écarter cette première proposition, l'hétérogénéité des matériaux peut également être liée aux traitements secondaires. La production primaire pourrait, dans ce cas, être standardisée et le goudron serait, ensuite, plus ou moins recuit selon l'utilisation qui en est faite (éventuels recyclages). Les indices des plus hautes dégradations sont obtenus pour des échantillons issus des structures 6 et 3 (MR6555, MR6551, MR6559, MR6557).

Les échantillons les moins dégradés du site (FS > 0.2) ne forment pas non plus un groupe homogène chimiquement. Néanmoins, leur état d'altération moins prononcé permet de les rapprocher avec un peu plus de précisions, des catégories, voire des sous-catégories de brais élaborés expérimentalement.

Différents systèmes de production de goudron ont été distingués selon les phases d'occupation : — Lors de l'étape du VBG2 / Protochasséen (structure 6B) et peut-être ultérieurement (structure 6A/6), le système C₂ est utilisé ;

— Au Chasséen ancien, des procédés du type « simple-pot », regroupés au sein du système F, sont utilisés à Giribaldi st.7 (F₂) et à la Grotte II de Saint-Benoît (F₁). Un système C coexiste également dans la structure 7 de Giribaldi. Le système C₂ peut éventuellement être semblable à celui déjà utilisé dans les phases VBG2 / Protochasséen (C₁) si l'on admet que les différences moléculaires sont liées aux dégradations naturelles plus prononcées dans les structures les plus anciennes (St6B, et 6A/6).

Les échantillons de la structure 3 étaient trop dégradés pour être rattachés à un système de production.

Datation (cal. BCE)	Période chrono-culturelle	Structures	Couches/niveaux	N° Lab.	Systèmes de production du brai de bouleau proposés	Eventuelles recuissos du brai de bouleau	Fonction
4375/4350-4100/4050	Chasséen ancien	3	4B Sup remplissage	MR6560B	brai dégradé	possible oxydante et/ou non oxydante	emmanchement
			—	MR6557	brai très dégradé	peu oxydante	
			—	MR6558	brai dégradé	possible oxydante et/ou non oxydante	stock ou déchet
			Placage argilo-sableux ouest	MR6559	brai très dégradé	possible oxydante et/ou non oxydante	
4375/4350-4100/4050	Chasséen ancien	7	bord, 4H-5A	MR6563	Système C (C1)	aucune ou faible	stock ou déchet
			4H	MR6573	Système C (C1)	aucune ou faible, peu oxydante	
			Décapage emp.	MR6572	Système F (F2)	peu oxydante	
			Ø3n4	MR6562	brai très dégradé	peu oxydante	
			Ø3n4	MR6574	<i>per descensum</i> (brai dégradé)	peu oxydante	
			Ø4n5	MR6564	Système F (F2)	aucune ou faible	
			Ø4n5	MR6561	<i>per descensum</i> (brai dégradé)	oxydante	
			Ø5n6	MR6571	Système F (F2)	oxydante	
			Ø6n7	MR6568	brai dégradé	possible oxydante et/ou non oxydante	
			Ø7n8	MR6567	brai très dégradé	peu oxydante	
			—	MR6565	Système F (F2)	aucune ou faible	
—	MR6570	Système F (F2)	aucune ou faible, peu oxydante				
base	MR6569	<i>per descensum</i> (brai très dégradé)	peu oxydante				
4500-44100/4050	mélange Protochasséen / Chasséen ancien	6	Supérieur	MR6553	Système C (C2)	aucune ou faible	stock ou déchet
			—	MR6552	Système C (C2)	aucune ou faible	
			4C, rectification bord de structure	MR6550	<i>per descensum</i> (brai dégradé)	possible oxydante et/ou non oxydante	
		6A	Ø0n1	MR6551	<i>per descensum</i> (brai très dégradé)	peu oxydante	
			Ø3n4	MR6549	Système C (C2)	aucune ou faible	
Ø21Ø3	MR6560A	<i>per descensum</i> (brai dégradé)	aucune ou faible	emmanchement			
4500-4350	VBQ2 / Protochasséen	6B	5A, Ø1n2	MR6555	<i>per descensum</i> (brai très dégradé)	aucune ou faible	stock ou déchet
			Ø2n3	MR6554	Système C (C2)	peu oxydante	

Tab. 35. Giribaldi, synthèse des résultats analytiques obtenus.

IV.6.2.3. Monte Revincu (Santo-Pietro-di-Tenda, Haute-Corse)

La substance organique retrouvée à Monte Revincu n'a pas été identifiée par les analyses en DI-MS et en GC-MS. Lors des analyses séparatives, seule la méthode sur colonne 15 m (injecteur à 350 °C) a permis d'obtenir un signal moléculaire. Les composés majoritaires ont, comme le signalait l'analyse en DI-MS, des fragmentations ioniques majoritaires à *m/z* 191. Cependant,

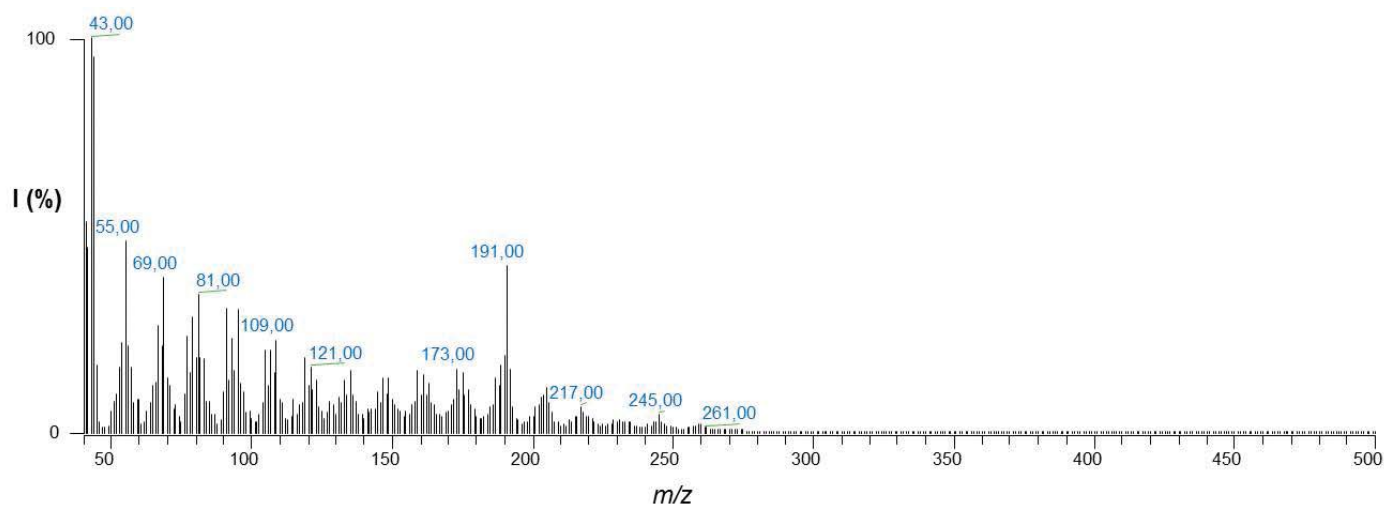


Fig. 119. Spectre MSID des cristaux de Monte Revincu.

il ne s'agit pas d'hydrocarbures (présence d'alcool ou d'acide carboxylique). Tout comme l'aspect du matériau (cristaux brillants et de couleur grenat), les composés chimiques ne correspondent pas aux dérivés triterpènes des bitumes. Les composés majoritaires de cette substance ont une masse moléculaire de 378. Un autre composé important, avec une masse molaire de 406 (fragmentations ioniques majoritaire à m/z 206) est également détecté.

Il pourrait s'agir d'une résine totalement polymérisée avec le temps. D'autres méthodes et notamment l'utilisation d'un pyrolyseur couplé au GC devront être testées pour l'identifier.

	RT	area%
MR (205 245 260)	6.149	3,49
MR (73 109 122 269)	6.653	3,23
MR (73 109 133 175 293)	7.003	3,15
MR (73 109 175 283)	7.493	2,73
MR (73 191 363 378)	9.528	28,65
MR (73 119 159 189 376)	9.707	5,29
MR (73 191 363 378)	9.828	2,86
MR (73 122 191 363 378)	9.898	6,50
MR (73 80 136 191 244 363 378)	10.050	2,81
MR (73 109 123 191 363 378)	10.122	3,83
MR (73 159 188 355 429)	10.392	6,07
MR (73 95 121 191 363 378)	10.513	6,67
MR (73 170 185 206 376)	10.632	4,29
MR (73 163 205 302 377)	10.745	4,99
MR (73 117 187 246 363)	10.907	4,57
MR (73 135 206 274 406)	11.004	7,80
MR (73 187 269 359 374)	11.121	3,08

Tab. 36. Monte Revincu, fragmentations ioniques des composés moléculaires de l'échantillon.

IV.6.3. Les sites de Provence de la première partie du IV^e millénaire BCE

Les résultats obtenus pour les sites du Chasséen récent de Cazan-l'Héritière, de la Grotte Murée (c. 7B et 8) et de Pertus II (c. I à D) ont été regroupés dans cette partie. Bien que la chronologie des niveaux étudiés de Nice-Fodéré et de Pendimoun ne soit pas aussi précise (IV^e millénaire BCE), la proximité des résultats analytiques obtenus avec ceux des sites de la première moitié du IV^e millénaire permettait de synthétiser l'information.

Au début du IV^e millénaire, les corpus plus importants permettent d'observer une diversification de l'exploitation des substances naturelles en Provence. Au cours des différentes étapes du Chasséen récent, le brai de bouleau est toujours identifié, mais des exsudats de Pinaceae

et de la cire d'abeille sont également exploités. Ces matériaux ne sont plus uniquement recherchés pour leurs propriétés adhésives mais semblent également être utilisés pour imperméabiliser des récipients.

IV.6.3.1. Nature des substances exploitées

Le brai de bouleau est la substance majoritairement exploitée. Ce goudron a clairement été identifié dans 28 échantillons Pertus II (c. I-D), 6 échantillons de Cazan-l'Héritière (st. 6 et 66), 2 échantillons de la Grotte Murée (c. 7B-8), 1 échantillon de Nice-Fodéré et 1 échantillon de Pendimoun (phase 2A sommitale).

Il n'est cependant pas toujours retrouvé seul :

- Le brai de bouleau est mélangé à de la cire d'abeille dans la structure 66 de Cazan-l'Héritière (3) ;
- Il est parfois associé avec un exsudat de Pinaceae (5) à Pertus II et dans la structure 6 de Cazan-l'Héritière (1). Lorsque seules des traces d'acide déhydroabiétique sont retrouvées, un ajout volontaire ne peut être certifié. À Pertus II, une association avec de la résine de pin a, cependant, pu être précisée pour deux échantillons (MR0836 et MR2892). Une autre résine de Pinaceae, différente de celle du pin, a également été associée à du brai de bouleau (MR2877).

Cette seconde résine de Pinaceae, dont le genre botanique n'a pas pu être déterminé par l'analyse, a également été utilisée seule à Pertus II (MR2864). Le profil moléculaire de cette substance pourrait éventuellement correspondre à une résine de sapin, de mélèze ou d'épicéa.

La nature des différentes substances exploitées varie peu à travers les étapes d'occupation du Chasséen récent. Le brai de bouleau est omniprésent dans tous les niveaux archéologiques étudiés. De légères évolutions peuvent cependant être relevées :

- À Pertus II, les résines de Pinaceae sont parfois retrouvées dans des mélanges avec du brai à partir des premières couches (I à G). Cependant, une résine de Pinaceae est identifiée seule à partir de la couche E ;
- À Cazan-l'Héritière le brai de bouleau est associé à une matière grasse (MR0951), voire à un exsudat de Pinaceae (MR0952) dans les échantillons de la structure 6 et à de la cire d'abeille dans les 3 échantillons les moins dégradés de la structure 66 (3/4).

Le peu d'échantillons analysés impose cependant de prendre des précautions avec ces résultats.

IV.6.3.2. Fonction des matériaux organiques

La fonction des fragments de brai de bouleau pur, non associés à un support est difficile à déterminer. L'état de dégradation très élevé du fragment de Pertus II (MR2770) peut être lié à de nombreux traitements thermiques ou aux incendies identifiés périodiquement dans la grotte.

Les négatifs de tissus retrouvés sur les boules de brai de la Grotte Murée sont intéressants puisqu'il pourrait s'agir de témoins du transport de ce matériau et de la non-utilisation du goudron depuis son arrivée à la Grotte.

Le brai de bouleau est systématiquement adopté pour emmancher les outils lithiques (classe F) à Pertus II (1) et à Pendimoun (1). Il est cependant majoritairement utilisé dans le cadre de réparation de vaisselles céramiques (classe A) sur les sites de Pertus II (18), de Cazan-l'Héritière (6) et de Nice-Fodéré (1). Le brai de bouleau est généralement la seule substance employée dans

le cadre de ces activités à l'exception de deux échantillons de Pertus II (associés à des résines de Pinaceae) et des échantillons Cazan-l'Héritière (associés à des graisses, de la cire d'abeille, voire de la résine de Pinaceae). Un ajout volontaire ou non d'une résine/goudron de Pinaceae ou de la cire d'abeille est difficile à déterminer, notamment lorsque les corpus ne sont pas assez importants. Les mélanges retrouvés à Cazan-l'Héritière, pourraient par exemple être liés au contenu des récipients (restes alimentaires?).

Les résines de Pinaceae identifiées seules (MR2857 et MR2864) à l'intérieur de céramiques (classe B) de Pertus II ont pu être utilisées comme couche protectrice hydrophobe. Il peut également s'agir de témoins du contenu du récipient.

Sur le site de Pertus II, un encroûtement de brai de bouleau très dégradé (MR0823) est identifié à l'intérieur d'un récipient céramique (classe B). Ce contenu, débordant sur le bord de la céramique pour MR082, pourrait correspondre au produit de plusieurs fabrications ou de recuissons d'un brai de bouleau. Deux autres encroûtements de brai de bouleau pur (MR2867 et MR2879), recouvrant la totalité de la face interne du tesson, sont, par contre, très peu dégradés. Il pourrait témoigner du stockage de ce matériau ou de son utilisation pour imperméabiliser le récipient (classe B).

Les quatre échantillons, prélevés à l'intérieur de récipients en céramique mais proches d'un trou de réparation (classe A/B), sont tous composés de brai de bouleau. Deux d'entre eux (MR2892 et MR2862) sont cependant associés à une résine de Pinaceae. L'hypothèse de récipients céramiques contenant ou imperméabilisés par de la résine de Pinaceae et réparés par du brai de bouleau peut être envisagée. Cependant, l'identification d'un fragment libre (classe D) associant brai de bouleau et résine de pin faiblement dégradé, semble montrer la production volontaire de ce mélange.

IV.6.3.3. Systèmes de production de brai de bouleau

Parmi les brais de bouleau purs les moins dégradés (FS > 0.2) de Pertus II (7), de Cazan-l'Héritière (1), de la Grotte Murée (2), de Nice-Fodéré (1) et de Pendimoun (1), au moins trois systèmes de production ont pu être distingués :

— Le **système D** intègre le plus grand nombre d'échantillons. Un même système semble avoir été utilisé pour produire du brai de bouleau retrouvé sur les sites de Pertus II couches I, H, G, de Cazan-l'Héritière st. 6, de Nice-Fodéré et de Pendimoun. Les échantillons des couches

Datation (cal. BCE)	Période chrono-culturelle	Structure	Couches	N° Lab.	Nature du matériau	Systèmes de production du brai de bouleau proposés	Dégradation (ID)	Fonctions éventuelles
3950-3850		Structure 6	1 à 3	MR0951	Brai de bouleau, matière grasse	–	Très élevées	Réparation
			4	MR0952	Brai de bouleau	Système D (D1)	Moyenne	Réparation
3900-3800	Chasséen récent	Structure 66	2	MR2829	Brai de bouleau	–	Très élevées	Réparation
			9	MR0953	Brai de bouleau + cire d'abeille	<i>per descensum</i> recuissons?	Moyenne	Réparation (tranche), voire contenu (intérieur)
			9	MR0955	Brai de bouleau + cire d'abeille	<i>per descensum</i> recuissons?	Moyenne	Réparation
			9	MR0956	Brai de bouleau + cire d'abeille	<i>per descensum</i> recuissons?	Moyenne	Réparation
			9	MR2830	Brai de bouleau?	–	Très élevées	Réparation

Tab. 37. Cazan-l'Heritière, Synthèse des résultats analytiques obtenus.

H et G de Pertus II (hydrocarbures plus importants) pourraient éventuellement relever d'un sous-système **D2** ;

- Le **système A** intègre le seul brai de bouleau de la couche D de Pertus II non dégradé (MR2879). Il peut être rapproché chimiquement des premiers « jus de bouleau ». La production d'un goudron plus liquide doit également être mise en regard de la fonction recherchée pour ce matériau. En effet, l'échantillon MR2879 semble avoir été utilisé pour recouvrir la surface

Datation (cal. BCE)	Couches	N. Lab.	Nature du matériau	Systèmes de production du brai de bouleau proposés	Eventuels recuisson du brai	Dégradation (ID, voire FS)	Classe fonct.
3800-3650	I?	MR0821	Brai de bouleau	Système D (D1)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
	I	MR6547	Brai de bouleau	–	–	Très élevée, carbonisé?	A
		MR0835	Brai de bouleau	Système D (D1)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
		MR0836	Brai de bouleau + résine de pin	Système D Probable	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	D
		MR2891	Brai de bouleau	–	–	Très élevée, carbonisé?	A
	H	MR2770	Brai de bouleau	–	–	Très élevée, carbonisé?	D
		MR0834	Brai de bouleau	Système D (D2)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
	G	MR6523	Brai de bouleau + résine/goudron de Pinaceae	<i>Per descensum</i>	recuissons éventuelles	Elevée	A
		MR0833	Brai de bouleau	Système D (D2)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
		MR0829	Brai de bouleau	Système D (D2)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
		MR6517	Brai de bouleau	–	–	Très élevée, carbonisé?	A
		MR6504	Brai de bouleau	<i>Per descensu</i>	recuisson peu oxydante	Elevée	A
		MR6505	Brai de bouleau	<i>per descensum</i>	recuissons éventuelles	Moyenne	A
		MR2892	Brai de bouleau + résine de pin	<i>per descensum</i>	–	<i>Brai trop peu concentré</i>	A/B
		MR2877	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (autre que pin)	Système D Probable	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
		MR0832	Brai de bouleau	Système D (D2)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
		MR0831	Brai de bouleau	Système D (D2)	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A
	F	MR0823	Brai de bouleau	–	–	Très élevée, carbonisé?	B
		MR0825	Brai de bouleau	<i>Per descensum</i>	aucune ou faible, peu oxydante	Moyenne	A
		MR0826	Brai de bouleau	–	–	<i>Brai trop peu concentré</i>	A
	E,F	MR2867	Brai de bouleau	<i>Per descensum</i>	aucune ou faible, peu oxydante	Moyenne	B
		MR0822	Brai de bouleau	–	–	Elevée	A
		MR6548	Brai de bouleau	–	–	Elevée	A
	E	MR2862	Brai de bouleau + résine/goudron de Pinaceae	<i>Per descensum</i>	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	A/B
		MR2864	Résine de Pinaceae (autre que pin)	–	–	–	B
	D	MR6541	Brai de bouleau	–	–	Très élevée, carbonisé?	F
		MR2858	Brai de bouleau	<i>Per descensum</i>	aucune ou faible	<i>Brai trop peu concentré</i>	A/B
		MR2857	Résine/goudron de Pinaceae	–	–	–	B
MR2881		Brai de bouleau	<i>Per descensum</i>	aucune ou faible	<i>Brai trop peu concentré</i>	A/B	
MR2879		Brai de bouleau	Système A	aucune ou faible, peu oxydante	Faible	B	

Tab. 38. Pertus couches I à D, Synthèse des résultats analytiques obtenus.

interne d'une céramique. Les propriétés hydrophobes ont pu être davantage recherchées que ses propriétés adhésives ;

- Le **système E** intègre les 2 échantillons de la Grotte Murée. Un même système semble avoir été utilisé pour produire du brai de bouleau, probablement importé sur le site (traces du tissu utilisé pour le transporter), tout au long de la première partie du IV^e millénaire (couches 7B et 8). Les résultats obtenus par MEB-EDX (MR2823) semblent indiquer que le procédé technique de fabrication permettait une bonne séparation du goudron par rapport aux éventuels déchets de fabrication (résidus de combustibles, carbonisation d'une partie de la matière première).

IV.6.4. Les sites du Néolithique final (fin IV^e et III^e millénaire BCE)

Les corpus étudiés sont beaucoup plus réduits au Néolithique final (9 échantillons). Les sites de Bonnieux-Les Fabrys, de Pertus II (couches A-C) et de la grotte de Bringairet le composent.

Le brai de bouleau continu d'être exploité dans le sud de la France. Il est utilisé à Bringairet afin d'emmancher du mobilier lithique déposé dans une cavité à usage sépulcral. À Pertus II, ce matériau, associé à une résine/goudron de Pinaceae, est retrouvé à l'intérieur de récipients en céramique, peut-être pour les imperméabiliser.

Une résine/goudron de Pinaceae, est également identifiée seule à Pertus II, à l'intérieur de récipient en céramique.

Enfin, du bitume est utilisé probablement pour imperméabiliser des structures en fosse dans les niveaux du Néolithique final de Bonnieux-Les Fabrys.

Datation (cal. BCE)	Couches	N. Lab.	Nature du matériau	Dégradation (ID, voire FS)	Classe fonct.
3200-2900?	ABC	MR2844	Brai de bouleau + résine/goudron de Pinaceae	Très élevée, carbonisé?	B
		MR2878	Brai de bouleau + résine/goudron de Pinaceae	Très élevée, carbonisé?	B
		MR2880	Résine/goudron de Pinaceae	—	B

Tab. 39. Pertus couches A à C, Synthèse des résultats analytiques obtenus.

IV.6.5. Les sites du IX^e-V^e siècles BCE

IV.6.5.1. Les sites d'habitats corses du Premier âge du Fer

Les informations concernent essentiellement le site de Cuciurpula. En effet, un unique tesson et été étudié à Albitrone. Il s'agit cependant d'un témoin supplémentaire de l'utilisation de brai de bouleau pour réparer de la vaisselle céramique.

Les résultats des analyses chromatographiques des échantillons de Cuciurpula mettent en évidence un système complexe d'acquisition et d'utilisation de résines et goudrons végétaux ainsi que de produits de la ruche. Les observations et analyses au MEB-EDX d'un mélange brai de bouleau-matière grasse (MR0898) témoignent d'inclusions carbonées dans la matrice organique pouvant résulter de divers processus de chauffe.

IV.6.5.1.1. Matériaux organiques exploités dans les différentes phases d'occupation de la structure 1

Au moins quatre substances naturelles ont été utilisées à Cuciurpula pour la confection de matériaux aux propriétés adhésives et hydrophobes. Le brai de bouleau est majoritairement exploité (au sein de 25 échantillons), suivi d'une résine/goudron de *Pinaceae* (au sein de 14 échantillons, pour huit d'entre eux le genre *Pinus* a pu être précisé), de la cire d'abeille (au sein de 14 échantillons) et d'une matière grasse (au sein de 3 échantillons).

Seul le brai de bouleau (dix échantillons de toutes phases et classes fonctionnelles) et un fragment de cire d'abeille mâchée (MR2684, phase 3) ont été identifiés purs. En écartant les échantillons dont l'ajout volontaire de résine/goudron de *Pinaceae* dans le brai de bouleau n'a pas pu être certifié (acide déhydroabiétique / bétuline < 0.1), plusieurs mélanges ont malgré tout été confectionnés: du brai de bouleau avec de la cire d'abeille (4 échantillons de la classe C, 2 de la classe A et un de la classe C issus des phase 0 et 1); du brai de bouleau avec de la cire d'abeille et de la résine de pin (un échantillon de la classe C issu de la phase 0); du brai de bouleau avec de la résine de pin (un échantillon de la classe A issu de la phase 0); du brai de bouleau avec une matière grasse (3 échantillons des classes A, C, D issus de la phase 1); de la résine de pin avec de la cire d'abeille (3 échantillons de la classe B issus des phases 0 et 1); du goudron de pin avec de la cire d'abeille (2 échantillons de la classe B issus de la phase 3).

La plupart des substances identifiées sont exploitées tout au long de l'occupation de la structure 1. Cependant, la matière grasse, dont la nature n'a pas pu être précisée, est uniquement retrouvée mélangée avec du brai de bouleau, dans la phase 1 (période d'occupation principale de la maison).

La résine de pin exploitée lors des phases 0 et 1 semble remplacée par le goudron de pin dans la phase 3. Au sein des mélanges, le brai de bouleau et la résine de pin ne sont associés que dans la phase 0.

L'étude du traitement thermique de l'écorce de bouleau, afin de fabriquer un goudron, est compliquée et risquée à Cuciurpula. Les éventuels traitements thermiques secondaires liés aux nombreux mélanges avec d'autres substances, mais également les dégradations subies lors de chauffés multiples des brais, ou des récipients auxquels ils adhèrent (notamment les 3 échantillons de la classe B) peuvent modifier les signatures chimiques. Cependant, les empreintes chimiques de cinq brais de bouleau purs et les moins dégradés des classes A et D auxquels peuvent être rajoutés quatre échantillons de la classe C (faible ajout de cire d'abeille), ne montrent pas de changement majeur dans la technique de production de ce goudron (*per descensum*, probablement à durée et à température de chauffe faibles) quelles que soient les phases d'occupation ou la fonction des matériaux.

IV.6.5.1.2. Fonction des matériaux organiques

Les corrélations entre les matériaux identifiés, leur fonction sur le récipient, les niveaux archéologiques dont ils sont issus n'ont pas encore été clairement établies. Cependant des tendances générales sont observées.

Quelques interprétations fonctionnelles des matériaux organiques peuvent, en effet, être proposées. La présence de petits fragments de brai de bouleau peuvent résulter de déchets de production ou d'utilisation. Il peut également s'agir de brai stocké avant une future utilisation pour, par exemple, réparer des récipients.

Trois échantillons de brai de bouleau pur (MR2703, MR2672int et MR2672ext) associés à un tesson de céramique sont très dégradés. La position de l'échantillon MR2703 dans le fond d'un récipient céramique et les aspects alvéolaires de MR2672int et MR2672ext, semblent indiquer la présence de résidus, voire de déchets issus de nombreuses recuissons de brai de bouleau. Les récipients ont pu être dédiés à cet usage.

L'utilisation de brai de bouleau et de cire d'abeille et / ou de résine de pin au sein des adhésifs de réparation pourrait témoigner du choix et d'un besoin d'obtenir des adhésifs aux propriétés variées. L'ajout de cire d'abeille dans le goudron permet, notamment, d'obtenir un matériau luisant, mais également d'accéder à des propriétés plastiques intéressantes. Ces qualités ont pu être spécifiquement recherchées. D'autres hypothèses peuvent être avancées, quant à la présence de mélange.

La céramique a, par exemple, pu contenir, ou être imperméabilisée par de la résine de pin et de la cire d'abeille, puis être réparée par du brai de bouleau. Le mélange résine/goudron de pin – cire d'abeille n'est, en effet, uniquement identifié qu'à l'intérieur des céramiques. La présence des trois substances peut également être liée aux multiples utilisations des récipients.

Enfin, l'utilisation de ces matériaux semble jouer un rôle dans les décors de céramique. Cinq tessons présentent des bandes noires plus ou moins larges de matière organique et, deux autres, de fines couches noires sur leurs surfaces externes. Ils sont tous constitués de brai de bouleau, pour la plupart d'entre eux, associés à de la cire d'abeille (5/7).

N. Lab.	Classe fonct.	Nature du matériau	DAB/bétuline
MR0898	D	Brai de bouleau	
MR0899	A	Brai de bouleau	
MR0907	A	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (traces)	0,001
MR0908ext	C	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (traces) + cire	0,01
MR0908int	B	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (traces) + cire	
MR0909	A	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (traces) + cire	0,111
MR2672ext	C	Brai de bouleau	
MR2672int	B	Brai de bouleau	
MR2673	C	No signal	No signal
MR2674	A	Brai de bouleau	
MR2675	A	Brai de bouleau + résine de pin	0,833
MR2676	C	Brai de bouleau + cire	
MR2677	A	Brai de bouleau	
MR2678	A	Brai de bouleau	
MR2679	C	Brai de bouleau + cire	
MR2680ext	C	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (traces)	0,004
MR2680int	A	Brai de bouleau	
MR2681	D	Brai de bouleau	
MR2682	D	Brai de bouleau	
MR2684	D	cire d'abeille	
MR2685	A	Brai de bouleau +résine de Pinaceae (traces)	0,04
MR2686	D	Brai de bouleau	
MR2687	A	Brai de bouleau + résine de Pinaceae (traces) + cire	0,006
MR2690	C	Brai de bouleau	
MR2692	B	résine de pin + cire	
MR2697	B	résine de pin + cire	
MR2703	B	Brai de bouleau	
MR2704	C	Brai de bouleau + résine de pin + cire	3,718
MR2706	C	No signal	No signal
MR2708	B	résine de pin + cire	
MR2714	C	No signal	No signal
MR2718	C	No signal	No signal
MR2720	B	résine/goudron de pin + cire	
MR2721	B	résine/goudron + cire	
MR2727	C	No signal	No signal
MR2728	C	Brai de bouleau + cire	

Tab. 40. Cuciurpula, Synthèse des résultats analytiques obtenus.

IV.6.5.2. Les amphores méditerranéennes retrouvées dans les niveaux grecs du site de Marseille-Jules Vernes

Lorsque les échantillons n'étaient pas trop dégradés, les substances analysées dans les amphores provenant du monde méditerranéen correspondaient à du goudron de pin. Ce matériau, recouvrant les intérieurs céramiques pouvait avoir deux origines : imperméabilisation du récipient ou contenu transporté dans les amphores. Les assemblages moléculaires des goudrons de pin, souvent proches qualitativement, ne révèlent pas de réelles similitudes au niveau quantitatif. Ces différences moléculaires peuvent en partie s'expliquer par les durées d'utilisation variables des amphores « poissées » et/ou par leurs différentes fonctions. L'absence d'acide abiétique dans les amphores de Chios et de Lesbos peut, par exemple, témoigner d'une plus grande dégradation naturelle. En outre, le manque de travaux expérimentaux ne permet que trop rarement de rapprocher les goudrons de pin d'un système de production. Certaines informations peuvent cependant être apportées. Les goudrons de plusieurs amphores du sud de l'Italie et de celles

Type amphore	N° Lab.	Prélèvement	Nature du matériau imperméabilisant	Systèmes de production du goudron de pin proposés	Autre(s) substance(s) éventuellement contenue(s)
Corinthienne A à la brosse Corinthienne B évolué	FS6049a	col/bord	Goudron de pin	?	—
	FS6013	ext.	Résine/goudron de Pinaceae	—	—
	FS6042	fond	—	—	—
Forme1/G2	FS6057a	fond	Goudron de Pinaceae	Hermétique et/ou recuissos non oxydantes	Huile végétale
	FS6058a	col/bord	Goudron de pin	Peu hermétique	—
Forme1/G3	FS6060b	col/bord	Goudron de pin	Peu hermétique	—
	FS6061a	fond	Goudron de pin	?	—
Forme2/G2	FS6062a	fond	Goudron de pin	Peu hermétique	—
	FS6063a	fond	Goudron de pin	Peu hermétique	—
Forme2/G5	FS6064a	col/bord	—	—	—
	FS6064b	col/bord	—	—	—
Forme2/G6	FS6068	int.	Goudron de pin	—	—
Chios	FS6031b	col/bord sup	Goudron de pin	Hermétique et/ou recuissos non oxydantes	—
	FS6032b	col/bord sup	Goudron de pin	?	—
	FS6033a	int.	Goudron de pin	?	—
	FS6031a	int.	Goudron de pin	Hermétique et/ou recuissos non oxydantes	—
	FS6033b	int.	Goudron de pin	?	—
	FS6032c	int.	Goudron de pin	?	—
	FS6029b	fond	Résine/goudron de Pinaceae	—	—
Samos-Milet	FS6040	fond	Goudron de Pinaceae	—	—
Etrusque	FS6010b	ext.	Goudron de pin	Hermétique et/ou recuissos non oxydantes?	Huile végétale
	FS6009	ext.	Goudron de pin	?	Huile végétale
Lesbos	FS6021a	fond	Résine/goudron de Pinaceae	—	—
	FS6020a	fond	Goudron de pin	Peu hermétique	Matière grasse animale

Tab. 41. Marseille-Jules Verne, Synthèse des résultats analytiques obtenus.

de Lesbos ont de très faibles pourcentages d'esters méthyliques diterpéniques (0 à 8 %), ce qui pourrait argumenter pour une production par un système peu hermétique à rapprocher d'un procédé sous charbonnière (Hjulström *et al.*, 2006 ; chapitre 1, 2 et 3). Au contraire, des pourcentages supérieurs à 15 % pourraient témoigner d'une production du goudron par un procédé plus hermétique (FS6067 : forme1/G2, FS6031a/b : Chios, FS6010b : étrusque).

Les acides gras retrouvés (acides palmitique stéarique et oléique) peuvent être issus de la dégradation de la lignine du bois pin lors de la production du goudron. Cependant des indices peuvent témoigner du transport de matières grasses dans les amphores. La présence d'une huile végétale peut éventuellement être proposée dans une amphore du sud de l'Italie (FS6057) et dans les deux amphores étrusques (FS6009 et FS6010b). Les quantités d'acides gras identifiées (10.2 %), notamment d'acide stéarique (6 %), dans l'amphore de Lesbos (FS6020a) suggéreraient la présence d'une matière grasse animale.

IV.7. RÉSULTATS ANALYTIQUES : CONCLUSION

Les analyses chimiques réalisées sur les échantillons des sites néolithiques et de l'âge Fer ont permis d'identifier plusieurs substances comme du brai de bouleau, du goudron de pin, de la résine de pin, une seconde résine de Pinaceae, de la cire d'abeille, du bitume ; elles ont aussi pu mettre en évidence des indices de matières grasses animales et végétales. Ces différentes substances ont, selon les cas, été utilisées pures ou en mélange. Les cristaux grenat de Monte Revincu, résultant d'une substance organique probablement polymérisée, n'ont toutefois pas pu être identifiés. La nature des matières grasses, parfois utilisées dans des mélanges avec du brai de bouleau ou du bitume, n'a à ce jour toujours pas pu être précisée.

Des tentatives d'associations entre des brais de bouleau archéologiques et des systèmes de production ont été effectuées en regard des travaux expérimentaux élaborés dans les chapitres 2 et 3. Plusieurs systèmes ont pu être distingués parmi les échantillons les moins dégradés. Sur la base de la chimie de ces matériaux, un rapprochement peut être effectué entre des étapes d'occupation de plusieurs sites qui intègrent les mêmes systèmes de production de goudron. Cependant, les procédés de fabrication n'ont pas tous été testés. Les produits de différentes étapes des chaînes opératoires sont rarement retrouvés sur un même site et pas toujours reconnaissables. La comparaison entre goudron brut (directement issu du traitement thermique primaire), goudron après traitement secondaire (mélange, nouvelles cuissons) et le brai de bouleau utilisé pour différentes fonctions n'a pas pu être réalisée. Les dégradations post-dépositionnelles, clairement identifiées dans certains sites, contribuent également à nuancer les distinctions des procédés de production énoncés dans ce travail (sous-catégories C₁ et C₂ par exemple).

L'étude des substances naturelles a permis d'identifier des modifications dans les pratiques et usages selon les aires chronoculturelles considérées. Les changements dans le choix des matières premières influençant les stratégies d'approvisionnement, mais également des productions de ces substances naturelles seront discutés dans la partie suivante (chapitre 5).

Datation (cal BC)	Périodes chrono-culturelle	Régions	Sites	Couches/ensembles	Nature des Matériau(x)	Systèmes de production du brai de bouleau proposés	Classe fonct.	
5800-5600	<i>Impressa</i> du versant moyen adriatique	Abruzzes	Colle Santo Stefano	–	Bitume, graisses	–	A	
5500-5200	Cardial	PACA	Giribaldi	base St6B	Brai de Bouleau	<i>per descensum</i>	D	
5400-5000	Néolithique moyen, à poteries peintes à bandes rouges	Abruzzes	Colle Cera	–	Bitume	–	A	
5400-5000			Catignano	–	Bitume	–	A	
5300-5000	Cardial	Catalogne	La Draga	–	Brai de bouleau, graisse animale	<i>per descensum</i>	C	
4500-4200	Ripoli Tardif	Abruzzes	Grotta dei Piccioni	–	Brai de bouleau, bitume	Système B	A, voire A/B	
4500-4350	VBG2 / Protochasséen	PACA	Giribaldi	St6B	Brai de Bouleau	Système C (C2)	D	
4350-4250?	Protochasséen			St6A/6			D, F	
4250-4050	Chasséen ancien			Structure 7	Brai de Bouleau	Système C (C1) Système F (F2)	D	
				Structure 3	Brai de Bouleau	?	D, F	
4250-4050				Saint-Benoit	US171	Brai de Bouleau	Système F (F1)	A
3950-3850	Chasséen récent			Cazan-l'Heritière	Structure 6	Brai de Bouleau	Système D (D1)	A
3900-3800					Structure 66	Brai de bouleau, cire d'abeille	<i>per descensum</i>	A, voire A/B
3950-3650				Grotte Murée	Couche 8	Brai de bouleau	Système E	D
3800-3650				Pertus II	Couche I	Brai de bouleau, résine de Pinaceae	Système D (D1)	A, D
					Couche H et G	Brai de bouleau, résine de Pinaceae	Système D (D2)	A, D, voire A/B
		Couche D	Brai de bouleau, résine de Pinaceae		Système A	A, B, F		
3800-3500		Grotte Murée	Couche 7B	Brai de bouleau	Système E	D		
4050-3300	Chasséen récent ou Chasséen terminal	Nice-Fodere	US 3011 (ensemble 3027)	Brai de Bouleau	Système D (D1)	A		
3800-2900?	Chasséen méridional ou Néolithique final	Pendimoun	US9123 Phase 2A, sommitale	Brai de bouleau	Système D (D1)	F		
3200-2900?	Néolithique final	Pertus II	Couche A, B, C	Brai de bouleau, résine de Pinaceae	?	B		
3000-2500?			Les Fabrys	–	Bitume	–	B	
3000-2000?	Néolithique final, voire Bronze ancien	Languedoc-Roussillon	Bringairet	–	Brai de bouleau	?	F	

Tab. 42. Synthèse des résultats analytiques des niveaux archéologiques étudiés au Néolithique.

chapitre V

DISCUSSION

Dans le chapitre précédent, nous avons fourni les résultats concernant les gammes de matériaux identifiés. Il importe maintenant de replacer ces résultats dans le contexte général des sites étudiés, en les confrontant à ce qui est connu pour d'autres sites contemporains sur la gestion des substances naturelles mais aussi sur l'exploitation des autres ressources et en particulier des ressources minérales.

Par ailleurs, alors que la question de l'acquisition des substances de nature organique n'est généralement pas discutée en raison des aires de répartition des ressources végétales souvent difficiles à circonscrire, nous avons développé, en collaboration avec A. Henry et C. Delhon, dans le cadre de l'ANR Exsudarch, une approche originale permettant de proposer des hypothèses sur les réseaux d'approvisionnement. Il n'était pas envisageable d'appliquer la méthode mise en œuvre à un grand nombre de taxons dans le temps imparti. Le brai de bouleau étant le matériau le mieux représenté dans les sites néolithiques et protohistoriques, cette approche a été focalisée sur cette matière première. De plus, *Betula* présente des facilités méthodologiques. En effet, il est inféodé à des types de milieux (montagnards) bien particuliers dans la zone méditerranéenne et possibles à localiser. D'autres taxons, comme les pins sont à la fois très ubiquistes et difficiles à identifier précisément à partir de restes archéobotaniques, ce qui ne permet pas de cibler des zones d'approvisionnement. Dans le cas de ressources fossiles (bitume), les données publiées nous ont par ailleurs permis d'avoir accès à la connaissance de la localisation de gisements naturels à proximité des sites étudiés.

Ainsi, en introduction de ce chapitre, une réflexion axée plus particulièrement sur les stratégies d'acquisition de l'écorce du bouleau, voire du brai de bouleau et sur les aires de production de ce goudron sera proposée. Les résultats de l'analyse spatiale seront ensuite présentés et intégreront toutes les substances naturelles identifiées par l'analyse chimique. Nous terminerons par une discussion générale en replaçant les résultats des analyses chimiques et spatiales dans les contextes des aires chrono-culturelles étudiées. Nous essayerons de définir les modèles de gestion du bouleau puis de les comparer à d'autres réseaux pour tenter de mieux percevoir la place du bouleau et de ses produits dérivés au sein des échanges néolithiques.

V.1. STRATÉGIES D'ACQUISITION ET LIEUX DE PRODUCTION DU BRAI DE BOULEAU : DISCUSSION EN REGARD DES DONNÉES ARCHÉOLOGIQUES, EXPÉRIMENTALES ET BOTANIQUES

V.1.1. Stratégie d'acquisition de matière première (écorce), voire d'un produit fini (brai de bouleau)

Les stratégies d'acquisition de l'écorce de bouleau ne peuvent être appréhendées que si l'on connaît la distribution du bouleau mais aussi la densité de sa distribution dans le contexte géo-chronologique des sites dont proviennent les brais étudiés.

En effet, l'exploitation de quelques individus isolés ne permet pas de pérenniser une activité de production de goudron. La présence d'un bouleau de circonférence importante, pas trop âgé et avec peu de protubérances permet, certes, d'obtenir une quantité significative de goudron. Cependant, son écorce ne peut plus être exploitée avant 10 ou 20 ans (s'il n'est pas mort suite à la récolte) après une première récolte. Seule l'exploitation de bétulaies semble permettre une production régulière.

Au sein des zones de bétulaies, la stratégie d'acquisition peut-être opportuniste ou planifiée. Elle doit être saisonnière si l'on souhaite préserver les ressources (cf. I.3.). Une qualité d'écorce particulière peut être recherchée afin d'obtenir de meilleurs rendements en brai ou une récolte moins contraignante. Le temps et la difficulté de l'acquisition de l'écorce peuvent être réduits si l'on privilégie une écorce facile à extraire, sur un tronc dégagé et de circonférence importante, le plus simple

Tab. 43. Évaluation de la masse de goudron potentiellement produit selon la quantité d'écorce prélevée sur différents bouleaux. La masse de goudron est calculée à partir des rendements maximums obtenus lors des expérimentations en simple et double pot de plein air (excepté pour l'écorce à verrues internes).

Localisation	Période de récolte	N° Lab.	Station	Circonf. (cm)	Description	Âge individu	Ecorçage	Etat de l'écorce	Prélèvement max d'écorce sur 1 m de hauteur			Prélèvement max d'écorce sur 3 m de hauteur		
									mÉcorce (g)	mBraï DP (g)	mBraï SP (g)	mÉcorce (g)	mBraï DP (g)	mBraï SP (g)
Alpes-Maritimes, Mercantour, Isola	début mai 2012	betula pendula 2	station I	63,5	bois sur pied vivant	relativ. âgé	facile	lisse, luisante + protubérances (verrues externes)	893	277	536	2679	830	1607
		betula pendula 4	station I	33	bois sur pied vivant	relativ. âgé	facile	lisse, luisante + crevasse de bourrelets subéreux en losange	200	62	120	601	186	360
		betula pendula 14	Station II	38	bois sur pied vivant	Jeune	difficile	lisse, luisante + protubérances (verrues internes) sur bois vert	172	15	—	517	46	—
		VRAC 3	station III	30	bois mort au sol	relativ. âgé	très facile	lisse, luisante + crevasse de bourrelets subéreux en losange	176	55	105	527	164	316
Corse-du-Sud, Alta Rocca, Serra-di-Scopamene	début mars 2013	betula pendula 2'	station I	30	bois sur pied vivant	—	facile	lisse, luisante	190	59	114	570	177	342
		betula pendula 4'	station I	38	bois mort au sol	—	écorçage	lisse, luisante + résidu de bois	258	80	155	774	240	465
	Fin mai 2012	betula pendula01	station I	75	bois sur pied vivant	âgé	relativ. facile	lisse, luisante + crevasse de bourrelets subéreux en losange	328	102	197	985	305	591

étant la récolte sur bois mort avant que l'écorce ne se décompose. Cette dernière situation est en effet garante de l'obtention d'une quantité importante d'écorce pour chaque arbre exploité. D'un point de vue archéologique, il faut cependant noter que nous n'avons à l'heure actuelle pas de critère permettant d'appréhender l'état des écorces au moment de leur récolte lorsqu'elles entrent dans la fabrication du brai (particulièrement pour le procédé du double-pot).

Lorsque du brai de bouleau est identifié au sein de sites localisés dans les zones où les bétulaies sont absentes, la question des modalités d'acquisition de la matière première ou de ce matériau se pose alors. Plusieurs scénarios peuvent être envisagés : acquisition indirecte de la matière première brute ou du produit fini auprès d'autres groupes ou récoltes organisées par les utilisateurs du brai (acquisition directe).

La stratégie d'acquisition du brai ou de l'écorce peut alors être indépendante et spécifique. Elle peut également résulter d'un système d'acquisition global intégrant d'autres substances naturelles et/ou des géomatériaux.

La modélisation des zones de présence du bouleau et la comparaison avec les réseaux de ravitaillement des autres archéomatériaux sont les outils utilisés pour appréhender les systèmes d'approvisionnement.

V.1.2. La question du lieu de production du goudron et des producteurs

Les lieux de fabrication des produits transformés d'origine organique n'ont pas pu être directement identifiés. L'utilisation des bitumes, résines et produits de la ruche ne nécessite pas de traitement thermique complexe (cf. chapitre 1). En revanche, la production de goudrons végétaux requiert des systèmes plus ou moins hermétiques et, pour le brai de bouleau, allothermes. Aucune trace archéologique de tels systèmes (céramiques, fosses creusées, etc.) n'a été découverte sur les sites consommateurs étudiés. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette absence de données :

- (i) Une production sur les sites dans lesquels les brais ont été retrouvés avec des techniques ne laissant aucune trace archéologique. Il peut s'agir de petites installations provisoires, discrètes et détruites après usage comme celles présentées dans les sources ethnoarchéologiques pour les nomades ou ruraux en Afrique du Nord (Gast, 1999) ou d'édifices de pierre et d'argile non cuite fabriqués en archéologie expérimentale (Osipowicz, 2005). Cependant aucun réceptacle à brai ou outil permettant de le traiter, retraiter et conditionner n'a été découvert sur les sites.
- (ii) Une production sur d'autres sites localisés à proximité des matières premières.
- (iii) Une fabrication sur d'autres sites plus éloignés des matières premières (à l'instar de certaines étapes des productions lithiques par exemple).

La question de la spécialisation de cette activité (saisonnière ou non) reste également à préciser et différents schémas peuvent être proposés :

- (i) Une production dans le cadre d'ateliers spécialisés dédiés à la fabrication de brai de bouleau.
- (ii) Une production sur des sites non spécialisés, accompagnant d'autres activités.
- (iii) Une production par des personnes spécialisées au sein d'un groupe.

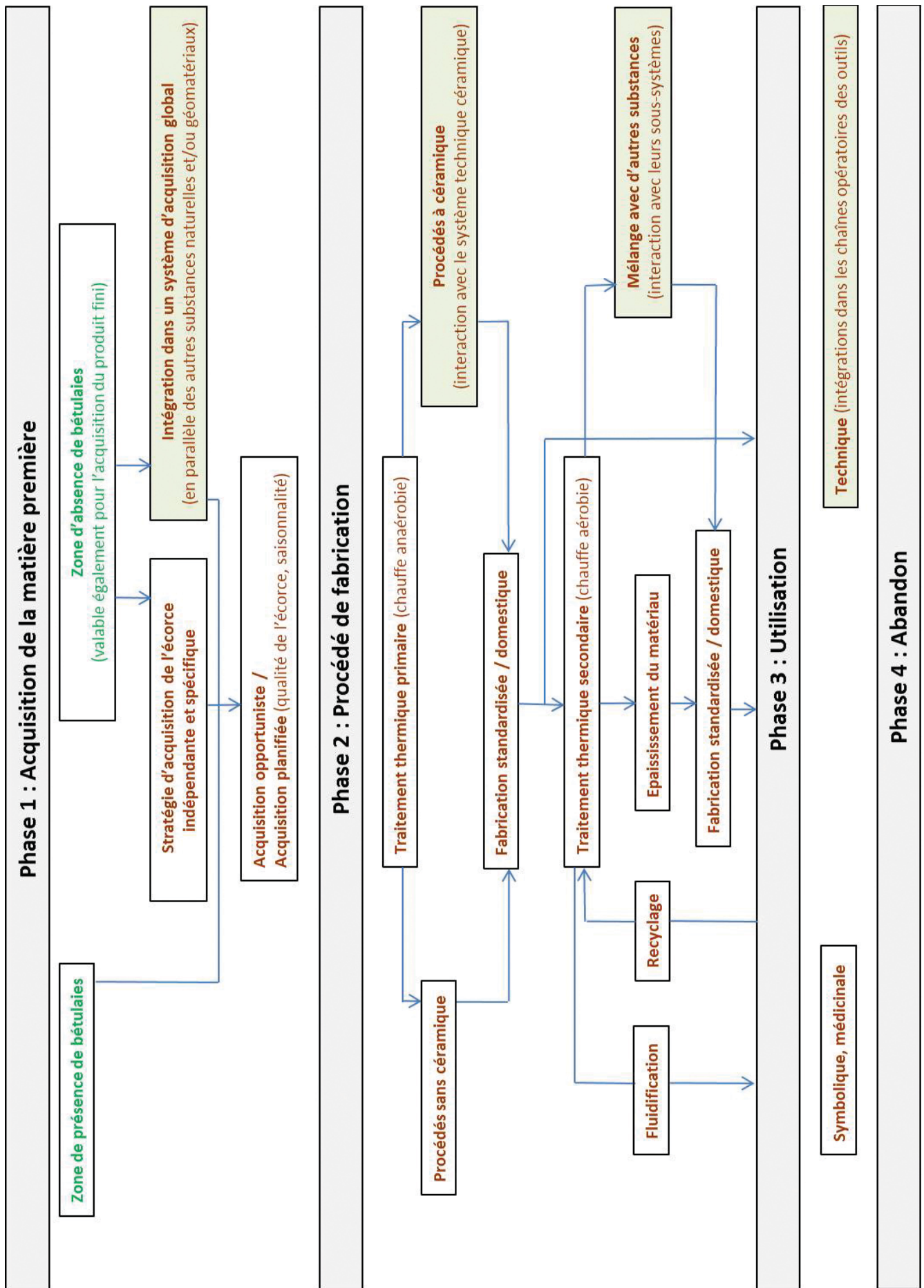


Fig. 120. Système de production de brai de bouleau et potentielles interactions avec les autres systèmes techniques.

— (iii) Une production par des personnes non spécialisées (domestique).

Pour les deux derniers points, la composition moléculaire des matériaux peut éventuellement témoigner d'une standardisation ou non de la production (à condition de s'affranchir des altérations post-dépositionnelles et des éventuels recyclages).

Les premiers résultats obtenus lors de la fabrication de brais expérimentaux par la méthode du simple-pot montrent que le rendement est meilleur lorsque l'écorce est utilisée rapidement après la récolte (plutôt qu'une année auparavant). Si ce résultat se confirmait pour la méthode du double-pot, une production de goudron, directement sur le lieu d'approvisionnement, peut être une stratégie pour augmenter la productivité. Cette pratique suggérerait indirectement une fabrication saisonnière.

Les seuls exemples de production recensés dans la littérature pour toute l'Europe sont identifiés à partir des périodes protohistoriques. Les lieux de fabrication sont à chaque fois localisés au milieu des matières premières. À l'âge du Fer, un atelier de production de goudron de pin a été découvert dans les Landes (Cannan *et al.*, 2002) et au Bronze final, des céramiques probablement dédiées à la production de goudron sont décrites dans les Alpes italiennes (Dal Ri et Tecchiati, 2003). Cependant, les analyses chimiques ne sont pas présentées. Ces exemples ainsi que ceux des périodes antiques et postérieures ont en commun l'utilisation de techniques *per descensum* et témoignent de productions très éloignées des agglomérations (Acovitsioti-Hameau *et al.*, 1993).

V.2. ANALYSE SPATIALE : LOCALISATION DES MATIÈRES PREMIÈRES ET MISE EN RELATION AVEC LES RÉSEAUX D'ACQUISITION DES AUTRES ARCHÉOMATÉRIAUX

Identifier l'origine géographique des substances naturelles exploitées peut contribuer à mieux appréhender les systèmes territoriaux des sociétés pré- et protohistoriques.

Intégrer l'exploitation et la circulation des ressources d'origine végétale (résines, goudrons végétaux), mais également fossiles (bitume) permet l'identification de réseaux d'échanges complémentaires ou intégrés à ceux mis en évidence par l'étude des matières premières lithiques.

Les ressources végétales ubiquistes telles que les pins ne présentaient pas d'intérêt pour la compréhension des stratégies d'exploitation des matières premières. En effet, l'espèce *Pinus sylvestris* à elle toute seule est présente quasiment sur l'ensemble de la zone géographique considérée dans cette étude. Au contraire, le genre *Betula* n'est pas commun en Méditerranée. On ne le trouve qu'à partir de l'étage montagnard et jusqu'à l'étage subalpin (Rameau *et al.*, 1993, 2008). La démarche (travaux en cours A. Henry, MNHN et CEPAM) a été de proposer une répartition potentielle diachronique de *Betula* respectant son autoécologie sur la base des données **actuelles**. À partir de ces données, nous avons défini des critères pour l'élaboration du modèle de végétation potentielle en nous appuyant sur l'altitude, les pentes, la pluviométrie, l'exposition mais également la phytosociologie, les latitudes et les longitudes.

Le modèle est validé sur l'actuel en observant s'il fonctionne dans les zones non traitées dans cette étude (par exemple : Pyrénées occidentales, Alpes du Nord) et en archéologie, en injectant au modèle les données paléobotaniques (pollen, charbons) afin de mesurer, et si besoin de

corriger, l'écart éventuel en ce qui concerne la répartition et la phytosociologie du bouleau. Les données sont à la fois issues de sites archéologiques (donc potentiellement des restes apportés par l'homme depuis des zones éloignées) et des données en séquences naturelles. Cette dernière étape est en cours de traitement mais la projection des données paléobotaniques semble valider pour la zone méditerranéenne le modèle actualiste (à l'exception des données polliniques en très haute montagne). Ce dernier sera utilisé dans la discussion intégrant l'approvisionnement en matière première.

Les coûts/distance depuis les sites consommateurs de substances naturelles ont été calculés en heures de marche (moyenne de 5 km/h sur du plat). L'évaluation du temps de marche intègre également le degré des pentes des reliefs. Cette analyse n'est pas parfaite puisque, par exemple, le couvert végétal ou les cours d'eau traversés ne sont pas paramétrés. La vitesse de déplacement ne sera évidemment pas la même selon la densité des aires forestières. Cependant, les distances

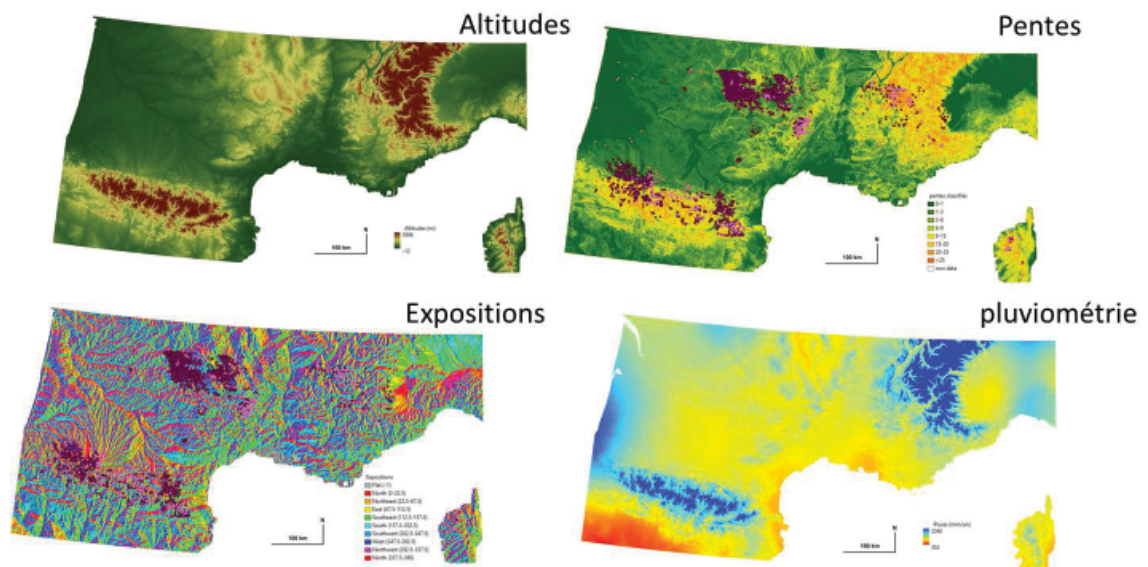


Fig. 121. Principaux critères retenus pour l'élaboration du modèle de végétation potentielle.

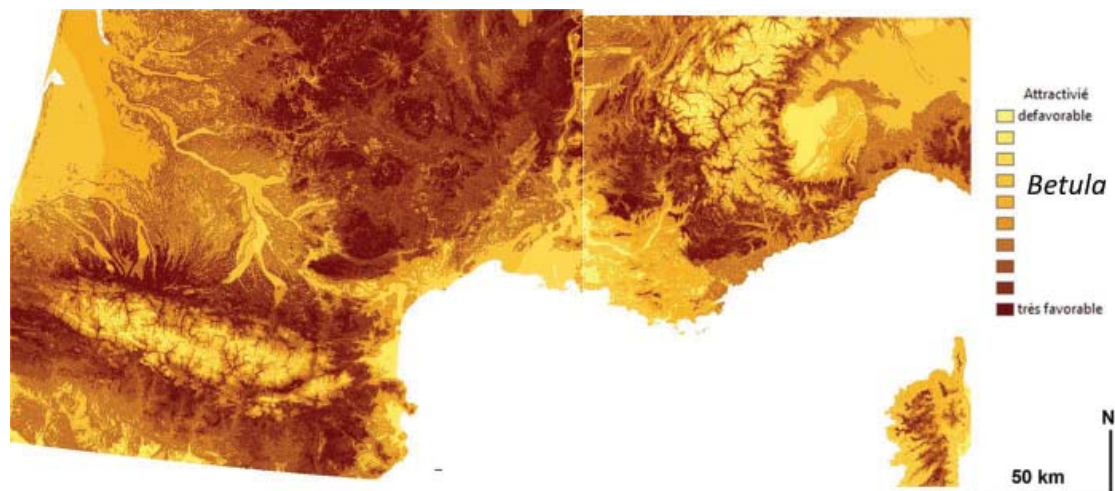


Fig. 122. Modèle de végétation actualiste.

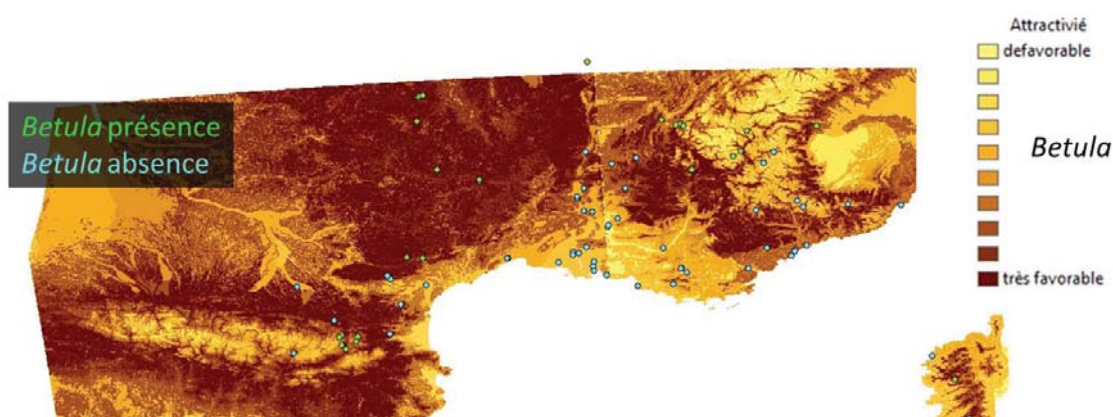


Fig. 123. Projection des données paléobotaniques sur le modèle de végétation actualiste.

en temps de marche, intégrant les accidents du relief, permettent d'avoir un meilleur aperçu des espaces à parcourir entre les sites que les distances radiales à vols d'oiseaux. Pour discuter des aires d'approvisionnement, préalablement définies pour les ressources lithiques, avec des seuils comportant des distances à vols d'oiseaux, les valeurs horaires et métriques seront communiquées.

Selon les topographies des régions considérées et les sources de matières premières exploitées, des zonations économiques du territoire d'approvisionnement peuvent théoriquement être effectuées.

Deux modèles, élaborés à partir de travaux ethnographiques et des distances d'accès aux matières premières lithiques, ont notamment été utilisés pour définir les aires d'approvisionnement au Néolithique.

En Catalogne, en particulier, à partir du site de La Draga (Terradas *et al.*, 2012), la sphère locale d'approvisionnement a été définie pour un rayon inférieur à 10 km. Jusqu'à 50 km, les ressources sont intégrées dans le domaine régional. Les substances provenant de gisements éloignés de plus de 50 km du site étudié ont été considérées comme des apports exogènes.

D. Binder intègre dans le modèle les variations considérables de la topographie qui caractérisent la Provence (Binder, 1998). Pour cette région, le seuil de 5 km fixe la limite supérieure du local (*aire d'acquisition*). Un parcours de 6 h de marche, soit 30 km sans contrainte majeure du relief, a été choisi pour établir la limite entre l'*aire de diffusion voisine* et l'origine lointaine. Cette distance est classiquement assimilée au territoire annuel des populations agro-pastorales pour la pratique de la chasse et du remuage du bétail. L'*aire d'acquisition très lointaine* est fixée pour des distances du site supérieures à 100 km.

Ce dernier modèle sera généralement utilisé dans ce travail pour définir les territoires d'approvisionnement. Le seuil du domaine local sera, cependant, fixé à 2 h, voire à 3 h de marche (plutôt que 5 km) dans les régions au relief escarpé et lorsque la matière première est rapide à collecter (bitume par exemple). Pour un temps de marche supérieur, la zone est considérée comme trop éloignée du site pour permettre à la fois d'effectuer le trajet aller-retour et d'acquérir la ressource en une journée. Une autre organisation impliquant de nouveaux paramètres liés à un voyage plus long doit alors être mise en place. Le parcours de 6 h de marche choisi par D. Binder (1998) pour fixer la limite de l'*aire de diffusion voisine* ou domaine intermédiaire sera conservé. La limite entre les domaines du lointain et du très lointain correspondra à environ 20 h.

Les questions des approvisionnements spécifiques ou opportunistes mais également des transferts des matières premières ou de produits transformés selon des acquisitions directes (sans intermédiaire) ou indirectes (via intermédiaire) seront discutées dans les différents cas d'étude.

V.2.1. Les sites de la région des Abruzzes

V.2.1.1. Colle Santo di Stefano (début du VI^e millénaire BCE)

Sur ce site, certains décors céramiques ainsi que la présence de produits finis en obsidienne de Palmarola et des îles Lipari mettent en évidence des relations avec le sud de l'Italie (Fabri *et al.*, 2011; Radi et Tozzi, 2009). Ces réseaux de transfert pourraient potentiellement intégrer les produits dérivés d'espèces végétales méditerranéennes pour leurs propriétés adhésives et hydrophobes.

Cependant, le bitume a été choisi pour réparer des récipients en céramique. La source naturelle la plus proche est localisée à Celano (l'Aquila) à environ 4 h de marche (environ 20 km) au nord du site (Colombo et Sironi, 1961). Dans la même direction, une seconde source est connue à Santo Potto (l'Aquila) à un peu plus de 6 h de marche (environ 23 km). Entre 20 et 22 h de marche au nord-est (entre 40 et 50 km), d'autres gisements existent à San Valentino, Scafa, Alano Scalo et Santo Spirito (Pescara). Cette matière première peut donc être accessible dans l'aire d'approvisionnement voisine.

Le silex exploité sur le site pourrait également être intégré au domaine régional. La distance pour atteindre le Monte Genzana dont il pourrait être extrait est par contre plus longue à parcourir

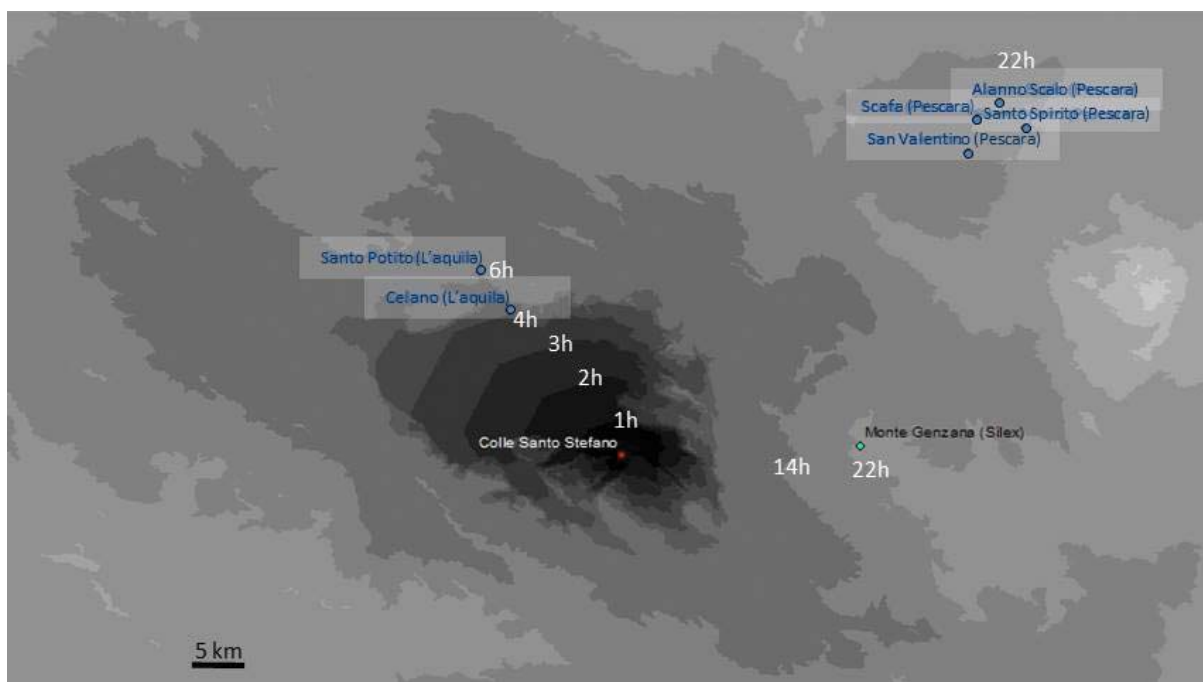


Fig. 124. Carte des distances (en heures de marche) : Site de Colle Santo di Stefano, sources de bitume et de silex.

puisqu'elle est située à 22 h (20 km) (Fabri *et al.*, 2011). Cependant, ce gîte est situé à l'est du site en dehors des chemins les plus directs pour accéder aux sources de bitumes.

Une stratégie d'approvisionnement spécifique selon les matières premières plutôt que généraliste peut donc être proposée. Cette conclusion devra cependant être confirmée par des analyses plus fines (isotopiques par exemple) des échantillons archéologiques et des différentes sources naturelles de bitumes dans les Abruzzes.

V.2.1.2. Colle Cera et à Catignano (deuxième partie du VI^e millénaire BCE)

Le bitume est également exploité à la fin du VI^e millénaire dans les sites du Néolithique moyen à poteries peintes à bandes rouges (5400-5000 BCE) de Colle Cera et de Catignano. Les gisements de Pescara (San Valentino, Scafa, Alano Scalo et Santo Spirito) sont les sources les plus proches de ces sites. Alano Scalo se situe à 3 h de marche de Catignano (un peu plus de 9 km) ce qui éventuellement peu l'inclure dans la sphère locale (aller-retour de 6 h envisageable dans la journée). L'acquisition du bitume peut être mise en parallèle avec celle de l'industrie lithique, majoritairement composée de silex gris local (Colombo *et al.*, 2008). En revanche, Colle Cera est à pratiquement 6 h de marche du gisement d'Alano Scalo (un peu plus de 18 km) ce qui signifie une intégration dans le domaine intermédiaire. Un transfert via le site de Catignano peut éventuellement être envisagé pour ce dernier.

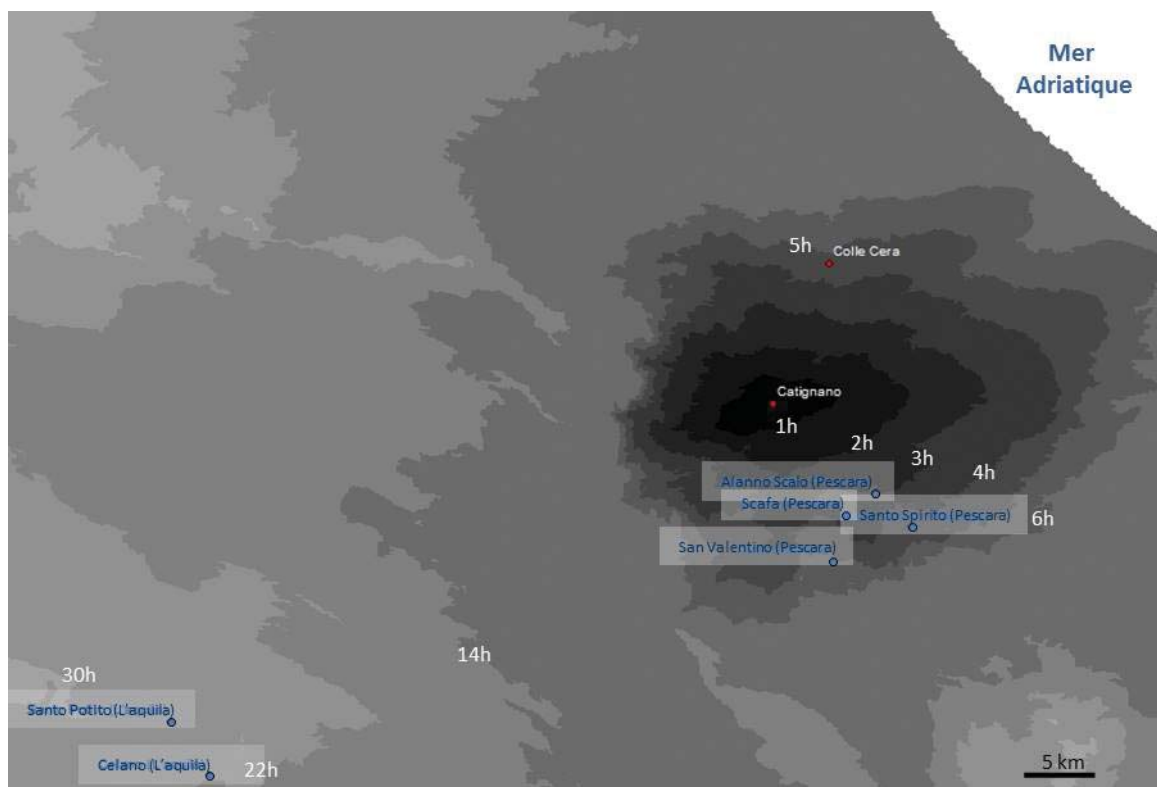


Fig. 125. Carte des distances (en heures de marche) : site de Catignano et sources de bitume.

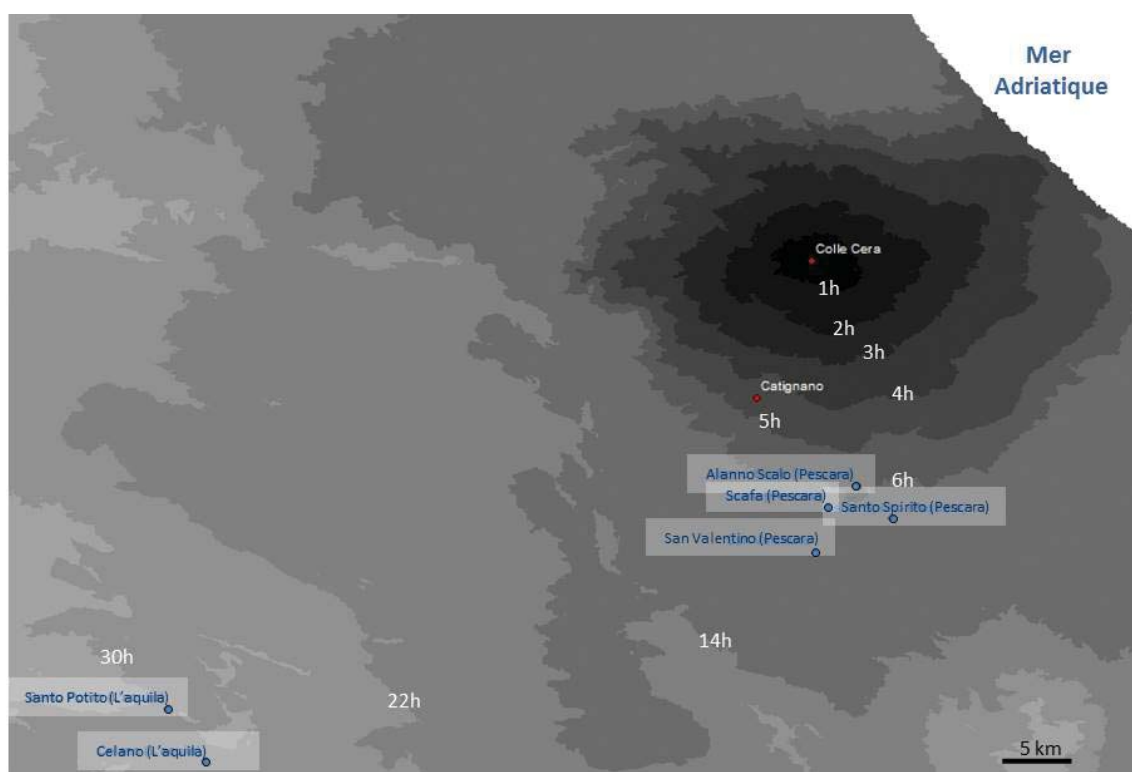


Fig. 126. Carte des distances (en heures de marche) : site de Colle Cera et sources de bitume.

V.2.1.3. La Grotta dei Piccioni (deuxième moitié du V^e millénaire BCE)

Le bitume est toujours exploité dans les Abruzzes à la fin du V^e millénaire, mais n'est plus le seul matériau utilisé pour ses propriétés adhésives. En effet, du brai de bouleau est également identifié sur le site de la Grotta dei Piccioni.

Les sources de bitume de la région de Pescara (San Valentino, Scafa, Alano Scalo et Santo Spirito) sont les plus proches. Le gisement de San Valentino, situé à un peu plus de 2 h de marche (moins de 3 km) est une ressource locale.

La modélisation de la distribution du bouleau dans les Abruzzes n'a pas pu être effectuée dans le temps imparti pour ce travail. Cependant, une présence résiduelle du bouleau est encore observée aujourd'hui dans les Abruzzes. Le parc national de la Majella est le lieu le plus proche de la Grotta dei Piccioni à un peu plus de 7 heures de marche (plus de 14 km). Cette ressource éventuellement présente dans l'aire d'acquisition voisine a pu être suffisante pour la production ponctuelle de son goudron d'écorce. Le contexte climatique/biogéographique ne semble toutefois pas favorable au développement de forêts de bouleau. Pour une production plus importante de goudron, la matière première doit semble-t-il être recherchée parmi les bétulaies localisées plus au nord de la péninsule italienne. Le matériau a également pu être importé et intégré dans le cadre de transferts depuis le nord de l'Italie, le sud de la France et / ou la Suisse occidentale. Les galets aplatis hélicoïdaux retrouvés à la Grotta dei Piccioni étaient diffusés dans les contextes du Chasséen méridional et dans le Cortaillod (Cremonesi, 1976). La multiplication des analyses des matériaux adhésifs dans cette région permettra de mieux évaluer ces hypothèses.

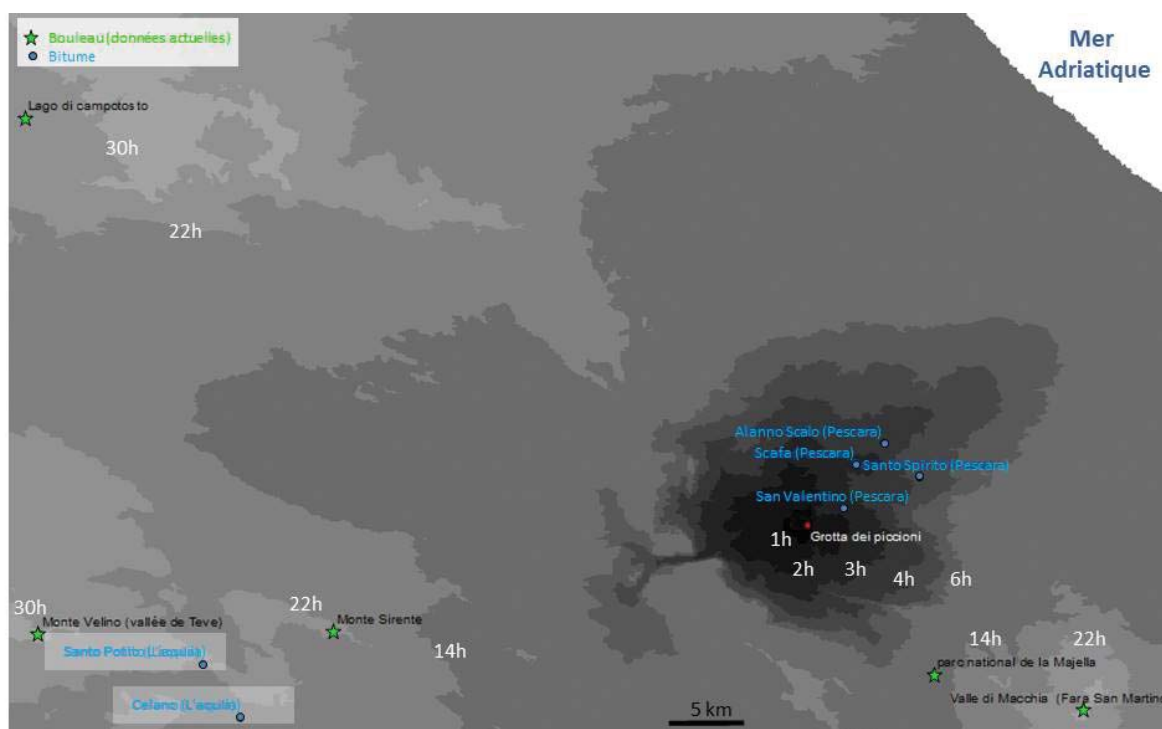


Fig. 127. Carte des distances (en heures de marche) : Site de la Grotta dei Piccioni, sources de bitume et bouleau (données actuelles).

V.2.2. Le site de La Draga en Catalogne

Le goudron d'écorce de bouleau identifié à La Draga est produit à partir d'une essence qui, aujourd'hui, n'est pas présente localement.

Cependant, le modèle de végétation actualiste révèle que des zones très favorables aux bétulaies sont localisées à 3 h de marche vers l'ouest. Selon les différentes échelles des territoires définis depuis La Draga à partir des approvisionnements des autres archéomatériaux (Terradas *et al.*, 2012), le bouleau pourrait être intégré parmi les ressources d'origine locale (< 10 km), mais des zones très favorables au bouleau sont présentes dans toute la moitié ouest de la sphère régionale (< 50 km, entre 3 et 20 heures de marche).

L'acquisition du bouleau n'est pas obligatoirement spécifique mais peut être intégrée dans des réseaux généralistes incluant notamment la zone pyrénéenne. Les cristaux de quartz hyalins et des broyeurs en matériaux granulaires, volcaniques peuvent provenir des Pyrénées (au nord-ouest) ou des montagnes côtières Macizos de Guillerries y Gavarres

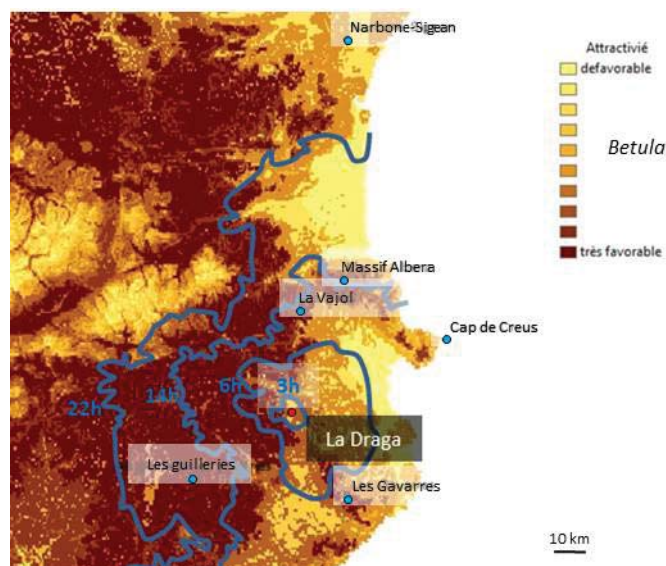


Fig. 128. Carte des distances (en heures de marche) : Site de La Draga et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

(25-30 km au sud-ouest). Sans écarter une origine plus lointaine, la matière première du bracelet en marbre retrouvé à La Draga (sur lequel le brai de bouleau a été prélevé) pourrait provenir de Le Vajol dans les Pyrénées orientales (10 h de marche, 30 km au nord).

Dans l'éventualité d'une acquisition directe de la matière première, le bouleau résulterait d'un choix par rapport à d'autres végétaux pour fabriquer un matériau adhésif. En effet, les données paléobotaniques montrent que de nombreux conifères et angiospermes poussaient à proximité du site et étaient largement exploités dans l'habitat et pour la confection d'outils en bois. Deux couverts forestiers, l'un aux abords du lac de Banyoles, l'autre à une centaine de mètres du site rassemblent par exemple des espèces tels que le pin, le noisetier, le genévrier, l'if, l'érable (Terradas *et al.*, 2012).

V.2.3. Les sites du Néolithique ancien à récent de Provence

V.2.3.1. Sites du bord de mer de Provence orientale (Nice-Giribaldi, Nice-Fodéré et Pendimoun)

Dans les niveaux du Cardial de Giribaldi, nous avons identifié du brai de bouleau bien que la ressource végétale ne soit pas présente sur les côtes provençales (Battentier *et al.*, à paraître; Binder *et al.*, 1993; Thiébault, 2001). Un unique fragment de bouleau identifié à Pendimoun pourrait, cependant, témoigner d'une exploitation ponctuelle du milieu montagnard par les agropasteurs établis au bord de mer pour cette période (Battentier *et al.*, à paraître).

Au Néolithique moyen, le bouleau a été identifié très ponctuellement parmi les charbons de bois de Giribaldi (Thiébault *et al.*, 2004) et les fragments de bois imbibés ou carbonisés de la séquence de Nice-Étoile (Dubar *et al.*, 1986). Cependant, un apport de bois flottés, via le fleuve Paillon, est envisagé et les analyses anthracologiques et palynologiques les plus récentes ne

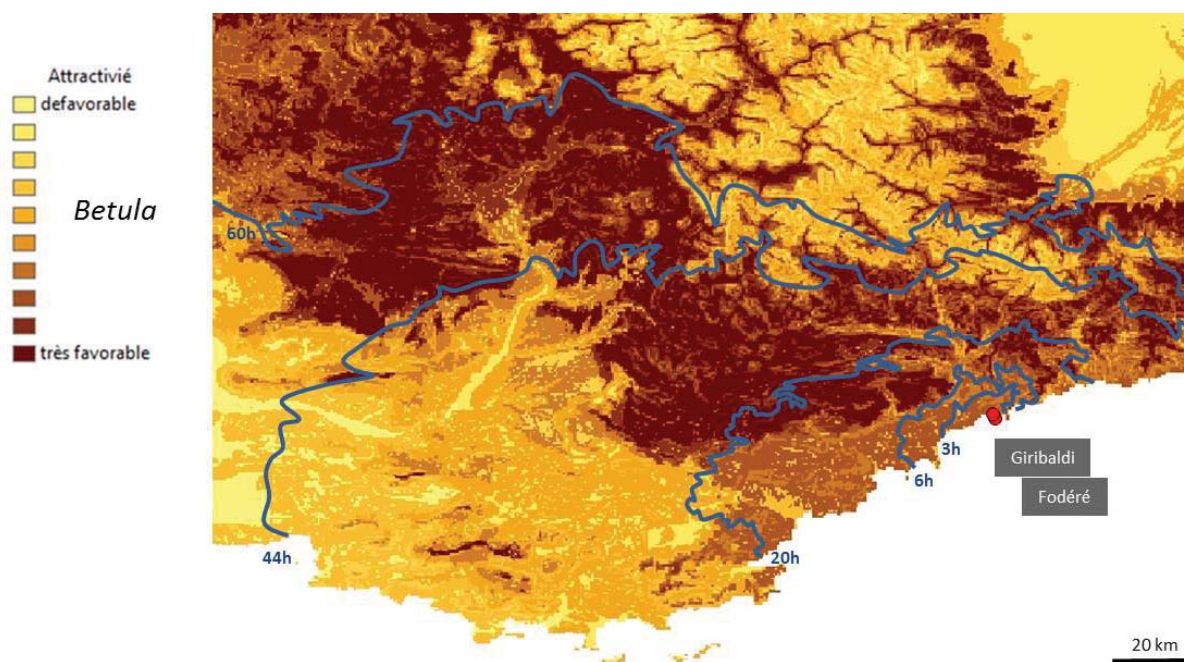


Fig. 129. Carte des distances (en heures de marche) : sites de Nice-Giribaldi, Nice-Fodéré et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

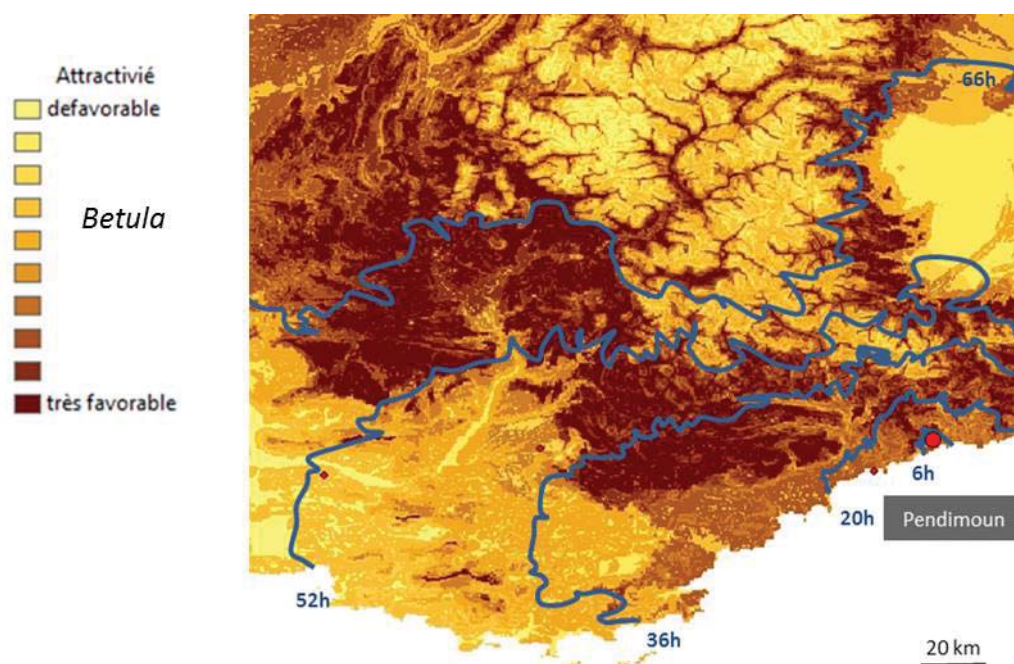


Fig. 130. Carte des distances (en heures de marche) : Site de Pendimoun et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

témoignent pas d'un environnement favorable au bouleau sur le bord de mer (Battentier *et al.*, à paraître; Guillon, 2014).

Les bétulaies les plus proches des sites côtiers de Provence orientale (Nice-Giribalidi, Nice-Fodéré, Pendimoun) sont actuellement localisées à plus de 30 h de marche (environ 40 km) au nord. Le modèle actualiste de végétation témoigne cependant de zones très favorables au bouleau à 6 heures de marche ou plus de ces sites littoraux. Cette ressource pourrait éventuellement être intégrée au domaine du voisin.

V.2.3.2. Sites de Haute-Provence (Pertus II et la Grotte II de Saint-Benoît)

Les analyses anthracologiques menées sur le site de Pertus II attestent de la présence du pin aux alentours du site et suggèrent une acquisition locale de sa résine. Si, effectivement, les exsudats de *Pinaceae* résultent d'une récolte locale, la seconde résine identifiée sur le site pourrait provenir du sapin qui, contrairement à l'épicéa et au mélèze, est attesté lors des études des charbons de Pertus II et est actuellement présent à proximité du site sous la forme d'individus isolés (Battentier *et al.*, soumis).

L'approvisionnement en bouleau depuis la grotte de Pertus II est compliqué à appréhender. Le site est, en effet, localisé dans une zone d'écotone. *Betula* n'est pas identifié au sein du spectre anthracologique. Des taxons dont les caractéristiques écologiques sont proches du bouleau sans pour autant être totalement analogues ont par contre été retrouvés (Battentier *et al.*, soumis). Dès lors, le bouleau ne semble donc pas avoir poussé directement sur place, mais il est probable qu'il ait été présent dans le domaine intermédiaire. Les zones autour du site sont en effet très favorables au bouleau comme peut en témoigner le modèle actualiste de végétation. Les mêmes conclusions peuvent être proposées pour la grotte de Saint-Benoît (Alpes-de-Haute-Provence), localisée dans un contexte environnemental similaire.

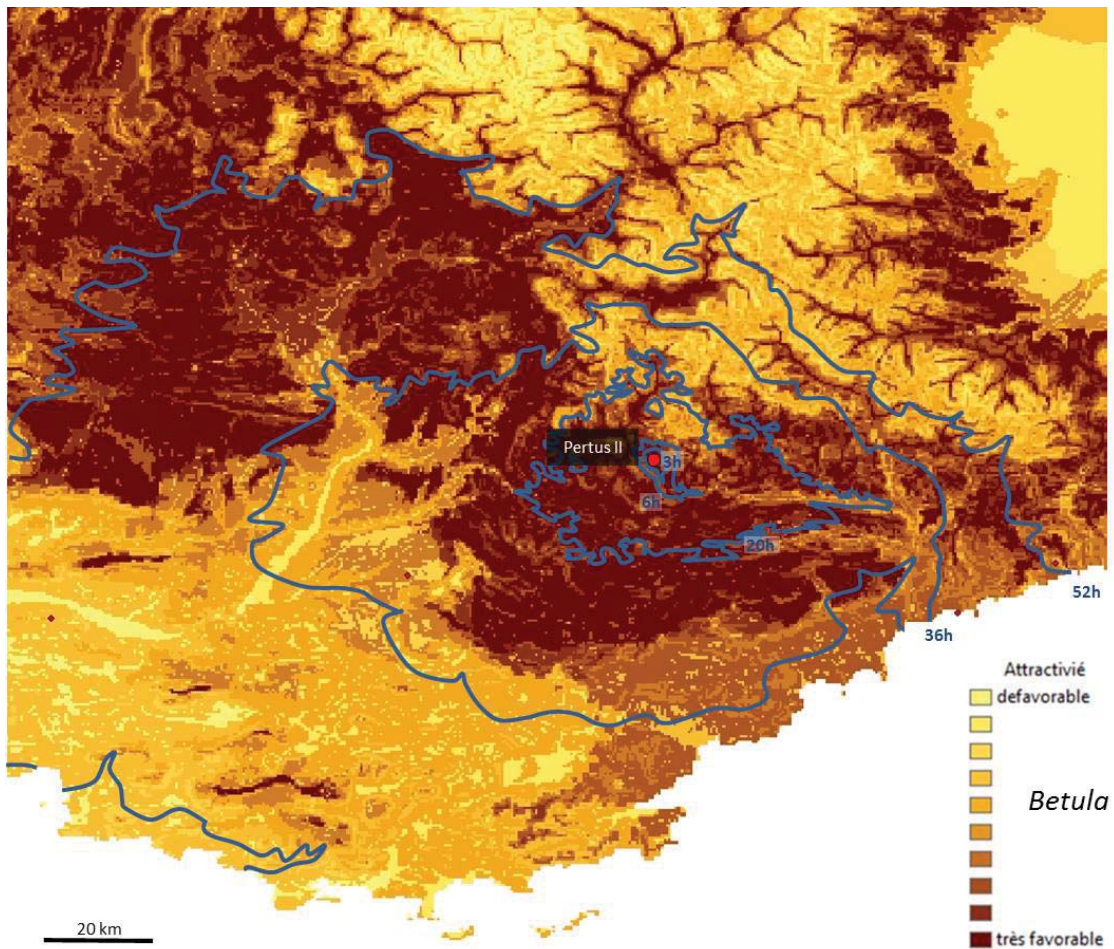


Fig. 131. Carte des distances (en heures de marche) : Site de Pertus II et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

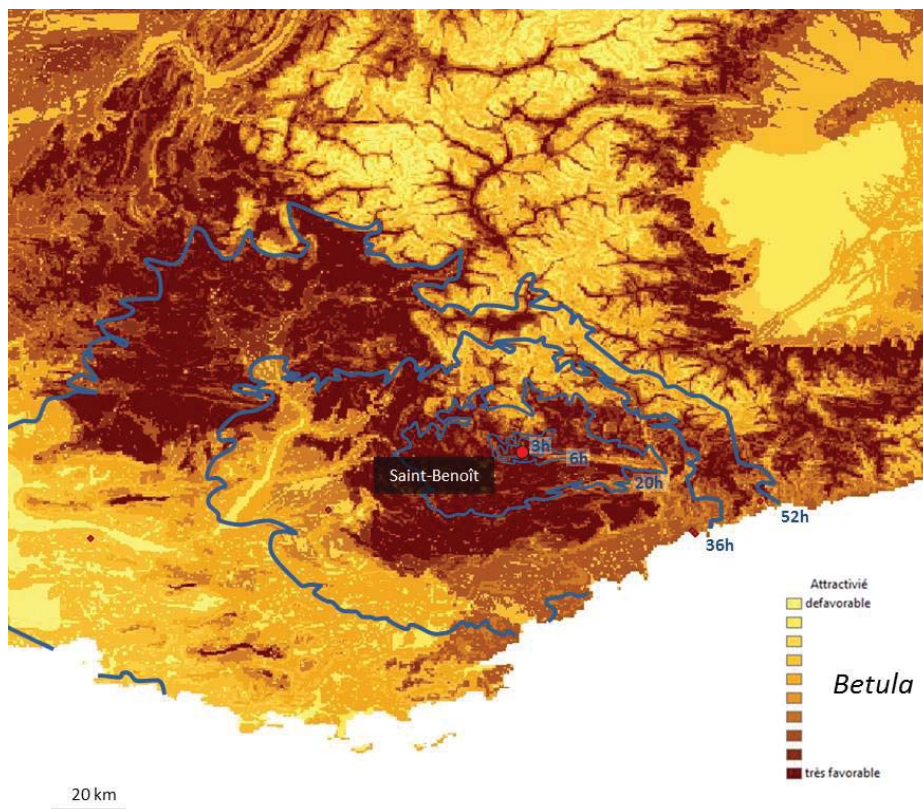


Fig. 132. Carte des distances (en heures de marche) : Site de la Grotte II de Saint-Benoît et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

V.2.3.3. Sites de Provence occidentale (Cazan-l'Heritière) et centrale (Grotte Murée)

Les sites localisés en Provence occidentale (Cazan-l'Heritière), voire centrale (Grotte Murée), semblent plus éloignés des bétulaies.

Depuis la Grotte Murée, les premiers bouleaux isolés sont actuellement localisés à environ 13 h de marche (40 km), mais d'après le modèle actualiste, il est envisageable de retrouver du bouleau dans la sphère voisine à moins de 6 heures en direction des Alpes.

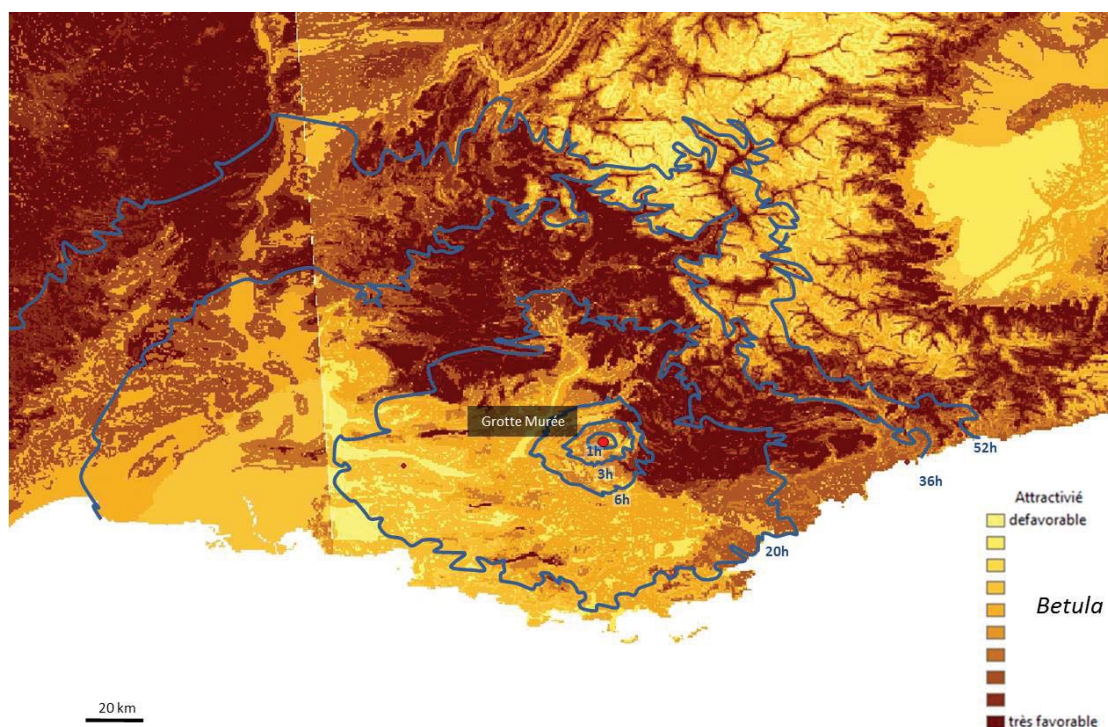


Fig. 133. Carte des distances (en heures de marche) : Site de la Grotte Murée et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

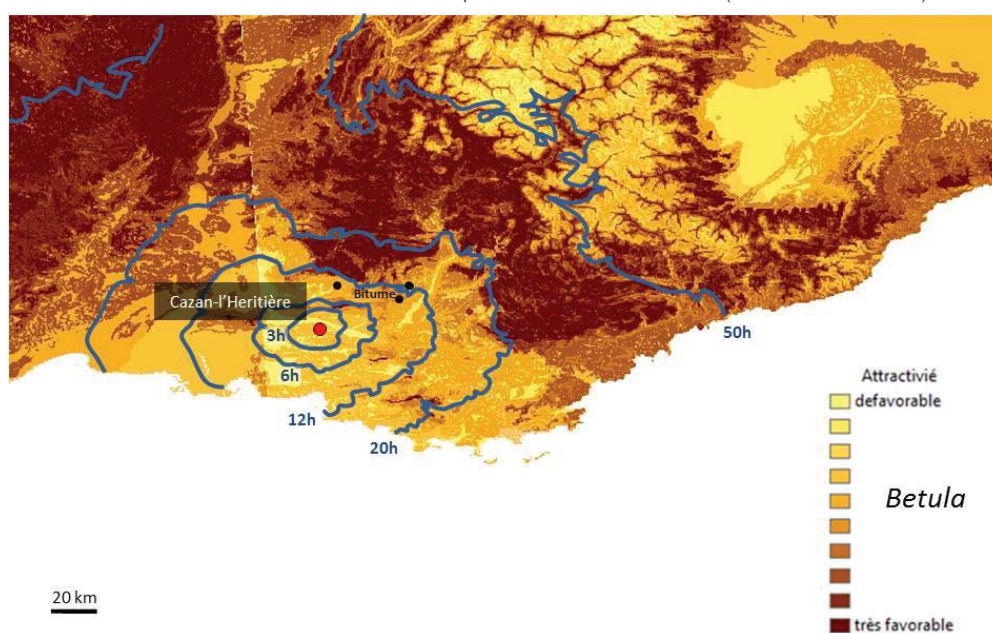


Fig. 134. Carte des distances (en heures de marche) : Site de Cazan-l'Heritière et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

À Cazan-l'Heritière, les données anthracologiques ne témoignent pas d'un environnement favorable pour le bouleau (Thirault *et al.*, 2011). Les distances par rapport aux zones favorables au bouleau sont effectivement plus importantes puisque ces dernières se situent à plus de 12h de marche (plus de 30 km). L'utilisation du brai de bouleau est donc un choix délibéré puisque d'autres ressources végétales, présentes localement (pin notamment) n'ont pas été exploitées pour leurs propriétés adhésives, ni même le bitume localisé dans la zone d'Apt-Manosque-Forcalquier à 9 heures de marche (22 km) sur la route des premières bétulaies.

La cire d'abeille identifiée à Cazan-l'Heritière peut, en revanche, avoir une origine locale. Les abeilles pouvaient butiner différentes variétés de ressources à fleurs (les Ericaceae, par exemple). Aucun indice ne permet cependant d'appréhender le statut sauvage ou domestique des ruches exploitées.

V.2.3.4. Mise en relation avec les réseaux d'acquisition des autres ressources

Quels que soient les sites considérés, lorsque des produits dérivés des Pinaceae ou de la ruche ont été identifiés, on peut supposer qu'ils ont été récoltés à proximité des sites dans la mesure où ces ressources étaient disponibles dans l'environnement immédiat. Le bouleau est éventuellement disponible dans les domaines locaux/voisins des deux sites de Haute-Provence (Pertus II et Saint-Benoît). À Pertus II, le modèle de gestion des dérivés du bouleau pourrait potentiellement fonctionner avec ceux des matières premières argileuses. Les futures opérations archéologiques permettront de mieux évaluer les relations entre le système céramique et celui du brai de bouleau.

Les sites du bord de mer de Provence orientale ou ceux de Provence occidentale/centrale sont, en revanche, plus éloignés des bétulaies. Les zones écologiquement favorables ne sont présentes qu'en limite des aires d'acquisition voisines ou plus distantes encore.

L'écorce ou le goudron pourraient également être intégrés dans les réseaux d'acquisition des géomatériaux et provenir de zones géographiques plus lointaines. Peu de données ont été récoltées pour la phase du Cardial de Giribaldi, mais les phases du Néolithique ancien du site de Pendimoun témoignent par exemple d'une diffusion des silex blonds bédouliens jusqu'en Provence orientale (Binder, 1998). Bien que le Vaucluse ne soit plus densément peuplé en bouleau, ce taxon est aujourd'hui attesté au Ventoux et le modèle actualiste révèle une zone écologique très favorable au bouleau. Les échanges sur de longues distances permettent également d'envisager des transferts avec les régions alpines ou périalpines.

Lors de la formation du complexe chasséen, les échanges et les spécialisations artisanales s'intensifient. Le Chasséen méridional s'inscrit dans ce mouvement général, particulièrement apparent à travers la circulation des matières premières lithiques: silex bédouliens, écolgites et jadéites (Pétrequin *et al.*, 2003), quartz hyalins (Brisotto, 1999; Rostan, 2005 et 2007), obsidiennes (Vaquer, 2006). L'étude des industries lithiques retrouvées à Giribaldi pour ces périodes témoigne notamment de l'importation de quartz et de roches vertes (écolgites, jadéites...) provenant des Alpes (Binder, 2004). À la grotte Murée, les productions polies comprennent des haches et des billes en roche verte alpine (Lepère, 2009). Pour les sites provençaux les plus

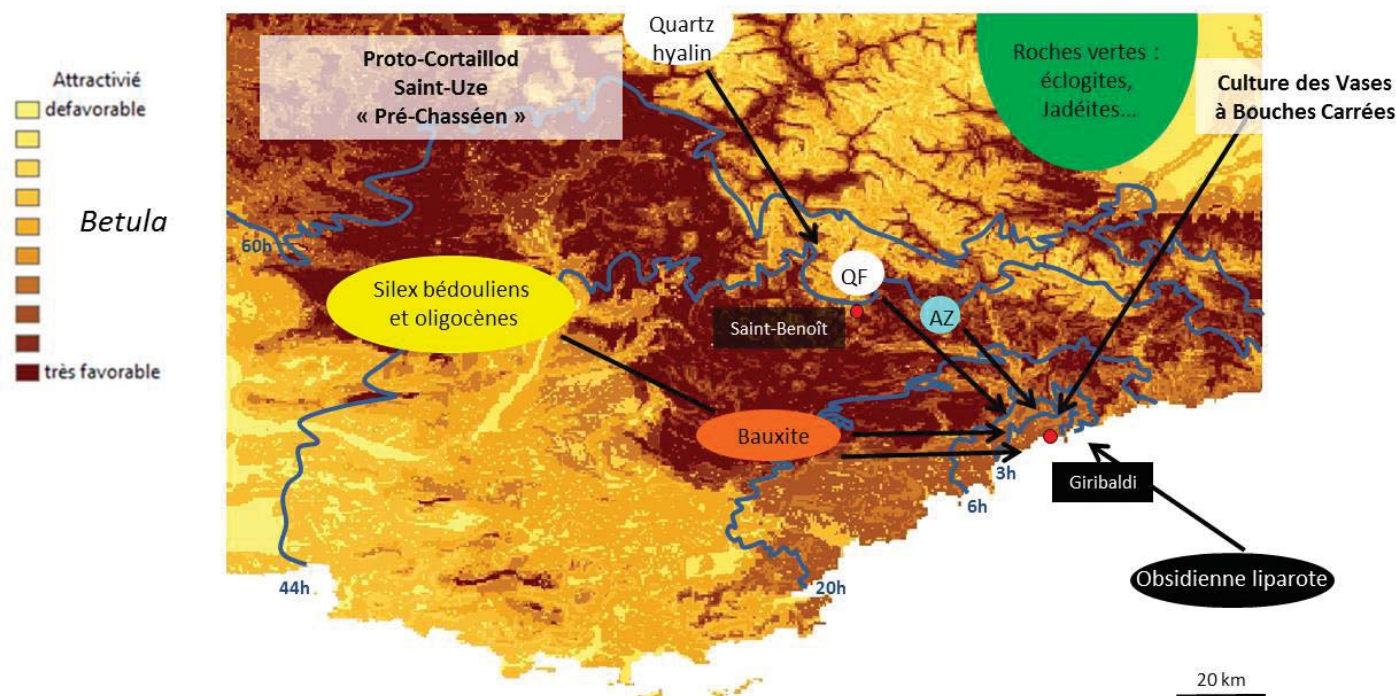


Fig. 135. Carte des distances (en heures de marche) : matières premières lithiques diffusées à Nice-Giribaldi (d'après Binder *et al.*, 2008) et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

éloignés des ressources, une transition des produits dérivés du bouleau par des sites tels que Pertus II ou des sites alpins ou péri-alpins plus au nord peut éventuellement être envisagée.

Trois modèles de diffusion de l'écorce ou du brai de bouleau peuvent être proposés :

- (i) Un modèle intégré dans la gestion d'un territoire / terroir relativement large comme le montrent d'autres activités comme le pastoralisme.
- (ii) Un modèle intégré aux échanges d'autres productions (lithique notamment)
- (iii) Une production et diffusion propres liées à une spécialisation artisanale comparable à celle des productions lithique ou céramique qui éventuellement implique des sites relais.

V.2.4. Les sites du Néolithique final dans le sud de la France

Pour les niveaux du Néolithique final de Pertus II (Provence orientale), les mêmes conclusions que pour les périodes précédentes peuvent être proposées : les plantes exploitées pour leur résine ou pour la production de goudron étaient très vraisemblablement récoltées à proximité du site.

En Provence occidentale, les ressources locales sont également exploitées puisqu'à Bonnieux-Les Fabrys le bitume est utilisé. Les gisements de Apt-Manosque-Forcalquier (Debrand-Passard *et al.*, 1984) sont en effet localisés à environ 3 h (moins de 10 km).

L'identification d'un produit dérivé du bouleau sur le site du Chemin de Barjols (Regert, 2009) est intéressante pour cette période. Le site est en effet distant de 10 heures de marche (environ 40 km) des premières zones favorables aux bouleaux, alors qu'il n'est guère éloigné des forêts de conifères. Des gisements de bitume sont également localisés dans un même rayon que les zones

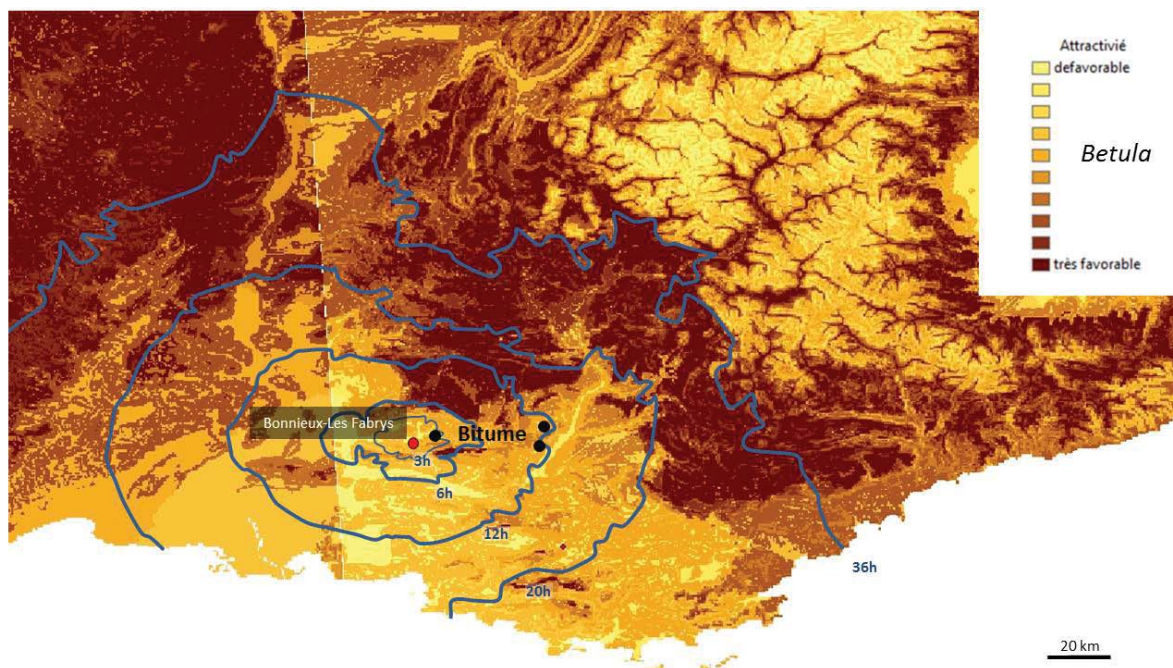


Fig. 136. Carte des distances (en heures de marche) : site de Bonnieux-Les Fabrys et sources de bitume.

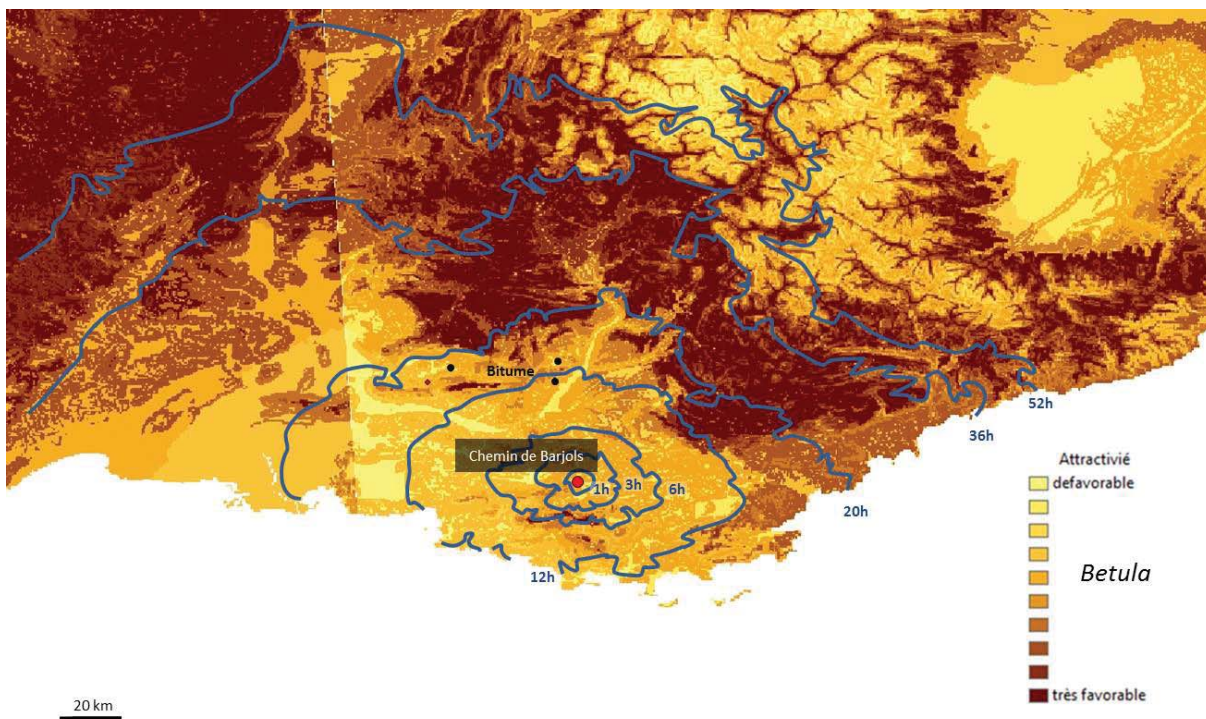
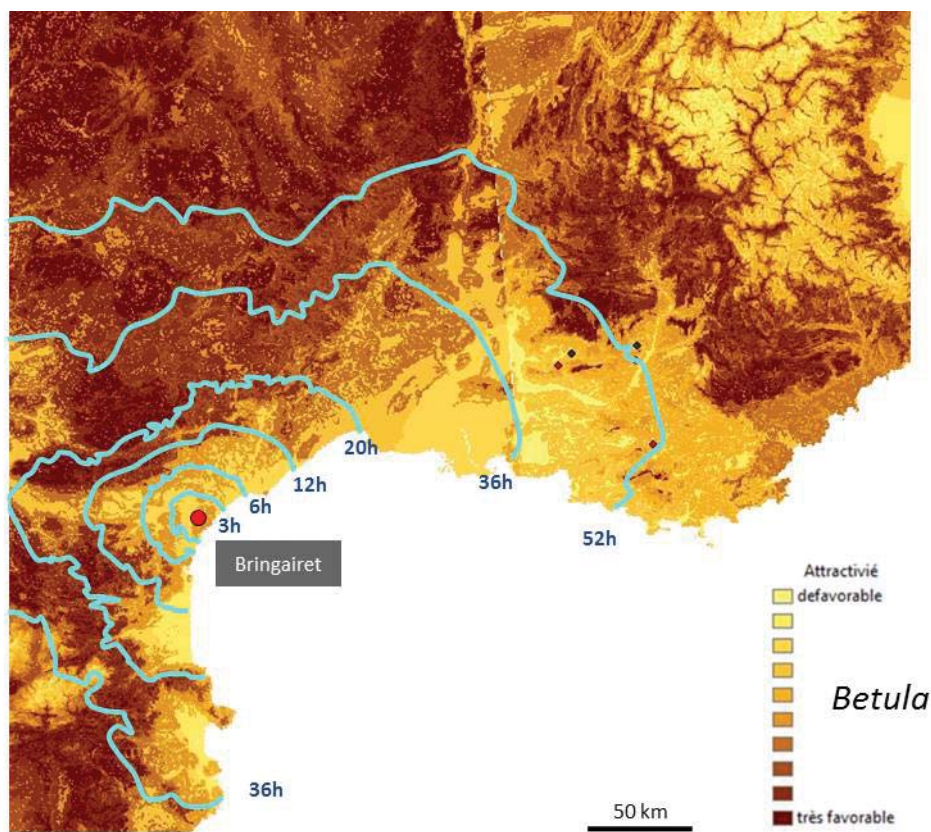


Fig. 137. Carte des distances (en heures de marche) : site du Chemin de Barjols et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

Fig. 138. Carte des distances (en heures de marche) : site de Bringairret et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).



écologiquement favorables aux bétulaies. La réparation de céramiques avec du brai de bouleau semble témoigner d'un choix parmi les différentes substances disponibles. Une utilisation de ce matériau, imposée par un réseau d'échange dense qui tisse de multiples relations sociales, n'est également pas à écarter.

En Languedoc, les zones géographiques favorables au bouleau ne sont pas à proximité du site de Bringairret, les ressources les plus proches étant localisées dans les monts du Caroux et de l'Espinouse qui sont à près de 50 km (12 h de marche). Les zones très favorables aux bouleaux sont également présentes à distance équivalente en direction des Pyrénées.

V.2.5. La Corse au premier âge du Fer

En Corse, les analyses palynologiques effectuées sur des séquences en lac pour l'Holocène témoignent de la présence du bouleau sur l'île (Reille *et al.*, 1999). La matière première nécessaire à la fabrication du brai de bouleau peut donc avoir été récoltée directement sur l'île.

À Cuciurpula, *Betula* n'est pas retrouvé parmi les taxons identifiés lors de l'analyse anthracologique provenant du foyer de la structure 1 (US 105, VII^e siècle BCE). L'étude effectuée par V. Py (400 charbons analysés, 19 taxons identifiés correspondant à 15 espèces ou genres différents) a permis de montrer que conformément à la localisation du site (1 000 m d'altitude), les combustibles étaient principalement originaires des étages mesoméditerranéen et supraméditerranéen et dans une moindre mesure des étages montagnard et subalpin (Pêche-Quilichini *et al.*, 2010b). Ces données indiquent une pratique fondée sur une collecte non sélective du bois disponible dans l'environnement et donnent une idée de la couverture végétale locale de Cuciurpula. Le pin est

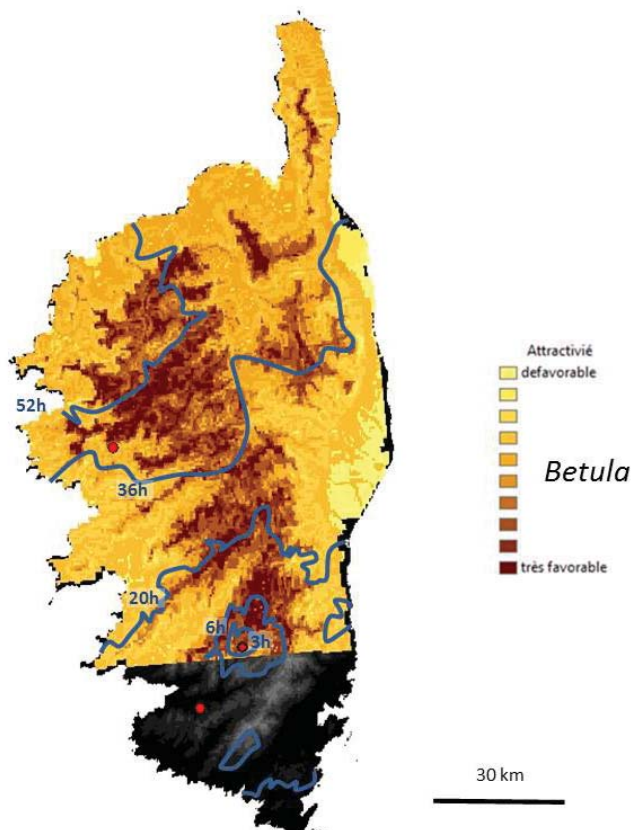


Fig. 139. Carte des distances (en heures de marche) : site de Cuciurpula et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

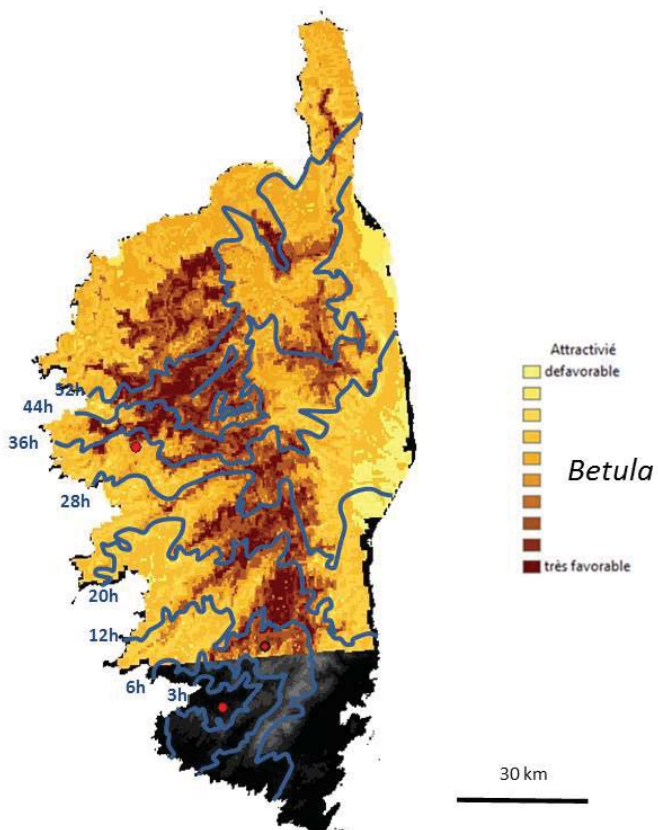


Fig. 140. Carte des distances (en heures de marche) : site de Santa Barbara et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

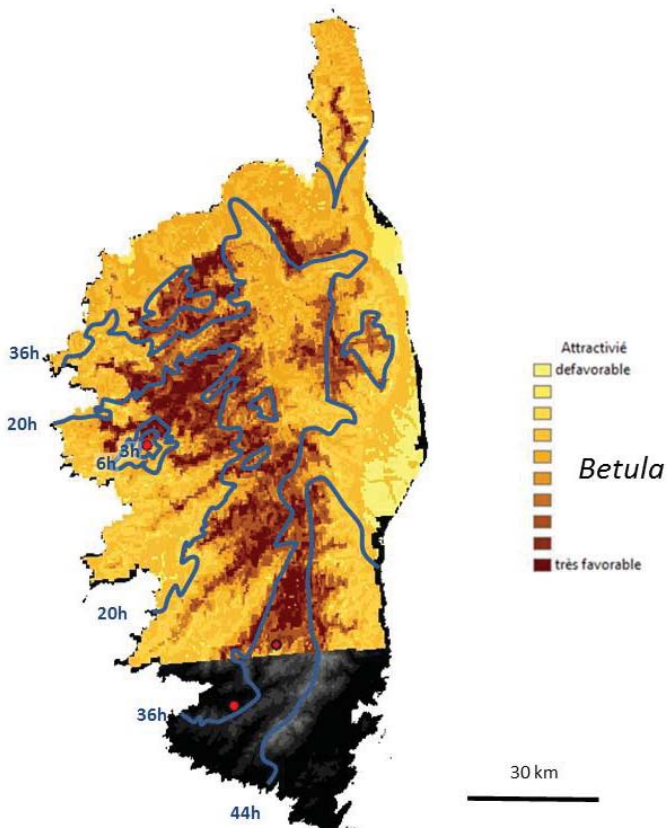


Fig. 141. Carte des distances (en heures de marche) : site d'Albitrone et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).

notamment présent et représente 13 % des fragments de charbons identifiés (Pêche-Quilichini *et al.*, 2010b; Rageot *et al.*, accepté). Les agropasteurs ont ponctuellement pu parcourir des zones où le bouleau est présent. Toutefois, seuls des bouleaux isolés sont présents à proximité du site. Cette ressource semble insuffisante par rapport à la consommation élevée de goudron sur le site. Les bétulaies les plus proches de Cuciurpula sont aujourd'hui localisées au-delà de la sphère régionale, en direction du centre de l'île à environ 20 heures de marche vers le nord (30 km). La modélisation des zones les plus favorables au bouleau indique cependant qu'il est envisageable de s'approvisionner à moins de 6 h du site et donc dans le domaine «voisin». Les bétulaies sont plus abondantes au nord-ouest de l'île mais sont alors situées à 50 h de marche. L'absence du bouleau dans les spectres anthracologiques et la large exploitation de son écorce pour produire un goudron (cf. chapitre 3), voire pour d'autres activités (cf. chapitre 1), témoignent d'une gestion spécifique de l'écorce de bouleau par les habitants de Cuciurpula et, vraisemblablement d'un approvisionnement direct ou indirect dans des zones relativement éloignées du site. Les argiles utilisées pour la production de céramique, quant à elles, sont présentes localement et ne participent donc pas du même système d'acquisition.

Les distances entre les bétulaies et le site de Santa Barbara, où du brai de bouleau est également attesté (Pêche-Quilichini *et al.*, 2010b), sont plus importantes que celles de Cuciurpula. Le site est un peu plus proche des ressources du nord-ouest de l'île (35 h, 65 km) mais plus éloigné de celles du centre (12 h, 20 km). Une relation entre les deux sites pour le transfert des produits dérivés du bouleau peut être envisagée.

Le site d'Alibtrone, localisé au nord de l'île, peut potentiellement intégrer dans sa sphère locale (< 3 h de marche) des zones très favorables aux bouleaux.

Les matières premières des autres substances naturelles identifiées à Cuciurpula (cire d'abeille, résine et goudron de pin) résultent probablement d'une acquisition dans la sphère locale : probablement le pin corse pour la résine et le goudron.

V.3. **EXPLOITATION DES SUBSTANCES NATURELLES AUX PROPRIÉTÉS ADHÉSIVES, HYDROPHOBES ET ODORIFÉRANTES : NOUVELLES DONNÉES EN PRÉ ET PROTOHISTOIRE**

Les résultats obtenus dans ce travail de doctorat ont permis de renouveler considérablement les informations concernant l'exploitation des matériaux aux propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes en Méditerranée nord-occidentale. En effet, préalablement à nos recherches, les seules données disponibles pour toute la Préhistoire dans cette région provenaient de l'étude de deux sites : Il s'agissait de brai de bouleau identifié au Paléolithique moyen à Campitello en Toscane (Mazza *et al.*, 2006) et des substances organiques provenant des niveaux de la fin du V^e millénaire BCE du site de Giribaldi dans les Alpes-Maritimes (Binder *et al.*, 1990; Regert *et al.*, 2000). Au sein des sociétés protohistoriques, les données n'étaient pas plus nombreuses, puisqu'une seule étude présentant des analyses chimiques est répertoriée pour le site du Bronze final de La Fangade. Elle a permis de révéler l'exploitation d'une résine de pin (Regert, 2004).

V.3.1. Première moitié du VI^e millénaire BCE

Les deux échantillons analysés à Colle Santo di Stefano (5800-5600 cal BCE) témoignent de l'exploitation de bitume pour réparer des récipients en céramique dans le Néolithique ancien à céramique imprimée. Il est éventuellement associé à des matières grasses, bien que cette seconde substance puisse résulter du contenu alimentaire du récipient. Il s'agit de l'exploitation la plus occidentale de ce matériau qui, à la même période continue d'être exploitée au Proche et au Moyen-Orient (identifié sur le site de Tell el'Oueili d'après Connan, 1999 et Connan et Van de Velde, 2010). Le manque de données concernant ces matériaux, notamment en Grèce et au sud de la péninsule italienne, permet difficilement de parler de son introduction lors de la Néolithisation des Abruzzes. Les sources de bitume présentes localement ont certainement dû favoriser le choix de ce matériau.

Au regard de ces données, certes toujours très éparées pour le début du VI^e millénaire BCE, Il est simplement possible de conclure que le bitume semble être exploité en Méditerranée et au Proche-Orient (réparation et imperméabilisation de récipient), dans des zones proches des sources naturelles. En Europe, les seules données disponibles sont issues des sites mésolithiques de Scandinavie. Du brai de bouleau est identifié dans les niveaux du Maglemose-Kongemose (Aveling et Heron, 1999; Stern *et al.*, 2006).

V.3.2. Seconde moitié du VI^e millénaire BCE

Le bitume continue d'être exploité dans les Abruzzes au Néolithique moyen à poteries peintes et à bandes rouges (5400-5000 BCE). Les deux échantillons étudiés provenant des sites de Colle Cera et de Catignano témoignent de l'utilisation d'une ressource locale ou régionale pour des réparations de céramique. Du brai de bouleau est pour la première fois identifié en Provence et en Catalogne dans les niveaux du Cardial (5500-5000 BCE). Il est mélangé à une graisse animale à La Draga (sur la partie externe d'un bracelet en marbre) et identifié pur, sous forme de fragment centimétrique à Giribaldi (couche 6).

À partir de cette période, le brai de bouleau semble donc utilisé, au moins ponctuellement, de la Scandinavie jusqu'au nord des côtes méditerranéennes proches de reliefs importants (Pyrénées, Alpes, Balkans). En Méditerranée orientale, du brai de bouleau est également utilisé sur les sites néolithiques grecs contemporains de Makriyalos et de Paliambela (Urem-Kotsou *et al.*, 2002; Mitjidou *et al.*, 2008). À Makriyalos, une seconde substance est observée: du goudron et de la résine de Pinales sont identifiés pour des fonctions similaires (réparation et imperméabilisation). Au nord des Alpes, dans les niveaux du Rubané, du brai de bouleau est également retrouvé à Podří l'Cortri en Belgique, à Brunn am Gebirge en Autriche (réparation et procédés décoratifs) ainsi que dans les niveaux Kongemose/Ertebølle (Mésolithique) à Bokeberg en Suède (Bosquet *et al.*, 2001; Sauter *et al.*, 2002a; Aveling, 1997; Aveling et Heron, 1998).

Les études concernant ces matériaux restent cependant très peu développées particulièrement en Méditerranée-nord occidentale. Une conservation moins importante des substances naturelles peut en partie l'expliquer pour ces périodes anciennes. Cependant, l'identification de brai de

bouleau à Giribaldi, à Paliambela et à Makriyalos, mais également de goudron, voire de résine de Pinaceae, montre que ces matériaux organiques peuvent être préservés en dehors de contextes de conservation très favorables (lacustres et tourbières par exemple). Les collections des opérations archéologiques les plus anciennes sont peut-être à revisiter avec un regard plus attentif pour ces substances. Cependant, l'absence de traces de matière adhésive dans les collections des couches du Cardial de Pendimoun et plus généralement dans le midi de la France (communication Didier Binder) ou en Corse (communication K. Pêche-Quilichini) semble indiquer que les goudrons végétaux et le bitume étaient peu exploités à cette période en Méditerranée nord-occidentale, tout au moins en l'état actuel des connaissances.

Les données disponibles permettent cependant de poser de premières hypothèses concernant la gestion de ces matériaux. Le bitume, le brai de bouleau et les exsudats de Pinaceae sont utilisés pour leurs propriétés adhésives et/ou hydrophobes.

La nature des substances choisies est souvent liée aux ressources en matière première locale :

- (i) Le bitume semble exploité uniquement dans les zones proches des sources naturelles (Abruzzes et Proche-Orient) ;
- (ii) Le brai de bouleau est utilisé au nord des Alpes, dans des régions à hautes densités de l'essence *Betula* ;
- (iii) Les résines/goudrons de Pinaceae identifiés en Grèce sont potentiellement disponibles localement (pin, sapin, voire épicéa).

La présence de goudron d'écorce de bouleau identifié en Méditerranée (Catalogne, Provence et au nord de la Grèce) est donc singulière puisqu'il s'agit de régions où *Betula* est rarement retrouvé. Une stratégie d'acquisition depuis des territoires plus lointains pour ce produit devait donc être intégrée à la gestion globale des ressources. Elle pouvait éventuellement être associée aux réseaux d'échanges des autres matériaux (envisageable pour La Draga et Giribaldi).

Au Proche-Orient, le choix de se procurer du bitume provenant de sources plus éloignées mais suivant les axes commerciaux principaux des périodes de l'Obeid 3-4 dans les sites de Tell es-Sawwan et de Tell el'Ouei montre que les systèmes d'acquisition des substances adhésives peuvent être complexes (Connan, 1999 ; Connan et Van de Velde, 2010).

V.3.3. Seconde moitié du V^e millénaire

L'intensification des échanges observés lors de la formation du complexe chasséen (Binder *et al.*, 2008 ; Brisotto, 1999 ; Pétrequin *et al.*, 2003 ; Rostan, 2005 et 2007 ; Vaquer, 2006) pourrait expliquer une diffusion du brai de bouleau (ou de son écorce), plus importante dans des aires géographiques où *Betula* est absent.

V.3.3.1. Nature et fonction des substances naturelles

Les sept grammes de fragments identifiés sur le site de Giribaldi entre les phases du VBG2 / Protochasséen (Giribaldi B: 4500 – 4350 cal BCE) et du Chasséen ancien (Giribaldi C: 4375/4350 et 4100/4050 cal BCE) témoignent d'une exploitation importante du brai de bouleau en Provence orientale dans la seconde moitié du V^e millénaire. Malgré l'identification

d'un fragment de brai de bouleau dans les niveaux du Cardial de Giribaldi, son utilisation en continu depuis le VI^e millénaire ne peut, cependant, pas être certifiée. En effet, aucune trace de son exploitation n'est observée au cours de la première moitié du V^e millénaire (phase Giribaldi A: préchasséenne-VBQ1 datée à 4700/4600 – 4500 cal BCE).

Pour la première fois en Méditerranée, du bitume et du brai de bouleau sont identifiés sur un même site, à la Grotta dei Piccioni dans les niveaux de la phase tardive de la culture Ripoli. La conservation de l'usage du bitume dans les Abruzzes est à souligner puisqu'il est uniquement retrouvé dans les zones rituelles de la grotte. Les céramiques figulina qu'il a servi à réparer sont toutes déposées dans les *Circoli*. La valeur symbolique d'un matériau exploité dans la région au moins depuis le début du VI^e millénaire n'est pas à écarter. Le brai de bouleau est également identifié dans ces mêmes niveaux sans qu'une chronologie plus précise ou sa localisation exacte n'aient pu être déterminées. On ne peut donc pas discuter d'un éventuel changement ou d'une diversification des matériaux utilisés à partir de cette période dans les Abruzzes. Aucune interprétation ne peut, non plus, être proposée sur le choix de la nature d'une substance en fonction des contextes de dépôts. L'association du brai de bouleau à des activités domestiques plutôt que rituelles n'est pas à exclure.

Les fonctions observées pour ce matériau lors des phases B et C de Giribaldi (4500-4000 cal. BCE), consistent en la fixation de pointe osseuse, voire lithique. Les brais de bouleau identifiés à la Grotte II de Saint-Benoît, autre site des Alpes-Maritimes probablement chasséen, mais également dans la phase tardive du Ripoli de la Grotta dei Piccioni (4500-4200 cal. BCE), sont destinés à la réparation de céramique.

V.3.3.2. Systèmes de production et diffusion du brai de bouleau

Les produits dérivés du bouleau et leurs usages sur la côte provençale et dans les Abruzzes sont peut-être à mettre en relation avec les pratiques identifiées dans les régions plus septentrionales. Au Luxembourg dans la période de Rössen (Waldbillig- « Karelsé ») et au nord de la France dans le Michelsberg (Beaurieux) et le Grossgartach (Rosheim), le brai de bouleau est utilisé pour les mêmes utilisations qu'à Giribaldi (cf. chapitre 1 ; Langlois *et al.*, 2005 ; Regert, 2004). Sur ce site provençal, le brai de bouleau pourrait, par exemple, être intégré aux réseaux d'échanges des roches vertes provenant des régions alpines. Les influences du Cortaillod semblent être perceptibles sur les pointes osseuses sur lesquelles du brai de bouleau a été identifié à Giribaldi (communication I. Sénépart ; Binder, 2004).

Les systèmes de production des brais de bouleau identifiés dans les niveaux contemporains de la Grotta dei Piccioni (système A) et de Giribaldi phase B (Système G) sont cependant différents. Un transfert du produit fini entre les deux sites semble donc à exclure, ainsi qu'une origine commune si le goudron plutôt que l'écorce était diffusée.

À partir du Chasséen ancien, le système G continue d'être utilisé pour la fabrication de brai de bouleau à Giribaldi phase C. Cependant, un second système (F) est identifié dans les mêmes couches. Au même moment, des changements sont observés sur le site au sein de l'industrie lithique et pour les décors céramiques (Binder, 2004).

Un système de type «simple-pot» (F) est également utilisé pour fabriquer le brai de bouleau retrouvé dans la Grotte II de Saint-Benoît. La localisation à des altitudes plus élevées de Saint-Benoît permet aux populations ayant occupé la grotte d'avoir vraisemblablement accès à *Betula*. Une production de goudron local de type « simple-pot » peut être envisagée. D'après nos expérimentations, une telle fabrication est rapide mais nécessite plus d'attention. La découverte à Giribaldi C de brais de bouleau issus de deux systèmes de production pourrait témoigner d'un approvisionnement à partir de deux aires de production distinctes ou encore de l'importation d'un type de brai associé à une production locale d'un second. De nouvelles études sur des échantillons de Haute Provence et de régions alpines plus lointaines permettront de mieux appréhender les réseaux d'acquisition. Ces résultats témoignent, d'ores et déjà, d'une demande et d'une consommation importante en brai de bouleau dans la phase C de Giribaldi pour des utilisations qui restent à identifier.

V.3.4. Transition du V^e-IV^e millénaire et première partie du IV^e millénaire

En Provence, cette période correspond au Chasséen récent. Ce contexte culturel est caractérisé par la mise en œuvre du traitement thermique contrôlé du silex bédoulien, qui facilite le débitage par pression et en généralise la pratique (Binder, 1991 ; Léa, 2005, Binder *et al.*, 2008). L'étude des corpus céramiques de Provence, effectuée par C. Lepère (Binder et Lepère, 2014 ; Lepère, 2009 ; Lepère, 2012a), a permis d'affiner la chronologie et de discerner plusieurs étapes pour le Chasséen récent.

V.3.4.1. Nature et fonction des substances naturelles

Les résultats obtenus sur des corpus importants ont permis de révéler une exploitation intense de certaines substances naturelles en Provence. Préalablement à ce travail, aucune donnée n'était disponible pour le Chasséen récent ou classique. Nos recherches ont conduit à mettre en évidence une diversification des matériaux exploités. En effet, outre du brai de bouleau, différentes résines de *Pinaceae* ont été identifiées à Pertus II et de la cire d'abeille, associée à ces substances, a été détectée à Cazan-l'Héritière. Principalement utilisés pour leurs propriétés adhésives (réparation et emmanchement), brai de bouleau et résines de *Pinaceae* ont aussi été exploités pour leurs propriétés imperméabilisantes. Ces informations sont à mettre en relation avec ce qui a déjà été publié pour les périodes contemporaines, plus au nord. Dans le sud de l'Allemagne, à Ergolding Fischergasse (Altheim), une diversification des substances est également observée puisque le brai de bouleau, un exsudat de conifère et de la cire d'abeille sont identifiés (Bonfiel *et al.*, 1997, Heron *et al.*, 1994). Enfin, au Néolithique Moyen Bourguignon dans les sites de Clairvaux XIV et Clairvaux VII (Mirabaud *et al.*, 2009), le brai de bouleau (associé à de la cire d'abeille dans un fragment) est un matériau plurifonctionnel largement exploité.

V.3.4.2. Systèmes de production et diffusion du brai de bouleau

Différents systèmes de production ont été identifiés. Un système technique (D) semble avoir été utilisé pour produire du brai de bouleau retrouvé dans toute la Provence tout au long du Chasséen

récent (étapes C à D2, d'après Lepère, 2012a), voire terminal. Son utilisation est attestée pour les brais de bouleau retrouvés en Haute-Provence (Pertus II) sur les côtes de Provence orientale (Nice-Fodéré et Pendimoun, phase 2A) et en basse-Provence (Cazan-l'héritère, st 6). Un second système (A) est identifié à Pertus II. Le brai produit correspond chimiquement aux premières exsudations et ne semble pas avoir été utilisé pour ses propriétés adhésives (impermeabilisation des récipients?). Deux goudrons d'écorce de bouleau aux propriétés physiques différentes dédiés à deux fonctions différentes ont été produits à Pertus II. Les futures études des échantillons issus des prochaines opérations archéologiques menées sur le site permettront de préciser si ces deux systèmes sont liés à deux occupations différentes ou non et de définir les éventuelles interactions avec le système technique céramique. Un troisième système (E) a été utilisé pour produire le brai de bouleau retrouvé à la Grotte Murée tout au long de la Première partie du IV^e millénaire. La présence d'un négatif de tissu (en cour d'étude) sur l'une des deux boules de brais témoigne du transport du produit fini (plus précisément le produit du traitement thermique primaire) et non de l'écorce. Les traces laissées par le tissu indiquent que le brai était encore en partie visqueux lorsqu'il a été enveloppé. Ces boules sont les rares exemples témoignant de la mobilité de ces matériaux en Préhistoire. Seuls les pains de brai découverts en Grande Bretagne et en Scandinavie étaient alors connus.

Afin de comparer la nature des matériaux exploités et surtout les systèmes de production des brais de bouleau utilisés dans les régions plus septentrionales, les échantillons d'un site du Néolithique Moyen Bourguignon (Lyon-Favorite) et de deux sites du Néolithique Moyen Armoricaire (Le Moustoir et Mein er Roh) ont été étudiés. La présentation des sites (contextes funéraires) et les résultats analytiques sont disponibles en annexe 3. Les brais de bouleau identifiés à Lyon-Favorite ont été utilisés pour réparer un récipient céramique. Les brais issus des sites bretons résultent probablement de dépôts symboliques (voire d'un usage odoriférant). L'état de conservation très dégradé des échantillons de Lyon-Favorite, n'a pas permis d'identifier un système de production. En ce qui concerne l'échantillon breton de Mein er Roh, la signature moléculaire du brai de bouleau est quasiment identique à celle des boules retrouvées dans les deux couches du Chasséen récent de la Grotte Murée. L'introduction d'un goudron non solide dans la céramique corrobore l'hypothèse de l'utilisation d'une technique de production semblable au système E. Le matériau semble, en effet, avoir été coulé ou fondu dans un récipient céramique pour en prendre la forme après solidification (communication S. Cassen).

Au début du IV^e millénaire, Le système D est donc utilisé pour produire du brai de bouleau répandu dans toute la Provence et pourrait être considéré comme un marqueur culturel commun des différentes étapes du Chasséen provençal. Il s'agit maintenant d'étendre l'étude aux régions frontalières pour le confirmer. Le Système E, utilisé pour produire les boules de brais importés à la Grotte Murée semble également avoir été adopté pour la fabrication du goudron retrouvé en Bretagne. Poser l'hypothèse d'une diffusion très large du brai de bouleau ou des savoir-faire est cependant encore trop prématuré. Il faudra au préalable multiplier les analyses d'échantillons. Les réseaux couvrant des distances aussi importantes sont toutefois connus pour cette période et intègrent notamment les roches alpines et les coupes-à-socle (Cassen et François, 2007). Le réexamen, au regard des nouveaux résultats présentés dans ce travail de doctorat, des brais

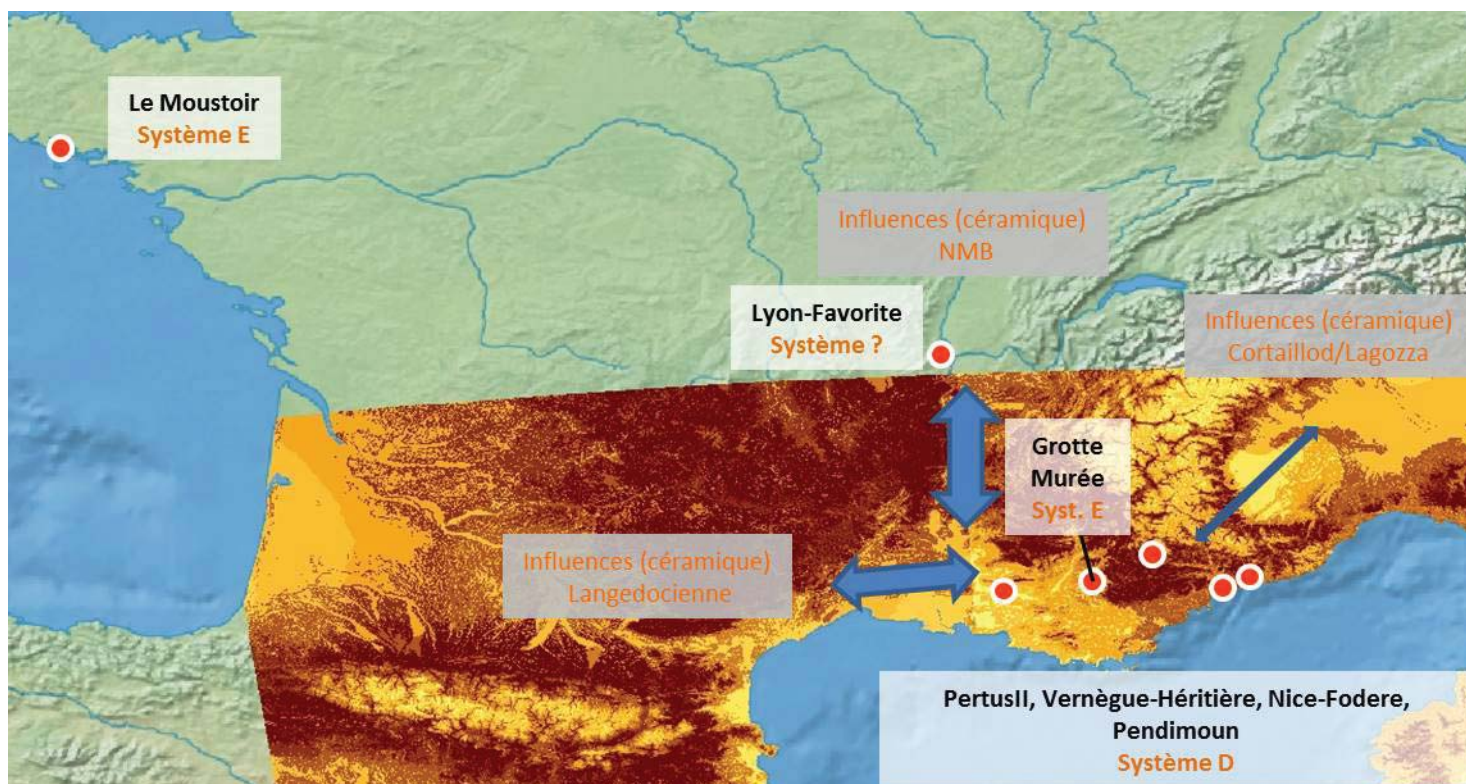


Fig. 142. Sites étudiés du IV^e millénaire cal BCE : brais de bouleau et systèmes de production associés. de bouleau faiblement dégradés et standardisés identifiés en contexte Néolithique Moyen Bourguignon, permettra certainement d'apporter de premières réponses. Une large exploitation du brai de bouleau était, jusqu'à présent, uniquement connue dans cet autre contexte culturel contemporain (Mirabaud *et al.*, 2009). Les dernières étapes du Chasséen récent témoignent de solides interactions avec le Néolithique Moyen Bourguignon, le Cortaillod/Lagozza (Lepère, 2012a). Mais la diffusion des styles céramiques en Provence est plutôt à rapprocher du Néolithique Moyen Bourguignon (Beeching, 1995, Lepère, 2012a).

V.3.5. Le Néolithique final au sud de la France

Les échantillons étudiés sont beaucoup moins nombreux au Néolithique final et moins bien caractérisés d'un point de vue chronologique que pour les périodes précédentes. Le brai de bouleau est toujours exploité dans le sud de la France puisqu'il est identifié en Languedoc dans la grotte de Bringairet, en Provence occidentale sur le site de Chemin de Barjols (Regert, 2009) et en Provence orientale à Pertus II (couches A-C). De la résine ou du goudron de Pinaceae est également retrouvé à Pertus II.

Le brai de bouleau utilisé pour emmancher une lame de silex du Néolithique final est pour la première fois identifié en Languedoc (Grotte de Bringairet) dans une région éloignée des bétulaies. La valeur symbolique du brai de bouleau n'est probablement pas à écarter. Ce matériau a, en effet, été découvert dans une cavité sépulcrale associée à des objets de prestige.

L'exemple des fosses imperméabilisées à Bonnieux-Les Fabrys montre pour le Néolithique final de Provence, que le bitume est uniquement exploité lorsque les sources naturelles sont proches (gisement d'Apt-Manosque-Forcalquier). Le choix de s'approvisionner en bitume semble s'opérer lorsque les sources sont disponibles dans l'aire d'approvisionnement (locale). L'exemple du site de Chemin de Barjols indique que le brai de bouleau est préférentiellement recherché pour la réparation de la vaisselle alors que cette ressource est plus lointaine que les gisements de bitume d'Apt-Manosque-Forcalquier. L'utilisation de bitume pour ses propriétés hydrophobes et du brai de bouleau pour ses propriétés adhésives en Provence occidentale peut également être envisagée.

Au Néolithique final, le brai de bouleau (ainsi qu'un autre goudron d'écorce) et le bitume sont également utilisés dans le Jura sur les sites de Chalain 4, 3 et 2 (Regert *et al.*, 1998, 2000). Le bitume est cette fois le matériau importé et le brai de bouleau le matériau local.

Excepté au Proche-Orient (exploitation du bitume), aucune donnée n'est disponible pour le reste de la Méditerranée.

V.3.6. L'exploitation des résines et goudrons végétaux dans les premiers siècles du I^{er} millénaire (BCE)

Peu de données sont publiées pour l'âge du Bronze en Europe de l'ouest. Du brai de bouleau est identifié sur la face externe d'une céramique à Buchsberg en Autriche (Hayek *et al.*, 1990) dans la première moitié du II^e millénaire. Toutefois, une série de matériaux adhésifs utilisés pour réparer des récipients en céramique a récemment été découverte au lac du Bourget (Savoie). L'analyse de ces échantillons permettra d'accroître les informations concernant ces matériaux dans les Alpes.

En Méditerranée orientale, des substances aussi variées que des résines de pistachier, de pin, de l'encens, des gommes ou encore des composés protéiques ont été retrouvées (Clark, 2006, Mathe *et al.*, 2004; Buckley et Evershed, 2001). Le bitume est toujours largement exploité au Proche-Orient (Connan *et al.*, 2006b, Adam *et al.*, 2013).

En Méditerranée nord-occidentale, seule une résine de pin, retrouvée à l'intérieur d'un récipient en céramique a été identifiée en Languedoc sur le site du Bronze final de La Fangade.

Si les produits lipidiques sont généralement très sensibles aux dégradations naturelles, la question d'une perte d'utilisation des goudrons végétaux et plus particulièrement du brai de bouleau dans le sud de la France peut se poser. En Provence, aucune trace de matériaux adhésifs n'est répertoriée sur les collections céramiques à ce jour (communication T. Lachenal) et ce, malgré les transferts de savoir-faire avec les régions alpines (Lachenal, 2010).

En Corse, des adhésifs utilisés pour réparer et imperméabiliser des récipients céramiques ont récemment été observés dans les niveaux du Bronze final de Cuciurpula. La série n'a pas encore été analysée, mais permet d'envisager que des résines ou des goudrons végétaux ont été exploités. Parmi les collections corses du Bronze ancien et moyen, aucune trace de tels matériaux n'a, par contre, été observée à ce jour (Communication K. Pêche Quilichini).

V.3.6.1. Du goudron de pin en Méditerranée et du brai de bouleau au nord des Alpes

Les goudrons de pin identifiés à l'intérieur des amphores du port de Marseille confirment les résultats des travaux précédant pour cette aire chrono-culturelle (cf. chapitre 1, Colombini *et al.*, 2009 ; Garnier, 2003 ; Connan et Nissenbaum, 2003). Les amphores étudiées sur le site de Marseille-Jules Vernes témoignent de marchandises directement débarquées dans le port provenant du pourtour Méditerranéen. L'hypothèse d'une importation de goudron de pin à Marseille peut se poser, notamment lorsqu'il s'agit de la seule substance identifiée. L'identification de matières grasses dans certaines d'entre elles (amphores étrusques et de Lesbos) semble également témoigner de son utilisation comme imperméabilisant voire, comme un agent de saveur. L'absence de travaux expérimentaux permet difficilement de répondre aux questions concernant les systèmes de production des goudrons de pin. Des systèmes moins hermétiques que les procédés par double-pot semblent cependant avoir été utilisés à Lesbos et dans le sud de l'Italie.

Au nord des Alpes et des Balkans, le brai de bouleau est toujours utilisé pour de multiples fonctions souvent pur (cf. Chapitre 1 ; Regert, 2005, Ribechini *et al.*, 2011 ; Sauter *et al.*, 2002b ; Doracic *et al.*, 2012 ; Hayek *et al.*, 1990 et 1991). En parallèle des études menées sur les sites méditerranéens, des analyses d'échantillons retrouvés en Champagne au V^e siècle (présenté en annexe 3) ont permis de confirmer la prépondérance du brai de bouleau au nord de la France et de témoigner de l'importance que revêt ce matériau puisqu'il est utilisé pour restaurer de la vaisselle déposée en contexte funéraire.

V.3.6.2. L'exception corse au premier âge du Fer

En Corse, une période de changements significatifs est observée dans les systèmes socio-économiques et dans la gestion des territoires à l'âge du Fer. Pourtant, cette période a peu attiré l'attention des archéologues jusqu'à récemment (Garcia, 2012 ; Lechenault, 2011 ; Pêche-Quilichini, 2011). Les recherches menées sur l'île ont, en effet, pendant longtemps été focalisées sur l'âge du Bronze et les grands complexes de fortification ou sur les civilisations antiques phénicienne, étrusques, grecques et romaines (Pêche-Quilichini, 2012a).

Les substances naturelles étudiées jusqu'en Méditerranée nord-occidentale proviennent toutes du monde grec ou étrusque. Aucune analyse n'avait permis d'acquérir des informations pour les sociétés protohistoriques. Au sud des Alpes, seul le site de Put Blanc (Landes) a permis d'identifier du goudron de Pinaceae en dehors du monde classique (Connan *et al.*, 2002).

Les résultats obtenus par l'analyse des matériaux aux propriétés adhésives et hydrophobes à Albitrone, à Santa Barbara, mais surtout à Cuciurpula ont donc permis d'augmenter significativement nos connaissances sur l'exploitation des résines et goudrons végétaux à l'âge du Fer en Méditerranée.

V.3.6.2.1. Le brai de bouleau : comparaison avec le nord des Alpes

Le brai de bouleau est exploité en Corse comme au sein des sociétés hallstattiennes. En Corse, au nord des Alpes et des Balkans, le brai de bouleau est notamment utilisé pour des réparations et des pratiques décoratives (Hayek *et al.*, 1990, 1991 ; Sauter *et al.*, 2002 ; Doracic *et al.*, 2012).

L'association de ce matériau avec de la cire d'abeille pour décorer des céramiques semble cependant spécifique à la Corse.

L'étude de la série d'échantillons du V^e siècle BCE, retrouvés en contexte funéraire en Champagne (sites et résultats présentés en annexe 3) témoigne cependant de productions de brais de bouleau différentes selon les contextes. Les brais de bouleau identifiés en Champagne sont purs et généralement standardisés sans aucune inclusion inorganique. Les brais de bouleau de Corse sont parfois mélangés à d'autres substances et des inclusions inorganiques sont observées. L'origine des particules minérales reste à préciser mais la présence d'inclusions carbonées dans l'échantillon corse suggérerait d'éventuels déchets de fabrication (résidus de combustibles, carbonisation d'une partie de la matière première). Le contexte particulier dont sont issus les échantillons de Champagne (funéraire) et leur fonction originale (restauration) pourrait également expliquer ces différences.

L'introduction du brai de bouleau en Corse reste une question ouverte. Ce matériau a éventuellement pu être diffusé dès le Néolithique moyen sur l'île à partir des Alpes et/ou du sud de la France et intégré aux grands réseaux d'échanges de Méditerranée nord-occidentale, notamment d'obsidienne. Cependant, aucune trace d'adhésif n'est observée parmi les collections céramiques avant le Bronze final. L'hypothèse d'une introduction des savoir-faire techniques pour le brai de bouleau en Corse à la fin de l'âge du Bronze est corroborée par des marqueurs (céramiques notamment) d'influences culturelles fortes avec le continent (Pêche-Quilichini, 2012a). La zone alpine, rare région où le brai de bouleau continue d'être exploité en Europe à l'âge du Bronze (Hayeck *et al.*, 1990) est également incluse dans cette sphère d'influence. Cependant, cette hypothèse doit encore être renforcée par des nouvelles études de sites protohistoriques des côtes méditerranéennes et des Alpes. En effet, pour le Bronze final, l'utilisation de brai de bouleau est mentionnée pour un seul site au nord de l'Italie sans que les analyses chimiques ne soient pas publiées (Chelidonio, 1997).

V.3.6.2.2. *Produits de la ruche, résine et goudron de pin : intégration dans les réseaux du monde méditerranéen ?*

La présence d'objets exogènes (fibule étrusque par exemple), identifiés de façon plus significative dans le nord de la Corse, semble intégrer cette partie de l'île dans les réseaux méditerranéens et plus particulièrement avec le monde étrusque (Lechenault, 2011).

Cependant l'étude des collections céramiques retrouvées à Cuciurpula ne montre pratiquement aucun marqueur d'échanges avec l'extérieur de l'île (Pêche-Quilichini, 2012a), notamment avec les sociétés étrusques et sardes, pourtant très proches géographiquement. L'exemple de la réparation des récipients céramiques témoigne des pratiques différentes selon les contextes culturels. Le brai de bouleau est utilisé en Corse, parfois à l'aide de liens végétaux ou de tendons (présences de trous de réparation). En Sardaigne, des agrafes en plomb sont identifiées pour les mêmes fonctions (Antona *et al.*, 2010). La présence des mines de plomb en Sardaigne et de bouleau en Corse a certainement eu une influence sur les pratiques.

Malgré les très faibles indices de relations interculturelles entre la Corse (au moins la partie sud) et ses voisins au premier âge du fer, les résultats obtenus à Cuciurpula après l'étude des substances naturelles permettent de nuancer le retrait du centre de la Corse des réseaux d'échanges

méditerranéens. En effet, l'utilisation de résine, mais surtout de goudron de pin à partir du VII^e siècle BCE (Robinson *et al.*, 1987) pour imperméabiliser des récipients en céramique ou pour calfater des navires est une pratique très répandue dans le monde méditerranéen. Le goudron est mélangé à de la cire d'abeille pour imperméabiliser une amphore sur le site étrusque de La Castellina (Garnier, 2003), mais il est également retrouvé pur, pour les mêmes fonctions dans le monde grec à partir du VI^e siècle BCE comme le démontrent les résultats obtenus dans le port archaïque de Marseille. Cette pratique a pu se développer en Corse de manière indépendante mais également être influencée par des contacts précoces avec des commerçants transitant dans toute la Méditerranée à cette période.

L'identification de cire d'abeille qui a été mâchée, probablement utilisée dans l'une des chaînes opératoires des céramiques (décoration) et retrouvée à l'intérieur des récipients (associé à une résine ou un goudron de pin) semble confirmer l'importance de l'exploitation des produits de la ruche sur l'île, reconnue alors, d'après les sources textuelles antiques dans le monde méditerranéen. Diodore mentionne par exemple un tribut de « cire et de miel » prélevé par les Étrusques en Corse (Jehasse, 2003).

La découverte de cire à Cuciurpula est le témoignage le plus ancien de l'exploitation des produits de la ruche en Corse. Il n'a pas été possible de déterminer si ces substances ont été obtenues à partir de ruches domestiques ou sauvages. Néanmoins, plusieurs exemples archéologiques montrent que des ruches domestiques étaient utilisées au premier âge du fer dans le Bassin Méditerranéen du Proche-Orient (Mazar *et al.*, 2008) à l'Espagne (Bonet Rosado et Mata Parreño, 1997). L'exploitation des substances dérivées à des fins alimentaires mais également fonctionnelles permet donc d'envisager une production domestique en Corse, à partir de l'âge du fer. Cette hypothèse devra cependant être confirmée par les futures études archéologiques et chimiques qui suivront les opérations archéologiques actuellement en cours.

Les analyses n'ont pas permis de démontrer si le mélange résine/goudron de pin – cire d'abeille avait volontairement été fabriqué pour imperméabiliser les récipients, ou bien si la cire d'abeille résultait de restes de produit de la ruche (alimentaires?) contenus dans les céramiques imperméabilisées. Pour le fragment de cire d'abeille comportant des empreintes de dents, il peut s'agir d'une utilisation pour ses propriétés médicinales comme cela a été supposé pour les « chewing gums » de brai de bouleau connus dans le nord de l'Europe à partir du Mésolithique (Evans and Heron 1993; Aveling et Heron, 1999; Kjellström *et al.*, 2010). La cire d'abeille a en effet été utilisée pour soigner une carie au Néolithique (Bernardini *et al.*, 2012). Cependant, ce « chewing-gum » pourrait être le déchet d'un produit alimentaire associant à l'origine du miel. Seule la fraction de cire, non comestible et moins dégradable nous serait parvenue.

CONCLUSIONS

Ces recherches doctorales ont permis de renouveler considérablement nos connaissances sur les substances organiques exploitées en Méditerranée nord-occidentale du Néolithique jusqu'au début des implantations grecques. En effet, 185 échantillons archéologiques répartis dans 18 sites ont été étudiés pour cette région de la Catalogne aux Abruzzes. Afin de comparer ces résultats avec des contextes situés dans des zones plus septentrionales, l'étude de 11 échantillons provenant de 7 sites localisés au nord des Alpes complète ces travaux.

Une nouvelle carte des matériaux aux propriétés adhésives et hydrophobes a pu être dessinée pour la fin de la préhistoire en Méditerranée nord-occidentale. Les systèmes de gestion des substances naturelles ont parfois pu être étudiés avec une précision qui n'avait jamais été atteinte jusqu'à présent, notamment pour le Chasséen provençal.

Au Néolithique ancien, aucune donnée n'était disponible préalablement à ces travaux. La présence de bitume sur les sites proches des gisements géologiques naturels dans les Abruzzes (sites de Colle Santo di Stephano, Catignano et Colle Cera) et le choix d'importer du brai de bouleau en contexte cardial (sites de La Draga et Giribaldi) sont pour le moment les deux schémas identifiés au V^e millénaire en termes d'acquisition des matières premières.

À partir du Néolithique moyen, l'exploitation des substances naturelles semble s'intensifier et se diversifier : outre le bitume et le brai de bouleau (toujours majoritairement exploité), des résines de Pinaceae et de la cire d'abeille (uniquement en mélange) sont identifiées. Les fonctions adhésives ne sont plus uniquement recherchées ; l'usage de ces matériaux pour leurs propriétés hydrophobes est également observé. Ces fonctions et la nature des substances perdurent au Néolithique final mais pour un corpus moins abondant qu'au Néolithique moyen.

Les résultats obtenus pour le premier âge du fer en Corse ont permis de mettre en évidence une particularité non observée sur les autres sites de Méditerranée, à savoir l'utilisation de brai de bouleau pour diverses fonctions. En outre, l'île se caractérise par l'exploitation de résine et de goudron de pin pour leurs propriétés hydrophobes et de cire d'abeille. Ces substances étaient par contre largement exploitées dans le monde classique. Plus spécifiquement, les produits dérivés du pin étaient utilisés pour les mêmes fonctions.

L'origine potentielle des matières premières a pu être précisée en s'appuyant sur les informations fournies par les données botaniques et plus spécifiquement la modélisation des bétulaies. L'analyse spatiale a permis de mieux appréhender les distances à parcourir pour accéder aux ressources végétales ou fossiles.

Le bitume ne semble pas avoir « voyagé » au Néolithique. Lorsqu'il a été exploité en Provence (Bonnieux-Les Fabrys) ou dans les Abruzzes, les sources étaient disponibles localement. Son exploitation nous renseigne sur la connaissance des terroirs par les populations.

Le pin, essence ubiquiste, est présent dans la plupart des régions de Méditerranée et d'Europe de l'ouest. La stratégie d'acquisition de sa résine est pour cette raison délicate à déterminer d'autant

plus que le gemmage est une activité difficile à déceler en archéologie. Cette ressource est présente aux abords des sites archéologiques où elle a été retrouvée (Pertus II et Cuciurpula); notons qu'elle n'a été identifiée qu'en contexte montagnard (*i.e.* à une altitude de 1 000 m environ), ce qui pourrait signer un mode d'exploitation spécifique de ce milieu. Toutefois un transfert depuis des zones artisanales spécialisées ou une récolte autour du site n'est pas non plus à exclure.

Les mêmes interrogations peuvent se poser pour l'acquisition de l'écorce de bouleau dans les sites de Haute-Provence. Cependant pour les sites littoraux de Provence orientale, ceux de Provence occidentale du Languedoc et de Corse-du-Sud, le brai de bouleau est identifié dans des zones défavorables aux bétulaies. Plusieurs modèles d'acquisition peuvent être proposés selon les contextes chrono-culturels et la localisation des sites. La très faible quantité de brai de bouleau identifié au Néolithique ancien (2 échantillons retrouvés sur les sites de La Draga et de Giribaldi) témoigne du caractère exceptionnel en Méditerranée de ce matériau et vraisemblablement d'une production exogène, même si cette hypothèse sera peut-être à réviser tant le corpus étudié est réduit pour l'instant. Au Néolithique moyen, le brai de bouleau est retrouvé en quantité plus significative en Provence (67 échantillons sur 7 sites). L'acquisition de la matière première ou du produit fini peut relever de différents modèles, le premier pouvant s'intégrer dans la gestion d'un territoire ou terroir relativement large comme l'attestent d'autres activités comme le pastoralisme. Ces matériaux ont également pu être associés aux réseaux d'échanges des autres productions. Enfin, une production et une diffusion propres liées à une spécialisation artisanale peuvent éventuellement être envisagées. Le Néolithique final a livré bien moins de données. L'exploitation plus restreinte du brai de bouleau dans le sud de la France pourrait coïncider avec le démantèlement des réseaux identifiés lors des périodes précédentes et des transferts plus restreints dans l'espace. À l'âge du Fer, les produits dérivés du bouleau sont à ce jour identifiés uniquement en Corse pour la Méditerranée. Si la matière première est disponible sur l'île, elle n'est pas directement présente autour des sites de la partie sud contrairement à la plupart des autres ressources exploitées. Une stratégie d'acquisition dédiée spécifiquement à l'écorce de bouleau semble donc avoir été mise en place en Corse tout au long du premier âge du Fer.

Sur le plan expérimental, nous nous sommes intéressés aux techniques de fabrication du brai de bouleau, ce qui nous a permis d'accéder à des segments des chaînes opératoires de la fabrication de ce matériau dont le savoir-faire a aujourd'hui quasiment disparu. La chimie de plusieurs produits issus des traitements thermiques de l'écorce de bouleau a été étudiée finement. Les analyses des « premières exsudations » (ou huile), de goudrons visqueux ou épaissis, de mélange de goudron avec les résidus fibreux de l'écorce (brai « simple pot »), ont permis de caractériser différents procédés techniques de production et/ou de traitements thermiques. Les résultats obtenus à la suite de cette approche ont contribué à distinguer différentes modalités de fabrication (systèmes A à G, cf. chapitre quatre) au sein des corpus du Néolithique moyen et récent.

À la fin du V^e millénaire, les brais de bouleau retrouvés en Provence et dans les Abruzzes sont produits par des systèmes différents. Celui de la Grotta dei piccioni (B) n'a pas été clairement identifié et de nouvelles expérimentations relevant de techniques *per descensum* devront compléter le référentiel. À Giribaldi, un système de type « double pot » à chauffe longue (G) semble utilisé pour la production du goudron dans la phase protochasséenne/VBQ2. Dans les niveaux du

Conclusion

Chasséen ancien, un second système type « simple pot » (F) est utilisé en parallèle. Un brai de bouleau produit par « simple pot » est également retrouvé à la grotte de Saint Benoît. L'étude d'échantillons provenant de contextes contemporains plus septentrionaux permettra de préciser si les savoir-faire sont caractéristiques de la Provence orientale. Au IV^e millénaire, les produits dérivés du traitement thermique de l'écorce du bouleau utilisée pour des réparations semblent provenir d'un système de production commun à toute la Provence (D). À Pertus II, les premières exsudations du goudron (système A) semblent également être utilisées pour imperméabiliser les récipients. Une exploitation des premières fractions produites à partir du système D n'est pas à exclure. Un brai de bouleau issu d'une troisième modalité de production (E) est importé à la Grotte Murée (négatifs du tissu utilisé pour le transporter). Un système comparable (type « double pot » soumis à de faibles températures et temps de chauffe) semble également être exploité pour produire du goudron retrouvé en Bretagne aux mêmes périodes. La multiplication des analyses et le réexamen des échantillons des contextes NMB par exemple permettront de mieux percevoir les modalités de production utilisées sur des aires géographiques plus importantes. L'évolution des systèmes de production du brai de bouleau est peut-être à mettre en relation avec une plus forte spécialisation des artisanats observés au Chasséen récent à l'instar du silex bédoulien chauffé et de la production des haches en élogite qui sont les éléments les plus visibles.

Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail ont permis de revisiter les substances exploitées pour leurs propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes sur le pourtour méditerranéen nord-occidental, mettant en évidence une diversité de matières premières exploitées qui vient nuancer la vision que l'on avait jusqu'alors de l'omniprésence du brai de bouleau en Europe (bitume, cire d'abeille, résine / goudron de pinacées). En outre, nous avons décelé une évolution avec une intensification et une diversification des matériaux au Néolithique moyen. Enfin, nous avons appréhendé les systèmes de production et l'utilisation des matériaux étudiés et, exploré, tout au moins pour une partie d'entre eux, les modalités de leur acquisition en relation avec les données botaniques. L'intégration des substances naturelles est ainsi un élément qu'il importera, à l'avenir, de prendre plus systématiquement en considération dans le cadre des réflexions globales concernant les sociétés néolithiques et protohistoriques.

BIBLIOGRAPHIE

- ABRAMSON D., GOAD L.J., GOODWIN T.W. (1973) - Triterpenes and sterols of *buxus sempervirens* and local variations in their levels, *Phytochemistry*, 12, p. 2211-2216.
- ACOVITSIOTI-HAMEAU A., HAMEAU P., ROSSO T. (1993) - Fours à cade, fours à poix : de l'étude architecturale à la distillation expérimentale, *Techniques et cultures*, 22, p. 105-143.
- ADAM P., SCHAEFFER P., CONNAN J., COQUEUGNIOT E., MATOĀIAN V., ONNIS F. (2013) - L'analyse du bitume des éléments de faucilles en silex d'Ougarit (Bâtiment B du chantier "Grand-rue") In V.M.M. Al-Maqdissi dir., *Études ougaritiques III, Ras Shamra – Ougarit XXI*, Paris – Leuven Walpole, MA.
- ALCIATI G., CATTANIA L., FONTANONA F., GERHARDINGER E., GUERRESCHI A., MILLIKEN S., MOZZI P., ROWLEY-CONWY P. (1992) - Mondeval de Sora: a high altitude Mesolithic campsite in the Italian Dolomites, *Preistoria Alpina - Museo Tridentino di Scienze Naturali*, 28, p. 351-366.
- ALLAIN J., RIGAUD A. (1989) - Colles et mastics au Magdalénien, *Nature et fonction des foyers préhistoriques. Acte du Colloque International de Nemours*, Mémoire du musée de Préhistoire d'Il de France, Nemours.
- AMIGUES S. (2007) - Le styrax et ses usages antiques, *Journal des savants*, p. 261-318.
- ANTONA A., CORRO D.M., PUGGIONI S. (2010) - Spazi di lavoro e attività produttive nel villaggio nuragico La Prisgiona in località Capichera (Arzachena), *L'Africa romana XVIII, Olbia 2008*, Roma, 1713-1734 p.
- AVELING E. (1997) - Chew, chew, that ancient chewing gum, *British Archaeology*, 21.
- AVELING E.M., HERON C. (1998) - Identification of Birch Bark Tar at the Mesolithic Site of Star Carr, *Ancient Biomolecules*, 2, p. 69-80
- AVELING E.M., HERON C. (1999) - Chewing tar in the early Holocene: an archaeological and ethnographic evaluation, *Antiquity*, 73, p. 579-584.
- BALSAN L. (1951) - L'industrie de la résine dans les Causses et son extension dans l'empire romain, *Gallia*, 9, p. 53-55.
- BATTENTIER J., THIÉBAULT S., BINDER D., THÉRY-PARISOT I., CARRÉ A., DELHON C. (à paraître) - L'abri Pendimoun (Castellar, Alpes-Maritimes) : évolution du couvert forestier et exploitation du milieu au Néolithique (5800-2000 cal. BCE), *Quaternaire*.
- BATTENTIER J., LEPÈRE C., THÉRY-PARISOT I., CARRÉ A., DELHON C. (soumis) - La grotte de Pertus II (Méailles, Alpes-de-Haute-Provence) : exploitation du couvert forestier au Chasséen récent (3850-3650 cal. BC), Acte des Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente de Montpellier (25 au 27 septembre 2014).
- BECK C.W., GREENLIE J., DIAMOND M.P., MACCHIARULO A.M., HANNENBERG A.A., HAUCK M.S. (1978) - The chemical identification of baltic amber at the Celtic oppidum Staré Hradisko in Moravia, *Journal of Archaeological Science*, 5, p. 343-354.

- BECK C.W., BORROMEO C. (1990) - Ancient pine pitch : technological perspectives from a hellenistic shipweck, *MASCA Research papers in Science and Archaeology*, 7, p. 51-58.
- BEECHING A. (1995) - Nouveau regard sur le Néolithique ancien et moyen du bassin rhodanien, In J.-L. Voruz dir., chronologies néolithiques, De 6000 à 2000 avant notre ère dans le bassin rhodanien, Actes du colloque d'Ambérieu-en-Bugey, 1992, Ambérieu-en-Bugey, Société préhistorique rhodanienne, p. 93-111.
- BERGSTRÖM L. (2004) - The Roman Iron Age tar loaf from Albertsro, Sweden and the Scandinavian Tar Loaves of the Bronze Age, *Acta Archaeologica*, 75, p. 1-13.
- BERNARDINI F., TUNIZ C., COPPA A., MANCINI L., DREOSSI D., EICHERT D., TURCO G., BIASOTTO M., TERRASI F., DE CESARE N., HUA Q., LEVCHENKO V. (2012) - Beeswax as Dental Filling on a Neolithic Human Tooth, *Plos one*, 7, p. e44904.
- BINDER D. (1991) - Facteurs de variabilité des outillages lithiques chasséens dans le Sud-Est de la France, In A. Beeching, D. Binder, J.-C. Blanchet, C. Constantin, J. Dubouloz, R. Martinez, M. Daniel, J.-P. Thevenot et J. Vaquer dir., Identité du Chasséen, Nemours 1989, Mémoire du Musée de Préhistoire d'Ile-de-France.
- BINDER D. (1998) - Silex blond et complexité des assemblages lithiques dans le Néolithique liguro-provençal, In A. D'Anna et D. Binder dir., Production et identité culturelle : actualité de la recherche : Rencontres méridionales de préhistoire récente, actes de la deuxième session, Arles (Bouches-du-Rhône), 8 et 9 novembre 1996, APDCA, Antibes.
- BINDER D. (2000) - *Castellar - Abri Pendimoun, Alpes-Maritimes. Fouille programmée pluriannuelle 1998-2000. Programme 11 : apparition du Néolithique et Néolithique ancien.*
- BINDER D. (2003) - *Castellar - Abri Pendimoun, Alpes-Maritimes. Fouille programmée pluriannuelle 2001-2003. Programme 11 : apparition du Néolithique et Néolithique ancien. Rapport de synthèse.*
- BINDER D. (2004) - Un chantier archéologique à la loupe. Giribaldi, Musée d'archéologie - Nice Cimiez, Nice, p. 79.
- BINDER D., BOURGEOIS G., BENOIST F., VITRY C. (1990) - Identification de brai de bouleau (betula) dans le néolithique de Giribaldi (Nice, France) par la spectrométrie de masse, *Revue d'Archéométrie*, 14.
- BINDER D., BROCHIER J.-E., DUDAY H., HELMER D., MARINVAL P., THIÉBAULT S., WATTEZ J. (1993) - L'abri Pendimoun à Castellar (Alpes-Maritimes). Nouvelles données sur le complexe culturel de la céramique imprimée méditerranéenne dans son contexte stratigraphique, *Gallia préhistoire*, tome 35, p. 177-251.
- BINDER D., LEPÈRE C., MAGGI R. (2008) - Epipaléolithique et Néolithique dans l'arc Liguro-Provençale, Bulletin du Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco, N° 1.
- BINDER D., LEPÈRE C. (2014) - From Impresso-Cardial to SMP and Chassey in Provence, *Rivista di Studi Liguri*, LXXVII – LXXIX, p. 21-29.
- BOËDA E. (1986) - Approche Technologique du Concept Levallois et Evaluation de son Champ d'Application, thèse de Doctorat, Université de Paris.
- BOËDAE., CONNAN J., DESSERT D., MUHESEN S., MERCIERN., VALLADAS H., TISNÉRAT N. (1996) - Bitumen as a hafting material on Middle Palaeolithic artefacts, *Nature*, 380, p. 336-338.

Bibliographie

- BOËDA E., BONILAURI S., CONNAN J., JARVIE D., MERCIER N., TOBEY M., VALLADAS H., AL SAKHEL H. (2008) - New evidence for significant use of bitumen in middle palaeolithic technical systems at Umm El Tlel (Syria) Around 70,000 BP, *Antiquity*, 34, p. 67-83.
- BONET ROSADO H., MATA PARREÑO C. (1997) - The archaeology of beekeeping in pre-Roman Iberia, *Journal of Mediterranean Archaeology*, 10, p. 33-47.
- BONFIELD K.M. (1997) - The Chemical Characterisation of Wood Tars in Prehistoric Europe: a Case Study from Neolithic of Southern Germany, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Proceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- BOSCH I LLORET A., CHINCHILLA SANCHEZ J., TARRÙS I GALTER J. (2000) - *El poblat lacustre neolític de la Draga. Excavacions de 1990 a 1998*, Monografies del CASC 2, Museu d'Arqueologia de Catalunya. Centre d'arqueologia subaquàtica de Catalunya, Girona.
- BOSCH A., CHINCHILLA J., TARRUS J. (2006) - *Els objectes de fusta del poblat neolític de La Draga. Excavacions 1995-2005.*, monografies del CASC 6, Museu d'Arqueologia de Catalunya - Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya.
- BOSCH A., CHINCHILLA J., TARRUS J. (2011) - *Els objectes de fusta del poblat neolític de La Draga. Excavacions 2000-2005.*, monografies del CASC 6, Museu d'Arqueologia de Catalunya - Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya.
- BOSQUET D., REGERT M., DUBOIS N., JADIN I. (2001) - Identification de brai de bouleau sur quatre vases du site de Fexhe-le-Haut-Clocher « Podrî l'Cortri ». Premiers résultats, *Notae Praehistoricae*, 21, p. 119-127.
- BRASSELL S.C., EGLINTON G., MAXWELL J.R. (1983) - The geochemistry of terpenoids and steroids *Biochemical Society Transactions*, 11, p. 575-86.
- BRIARD J. (1997) - L'Age du Bronze en Europe. Economie et société 2000 - 800 avant J.-C., errance.
- BRISOTTO V. (1999) - Quartz hyalin et obsidienne dans les séries néolithiques entre Rhône et Alpes du Nord: poids et signification, Circulations et identités culturelles alpines à la fin de la Préhistoire, Centre d'Archéologie Préhistorique de Valence, Valence.
- BRETAGNE P., D'ANNA A. (1988) - *Bonnieux, Les Fabbri, Notes d'information et de liaison*, Dir. Des Antiq. de PACA, 163-166 p.
- BROWN T., BROWN K. (2011) - *Biomolecular archaeology. An introduction*, Wiley-Blackwell.
- BRUNI S., GUGLIELMI V. (2014) - Identification of archaeological triterpenic resins by the non-separative techniques FTIR and ¹³C NMR: The case of Pistacia resin (mastic) in comparison with frankincense, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, p. 613-622.
- BUCKLEY S., EVERSLED R.P. (2001) - Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies, *Nature*, 413, p. 837-841.
- BUCKLEY S., CLARK K.A., EVERSLED R.P. (2004) - Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies, *Nature*, 431, p. 294-299.
- BURRI S. (2012) - *Vivre de l'inculte, vivre dans l'inculte en Basse Provence centrale à la fin du Moyen Âge. Histoire, archéologie et ethnoarchéologie d'un mode de vie itinérant*, thèse, Université Aix-Marseille.

- CÂRCIUMARU M., ION R.-M., ELENA-CRISTINA N., STEFANESCU R. (2012) - New evidence of adhesive as hafting material on Middle and Upper Palaeolithic artefacts from Gura Cheii-Râs, nov Cave (Romania), *Journal of Archaeological Science*, 39, p. 1942-1950.
- CARTONI G., RUSSO M.V., SPINELLI F., TALARICO F. (2004) - GC-MS Characterisation and Identification of Natural Terpenic Resins Employed in Works of Art, *Annali di Chimica*, 94, p. 767-782.
- CASSEN S. (2000) - La tradition céramique Castellic, *Elements d'architecture. Exploitation d'un tertre funéraire à Lannec er Gadouer (Erdeven, Morbihan). Constructions et reconstructions dans le Néolithique morbihanais. Proposition pour une lecture symbolique*, Chauvigny : Editions chauvinoises, p. 435-459.
- CASSEN S., FRANÇOIS P. (2007) - Les coupes-à-socles de la Table des Marchands et du néolithique ouest-européen. Projet de recomposition d'un objet archéologique total., *Autour de la Table. Explorations archéologiques et discours savants sur des architectures néolithique à Locmariaquer, Morbihan (Table des Marchands et Grand Menhir)*, Vannes.
- CATTANI L. (1993) - Contenuto pollinico di materiali resinosi come elemento di corredo funebre, *Anthropobotanica contemporenea*, 16, p. 55-60.
- CAULIEZ J. (2009) - *Espaces culturels et espaces stylistiques au Néolithique Final dans le Sud Est de la France. Dynamiques de formation et d'évolution des productions céramiques*, thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille i – Université de Provence.
- CHAPON P., HASLER A., RENAULT S., VILLEMEUR I. (2002) - Le site chasséen de l'Héritière II à Vernègues, *Archéologie du TGV Méditerranée: Fiches de synthèse, tome I: La Préhistoire*, Monographie d'Archéologie méditerranéenne, Lattes, p. 285-307.
- CHARTERS S., EVERSLED R.P., GOAD L.J., HERON C., BLINKHORN P. (1993) - Identification of an adhesive used to repair a roman jar, *Archaeometry*, 35, p. 91-101.
- CHARTERS S., EVERSLED R.P., BLINKHORN P., DENHAM V. (1995) - Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics, *Archaeometry*, 37, p. 113-127.
- CHEDDADI R., BIRKS H.J., TARROSO P., LIEPELT S., GÖMÖRY D., DULLINGER S., MEIER E., HÜLBER K., MAIORANO L., LABORDE H. (2014) - Revisiting tree-migration rates: *Abies alba* (Mill.), a case study, *Vegetation History and Archaeobotany*, 23, p. 113-122.
- CHELIDONIO G. (1997) - Preliminary Approach to Birch Tar Use in Cà Nove di Cavaion (Verona-I) Bronze Age Site, In W. Brzezinski et W. Piotrowski dir., *Proceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- CHEVAL C. (2011) - *Le matériel de tissage du monde égéen dans son contexte européen. Analyse et expérimentation*, thèse, Université de Paris I, Panthéon - Sorbonne.
- CHIAVARI G., FABBRI D., MAZZEO R., BOCCHINI P., GALLETTI G.C. (1995) - Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of natural resins used for artistic objects, *Chromatographia*, 41, p. 273-281.
- CHIAVARI G., FABBRI D., PRATI S. (2002) - Characterisation of natural resins by pyrolysis – Silylation, *Chromatographia*, 55, p. 611-616.
- CLARK K.A. (2006) - *Tracing the Evolution of Organic Balm used in Egyptian Mummification via Molecular and Isotopic Signatures*, thèse, University of Bristol.

Bibliographie

- COLOMBINI M.P., GIACHI G., MODUGNO F., PALLECCHI P., RIBECHINI E. (2003) - The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological of the etruscan and roman harbour of Pisa (Italy), *Archaeometry*, 45, p. 659-674.
- COLOMBINI M.P., MODUGNO F., RIBECHINI E. (2005) - Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae, *JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY*, 40, p. 675-687.
- COLOMBINI M.P., GIACHI G., IOZZO M., RIBECHINI E. (2009) - An Etruscan ointment from Chiusi (Tuscany, Italy) : its chemical characterization, *Journal of Archaeological Science*, 6, p. 1488-1495.
- COLOMBO U., SIRONI G. (1961) - Geochemical analysis of Italian oils and asphalts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25, p. 24-51.
- COLOMBO M., SERRADIMIGNI M., TOZZI C. (2008) - Un nuovo villaggio della cultura di Catignano: il sito di colle cera presso Loreto Aprutino (Pescara), *ORIGINI*, XXX, p. 57-98.
- COLOMBO M., TOZZI C. (2013) - La cultura di catignano nel panorama della ceramica dipinta Neolitica italiana: contatti con le culture della sponda adriatica orientale, *In G. Graziadio, R. Guglielmino, V. Lenuzza et S. Vitale dir., Studies in Mediterranean Archaeology for Mario Benzi*, Archaeopress Publishers of British Archaeological Reports, Oxford, p. 249-259.
- CONDAMIN J., FORMENTI F., METAIS M.O., MICHEL M., BLOND P. (1976) - The application of gas chromatography to the tracing of oil in ancient amphorae., *Archaeometry*, 18, p. 195-201.
- CONNAN J. (1996) - La colle au collagène, innovation du Néolithique. La leçon inattendue d'une analyse de géochimie organique, *La Recherche*, 284, p. 33-34.
- CONNAN J. (1999) - Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations, *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.*, 354 p. 33-50.
- CONNAN J., DESCHESNE O. (1992) - Archaeological bitumen: Identification, origins and uses of an ancient Near easter material, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 267, p. 683-720.
- CONNAN J., NISSENBAUM A., DESSERT D. (1992) - Molecular archaeology: Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th-3rd millennium BC), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 2743-2749.
- CONNAN J., OURISSON G. (1993) - De la géochimie pétrolière à l'étude des bitumes anciens : l'archéologie moléculaire, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres*, p. 901-921.
- CONNAN J., MAURIN B., LONG L., SEBIRE H. (2002) - Identification de poix et de résine de Conifère dans des échantillons archéologiques du lac de Sanguinet: Exportation de poix en Atlantique à l'époque gallo-romaine, *Revue d'Archéométrie*, 26, p. 177-196.
- CONNAN J., NISSENBAUM A. (2003) - Conifer tar on the keel and Hull plancking of the Ma'agan Mikhael Ship (Israel, 5th century BC): identification and comparison with natural products and artefacts employed in boat construction, *Journal of Archaeological Science*, 30, p. 709-719.
- CONNAN J., NIEUWEKHUYSE O.P., VAN A., JACOBS L. (2004) - Bitumen in early ceramics art: bitumen-painted ceramics from late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria), *Archaeometry*, 46, p. 115-124.
- CONNAN J., KAVAK O., AKIN E., YALÇIN M.N., IMBUS K., ZUMBERGE J. (2006a) - Identification and origin of bitumen in Neolithic artefacts from Demirköy Höyük (8100 BC): Comparison with oil seeps and crude oils from southeastern Turkey, *Advances in Organic Geochemistry 2005 Proceedings*

of the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry, Seville, Spain, 12-16 September 2005, 37, p. 1752-1767.

- CONNAN J., NISSENBAUM A., IMBUS K., ZUMBERGE J., MACKO S. (2006b) - Asphalt in iron age excavations from the Philistine Tel Miqne-Ekron city (Israel) : Origin and trade routes, *Advances in Organic Geochemistry 2005 Proceedings of the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry, Seville, Spain, 12-16 September 2005*, 37, p. 1768-1786.
- CONNAN J., ZUMBERGE J., IMBUS K., MOGHADDAM A. (2008) - The bituminous mixtures of Tall-e Abu Chizan: A Vth millennium BC settlement in southwestern Iran, *Stable Isotopes in Biogeosciences (II)*, 39, p. 1772-1789.
- CONNAN J., VAN DE VELDE T. (2010) - An overview of bitumen trade in the Near East from the Neolithic (c.8000 BC) to the early Islamic period, *Arabian Archaeology and Epigraphy*, 21, p. 1-19.
- CONNAN J., KOZBE G., KAVAK O., ZUMBERGE J., IMBUS K. (2013) - The bituminous mixtures of Kavuşan Höyük (SE Turkey) from the end of the 3rd millennium (2000Â BC) to the Medieval period (AD 14th century) : Composition and origin, *Organic Geochemistry*, 54, p. 2-18.
- COURTIN J. (1962) - Recherches sur la préhistoire de Haute-Provence: La grotte Murée de Montpezat (Basses-Alpes), *Cahiers ligures de Préhistoire et d'Archéologie*, 11, p. 248-256.
- COURTIN J. (1974) - *Le Néolithique en Provence*, Mémoires de la Société Préhistorique française, Klincksieck (Mémoires de la Société Préhistorique française), 11, Paris.
- CZARNOWSKI E., NEUBAUER D. (1990) - Aspekte zur Production und Verarbeitung von Birkenpech, *Acta Praehistorica Archaeologica*, 23, p. 11-13.
- CZARNOWSKI E., NEUBAUER D., SCHWÖRER P. (1990) - Zur Herstellung von Birkenpech im Neolithikum, *Acta praehistorica et archaeologica*, 22, p. 169-173.
- CRAIG O.E., ALLEN R.B., THOMPSON A., STEVENS R.E., STEELE V.J., HERON C. (2012) - Distinguishing wild ruminant lipids by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, p. 2359-2364.
- CRAIG O.E., SAUL H., LUCQUIN A., NISHIDA Y., TACHE K., CLARKE L., THOMPSON A., ALTOFT D.T., UCHIYAMA J., AJIMOTO M., GIBBS K., ISAKSSON S., HERON C.P., JORDAN P. (2013) - Earliest evidence for the use of pottery, *Nature*, 496, p. 351-354.
- CREMONESI R.G. (1976) - *La Grotta dei Piccioni di Bolognana nel quadro delle culture dal neolitico all'età del bronzo in Abruzzo*, Giardini, Pisa.
- CREMONESI R.G. (2002) - Grotta dei Piccioni, In M.A. Fugazzola Delpino, A. Pessina et V. Tiné dir., *Le ceramiche impresse nel Neolitico antico. Italia e Mediterraneo*, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, p. 499-507.
- CRISTIANI E., PEDROTTI A., GIALANELLA S. (2009) - Tradition and innovation between the Mesolithic and Early Neolithic in the Adige Valley (Northeast Italy). New data from a functional and residues analyses of trapezes from Gaban rockshelter, *Documenta Praehistorica*, XXXVI, p. 191-204.
- DAL RI L., TECCHIATI U. (2003) - Una distilleria per la pece della fine dell'età del bronzo dal lago di Ledro nel Trentino (loc. Longhini-Assat), In S. G dir., *Attraverso le Alpi*, Uomini, Vie, Beni, Konrad Theiss Verlag, Stuttgart, p. 175-181.

Bibliographie

- DEBRAND-PASSARD S., COURBOULEIX S., LIENHARDT M.-J. (1984) - Synthèse géologique du Sud-Est de la France – Stratigraphie et paléogéographie, Mémoires du BRGM, BRGM Éditions, 125, Orléans.
- DE CUSSÉ M., GALLES L. (1866) - Les dolmens de la Trinité-sur-Mer, *Bulletin de la Société Polymathique du Morbihan*, p. 83-88.
- DELATTRE N., PÉTREQUIN P., VAN BOS M. (1997) - Colles d'emmanchement d'outils en siles du niveau VIII, In P. Pétrequin dir., *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura) III. Chalain station 3 3200-2900 av.J.-C.*, Editions de la maison des sciences de l'Homme Paris, p. 397-399.
- DELAUNAY G. (2006) - La céramique couronnienne des Fabrys à Bonnieux (Vaucluse). Précisions sur la typologie du Couronnien dans sa zone d'extension septentrionale. Eléments de réflexion pour la compréhension des relations entre Couronnien et Rhône-Ouvèze et précisions chronologiques, In A. Coudenneau et T. Lachenal, dir., *Espaces, techniques et sociétés de la Préhistoire au Moyen-Age : travaux en cours, Actes de la première table ronde des jeunes chercheurs en archéologie de la MMSH, Aix-en-Provence, 18 mai 2006*, <http://www.mmsh.univ-aix.fr/ecoledoctorale/trjca/adelaunay.htm>
- DESOR E. (1865) - *Les Constructions lacustres du lac de Neuchâtel*, C. Reinwald, Paris.
- DIMITRAKOUDI E. (2009) - ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΣΕ ΑΡΧΑΙΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΣΚΕΥΗ, thèse, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ.
- DORACIC D., PAUSEWEIN R.-R., SANCHEZ E.G., POTREBICA H. (2012) - Birch Tar Glue on early iron age vessels from Kaptol-Gradci, Croatia, *Second International Symposium on Wood Tar and Pitch*, Archaeological Museum in Biskupin and Arbeitsgruppe Teerschwele im Museumsdorf Düppel, Berlin, Archaeological Museum in Biskupin, Poland.
- DRIEU L. (2012) - *Exploitation des résines de conifère (Pinus et Juniperus) pendant le Mésolithique, l'Antiquité et le Moyen Âge: Référentiel et premiers résultats archéologiques. Rapport de stage, Septembre 2011 – Février 2012*, CEPAM.
- DUBAR M., DAMBLON F., NICOL-PICHARD S., VERNET J.-L., CHAIX L., CATALIOTTI J., IRR F., BABINOT J.-F. (1986) - L'environnement côtier des Alpes-Maritimes à la fin de la transgression versilienne d'après l'étude biostratigraphique du site de l'étoile à Nice (France), *Revue de Paléobiologie*, 5, p. 28-3109.
- DUDD S.N., EVERSLED R.P. (1999) - Unusual triterpenoid fatty acyl ester component of archaeological birch bark tars, *Tetrahedron Letters*, 40, p. 359-362.
- EBERS G. (1889) - *Papyrus Ebers: Die Maasse und das Kapitel über die Augenkrankheiten*, S. Hirzel, Leipzig.
- ECHARD J.P., BENOIT C., PERIS-VICENTE J., MALECKI V., GIMENO-ADELANTADO J.V., VAIEDELICH S. (2007) - Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin, *Analytica Chimica Acta*, 584, p. 172-180.
- EGENBERG I.M. (1997) - Kiln-Produced tar, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Pocceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- EGENBERG I.M., AASEN J.A.B., HOLTEKJØLEN A.K., LUNDANES E. (2002) - Characterisation of traditionally kiln produced pine tar by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, p. 143-155.

- EGENBERG I.M., HOLTEKJØLEN A.K., LUNDANES E. (2003) - Characterisation of naturally and artificially weathered pine tar coatings by visual assessment and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Cultural Heritage*, 4, p. 221-241.
- EISENREICH W., ROHDICH F., BACHER A. (2001) - Deoxyxylulose phosphate path way to terpenoids, *Elsevier science*, 6, p. 78-84.
- EKMANN R. (1983) - The suberin monomers and triterpenoids from outer bark of *Betula verrucosa* Ehrh., *Holzforschung*, 37, p. 205-211.
- ELSOHLY M.A., SLADE D. (2005) - Chemical constituents of marijuana: The complex mixture of natural cannabinoids, *Life Sciences*, 78, p. 539 – 548.
- EVANS K., HERON C. (1993) - Glue, Disinfectant and Chewing Gum: Natural Products Chemistry in Archaeology, *Chemistry and Industry*, June 21, p. 446-449.
- EVERSHED R.P. (2008) - Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution, *Archaeometry*, 50, p. 895-924.
- EVERSHED R.P., JERMAN K., EGLINTON G. (1985) - Pine wood origin for pitch from the Mary Rose, *Nature*, 314, p. 528-530.
- EVERSHED R.P., HERON C., GOAD L.J. (1991) - Epicuticular Wax Components Preserved in Potsherds as Chemical Indicators of Leafy Vegetables in Ancient Diets, *Antiquity*, 65, p. 540-540.
- EVERSHED R.P., ARNOT K.I., COLLISTER J., EGLINTON G., CHARTERS S. (1994) - Application of isotope ratio monitoring Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origine, *Analyst*, 119, p. 909-914.
- EVERSHED R.P., VAUGHAN S.J., DUDD S.N., SOLES J.S. (1997) - Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from Late Minoan Crete, *Antiquity*, 71, p. 979-985.
- EVERSHED R.P., DUDD S.N. (2003) - New Chemical Evidence for the Use of Combed Ware Pottery Vessels as Beehives in Ancient Greece, *Journal of Archaeological Science*, 30, p. 1-12.
- EVERSHED R.P., PAYNE S., SHERRATT A.G., COPLEY M.S., COOLIDGE J., UREM-KOTSU D., KOTSAKIS K., OZDOGAN M., OZDOGAN A.E., NIEUWENHUYSE O., AKKERMANS P.M.M.G., BAILEY D., ANDEESCU R.-R., CAMPBELL S., FARID S., HODDER I., YALMAN N., OZBASARAN M., BİCAKCI E., GARFINKEL Y., LEVY T., BURTON M.M. (2008) - Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding, *Nature*, 455, p. 528-531.
- FABBRI C., PANNOCCHIA C.P., RADİ G. (2011) - Colle Santo Stefano di Ortucchio (AQ). Evoluzione della ceramica e dell 'industria litica scheggiata a confronto, In W. Cianciusi dir., *Il Fucino e le aree limitrofe nell'antichità. Atti del III Convegno di Archeologia. Castello Orsini, Avezzano, 13-15 novembre 2009*, Archeoclub d'Italia - Sezione della Marsica, p. 119-131.
- FORBES R.J. (1936) - *Bitumen and petroleum in Antiquity*, E. J. Brill, Leiden.
- FORBES R.J. (1964) - *Studies in ancient technology*, E. J. Brill, 1, Leiden.
- GAILLARD Y., CHESNAUX L., GIRARD M., BURR A., DARQUE-CERETTI E., FELDER E., REGERT M. (sous presse) - Establishing mechanical properties of archaeological glues by physical methods, *Archaeometry*.

Bibliographie

- GALLO M.B.C., SARACHINE M.J. (2009) - Biological activities of Lupeol, *International Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 3, p. 46-66.
- GARNIER N. (1999) - *Détermination de la structure moléculaire d'écorces actuelles et d'adhésifs archéologiques par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM)*, mémoire de DEA, Université Paris VI.
- GARNIER N. (2003) - Analyses structurales de matériaux organiques conservés dans des céramiques antiques. Apports de la chromatographie et de la spectrométrie de masse, thèse, Université Paris VI.
- GARNIER N., CREN-OLIVÉ C., ROLANDO C., REGERT M. (2002) - Characterization of Archaeological Beeswax by Electron Ionization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 74, p. 4868-4877.
- GAST M. (1999) - G63. Goudron, In G. Camps dir., *Encyclopédie berbère*, Edisud, Aix-en-Provence, p. 3170-3174.
- GAUDRON (1944) - Séance du 28 décembre 1944, *Bulletin de la Société Préhistorique française*, XLI, p. 156-157.
- GENESTE J.-M. (1985) - Analyse lithique d'industries moustériennes du Périgord: une approche technologique du comportement des groupes humains au Paléolithique moyen, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I.
- GENESTE J.-M. (1991) - Systèmes techniques de production lithique. Variations techno-économiques dans les processus de réalisation des outillages paléolithiques, *Techniques et cultures*, 17-18, p. 1-35.
- GILABERT C., LEANDRI F., JORDA C., ASSOUS-PLUNIAN M., DEMOUCHE F., BELLOT-GURLET L., BRESSY-LEANDRI C., CHABAL L., ERRERA M., BOURDONNEC F.-X.L., MULLER S., FEDERZONI N., GIANNESINI G., PAOLINI-SAEZ H., POUPEAU G., SPELLA M.-M., VELLA M.-A., WATTEZ J. (2008) - Le site du Monte Revincu: nouvelles données sur un village néolithique moyen du nord de la Corse, *Actes des 8ème rencontre méridionales de Préhistoire récente*, Marseille, 7 & 8 novembre 2008, p. 285-299.
- GOURDIOLE R. (1980) - Exploitation de résine d'époque gallo-romaine dans la haute vallée de l'Orb, *Achéologie en Languedoc*, 3, p. 161-168.
- GREGG MICHAEL W., BRETTELL R., STERN B. (2007) - Bitumen in Neolithic Iran: Biomolecular and Isotopic Evidence, *Archaeological Chemistry*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, p. 137-151.
- GRÜNBERG J.M., GRATSCHE H., BAUMER U., KOLLER J. (1999) - Untersuchung der mittelpaläolithischen „Harzreste“ von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Stassfurt, *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte*, 81, p. 7-38.
- GRÜNBERG J.M. (2002) - Middle Palaeolithic birch-bark pitch, *Antiquity*, 76, p. 15-16.
- GUASCH-JANÉ M.R., IBERN-GOMEZ M., ANDRÉS-LACUEVA C., JAUREGUI O., LAMUELA-RAVENTOS R.M. (2004) - Liquid Chromatography with Mass Spectrometry in Tandem Mode Applied for the Identification of Wine Markers in Residues from Ancient Egyptian Vessels, *Anal. Chem.*, 76, p. 1672-1677.
- GUASCH-JANÉ M.R., ANDRÉS-LACUEVA C., JAUREGUI O., LAMUELA-RAVENTOS R.M. (2006a) - The origin of the ancient Egyptian drink Shedeḥ revealed using LC/MS/MS, *Journal of Archaeological Science*, 33, p. 98-101.

- GUASCH-JANÉ M.R., ANDRÉS-LACUEVA C., JAUREGUI O., LAMUELA-RAVENTOS R.M. (2006b) - First evidence of white wine in ancient Egypt from Tutankhamun's tomb, *Journal of Archaeological Science*, 33, p. 1075-1080.
- GUILAINE J. (1976-1977) - Le Néolithique, Le Chalcolithique et l'âge du Bronze, *Cahiers ligures de Préhistoire et d'Archéologie*, 25-26, p. 109-350.
- GUILLOIN S. (2014) - Dynamique de la végétation alluviale côtière dans le Sud-Est de la France (bassins versants du Loup et de la Cagne, Alpes-Maritimes) au cours de la première moitié de l'Holocène, thèse de doctorat, Université Nice Sophia-Antipolis.
- GURBA J., ZAKOSCIELNA A. (1997) - Frühmittelalterliche Holzteergruben in Lopiennik Dolny in der Woiwodschaft Chelm, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Proceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- HAGER H., LIST P., HIIRHAMMER L. (1980) - *Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, 1967-1980, 4th Edn*, Springer, Berlin.
- HAIRFIELD H.H., HAIRFIELD E.M. (1990) - Identification of a late Bronze Age resin, *Analytical Chemistry*, 62, p. 41A-45A.
- HASLER A., BOISSINOTE P. (2002) - L'occupation chasséenne de la Montée de Gancel à Vernègues, *Archéologie du TGV Méditerranée: Fiches de synthèse, tome I: La Préhistoire*, Monographie d'Archéologie méditerranéenne, Lattes, p. 213-217.
- HAUCK T.C., CONNAN J., CHARRIÉ-DUHAUT A., LE TENSORER J.-M., SAKHEL H.A. (2013) - Molecular evidence of bitumen in the Mousterian lithic assemblage of Hummal (Central Syria), *Journal of Archaeological Science*, 40, p. 3252-3262.
- HAYEK E.W.H., JORDI U., MOCHE W., SAUTER F. (1989) - A bicentennial of betulin, *Phytochemistry*, 29, p. 2229-2242.
- HAYEK E.W.H., KRENMAYR P., LOHNINGER H., JORDI U., MOCHE W., SAUTER F. (1990) - Identification of Archaeological and Recent Wood Tar Pitches Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Pattern Recognition, *Analytical Chemistry*, 62, p. 2038-2043.
- HAYEK E.W.H., KRENMAYR P., LOHNINGER H., JORDI U., SAUTER F., MOCHE W. (1991) - GC/MS and chemometrics in archaeometry. Investigation of glue on copper-age arrowheads, *Fresenius J Anal Chem (1991) 340: 153-156*, 340, p. 153-156.
- HELWIG K., MONAHAN V., POULIN J. (2008) - The identification of hafting adhesive on a slotted antler point from a southwest Yukon ice patch, *American Antiquity*, 73, p. 279-288.
- HELWIG K., MONAHAN V., POULINA J., ANDREWS T.D. (2014) - Ancient projectile weapons from ice Patches in Northwestern Canada: identification of resin and compound resin-ochre hafting adhesives, *Journal of Archaeological Science*, 41, p. 655-665.
- HENRY A. (2012) - *Rapport de mission ethno-archéologique chez les Evenks Orocon. Raion de Sélémdja, oblast' de l'amour 19 août - 9 septembre 2007*.
- HERON C., EVERSLED R.P., CHAPMAN B., POLLARD A.M. (1991) - Glue, disinfectant and « chewing gum » in prehistory, P. Budd, B. Chapman, C. Jackson, R. Janaway & B. Ottaway (eds.) *Archaeological Sciences 1989. Proceedings of a Conference on the Application of Scientific Techniques to Archaeology: 325-331*, Oxford: Oxbow, Bradford.

Bibliographie

- HERON C., NEMCEK C., BONFIELD K.M. (1994) - The chemistry of Neolithic Beeswax, *Naturwissenschaften*, 81, p. 266-269.
- HESNARD A. (1994) - Une nouvelle fouille du port de Marseille, place Jules-Verne, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres.*, 138e année, N. 1, p. 195-217.
- HJULSTRÖM B., ISAKSSON S., HENNIUS A. (2006) - organic geochemical evidence for pine tar production in middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age, *Journal of Archaeological Science*, 33, p. 283-294.
- HOLLANDER D., SCHWARTZ M. (2000) - Annealing, distilling, reheating and recycling: bitumen processing in the ancient Near East, *Paléorient*, 26, p. 83-91.
- HOWES F.N. (1950) - Age-Old resins of the Mediterranean region and their uses, *Economic Botany*, 4, p. 307-316.
- HUNECK S. (1963) - Triterpene – IV: Die triterpensäuren des Balsams von Liquidambar orientalis Miller, *Tetrahedron*, 19, p. 479-482.
- IAWORSKY G. (1960) - La grotte de Pertus II à Méailles, *Bulletin du Musée d'anthropologie Préhistorique de Monaco*, 7, p. 81-107.
- INIZAN M.-L. (1976) - *Nouvelle étude d'industries du Capsien*, thèse de doctorat, Université de Paris X.
- INIZAN M.-L., REDURON-BALLINGER M., ROCHE H., TIXIER J. (1995) - *Préhistoire de la Pierre Taillée - t. 4: Technologie de la pierre taillée*, CREP, Meudon.
- JÄÄSKELÄINEN P. (1981) - Betulinol and its utilisation, *Paperi ja Puu*, 10, p. 599-603.
- JASMIN M. (2005) - Les conditions d'émergence de la route de l'encens à la fin du IIe millénaire avant notre ère, *Syria*, p. 49-62.
- JAUCH V. (1994) - Eine römische Teersiederei im antiken Tasgetium - Eschenz, *Archéologie suisse*, 17, p. 11-119.
- JEHASSE O. (2003) - Corsica Classica. La Corse dans les textes anciens, VIIe siècle av. J.-C. - an 1000, La Marge édition.
- JERKOVIĆ I., MARIJANOVIĆ Z., GUGIĆ M., ROJE M. (2011) - Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis, *Molecules*, 16, p. 7936-7948.
- JULIN M. (2008) - *Tar production – traditional medicine and potential threat to biodiversity in the Marrakesh region An ethnobotanical study*, Uppsala.
- KAINZBAUER N. (1997) - Die Pechölsteine in Oberösterreich, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Proceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- KELLER F., LEE J.E. (1878) - *The lake dwellings of Switzerland and other parts of Europe*, Longmans, Green, London.
- KIMPE K., JACOBS P.A., WAELKENS M. (2001) - 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 fat, *Journal of Chromatography A*, 937, p. 87-95.
- KIMPE K., DRYBOOMS C., SCHREVEENS E., JACOBS P.A., DEGEEST R., WAELKENS M. (2004) - Assessing the relationship between form and use of different kinds of pottery from the archaeological site Sagalassos (southwest Turkey) with lipid analysis, *Journal of Archaeological Science*, 31, p. 1503-1510.

- KJELLSTRÖM A., NORDQUIST B., SNÄLL A., WELINDER S. (2010) - Capturing the moment: chewing today and 10 000 years ago, *AmS-Skrifter*, 23, p. 53-61.
- KOLLER J., BAUMER U. (2001) - High-tech in the middle Palaeolithic: Neandertal-manufactured pitch identified, *European journal of Archaeology*, 4, p. 385-397.
- KOLLER J., BAUMER U., KAUP Y., SCHMID M., WESER U. (2003) - Ancient materials: analysis of a pharaonic embalming tar, 425, p. 784.
- KÜHN H. (1960) - Detection and Identification of Waxes, including Punic Wax, by Infra-Red Spectrography, *Studies in Conservation*, 5, p. 71-81.
- KURT Y., SULEYMAN KAÇAR M., ISIK K. (2008) - Traditional Tar Production from *Cedrus libani* A. Rich on the Taurus Mountains in Southern Turkey, *Economic Botany*, 62, p. 615-620.
- KURT Y., ISIK K. (2012) - Comparison of tar produced by traditional and laboratory methods, *Ethno Med*, 6.
- KURZWEIL A., TODTENHAUPT D. (1991) - Technologie der Holzteergewinnung, *Acta praehistorica et archaeologica*, 23, p. 63-91.
- LACHENAL T. (2010) - *L'Age du Bronze en Provence : Production céramique et dynamiques culturelles*, thèse de Doctorat, Université de Provence.
- LANGENHEIM J.H. (2003) - *Plant Resines: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany*, Timber Press, Portland Cambridge.
- LANGER J., KOŠKO A. (1992) - Studies on the organic components in Neolithic pottery dyes, *Archaeologia Polona*, 30, p. 61-68.
- LANGER J.J., ROLA J. (1997) - Fragments of the globular Amphora Culture vessels Ornamented with birch tar from Zulawka Mala, Pila Voivodshio, Site 1, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Proceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- LATTUATI-DERIEUX A., THAO S., LANGLOIS J., REGERT M. (2008) - First results on headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry of volatile organic compounds emitted by wax objects in museums, *Journal of Chromatography A*, 1187, p. 239-249.
- LAVOIE S. (2001) - *Contribution à la synthèse de dérivés de l'acide bétulinique à partir du bétulinol extrait de l'écorce du bouleau blanc (betula papyrifera)*, thèse, Université du Québec à Chicoutimi
- LÉA V. (2004) - Centre de production et diffusion des silex bédouliens au Chasséen, *Gallia Préhistoire*, 46, p. 231-250.
- LECHENAULT M. (2011) - Les trafics dans les îles de méditerranée centrale et occidentale au Premier âge du Fer: la corse des échanges, thèse, Universités de Lyon 2 et de Rome I.
- LEPÈRE C. (2004) - La grotte de Pertus II à Méailles., *Rapport de sondage, SRA-PACA*, p. 122.
- LEPÈRE C. (2009) - *Identités et transferts culturels dans le domaine circumalpin: l'exemple des productions céramiques du Chasséen provençal*, thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille I–Université de Provence.
- LEPÈRE C. (2012a) - Chronologie des productions céramiques et dynamiques culturelles du Chasséen de Provence, *Bulletin de la Société préhistorique française*, tome 109, p. 513-545.
- LEPÈRE C. (2012b) - *Grotte de Pertus II Provence Alpes Côte d'Azur, Alpes-de-Haute-Provence, Méailles, Rapport d'opération ETICALP Évolutions, Transferts, inter-Culturalités dans l'Arc Liguro-Provençal*.

Bibliographie

- LEPERS C. (1997) - Brai, résine, goudron et autres, *Bulletin des chercheurs de la Wallonie*, XXXVII, p. 113-132.
- LEROI-GOURHAN A. (1964) - *Le geste et la parole, 1 : technique et langage.*, Albin Michel.
- LUCQUIN A., MARCH R.J., CASSEN S. (2007) - Analysis of adhering organic residues of two “couple-à-socles” from the neolithic funerary site “La Hougue Bie” in Jersey: evidences of birch bark tar utilisation, *Journal of Archaeological Science*, 34, p. 704-710.
- MARANGOU C., STERN B. (2009) - NEOLITHIC ZOOMORPHIC VESSELS FROM EASTERN MACEDONIA, GREECE: ISSUES OF FUNCTION, *Archaeometry*, 51, p. 397-412.
- MASSCHELEIN-KLEINER L., HEYLEN J., TRICOT-MARCKX F. (1968) - Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens, *Studies in Conservation*, 13, p. 105-121.
- MATHE C., CULIOLI G., ARCHIER P., VIEILLES CAZES C. (2004) - Characterization of archaeological frankincense by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1023, p. 277-285.
- MAUSS M. (1947) - *Manuel d'ethnographie*, Payot, Paris.
- MAZAR A., NAMDAR D., PANITZ-COHEN N., NEUMANN R., WEINER S. (2008) - Iron Age beehives at Tel Rehov in the Jordan valley, *Antiquity*, 82, p. 629-39.
- MAZZA P.P.A., MARTINI F., SALA B., MAGI M., COLOMBINI M.P., GIACHI G., LANDUCCI F., LEMORINI C., MODUGNO F., RIBECHINI E. (2006) - A new Palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed, *Journal of Archaeological Science*, 33, p. 1310-1318.
- MERCIER M., SEGUIN A. (1939) - *Sur les usages du bitume, de l'asphalte ou du naphte dans la haute antiquité et la préhistoire*, Science et Industrie.
- MERCIER M., SEGUIN A. (1940) - Propagation d'Est en Ouest d'une technique préhistorique, *Bulletin de la Société Préhistorique française*, 37, p. 201-218.
- MERLIN M. (2003) - Archaeological evidence for the tradition of psychoactive plant use In the old world, *Economic Botany*, 57, p. 295-323.
- MILLS J.S. (1973) - Diterpenes of Larix oleoresins, *Phytochemistry*, 12, p. 2407-2412.
- MILLS J.S., WHITE R. (1994) - *The organic chemistry of museum objects*, Arts and archaeology, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- MIRABAUD S. (2007) - *Développements méthodologiques en spectrométrie de masse pour l'analyse des composés organiques amorphes archéologiques. Etude du site néolithique de Clairvaux XIV (Jura, France)*, thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- MIRABAUD S., PÉTREQUIN A.-M., PÉTREQUIN P., REGERT M. (2009) - Système de production des adhésifs exploités à Clairvaux VII et Clairvaux XIV, *Monographie Clairvaux*.
- MITKIDOU S., DIMITRAKOUDI E., UREM-KOTSOU D., PAPADOPOULOU D., KOTSAKIS K., STRATIS J.A., STEPHANIDOU-STEPHANATOU I. (2008) - Organic residue analysis of Neolithic Pottery from North Greece, *Microchimica Acta*, 160, p. 493-498.
- MODUGNO F., RIBECHINI E., COLOMBINI M.P. (2006) - Aromatic resin characterisation by gas chromatography–mass spectrometry: Raw and archaeological materials, *Journal of Chromatography A*, 1134, p. 298-304.

- MUKHERJEE A.J., ROSSBERGER E., JAMES M.A., PFÄLZNER P., HIGGITT C.L., WHITE R., PEGGIE D.A., AZAR D., EVERSHERD R.P. (2008) - The Qatna lion : scientific confirmation of Baltic amber in late Bronze Age Syria, *Antiquity*, 82, p. 49-59.
- NELSON R.K., MAUTNER K.H., BANE G.R. (1982) - *Tracks in the wildland. A portrayal of koyukon and Nunamiut subsistence*, Anthropology and historic preservation cooperative park studies unit university of Alaska fairbanks.
- NEUBAUER-SAURER D. (1997) - Birkenpechproduktion im Neolithikum (ein mögliches verfahren), In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Pocceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- NEUBAUER D., SCHWÖRER P. (1988) - Zur herstellung von birkenteer im Neolithikum, *Archéologie expérimentale, tome 2. La terre, l'os et la pierre, la maison et les champs, Actes du colloque international « Expérimentation en archéologie: bilan et perspectives »*, Errance, Beaune, p. 34-38.
- NISSENBAUM A. (1978) - Dead sea asphalts: historical aspects, *Journal Name: Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. ; (United States); Journal Volume: 62:5*, p. 837-844.
- O'CONNEL M.M., BENTLEY M.D., CAMPBELL C.S., COLE B.J.W. (1988) - Betulin and lupeol in bark from four whrite barked birches, *Phytochemistry*, 27, p. 2175-2176.
- O'DONOGHUE K., BROWN T.A., CARTER J.F., EVERSHERD R.P. (1994) - Detection of nucleotide bases in ancient seeds using gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 8, p. 503-508
- ONORATINI G., GUILIANO M., ASIA L., MILLE G., SIMON P. (2009) - L'ambre dans le sud-est de la France, ressources géologique et utilisation archéologique, *Bull. Mus. Anthropol. préhist. Monaco*, 49, p. 3-20.
- ORENGO H.A., PALET J., EJARQUE A., MIRAS Y., RIERA S. (2013) - Pitch production during the Roman period: an intensive mountain industry for a globalised economy?, *Antiquity*, 87, p. 802-814.
- OSETE-CORTINA L., DOMÉNECH-CARBÓ M.T. (2005) - Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry with on line trimethylsilylation, *Journal of Chromatography A*, 1065, p. 265-278.
- OSGOOD C. (1936) - *Contributions to the ethnography of the Kutchin*, Yale university publications in anthropology, 14.
- OSGOOD C. (1958) - *Ingalik social culture*, Yale university publications in anthropology, 53.
- OSIPOWICZ G. (2005) - A Method of Wood Tar Production, Without the Use of Ceramics, *(RE) constrution and Experiment in Archaeology - European Platform*, p. 11-17.
- OTTO A., WILDE V. (2001) - Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—A review, *The Botanical Review*, 67, p. 141-238.
- OUTRAM A.K., STEARN A., BENDREY R., OLSEN S., KASPAROVE A., ZAIBERT V., THORPE N., EVERSHERD R.P. (2009) - The ealiest horse harnessing and milking, *Science*, 323, p. 1332-1335.
- PASTOROVA I., WEEDING T., BOON J.J. (1998) - 3-Phenylpropanylcinnamate, a copolymer unit in Siegburgite fossil resin: a proposed marker for the Hammamelidaceae, *Organic Geochemistry*, 29, p. 1381-1393.

Bibliographie

- PAWLIK A. (2004) - Identification of hafting traces and residues by scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis of X-rays, *Lithic Studies in the Year 2000*, Oxbow Books, Oxford.
- PAWLIK A.F., THISSEN J.P. (2011) - Hafted armatures and multi-component tool design at the Micoquian site of Inden-Aldorf, Germany, *Journal of Archaeological Science*, 38, p. 1699-1708.
- PECCI A., ONTIVEROS M.Á.C., GARNIER N. (2013) - Identifying wine and oil production : analysis of residues from Roman and Late Antique plastered vats, *Journal of Archaeological Science*, 40, p. 4491-4498.
- PÊCHE-QUILICHINI K. (2011) - « Bols, paniers et grains de riz » *Formes et décors des vaiselles céramiques du Bronze Final et du Premier âge du Fer de corse*, thèse de Doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I Università di Roma I – La Sapienza.
- PÊCHE-QUILICHINI K. (2012a) - Le Bronze final et le Premier Âge du Fer de la Corse. Chronologie, production céramique et espaces culturels, *ACTA ARCHAEOLOGICA*, 83, p. 203-223.
- PÊCHE-QUILICHINI K. (2012b) - Les fouilles de Cuciurpula: la structure 1, *L'âge du Fer en Corse – Acquis et Perspectives. Actes de la Table-Ronde de Serra-di-Scopamena*, p. 35-126.
- PÊCHE-QUILICHINI K., LACHENAL T., MILLETTI M. (2010) - *Cuciurpula, communes de Serra-di-Scopamene et de Sorbollano, Rapport de fouille triannuelle, premier rapport intermédiaire 2010*.
- PÊCHE-QUILICHINI K., PY V., REGERT M. (2010b) - Exploitation des matières premières végétales en contexte insulaire montagnard : l'exemple de l'habitat du premier âge du Fer de Cuciurpula (Serra-di-Scopamène et Sorbollano, Corse-du-sud), In I.T.-P. C. Delhon, S. Thiébault, dir., DES HOMMES ET DES PLANTES. Exploitation du milieu et gestion des ressources végétales de la préhistoire à nos jours. XXXe rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes, Edition APDCA, Antibes.
- PÊCHE-QUILICHINI K., LACHENAL T., MILLETTI M. (2011) - *Cuciurpula communes de Serra-di-Scopamene et de Sorbollano (Corse-du-Sud). Rapport de fouille triannuel. Deuxième rapport intermédiaire*.
- PÊCHE-QUILICHINI K., DRELON N.B., BIANCIFIORI E., BOUTOILLE L., MARTIN L., MAYCA J., RAGEOT M., RECCHIA-QUINIOU J. (2014a) - L'habitation 6 de Cuciurpula (Serra-di-Scopamena et Sorbollano, Corse-du-Sud). Éléments de définition chronologique, culturelle et économique du Bronze final de Corse méridionale, In I. Sénépart, F. Leandri, J. Cauliez, T. Perrin et É. Thirault dir., *Chronologie de la Préhistoire récente dans le Sud de la France. Acquis 1992-2012. Actualité de la recherche. Actes des 10e Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente, Porticcio, 18 au 20 octobre 2012*, Archives d'Écologie Préhistorique, Toulouse, p. 323-336.
- PÊCHE-QUILICHINI K., GRAZIANI J., GHJUVAN'FILIPPU ANTOLINI, GARDELLA M.-A., MILLETTI M. (2014b) - Les matrices de fusion protohistoriques de Corse: état de la recherche et découvertes récentes, In I. Sénépart, F. Leandri, J. Cauliez, T. Perrin et É. Thirault dir., *Chronologie de la Préhistoire récente dans le Sud de la France. Acquis 1992-2012. Actualité de la recherche. Actes des 10e Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente, Porticcio, 18 au 20 octobre 2012*, Archives d'Écologie Préhistorique, Toulouse, p. 431-446.
- PECKHAM S.F. (1895) - What is bitumen?, *Chemical section. Slated Meeting of October 15, 1895*, p. 370-383.
- PELEGRIN J. (1986) - Technologie lithique : une méthode appliquée à l'étude de deux séries du Périgordien ancien ; Roc-de-Combe couche 8, La Côte niveau III., thèse de Doctorat, Université Paris X-Nanterre.
- PERLÈS C. (1987) - *Les industries lithiques taillées de Franchthi. Tome I: Présentation générale et industries paléolithiques*, Bloomington/Indianapolis, Indiana University Press.

- PÉTREQUIN P., VORUZ J.-L. (1982) - Clairvaux et les céramique Cortaillod décorées à l'écorce de bouleau, *Bulletin de la Société Préhistorique française*, Tome 79, p. 383-398.
- PÉTREQUIN P., ERRERA M., CASSEN S., CROUTSCH C. (2003) - « De la pétrographie aux approches sociales: la circulation des grandes haches en roches alpines pendant le Néolithique », Les matières premières lithiques en préhistoire, Table ronde internationale d'Aurillac (20 au 22 juin 2002), Préhistoire du Sud-Ouest, numéro spécial (5), p. 253-275.
- PIGEOT N. (1991) - Réflexions sur l'histoire technique de l'Homme: de l'évolution cognitive à l'évolution culturelle, *Paléo*, 3, p. 167-200.
- PIOTROWSKI W. (1999) - Wood-tar and pitch experiments at Biskupin Museum, In A.F. Harding dir., *Experiment and design. Archaeological studies in honour of John Co*, Oxbow Books, Oxford, p. 148-155.
- POMEY P. (1995) - Les épaves grecques et romaines de la place Jules-Verne à Marseille, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres*, 139e année, N. 2, p. 459-484.
- POPLIN F. (1971) - Présentation d'un vase de La Tène réparé (à l'époque) au brai de bouleau. Panorama technologie, géographique et chronologique de cette production., *Bulletin de la Société Préhistorique française*, tome 68, p. 161-170.
- PRADEAU J.-V., BINDER D., VÉRATIC., LARDEAUX J.-M., BELLOT-GURLET L., PICCARDO P., REGERT M. (sous presse) - Stratégies d'acquisition des matières colorantes dans l'Arc liguro-provençal au cours des VI^e et Ve millénaires cal. BCE., *Autour de l'hématite. Circulation et transformation au cours de la préhistoire. Méthodes d'analyse, actes du workshop international du 07-08/02/2013, Jambes-Namur*.
- QUÉZEL P., MÉDAIL F. (2003) - Ecologie et biogéographie des forêts de bassin méditerranéen, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, Paris.
- RADI G., TOZZI C. (2009) - La ceramica impressa a la cultura di catignano in Abruzzo, *De méditerranée et d'ailleurs... Mélange offerts à Jean Guilaine*, Archives d'écologie préhistorique, Toulouse, p. 601-611.
- RAGEOT M., PÊCHE-QUILICHINI K., PY V., FILIPPI J.-J., FERNANDEZ X., REGERT M. (sous presse) - Exploitation of beehive products, plant exudates and tars in Corsica during the early Iron Age, *Archaeometry*.
- RAJEWSKI Z. (1970) - Pech und Teer bei den Slaven, *Zeitschrift für Archäologie*, 4, p. 46-53.
- RAMEAU J.C., MANSON D., DUMÉ G. (1989) - *Flore forestière française Tome 1, Plaines et colines*, Institut Pour Le Développement Forestier, Dijon-Quetigny.
- RAMEAU J.C., MANSON D., DUMÉ G. (1993) - *Flore forestière française Tome 2, Montagnes*, Institut Pour Le Développement Forestier, Dijon-Quetigny.
- RAMEAU J.C., MANSON D., DUMÉ G. (2008) - *Flore forestière française Tome 3, Région Méditerranéenne*, Institut Pour Le Développement Forestier, Dijon-Quetigny.
- RAVAZZI C. (2002) - Late Quaternary history of spruce in southern Europe, *Review of Palaeobotany and Palynology*, 120, p. 131-177.
- REGERT M. (1996) - *Les composés organiques en préhistoire: nouvelles approches analytiques*, thèse, Paris X.
- REGERT M. (2004) - Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of separation science*, 27, p. 244-254.

Bibliographie

- REGERT M. (2005) - *Identification du résidu organique Conservé dans une fibule (période de Hallstatt) découverte dans une nécropole fouillée en basse-Normandie dans le Calvados, à eterville au lieu-dit « Le clos des lilas »*, Rapport d'étude n° 7406 C2RMF.
- REGERT M. (2007) - *Identification d'un adhésif présent sur un mors en bronze décoré de corail, partie d'un harnachement de cheval découvert dans une tombe à char Celte fouillée à Orval dans la Manche (IV-IIIème siècle av.J.C.)*, Rapport d'étude n° 12823 C2RMF.
- REGERT M. (2009) - *Identification de brai de bouleau sur une céramique du site néolithique du site de Chemin de Barjols*, Rapport d'étude CEPAM.
- REGERT M., DELACOTTE J.-M., MENU M., PÉTREQUIN P., ROLANDO C. (1998) - *Identification of neolithic hafting adhesives from two lake dwellings at Chalain (Jura, France)*, *Ancient Biomolecules*, 2, p. 81-96.
- REGERT M., GARNIER N., BINDER D., PÉTREQUIN P. (2000) - *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*, *Arts du feu et productions artisanales. XXe rencontres internationales d'archéologie et d'histoire APDCA*, Antibes, p. 585-604.
- REGERT M., COLINART S., DEGRAND L., DECAVALLAS O. (2001) - *Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing test and analysis of archaeological samples from various environmental contexts*, *Archaeometry*, 43, p. 549-569.
- REGERT M., ROLANDO C. (2002) - *Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.*, 74, p. 965-975.
- REGERT M., VACHER S., MOULHERAT C., DECAVALLAS O. (2003) - *Adhesive production and pottery function during the iron age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France)*, *Archaeometry* 45, p. 101-120.
- REGERT M., LANGLOIS J., LAVAL E., S. L.H., PAGÈS-CAMAGNA S. (2006) - *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, p. 140-152.
- REGERT M., DEVIÈSE T., LE HÔ A.-S., ROUGEULLE A. (2008) - *Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the middle Ages using structural characterization of terpenoid resins*, *Archaeometry*, 50, p. 668-695.
- REILLE M., GAMISANS J., ANDRIEU-PONEL V., DE BEAULIEU J.-L. (1999) - *The Holocene at Lac de Creno, Corsica, France: a key site for the whole island*, *New Phytol.*, 141, p. 291-307.
- REUNANEN M., HOLMBOM B., EDGREN T. (1993) - *Analysis of Archaeological Birch Bark Pitches* *Holforschung*, 47, p. 175-177.
- REUNANEN M., EKMAN R., HAFIZOGLU H. (1996) - *Composition of tars from softwoods and birch*, *Holforschung*, 50, p. 118-120.
- RIBECHINI E., BACCHIOCCHI M., DEVIÈSE T., COLOMBINI M.P. (2011) - *Analytical pyrolysis with in situ thermally assisted derivatisation, Py(HMDS)-GC/MS, for the chemical characterization of archaeological birch bark tar*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, p. 219-223.
- ROBINSON N., EVERSLED R.P., HIGGS W.J., JERMAN K., EGLINTON G. (1987) - *Proof a Pin Wood origin for Pitch from Tudor (Mary Rose) and Etruscan Shipwrecks: Application of Analytical organic Chemistry in Archaeology*, *Analyst*, 112, p. 637-644.

- ROPERO-MILLER J.D., STOUT P.R., BYNUM N.D. (2007) - Comparison of the Novel Direct Analysis in Real Time Time-of-Flight Mass Spectrometry (AccuTOF-DART™) and Signature Analysis for the Identification of Constituents of Refined Illicit Cocaine, *Microgram Journal*, 5, p. 34-40.
- ROSTAN P. (2005) - Les ressources en cristaux de quartz hyalin du sud-est de la France et leurs potentialités archéologiques, *Bulletin du Musée d'anthropologie préhistorique de Monaco*, 45, p. 3-13.
- ROSTAN P. (2007) - First data on the exploitation of hyaline quartz crystals in the upper Romanche (Isere and Hautes-Alpes, France), *Preistoria Alpina*, 42, p. 75-82.
- ROSSLÄNDER R.C.A. (1981) - A Neolithic chewing gum, *Archaeometry*, 21.
- ROSSLÄNDER R.C.A. (1986) - Chemical Investigation of Potsherds of the Heuneburg, Upper Danube, In J.S. Olin et M.J. Blackman dir., *Proceeding of the 24th International Archaeometry Symposium*, Smithsonian institution Press, Washington, D. C.
- RUDGLEY R. (1995) - The archaic use of hallucinogens in Europe: an archaeology of altered states, *Addiction*, 90, p. 163-164.
- RUTHENBERG K., WEINER J. (1997) - Some "tarry substance" from the Wooden Bandkeramic well of Erlelenz-Kückhoven (Northrhine-Wesphalia, FRG). Discovery and Analysis, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Pocceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- SALIU F., DEGANO I., COLOMBINI M.P. (2014) - Identification of triacylglycerols in archaeological organic residues by core-shell reversed phase liquid chromatography coupled to electrospray ionization-quadrupole-time of flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1346, p. 78-87.
- SALQUE M., RADIG., TAGLIACOZZO A., PINO URIA B., WOLFRAMS., HOHLE I., STÄUBLE H., WHITTLE A., HOFMANN D., PECHTL J., SCHADE-LINDIG S., EISENHAUER U., EVERSHERD R.P. (2012) - New insights into the Early Neolithic economy and management of animals in Southern and Central Europe revealed using lipid residue analyses of pottery vessels, *Anthropozoologica*, 47, p. 45-61.
- SALQUE M., BOGUCKI P.I., PYZEL J., SOBKOWIAK-TABAKA I., GRYGIEL R., SZMYT M., EVERSHERD R.P. (2013) - Earliest evidence for cheese making in the sixth millennium bc in northern Europe, *Nature*, 493, p. 522-525.
- SANDERMANN W. (1965) - *Untersuchung vorgeschichtlicher „Gräberharze“ und kitte*.
- SAUTER F. (1967) - Chemische Untersuchung von Harzüberzügen auf hallstattzeitlicher Keramik, *Archaeologia Austriaca*, 41, p. 25-36.
- SAUTER F., ULRICH J., GRAF A., WERTHER W., VARMUZA K. (2000) - Studies in organic archaeometry I: identification of the prehistoric adhesive used by "Tyrolean Icemen" to fix his weapons, *Arkivoc*, V, p. 735-747.
- SAUTER F., VARMUZA K., WERTHER W., STADLER P. (2002a) - Studies in organic archaeometry V1: chemical analysis of organic material found in traces on an Neolithic terracotta idol statuette excavated in lower Austria, *Arkivoc*, i, p. 54-60.
- SAUTER F., GRAF A., HAMETNER C., FRÖHLICH J., NEUGEBAUER J.-W., PREINFALK F. (2002b) - Studies in organic archaeometry IV: analysis of an organic agglutinant used to fix Iron-age clay figurines to their base, *ARKIVOV*, i, p. 35-39.

- SCALARONE D., LAZZARI M., CHIANTORE O. (2002) - Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64, p. 345-361.
- SCHOCH W.H. (1992) - Analysis of plant glue from the Stone and Bronze Age, In H.K.R. Pasternak, dir., *International workfoup for Palaeoethnobotany. Proceeding of the nineth symposium Kiel*, Res archaeobotanicae, Kiel.
- SCHOKNECHT U., SCHWARTZE E. (1964) - Hinweise zur Pechbereitung in fruhslawischer Zeit, *Ausgrabung und Funde*, 12, p. 205-210.
- SELLET F. (1993) - Chaîne opératoire; the concept and its applications, *Lithic technology*, Maney Publishing, p. 106-112.
- SEIFERT W.K., MICHAEL MOLDOWAN J. (1979) - The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, p. 111-126.
- SHARMA P.P., ROY R.K., ANURAG, GUPTA D. (2010) - Pentacyclic Triterpenoids from *Betula utilis* and *Hyptis suaveolens*, *International Journal of PharmTech Research*, 2, p. p 1558-15.
- SHELDRIK C., LOWE J.J., REYNIER M.J. (1997) - Palaeolithic barbed point from Gransmoor, East Yorkshire, England, *Proceedings of the Prehistoric Society*, 63, p. 359-370.
- SORESSI M., GENESTE J.-M. (2011) - Special Issue: Reduction Sequence, Chaîne Opératoire, and Other Methods. History and Efficacy of the Chaîne Opératoire Approach *Paleoanthropology*, 63, p. 334-350.
- SOURISSEAU J.-C. (1997) - *Recherches sur les amphores de Provence et de basse vallée du Rhône aux périodes archaïque et classique (fin VIIe -début IVe s. av. J.-C.)*, thèse de Doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I.
- SOURISSEAU J.-C. (2000) - Les importations d'amphores Grecque à Marseille aus VIe et Ve s. av. J.-C. : bilan quantitatif, In P.C. Bonet et M.S. Retolaza dir., *Ceramique jonies d'època arcaica: centre de produccio i comercialitzacio al Mediterrani occidental. Actes de la taula rodona celebrada a Empuries els dies 26 al 28 de maig de 1999*, Museu d'Arqueologia de Catalunya, Barcelone, p. 137-146.
- SULGOSTOWSKA Z. (1997) - Examples of the application of wood tar during the mesolithic on polish territory, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Pocceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- STACEY R. (2004) - Evidence for use of birch-bark tar from Iron Age Britain, *The newsletter of the prehistoric society*, Number 47.
- STACEY R.J., HERON C., SUTTON M.Q. (1998) - The Chemistry, Archaeology, and Ethnography of a Native American Insect Resin, *Journal of California and Great Basin Anthropology*, 20, p. 53-71.
- STEIGENBERGER G., HERM C. (2011) - Natural resins and balsams from an eighteenth-century pharmaceutical collection analysed by gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, p. 1771-1784.
- STEIN G.J., HOLLANDER D., SCHWARTZ M. (1999) - Reconstructiong Mesopotamian Exchange Networks in the 4th Millennium BC: Geochemical and Archaeological Analyses of Bitumen Artifacts from Hacinebi Tepe, Turkey, *Paléorient*, 25, p. 67-82.
- STÉPHEN-CHAUVET (1944) - Séance du 23 Novembre 1944, *Bulletin de la Société Préhistorique française*, XLI, p. 138-143.

- STERN B., HERON C., SERPICO M., BOURRIAU J. (2000) - A COMPARISON OF METHODS FOR ESTABLISHING FATTY ACID CONCENTRATION GRADIENTS ACROSS POTSDERDS: A CASE STUDY USING LATE BRONZE AGE CANAANITE AMPHORAE, *Archaeometry*, 42, p. 399-414.
- STERN B., HERON C., CORR L., SERPICO M., BOURRIAU J. (2003) - Compositional variations in aged and heated pistacia resin found on Late Bronze age Canaanite amphorae and bowls from Arman, Egypt, *Archaeometry*, 45, p. 457-469.
- STERN B., CLELLAND S.J., NORDBY C.C., UREM-KOTSOU D. (2006) - Bulk stable light isotopic ratios in archaeological birch bark tars, *Applied Geochemistry*, 21, p. 1668-1673.
- STERN B., HERON C., TELLEFSEN T., SERPICO M. (2008) - New investigations into ULUBURUN resin cargo, *Journal of Archaeological Science*, 35, p. 2188-2203.
- THOMAS N. (2009) - L'alambic dans la cuisine?, In F. Ravoire et A. Dietrich dir., *La cuisine et la table dans la France de la fin du Moyen Âge*, Publications du CRAHM, Caen, p. 35-50
- STERN B., LAMPERT MOORE C.D., HERON C., POLLARD A.M. (2008b) - Bulk stable light isotopic ratios in recent and archaeological resins: towards detecting the transport of resins in antiquity?, *Archaeometry*, 50, p. 351-370.
- SZAFRANSKI W. (1997) - Die frühmittelalterliche Teerschwele in Biskupin, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Proceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw.
- TARRUS J. (2008) - La Draga (Banyoles, Catalonia), an Early Neolithic Lakeside Village in Mediterranean Europe., *Catalan Historical Review*, 1, p. 17-33.
- TARRUS J., CHINCHILLA J., BOSCH A. (1994) - La Draga (Banyoles): un site lacustre du Néolithique ancien cardinal en Catalogne, *Bulletin de la Société Préhistorique française*, tome 91, p. 449-456.
- TERRADAS X., ANTOLÍN F., BOSCH À., BUXÓ R., CHINCHILLA J., CLOP X., GIBAJA J.F., OLIVA M., PALOMO A., PIQUÉ R., SAÑA M., TARRÚS J. (2012) - Áreas de aprovisionamiento, territorios de subsistencia y producciones técnicas en el Neolítico antiguo de La Draga, *Rubricatum (Gava)*, 5, p. 441-448.
- THIÉBAULT S. (2001) - Anthracanalyse des établissements néolithiques de la région liguro-provençale, *Bulletin de la Société préhistorique française*, 98, p. 399 - 409.
- THIÉBAULT S., TERRAL J.-F., MARINVAL P. (2004) - Gestion et exploitation d'un territoire au Néolithique: le cas de Giribaldi (Nice, Alpes-Maritimes). L'apport des macrorestes végétaux, *Approches fonctionnelles en préhistoire*, Paris.
- THIRAULT É., AUDIBERT C., BELLOT-GURLET L., BONNARDIN S., LÉA V., LEPÈRE C., MORIN J., ROUX L., SÉNÉPART I., TORCHY L., VANNIEUWENHUYSE (2011) - Les occupations chasséennes de Cazan-l'Heritière, à Vernègue, Porvène-Alpes-Côte d'Azur, Bouche-du-Rhône (13). Opération d'archéologie préventive du 01 septembre au 03 octobre 2008. Rapport Final d'Opération, Villard-de-Lans.
- TIXIER J. (1978) - Méthode pour l'étude des outillages lithiques: notice sur les travaux scientifiques de J. Tixier, thèse de Doctorat, Université de Paris X - Nanterre.
- TIXIER J., INIZAN M.-L., ROCHE H. (1980) - Préhistoire de la Pierre Taillée 1: Terminologie et Technologie, Cercle de Recherches et d'Etudes Préhistoriques, Valbonne.

Bibliographie

- TOZZI C., ZAMAGNI B. (2003) - *Gli scavi nel villaggio neolitico di Catignano (1971-1980)*, Istituto italiano di preistoria e protostoria, Firenze.
- TRÉGLIA J.-C., OLLIVIER D. (1999) - *Peypin (Bouches-du-Rhône)-Parc ensolleillé- Fouille de sauvetage réalisée du 15 au 22 mars 1998*, Aix-en-Provence.
- TREIBS A. (1936) - Chlorophyll- und Hämin derivative in organischen Mineralstoffen, *Angewandte Chemie*, 49, p. 682-686.
- TRINTIGNAC A. (2003) - La production de poix dans la cité des gabales (Lozère) à l'époque gallo-romaine, *RAP*, n°1/2, p. 239-248.
- UKKONEN F.K., ERÄ V. (1979) - Birch bark extractives, *Kemia-Kemi*, 5, p. 217-220.
- ULRICH H. (1939) - Un four à poix (?) de l'époque gallo-romaine près d'oberbronn, *Cahiers d'archéologie et d'histoire d'Alsace*, 51, p. 51-56.
- UREM-KOTSOU D., STERN B., HERON C., KOTSAKIS K. (2002) - Birch bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece, *Antiquity*, 76, p. 962-967.
- VACLAVIK L., CAJKA T., HRBEK V., HAJŠLOVA J. (2010) - Ambient mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source for olive oil quality and authenticity assessment, *Analytica Chimica Acta*, 645, p. 56-63.
- VAHUR S., KRIISKA A., LEITO I. (2011) - Investigation of the adhesive residue on the flint insert and the adhesive lump found from the Pulli early Mesolithic settlement site (Estonia) by micro-ATR-FT-IR spectroscopy, *Estonian Journal of Archaeology*, 15, p. 3-17.
- VAN DEN BERG K.J., BOON J.J., PASTOROVA I., SPETTER L.F.M. (2000) - Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in Old Master paintings, *Journal of Mass Spectrometry*, 35, p. 512-533.
- VAQUER J. (2006) - La diffusion de l'obsidienne dans le Néolithique de Corse, du Midi de la France et de Catalogne, *Atti 39, Riunione Scientifica I.I.P.P.*, (Florence 2004), p. 483-498.
- VIGNARD (1944) - Séance du 23 Novembre 1944, *Bulletin de la Société Préhistorique française*, XLI, p. 143-144.
- VIGNE J.-D. (1998) - Faciès culturels et sous-système technique de l'acquisition des ressources animales. Application au Néolithique ancien méditerranéen, In A. D'anna et D. Binder dir., *Production et identité culturelle, actualité de la recherche. Acte de la deuxième session, Arles (Bouches-du-Rhône) 8 et 9 novembre 1996*, APDCA, Antibes.
- VOGT E. (1949) - The birch as a source of raw material during the stone age, *Proceedings of the prehistoric society* 15.
- VOß R. (1997) - Slawische keramik zur teergewinnung vom 7.-12. Jh. in Mecklenburg und Vorpommern, In W.B.a.W. Piotrowski dir., *Poceeding of the first international symposium on wood tar and pitch*, State Archaeological Museum, Warsaw. ZLAS J., STARK H., SELIGMAN J., LEVY R., WERKER E., BREUER A., MECHOULAM R. (1993) - Early medical use of cannabis *Nature*, 363, p. 215-215.

annexe I

ÉTYMOLOGIE DES TERMES USUELS ET DÉFINITION DES MATÉRIAUX CONSIDÉRÉS

Une partie étymologie et de définitions des matériaux semblait importante avant d'aborder le cœur de l'étude. En effet les matériaux discutés peuvent prendre diverses dénominations, parfois interchangeables, qui peuvent entraîner une confusion entre eux ou au contraire, dissimuler une même nature. L'utilisation des sources textuelles de périodes anciennes, leurs traductions et les différentes aires chrono-culturelles étudiées peuvent en partie l'expliquer.

Stéphen-Chauvet, en 1944 souligne une confusion chez les préhistoriens et les historiens entre les substances dites : « *résines, bitume, latex, mastic bitumeux et résineux* ».

Lors de l'écriture de son encyclopédie berbère M. Gast (1999) considère également que :

La question des poix, résines et goudrons végétaux et minéraux est étonnamment compliquée par la confusion qui règne dans les termes employés par les Anciens et les Arabes, et par leur correspondance imparfaite avec l'acception moderne des mêmes mots... (H.P.J. Renaud et G.S. Colin, *Tu fat al-a bāb*, 1934, s.v. zift : poix, p. 68)

I.1. LE BITUME

Dans les textes anciens, mais aussi dans l'ancienne littérature archéologique, ethnographique et chimique, le bitume peut être appelé selon les transformations subies naphte, asphalte, poix de Judée, poix minérale ou poix de houille (Gaudron, 1944, Gast, 1999). Le matériau utilisé est bien souvent issu de la distillation des « goudrons minéraux » (Gast, 1999). Le mot bitume a également pu être utilisé pour un mastic ou un goudron. Nous emprunterons la définition de bitumes de Forbes (Forbes, 1954) et des géochimistes : c'est-à-dire des substances naturelles composées d'hydrocarbures résultant de la fossilisation d'espèces biologiques et composées parfois d'une partie minérale.

I.2. LE GOUDRON

Selon Gaudron (1944) :

on appelle goudron la partie liquide qui distille en même temps que certains gaz, toutes les fois que l'on chauffe les combustibles naturels à une haute température. Quelque soit le combustible employé, le goudron est toujours liquide, insoluble dans l'eau et de densité supérieur à 1. Plus ou moins noir, il est huileux, visqueux et présente une odeur forte aromatique. La nature du goudron est variable selon le combustible naturel qui

lui donne naissance (autant de goudron que de combustible naturel). Sa composition est variable selon les essences qui lui ont donné naissance. Il contient toujours des dérivés éthers des phénols.

En Afrique du nord *Kedrân* (mot d'origine arabe) est employé chez les Touaregs pour désigner tout goudron d'origine minérale, alors que ce même vocable chez les arabophones (*el qatrân*, *elgedrân*) désigne soit le goudron d'origine végétale, soit celui d'origine minérale (appelé aussi *el godron*, déformation du français « goudron » qui lui aussi vient du mot arabe). Dans la plupart des autres langues berbères c'est le vocable arabe qui est actuellement employé avec quelques variations régionales [*getran*, *gadrân*, *qatrân*...] (Gast., 1999). Au sud de la Turquie *katran* semble utilisé pour le goudron végétal (Kurt *et al.*, 2008).

1.2.1. Le mastic

Le mastic est au départ le nom usuel de la résine issue du pistachier lentisque. Cependant le mot mastic ou « Mastic bitumeux » semble avoir été utilisé pendant longtemps pour regrouper plusieurs substances organiques aux propriétés adhésives dont la nature n'a pas pu être précisée par l'analyse chimique (Mercier et Seguin, 1940).

1.3. HUILE, GOUDRON, POIX ET BRAI : VOCABULAIRE CONSACRÉ AUX CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES MATÉRIAUX

Le brai est un ancien mot français qui correspond aux résidus de la distillation des goudrons de houille, de bois, de pétrole (Cassen et François, 2007).

Le terme Brai est au départ employé par F. Poplin (1971) pour distinguer un adhésif de consistance solide (au moins à froid). Il décline les produits issus de la distillation du bouleau selon leur viscosité par ordre décroissant : huile, goudron, poix et brai.

La grande majorité des publications, en langue anglaise, utilise essentiellement *birch bark tar* (goudron d'écorce de bouleau) quelques soient les consistances de ces matériaux. Dans la littérature germanophone, A. Kurzweil et D. Todtenhaupt (1991) définissent le terme *teer* (goudron) comme un traitement par fraction thermique de produits organique d'origine naturelle pouvant donner un liquide ou un solide malléable. Le terme *pech* (poix) désigne en revanche le produit restant après distillation à température élevée des composés volatiles du goudron : Il s'agit d'un goudron épaissi, devenu solide qui peut modérément devenir liquide. Le mot *pech* (poix) semble correspondre à la définition du brai présentée par F. Poplin. Dans son article de synthèse sur l'utilisation des goudrons et de la poix chez les slaves, R. Rajewski (1970) indique que parmi les slaves de l'ouest et de l'est de nombreuses définitions sont utilisés selon les caractéristiques physique des matériaux (les mots ont cependant un radical commun *dego / zec / palic* signifiant brûler). Au contraire pour les slaves du sud, le terme *smola* (traduit indifféremment par *pech* ou *teer* en allemand) est quasiment le seul employé quel que soit l'aspect du matériau.

Dans ce travail, les échantillons issus des produits dérivés du bouleau étudié seront, pour des raisons de compréhensions et pour faciliter la discussion au regard des résultats précédemment publiés, indifférent dénommés brai ou goudron. Leur consistance sera précisée lorsque les données

chimiques ou archéologiques permettront de distinguer le produit des premières exsudations (huile), du goudron liquide ou d'un matériau moins visqueux (brai)

1.4. LES DÉFINITIONS MULTIPLES DE LA POIX

L'appellation « poix » peut s'appliquer à la nature de diverses substances ou à leurs propriétés physiques. Par conséquent, ce terme sera évité au maximum dans ce mémoire. En effet, beaucoup de confusions sont observées dans la littérature. Selon les sources, il peut qualifier à la fois différentes résines de conifère chauffées ou non, différents goudrons de conifères, des mélanges et inclut parfois le goudron d'écorce de bouleau (ou brai de bouleau). Cependant, on ne peut pas faire abstraction de cette dénomination dans les textes antiques (notamment Pline l'ancien) et médiévaux. Il décrivent la poix comme issue de l'exsudation de bois « résineux » (souvent du pin) *per descensum* (Burri, 2012 ; Connan et al., 2002 ; Trintignac, 2003). Elle semble donc être ici synonyme d'un goudron de conifère. Mais parfois, Pline lui-même emploie le mot poix pour d'écrire une résine d'épicéa chauffée, voire épaissie¹. Comme d'écrit précédemment, dans la littérature d'Europe de l'est et du nord les goudrons de bois de conifère ou d'écorce de bouleau sont appelés poix (*pech*) lorsqu'ils sont épaissis par la chauffe. Dans ces derniers exemples, le mot poix semble être associé à des caractéristiques physiques d'un goudron ou d'une résine plutôt qu'à la nature du matériau. L'origine végétale, la nature et la consistance du matériau semblent être associées dans la définition d'une poix faite par Gaudron (1944) : *Obtenue en épaississant de la résine de pin (obtenue par gemmage) par cuisson, puis en la brassant avec de l'eau.*

Différentes expressions françaises concernant les différentes sortes poix sont aujourd'hui d'usage et témoignent des nombreuses substances ou mélanges que ce terme peut inclure (Gast, 1999) :

la poix noire étant une résine impure de couleur noire obtenue par distillation de bois résineux ; la poix blanche étant issue de la fusion de résine impure (galipot) avec de la térébenthine, et émulsionnée d'eau ; la poix de Bourgogne ou poix des Vosges faite de parties égales de résine et de cire jaune (utilisée en pharmacie) ; la poix-résine résidu encore fluide de la distillation de la térébenthine émulsionnée dans l'eau et utilisée comme allume-feu dans les torches ou la fabrication des savons ; la poix de houille ou poix de Judée issue de la distillation des goudrons minéraux ; la poix navale, mélange de brai sec, de poix commune et de goudron.

1.5. UNE CONFUSION TRÈS ANCIENNE ENTRE RÉSINE, GOUDRON DE BOULEAU ET BITUME ?

Stéphen-Chauvet, en 1944 émet l'hypothèse qu'une erreur de désignation ait pu jouer un certain rôle dans le passé notamment la confusion entre bitume et le goudron issu du bouleau :

« Ernoul et Millet font dériver le mot « bitume » de la racine celtique « Betulla » qui signifie « bouleau ». Mercier et Seguin pensent que si cette étymologie était vérifiée : « on expliquerait comment Pline a pu appliquer au bitume un mot qui devait primitivement, désigner un goudron de bouleau, erreur reproduite par Julian ».

1. Pline l'ancien, *Historia Naturalis*, op. cit., L. XVI, Chap. XXII, p. 38-39.

S. Cassen et P. François (2007) reprennent cette idée en indiquant (toujours en citant Pline) que bitume et béton dérivent de *betun*, nom par lequel les gaulois désignaient le goudron de bouleau. Pline mentionnent qu'il est une spécificité de la Gaule, utilisé pour l'imperméabilisation des toitures et des peaux. Lorsque l'auteur antique parle de la Gaule, il explique que ses habitants extraient un « bitume » à partir d'écorce de bouleau blanc bouillie : *En Gaule, on en extrait de la résine par la cuisson* (Pline, Histoire naturelle, Livre 16, Paris : Dubochet, 1848-1850. Edition d'Émile Littré).

annexe II

PRÉSENTATION DES SITES ARCHÉOLOGIQUES

II.1. LES SITES NÉOLITHIQUE DU VI^E MILLÉNAIRE BCE

II.1.1. Colle Santo Stefano (Ortucchio, Abruzzes)

Les données présentées sont issues d'articles consacrés au site de Colle Santo Stefano, récemment publiés (Fabri *et al.*, 2011 ; Radi et Tozzi, 2009).

Le site est localisé à Pozzo di Forfora, à environ 2 km d'Ortucchio. Il est situé à quelques dizaines de mètres du Rio di Lecce. La surface estimée de ce site d'habitat est supérieure à un hectare.

Les opérations archéologiques, menées dans les années 1988-1993 et 1997-2006, ont permis de fouiller environ 230 m².

Au-dessus des dépôts du Néolithique ancien, des traces d'occupation au Néolithique récent et à l'âge du bronze, sont observées.

II.1.1.1. Séquence stratigraphique, chronologie et fonctions

Les datations radiocarbone des niveaux du Néolithique ancien, réalisées sur charbon à partir de différentes coupes en place et du dépôt, témoignent d'une période d'occupation n'excédant pas quatre siècles.

Une zone pavée, constituée des galets arrondis de petites dimensions et homogènes (6-8 cm), est retrouvée à la base du dépôt. Une épaisse couche de limon artificielle la recouvre. Les analyses sédimentologiques montrent que le dépôt est homogène, et n'attestent pas d'une interruption de la fréquentation.

Les niveaux considérés dans cette étude appartiennent au Néolithique ancien, à céramique imprimée du versant moyen adriatique, datés de 5800-5600 cal BCE.

II.1.1.2. Mobilier du Néolithique ancien

Les industries lithiques et céramiques ont subi avec le temps, une série de modifications. Ces changements peuvent s'interpréter par une orientation vers des spécialisations des productions.

La céramique imprimée du versant moyen adriatique de Colle Santo Stefano, présente des ressemblances avec le sud-est de l'Italie, particulièrement visible dans les décorations.

Au sein de l'industrie lithique, la matière première principale utilisée est le silex provenant vraisemblablement du Monte Genzana (situé à une vingtaine de kilomètres à l'est). Des productions laminaires (augmentant tout au long de l'occupation) et de petits éclats sont notamment identifiés.

L'obsidienne provenant de Palmarola et dans une moindre mesure des îles Lipari a également été découverte, généralement sous forme de produits finis.

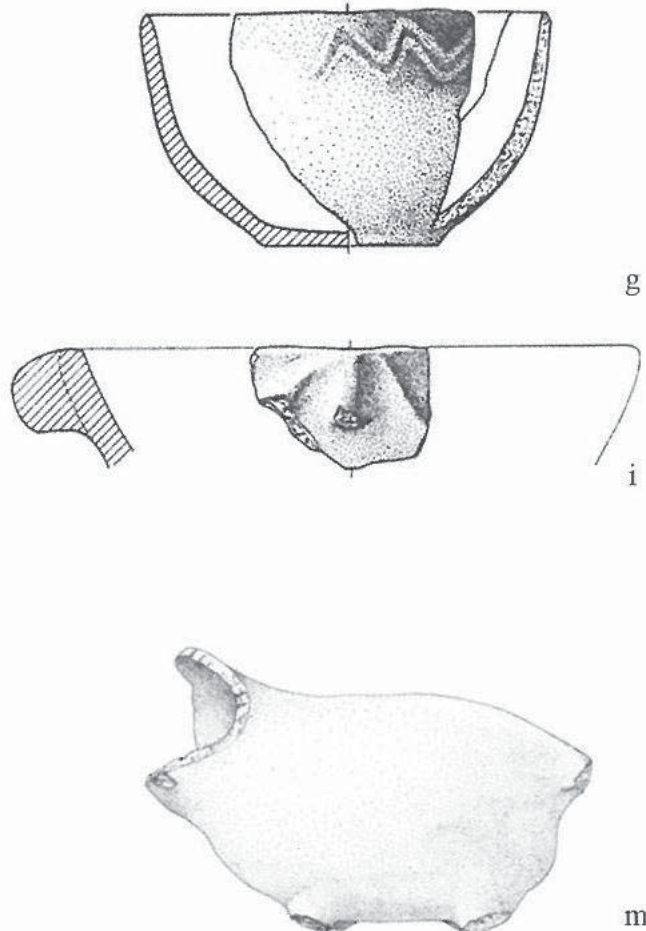


Fig. 143. Colle Santo Stefano, sélection de forme vasculaire et de décoration de la céramique imprimée (d'après Radi et Tozzi, 2009 p. 605).

II.1.2. Colle Cera et Catignano (Pescara, Abruzzes)

Les données présentées sont issues d'articles de synthèse, des niveaux du Néolithique moyen de Colle Cera et de Catignano (Colombo *et al.*, 2008 ; Radi et Tozzi, 2009 ; Colombo et Tozzi, 2013).

Le site de Colle Cera est situé sur le plateau d'une colline culminant à 265 m d'altitude à environ 2 km de Loreto Aprutino. Depuis 2004, le plateau est régulièrement fouillé par les équipes de l'université de Pise. Une surface de 200 m² a été fouillée, permettant d'identifier plusieurs structures néolithiques creusées plus ou moins profondément dans le substrat.

Le site de Catignano est situé à 200 m d'altitude, sur une terrasse fluviale dominant le fleuve Nora. Depuis 1971, des opérations de fouille extensives ont été menées sur plus de 2000 m² (dir. C. Tozzi.). La surface totale du site est estimée à environ trois hectares.

L'organisation des installations des sites de plein air de Colle Cera et de Catignano est comparable. Ces deux sites font partie des villages qui ont permis de définir la culture Catignano (avec Villa badessa).

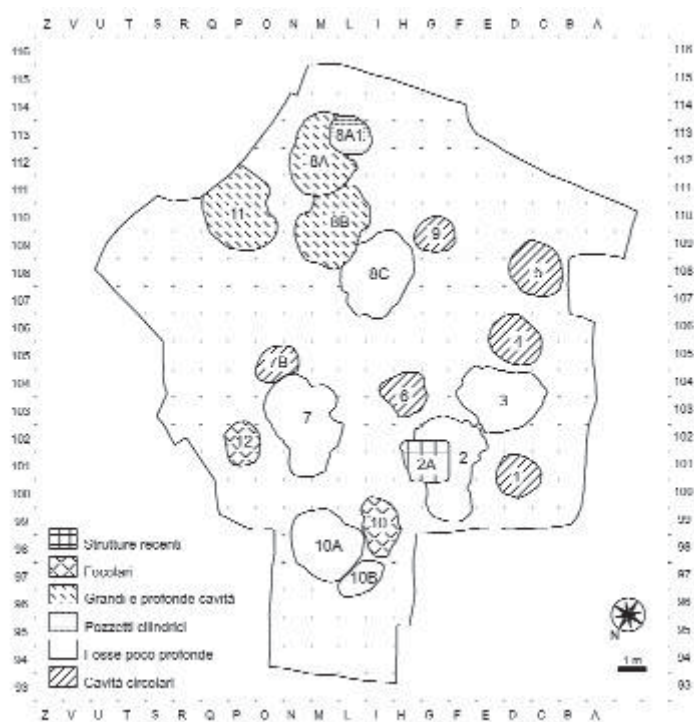


Fig. 144. Colle Cera, plan général (d'après Colombo et al., 2008 p.59).

II.1.2.1. Séquence stratigraphique, Chronologie et structures

II.1.2.1.1. *Colle cera*

Les niveaux sédimentaires sont composés principalement de limons et de limons argileux jaunâtres assez homogènes. A la base, des cavités ont été taillées dans le granite. Elles peuvent être distinguées en plusieurs catégories : des fosses circulaires peu profondes, des fosses irrégulières et peu profondes, des foyers, des fosses cylindriques, des fosses de grandes dimensions de forme curviligne. La structure 8b dont provient l'échantillon organique étudié, est une cavité au contour curviligne large et profonde. Cette structure est l'une des plus importantes en termes de taille (3x2.5 m en section) et de quantité de mobilier. Les niveaux de sol sont constitués de terre grise-brune très riche en matériel archéologique et de terres jaunâtres. Les datations radiocarbone ont été effectuées à la base de la structure 8b (5230-4910 cal BCE) et dans la structure 8a (5230-4940 cal BCE).

II.1.2.1.2. *Catignano*

Les structures mises au jour peuvent être distinguées en quatre catégories : des « capanne » de plan absidial (au nombre de quatre, de surface interne de 58 à 90 m²), des fosses de grandes dimensions de forme curviligne, des fosses cylindriques interprétées comme des silos, des structures de combustion comprenant des fosses rectangulaires et des foyers. Les différentes phases de fréquentation de la culture de Catignano sont comprises 5640-5380 cal. BCE et 4950-4610 cal. BCE.

Les échantillons étudiés des sites de Catignano et de Colle Cera proviennent des niveaux du Néolithique moyen, à poteries peintes à bandes rouges, datés entre 5400 et 5000 cal. BCE (Communication de G. Radi).

II.1.2.2. Mobilier

La culture de Catignano se distingue par la richesse et la qualité de la production céramique.

Les typologies des céramiques retrouvées à Colle Cera et à Catignano sont identiques. Quatre types de pâte sont utilisés pour la production céramique. Elles diffèrent principalement du point de vue de la texture : figuline, fine rouge, fine grise et grossière. Chacune est marquée par des éléments diagnostiques (anse, bugne ou bases), des techniques de décors et des formes vasculaires différentes. L'élément distinctif et caractéristique de la culture Catignano est la présence de céramiques fines et figulines peintes à bandes rouges avec des motifs géométriques, parfois de façon plus marginale avec du brun en négatif.

L'argile n'a pas été utilisée exclusivement pour la fabrication des récipients, mais également pour la production de nombreux objets dont les fonctions sont difficiles à définir pour les auteurs (statuettes en argile, fusaïoles et vases décoratifs).

L'industrie lithique est majoritairement composée de silex gris local, mais d'autres silex parfois exogènes et de l'obsidienne des îles Eoliennes sont également utilisés. Une production par débitage de débris, des nucléus, des blocs de matières premières non transformés (éclats) et des percuteurs sont observés.

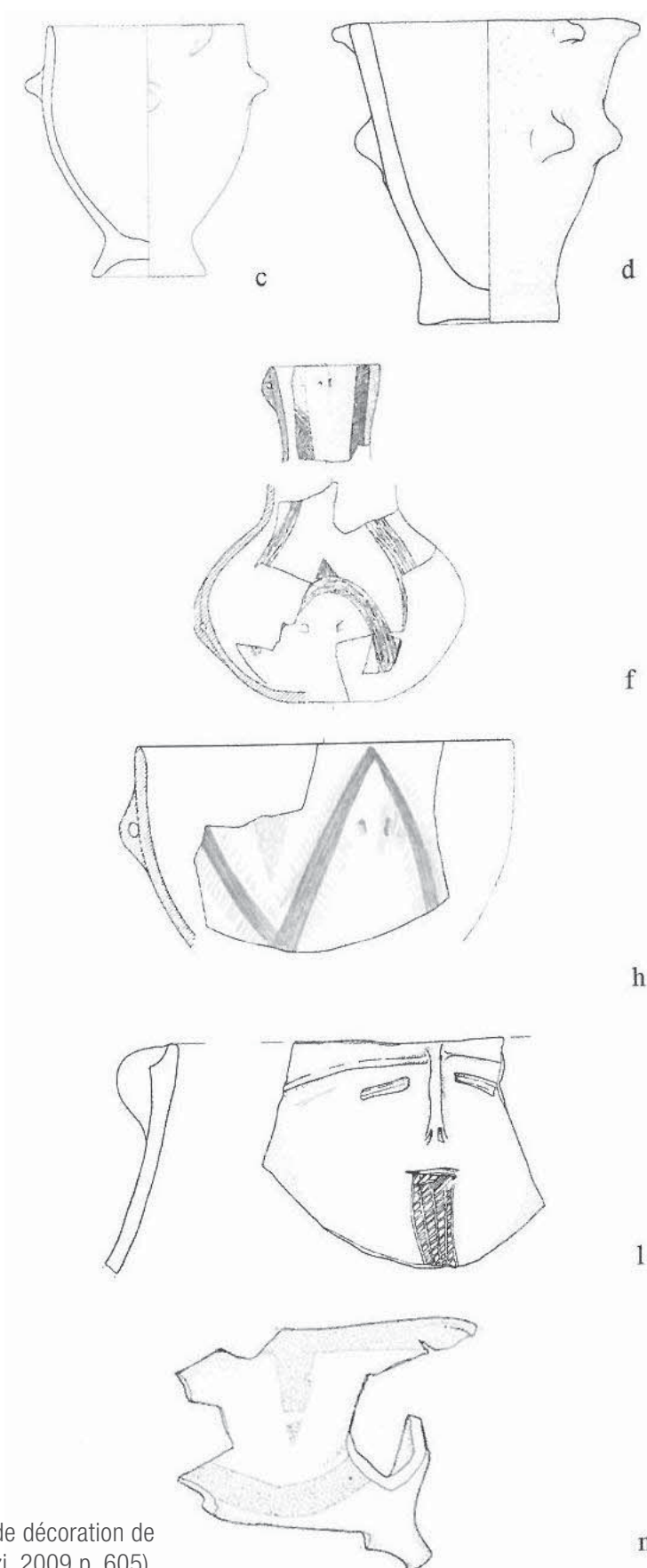


Fig. 145. Sélection de forme vasculaire et de décoration de la culture de Catignano (d'après Radi et Tozzi, 2009 p. 605).

II.1.3. La Draga (Banyoles, Catalogne)

Les Informations exploitées proviennent de trois monographies, d'un article consacré au site de La Draga (Tarrus, 2008 ; Tarrus *et al.*, 1994 ; Bosh *et al.*, 2000, 2006 et 2011) et d'un article focalisé sur les approvisionnements en matières premières (Terradas *et al.*, 2012).

La Draga est un site lacustre du Néolithique Ancien (Cardial Final), découvert au bord de l'étang de Banyoles en 1990, se situant à 170 m d'altitude. Il s'étendait sur environ 8 000 m². Une série d'opérations archéologiques, entre 1990 et 2005 et depuis 2008, ont permis de fouiller une partie de cette surface. Deux zones terrestres (zone A, 284 m² et zone B, 132 m²) et subaquatiques (zone C, 310 m²) ont été fouillées. Une quatrième zone est toujours en cours de fouille (zone D, 54 m² depuis 2010-2011).

Il s'agit de l'un des plus anciens villages en milieu humide d'Europe occidentale. Seuls les sites d'habitats littoraux de La Marmotta (province de Rome, 5400-5100 cal. BCE) et de l'isola virgina du lac de Varesse (Lombardie, 5300-4900 cal. BCE) sont également répertoriés. La Draga est également un site référence pour l'étude du cardial franco-ibérique (mobiliers et architecture). Les opérations archéologiques ont, en effet, permis de documenter des vestiges architecturaux en bois, de nombreuses structures (maisons, fosses, surfaces pavées) et des zones d'activités dans un contexte d'habitat.

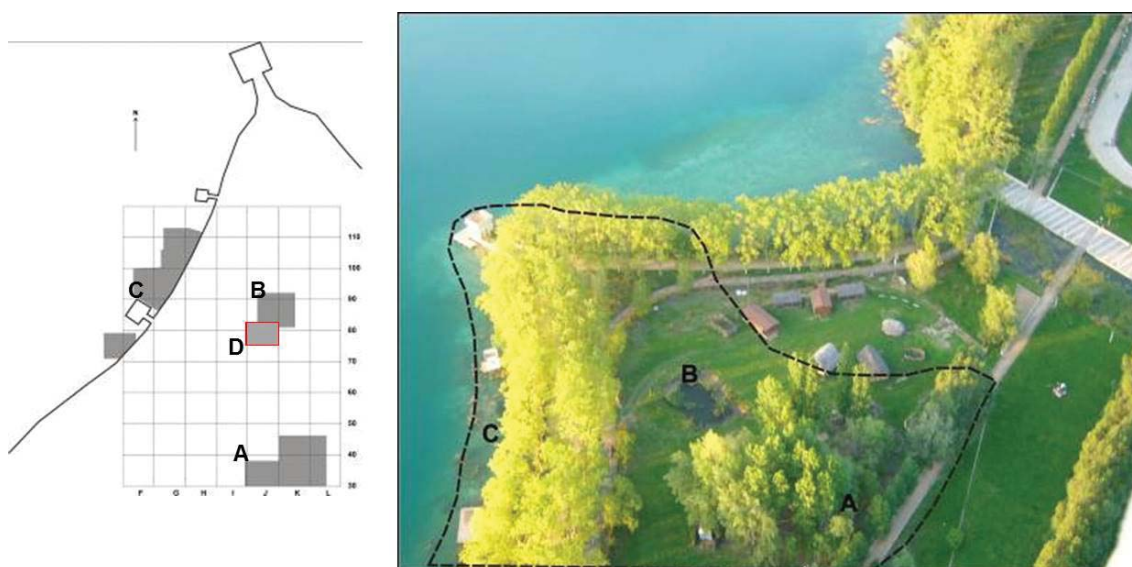


Fig. 146. La Draga, plan général (d'après Bosch *et al.*, 2011 p.10).

II.1.3.1. Séquence stratigraphique et chronologie

Dans le niveau archéologique plusieurs structures ont été mises au jour : foyers, plates-formes dallées, une zone de dépotoir et plusieurs trous de poteaux. 60 à 70 cm au-dessous du niveau archéologique, les pointes en bois des pieux ont été conservées.

Les fouilles récentes semblent indiquer au moins deux épisodes d'occupation du site. Les datations radiocarbone disponibles semblent corroborer une éventuelle séparation en deux

phases d'occupation. Aucune interruption témoignant d'une période d'abandon du site n'est cependant attestée.

Les datations radiocarbone indiquent que les deux épisodes d'occupation du village se situent entre 5400 et 4900 cal. BCE.

II.1.3.2. Mobilier

Le mobilier (poterie, industrie lithique, osseuse, en pierre polie, objets d'ornement), référencé dans les trois monographies du site, nous situe dans le cercle culturel Cardial franco-ibérique.

L'argile utilisée pour produire les récipients en céramique semble d'origine locale. Les trois types de matières premières exploitées sont très similaires et ont probablement une origine géologique commune qui pourrait provenir des rives Est du lac.

L'industrie lithique est, en partie, issue de matière première locale (moins de 10 km). C'est le cas pour le quartz et en quantité moindre pour la radiolarite et le quartzite (6-7 km au nord), du macro-outillage en roches sédimentaires (Microcongloméra, grès et calcaire), disponible sur les rives du lac. Des matériaux lithiques ont également une origine régionale (moins de 50 km). C'est le cas des cristaux de quartz hyalins et des broyeurs en matériaux granulaires, volcaniques pouvant provenir des Pyrénées ou des montagnes côtières Macizos de Guillerias y Gavarres (25-30 km au sud). Les outils de pierre polie sont produits à partir de roches métamorphiques, qui peuvent être documentées dans les massifs de Guillerias. Sans écarter une origine plus lointaine, la matière première du bracelet en marbre, retrouvé à La Draga pourrait provenir des Pyrénées orientales (Le Vajol ou Cabo de Creus, 50-60 km) ou des massifs de Guillerias (30 km). La présence de matériaux d'origine

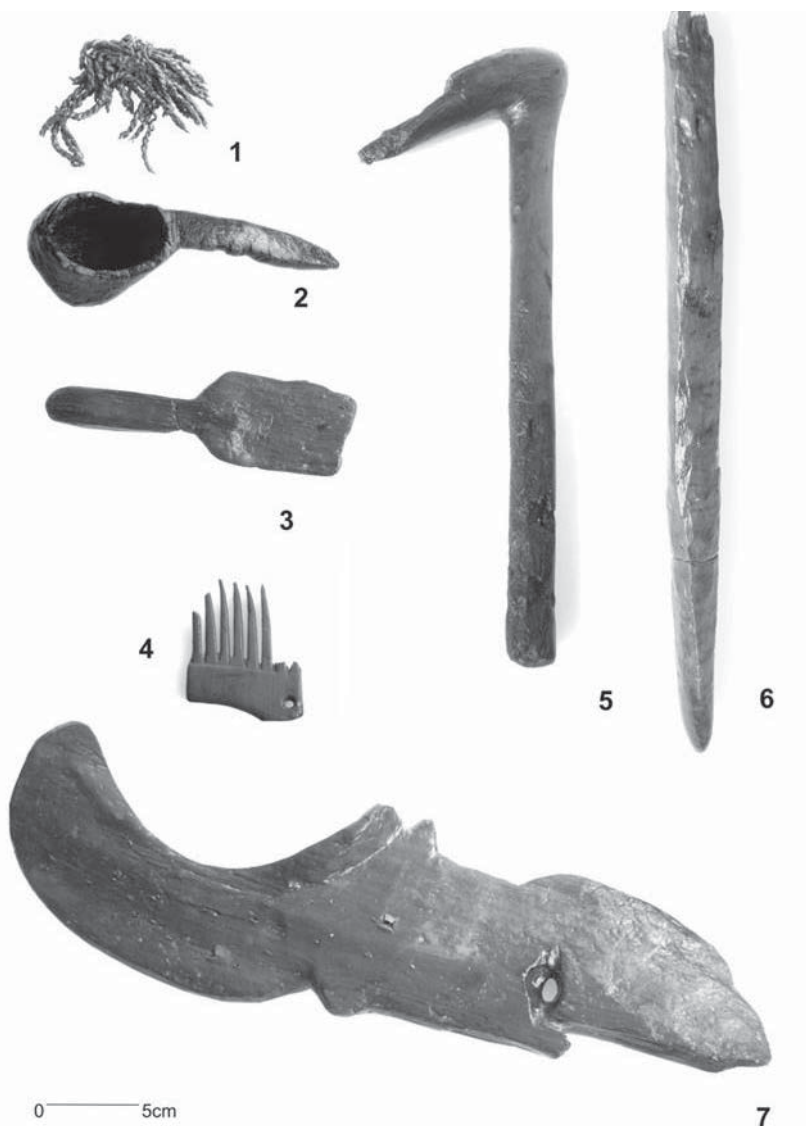


Fig. 147. Exemples de la diversité des matériaux ligneux employés à La Draga : 1= Cordes tressées ; 2= louche (chêne) ; 3= Pelle (chêne) ; 4= Peigne perforé (buis) ; 5= Poignée d'herminette (Pin) ; 6= Bâton à creuser (buis) ; 7= Crochet (buis). (d'après Terradas *et al.*, 2012 ; Bosch *et al.*, 2006).

lointaine (supérieur à 50 km) est limitée aux silex utilisés principalement pour la production de supports laminaires. Les silex de couleur sombre ont leur origine dans des formations du bassin-Sigean Narbonne à environ 110 km Nord, les silex opaques aux couleurs jaune, violette et orange proviennent probablement de la montagne de Montjuïc (Barcelone) à 115 km au Sud.

L'industrie osseuse de La Draga est très variée, en particulier en métapodes. Les produits finis atteignent près de 50% des restes de faune. Des poinçons, aiguilles, pointes, tubes et cuillères ont notamment été documentés.

L'outillage en bois (chêne, buis, pin, sureau, noisetier, vigne, genévrier, if, érable, laurier, cornouiller, saule et arbres fruitiers sauvages), extrêmement bien conservé, témoigne également de diverses activités domestiques, agricoles et de chasse (pelles, louches, récipients, crochets, peignes, pointes, aiguilles, manches de faucille, d'herminette et de flèche). Ces ressources végétales sont disponibles à proximité du site (moins de 10 km). En effet, deux couverts forestiers, l'un aux abords du lac, l'autre à une centaine de mètres du site, rassemblent ces espèces.

Des ornements d'origine marine (coquillages) sont également attestés.

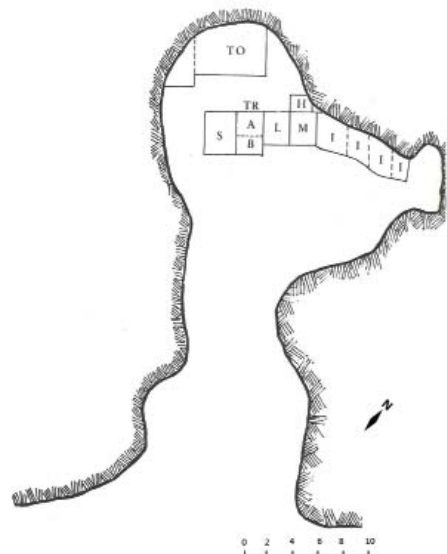
II.2. LES SITES NÉOLITHIQUE DE LA FIN DU V^E ET DU IV^E MILLÉNAIRE BCE

II.2.1. Grotta dei piccioni (Bolognano, Pescara, Arbuzzes)

Les données exploitées sont issues de la monographie du site (Cremonesi, 1976).

La Grotta dei Piccioni est située à 500 m de Bolognano. Cet abri sous roche s'ouvre à 299 mètres d'altitude, aux abords de l'Orta. Cinq campagnes de fouilles (dir. A.M. Radmilli) entre 1957 et 1965 ont permis de mettre au jour une stratigraphie allant du Néolithique ancien à l'âge du Bronze.

Fig. 148. Grotta dei Piccioni, plan et secteurs fouillés (Relevé E. Burri, d'après Cremonesi, 1976).



II.2.1.1. Séquence stratigraphique, chronologie et fonctions de la grotte dans les niveaux de la culture du Ripoli

Les opérations archéologiques de 1957 et 1958 ont permis de distinguer 5 niveaux stratigraphiques (Couche A à F). Les couches ont été précisées et détaillées à partir des fouilles de 1959 (coupes T1 à T23). Les couches A, B, C (T1 à T8) appartiennent à l'âge du Bronze et aux périodes postérieures. La couche D (T11), composée de calcaire pulvérulent, issu de la désagrégation de la voûte de la grotte, est stérile en mobilier. La couche E (T12 à 17) est attribuée à la culture du Ripoli. Le sédiment décrit est une terre marron foncé. La présence de « circoli » est attestée. Enfin la couche F (T18 à T24) correspond au Néolithique ancien (*impressa*).

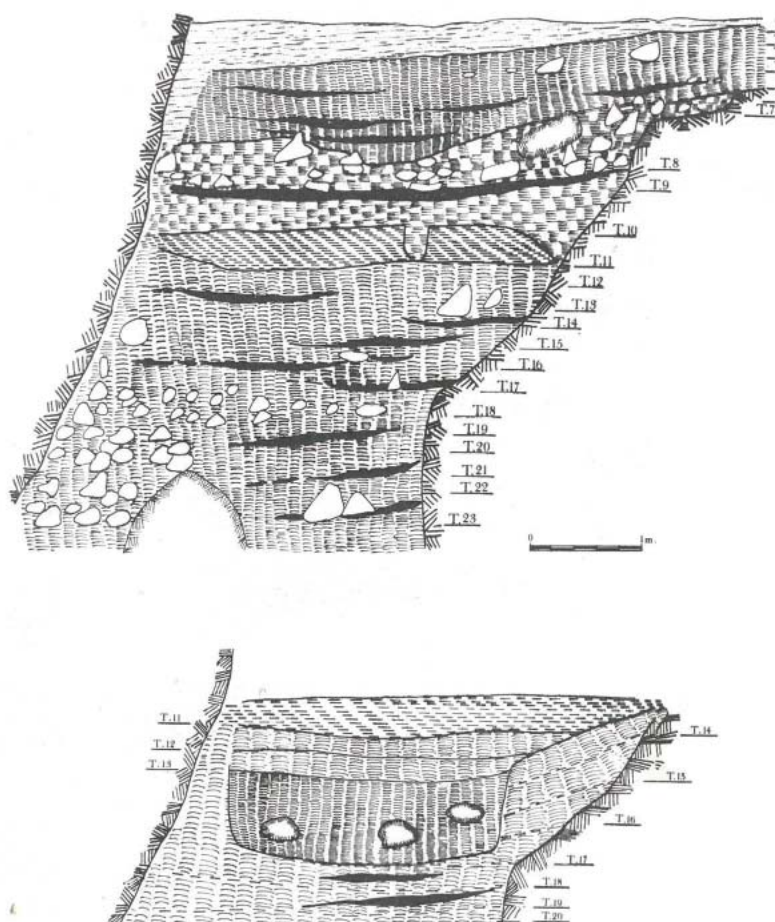


Fig. 149. Grotta dei Piccioni, coupe de la tranchée I (d'après Cremonesi, 1976).

Le niveau considéré dans cette étude appartient à la phase tardive de la culture du Ripoli datée entre 4500 et 4200 BC cal BCE environ (communication G. Radi). D'après R. G. Cremonesi, la grotte a alors une fonction rituelle. La présence d'objets osseux d'ornements, mais également de « circoli », permet d'en témoigner. Ces espaces circulaires, sont en effet, soit définis par des bordures de cailloux, soit par les matériaux et objets, délibérément choisis, qu'ils contiennent (Communication G. Radi ; Cremonesi, 1976). Cependant, des indicateurs d'activités domestiques sont également observés (activités de tissage et de broyage, présence de céramique grossière généralement associée au stockage).

II.2.1.2. Mobilier des niveaux de la culture du Ripoli

La céramique grossière, les formes ouvertes et vases tronconique sont, d'après R. G. Cremonesi, à mettre en relation avec les productions Lagozza et de la culture de Diana. De la céramique figuline et des poids en argile sont également retrouvés.

Au sein de l'industrie lithique, les éclats de silex sont majoritaires. La production de grattoirs, burins, éléments de faucille denticulées, pointes, et surtout de pointes de flèche, est répertoriée. La présence de galets aplatis hélicoïdaux, diffusés, d'après l'auteur (Cremonesi, 1976), dans les contextes chasséens du sud de la France et dans le Cortaillod, ont été utilisés pour des activités rituelles. De la matière « bitumeuse » est observée sur plusieurs exemplaires de ces galets. Les meules et meulettes sont abondantes et ne sont pas dédiées à un type de matériau en particuliers (traces d'ocre et de matière « bitumeuse » par exemple). Des roches vertes et de l'obsidienne ont également été découvertes.

II.2.2. Giribaldi (Nice, Alpes-Maritimes)

Les données exploitées sont issues de l'ouvrage consacré au chantier archéologique de Giribaldi (Binder, 2004) et d'un article sur les composantes et les dynamiques culturelles en Provence (Binder et Lepère, 2014).

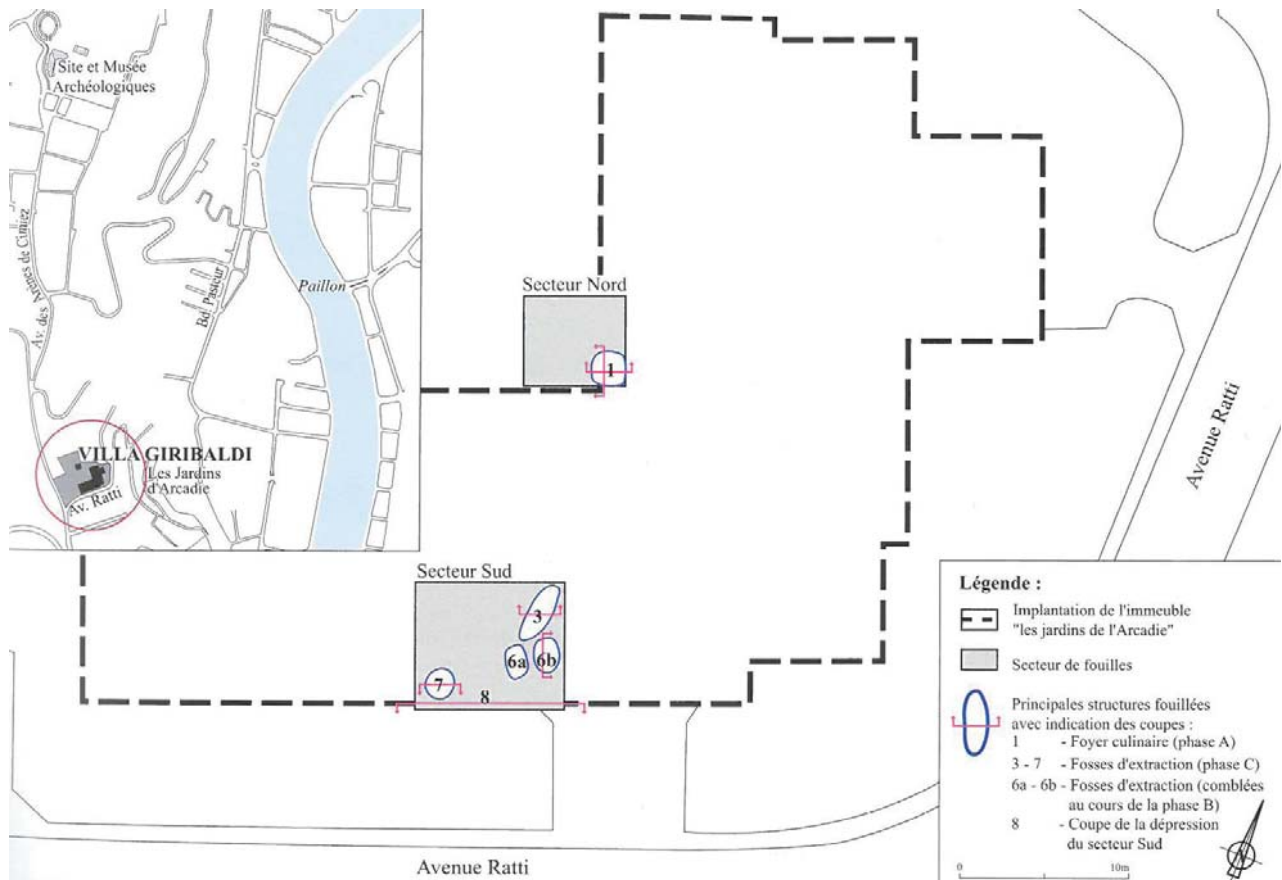


Fig. 150. Giribaldi, plan de l'implantation de l'immeuble et de la fouille de sauvetage (d'après Binder, 2004).

Le site de Giribaldi est localisé à Nice sur la colline de Cimiez. Deux secteurs ont été fouillés : Au nord une seule structure était conservée (St1), au sud plusieurs structures ont été creusées puis remplies par les populations néolithiques (St. 3, 6 et 7).

La découverte du site de Giribaldi en 1985 a permis d'augmenter considérablement nos connaissances concernant le Néolithique moyen en Provence et de mieux comprendre la genèse du chasséen. Lors de la campagne de sauvetage du site en 1985 (dir. D. Binder), les niveaux du Néolithique moyen (du préchasséen au Chasséen ancien) ont pu être fouillés. Le temps alloué à cette opération, n'a cependant pas permis de prélever et d'étudier les niveaux correspondant au Néolithique ancien (cardial).

II.2.2.1. Séquence stratigraphique, chronologie et fonctions des structures

La couche du Néolithique moyen (C.4) du secteur sud (St. 6B, 6A/6, 7 et 3) se subdivise en plusieurs niveaux : C.4a se distinguent par une très grande abondance de végétaux carbonisés (limons charbonneux gris noir) et les niveaux C.4b à C.4h, abondants en matériaux archéologiques, sont composés de limons argileux brai gris. C.4 sont scellées par un épais dépôt argileux sablo-limoneux stérile (C.3) et repose sur un sol argileux (argile brun rouge) correspondant aux premiers épisodes d'installations du Néolithique moyen (C.5a).

Le site semble avoir été occupé en continu lors des deux derniers tiers du V^e millénaire (4700/4600 – 4100/4050 cal BCE). Différentes phases successives ont été distinguées. Elles débutent par une étape préchasséen-VBQ1 et se terminent par un chasséen ancien. Le site témoigne ainsi de la formation du chasséen méridional. En effet, sa première phase (Giribaldi A) correspond à son expression la plus ancienne et la dernière phase (étape Giribaldi C/Les Plots/Les Prades) à la première étape du chasséen méridional sensu stricto (Lepère, 2009 ; Binder et Lepère, 2014).

Les dépôts matériels et plusieurs datations radiocarbone (sur graines et bris de bouleau) ont permis d'obtenir une chronologie précise des différentes structures. La plus ancienne (St.1) correspondant à une phase préchasséenne-VBQ1 (phase A) est datée à 4700/4600 – 4500 cal BCE. Une phase protochasséenne –VBQ2 (phase B1), datée à 4500 – 4350 cal BCE est identifiée parmi les rejets de la structure 6B. Cette structure recoupe une couche du Néolithique ancien (Couche 6) observée à la fin de l'opération. Une première phase du chasséen ancien est retrouvée dans la structure 7 (phase C1) et une seconde (phase C2), postérieur, en structure 3. La chronologie de ces deux structures est comprise entre 4375/4350 et 4100/4050 cal BCE. Enfin la structure 6A/6 semble être un mélange des structures 6B et 7 (communication D. Binder). Le matériel qui la compose peut donc être issu des phases proto-chasséennes et / ou du chasséen ancien (4500 – 4050 cal BCE).

Les couches riches en matériel archéologique correspondent à des rejets d'activités domestiques et artisanales. Ces débris témoignaient de la réutilisation comme dépotoirs des structures en creux dont l'utilisation primaire avait certainement des fins artisanales. Les structures 3 et 7, qualifiées

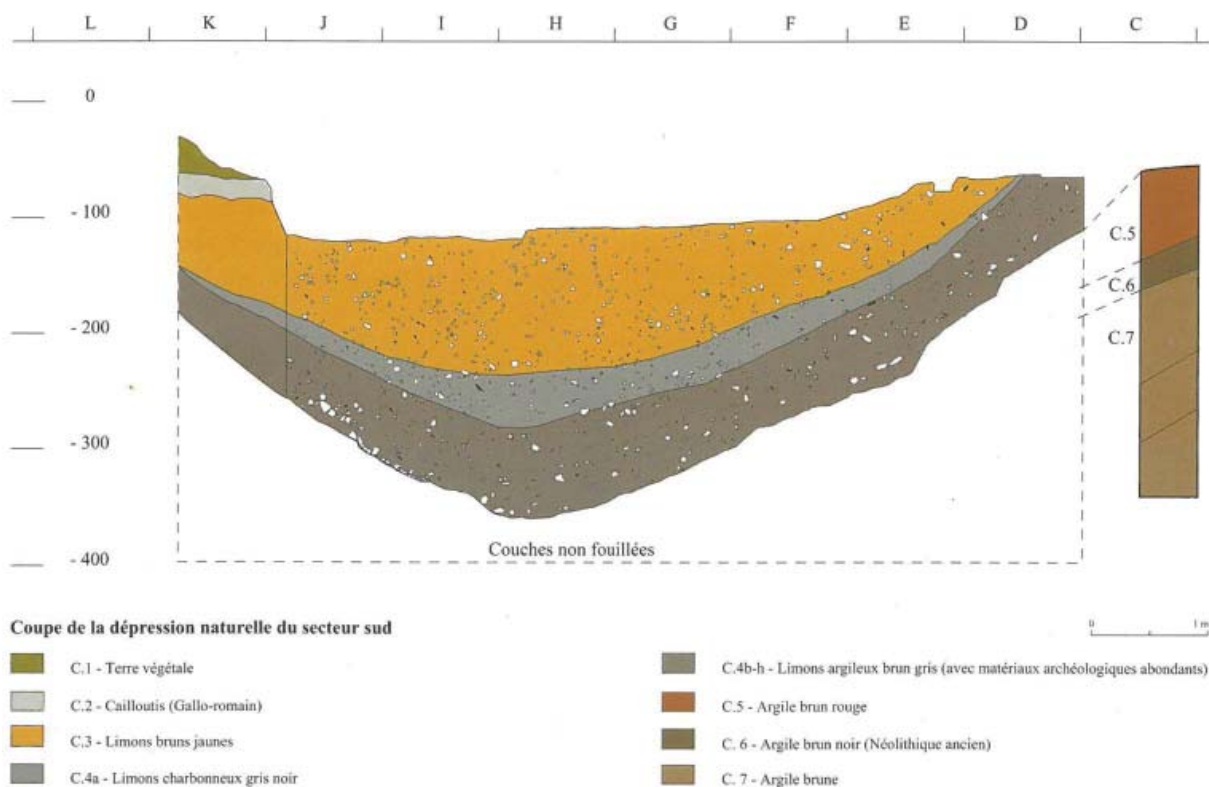


Fig. 151. Giribaldi, relevé de la stratigraphie du secteur sud (d'après Binder, 2004).

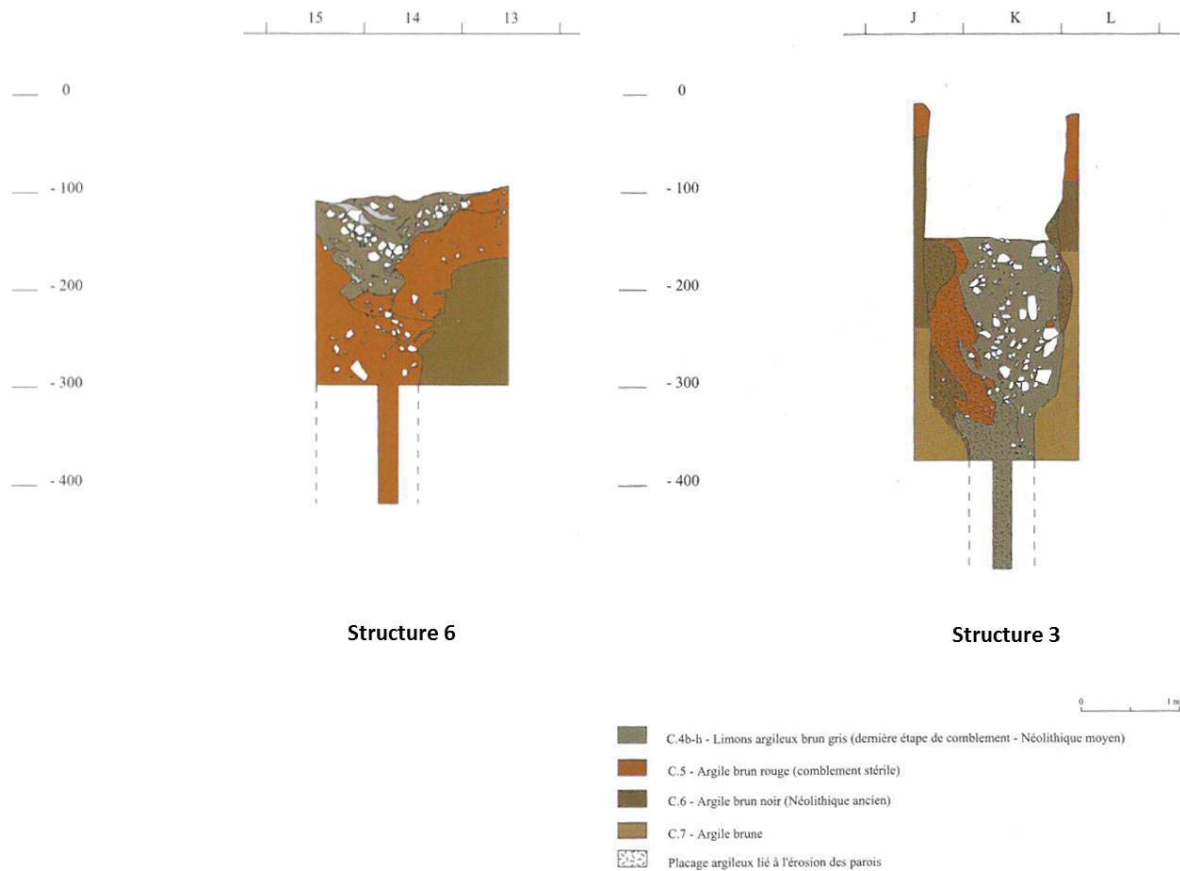


Fig. 152. Giribaldi, relevés des stratigraphies des structures 6 et 3 (d'après Binder, 2004).

de puits compte tenu de leurs dimensions importantes, ont en effet servi à extraire de l'argile (argile brun rouge, présentant une bonne plasticité). Cette matière première, a pu par la suite, être utilisée pour la production de céramique ou l'édification de structures en pisé.

II.2.2.2. Mobilier

Le mobilier référencé dans les structures de Giribaldi, témoigne de modifications des pratiques tout au long de l'émergence du chasséen méridional.

L'industrie lithique est réalisée sur silex locaux, provenant des alluvions du Var et du Paillon (débités par percussions à la pierre) mais également sur des matériaux importés. Les silex bédouliens (constituant l'essentiel des matériaux taillés dans la structure 6B) sont principalement importés à Giribaldi sous formes d'éclats épais, permettant la production d'éclats minces (perçoirs), de flèches foliacées et pédonculées, ou bien sous forme de lames prismatiques, utilisées pour la production de racloirs et grattoirs, voire de faucilles (débitage par percussion indirecte). La taille bifaciale des éclats épais est presque exhaustive en sein de la phase B (St. 6B) et les lames prismatiques caractérisent la phase C (St. 7 et 3).

Un outillage en quartz est également attesté, notamment dans la structure 3 (débitage à lamelle par pression). L'obsidienne liparote (84 pièces) est présente sur le site (à partir de la phase B1) de même que des roches vertes.

L'industrie osseuse est importante à Giribaldi puisqu'il s'agit de l'un des plus gros corpus du Néolithique moyen dans le sud de la France (communication I. Sénépart). Elle montre une certaine stabilité au cours de l'occupation du site, sans différences significatives (Binder, 2004). Elle est composée majoritairement de pointes (74%) mais également de lames fabriquées sur des côtes et de quelques tubes obtenus par sciage de diaphyse. Les « poinçons » peuvent intervenir dans différentes tâches domestiques ou artisanales (perçage de peaux, production de céramique, vanneries). Certaines lames montrent des traces de leurs utilisations pour des raclages. Les bi-pointes ont pu armer des flèches ou des sagaies (certaines portent des résidus d'emmanchement). Cette utilisation est paradoxale par rapport aux faibles témoins de la chasse à Giribaldi. En effet, les animaux domestiques dominent largement (93 %) les 437 fragments déterminés (Binder, 2004 ; communication I. Sénépart). Les bi-pointes sur diaphyses (lorsqu'elles ne sont pas trop fragmentées) sont façonnées par meulage à partir d'esquilles épaisses (probablement de grands ruminants).

Le mobilier céramique est particulièrement important à Giribaldi (plusieurs centaines de kg). L'assemblage se compose de différents récipients fonctionnels (coupes en calottes, coupes à socles, écuelles, assiettes à rebord, jarres, *etc.*) avec une large dominance des céramiques fines. Une évolution des décors est perceptible selon les phases d'occupation. Les décors de la phase B1 (St. 6B) sont très rares (décors incisés et imprimés), les décors excisés apparaissent dans la structure 6A et les décors gravés deviennent très abondants dans la phase C. Environ 80% de la production céramique est dégraissée par des matériaux glauconieux. Le montage des poteries est effectué par colombin et par moulage. La plus grande partie de la production de céramique est réalisée sur place. L'argile utilisée est semblable à celles extraites des puits.

II.2.3. Monte Revincu (Santo-Pietro-di-Tenda, Haute-Corse)

Les informations exploitées sont extraites d'un article de synthèse du site (Gilibert *et al.*, 2008).

L'établissement néolithique du Monte Revincu, situé à quelques km de Saint Florent, est implanté au sommet et au pied d'une montagne qui culmine à 356 mètres dans un espace paysager minéral, à l'est du désert des Agriates. Le site est inventorié dès la fin du XIX^e siècle (Mortillet, 1893). Il a été fouillé dans les années 2000 (dir. F. Leandri). Les données collectées durant huit campagnes de fouilles ont permis d'étudier les liens d'un village néolithique avec les monuments funéraires « mégalithiques ».

II.2.3.1. Structures et chronologie

Les recherches ont révélé une cinquantaine d'aménagements architecturés à vocation domestique ou funéraire, disséminés sur une dizaine d'hectares. La plupart d'entre eux sont attribués au dernier tiers du V^e millénaire av. J.-C. Des unités domestiques ont été mises en évidence par la découverte de probables niveaux de sol contenant des restes d'aménagements en terre. Dix autres structures peuvent être rapportées à une utilisation funéraire (parmi lesquelles trois dolmens à couloir et au moins quatre coffres).

II.2.3.2. Mobilier

Des éléments de la céramique du Monte Revincu présentent des affinités technologiques et morphologiques avec d'autres ensembles corses contemporains du Néolithique moyen. L'argile utilisée pour les productions semble locale. Les finitions poussées des vases ont oblitéré une grande partie des microtraces de façonnage. Des stigmates de montage au colombin ont cependant été mis en évidence. Les surfaces ont systématiquement été lissées, voire polies.

L'industrie lithique est largement dominée par le quartz (filon abondant aux alentours du site) composant la base d'un outillage sur éclats dont les éléments les plus fréquents sont des pièces esquillées, suivies par les éclats retouchés, quelques denticulés et des grattoirs. La rhyolite, l'obsidienne sarde (provenant du Monte Arci, source SA, SB2 et SC) et du silex, dont l'origine doit encore être déterminée, ont également été retrouvés mais de façon beaucoup plus minoritaire.

II.2.4. Grotte II de Saint-Benoit (Saint-Benoit, Alpes-de-Haute-Provence)

Les données sont issues de la thèse de doctorat de C. Lepère (Lepère, 2009). Le site est découvert en 1840 par Scipion Gras et comprend plusieurs grottes. Elles furent fouillées par G. de Riale, J. M. Féraud en 1861, E. Rivière en 1872, Honnorat en 1883 puis L. Barral en 1953.

Ce dernier distingue 3 couches remaniées qui comportent du mobilier daté des étapes initiales du Néolithique moyen à l'âge du Bronze. Le site a fait l'objet d'une nouvelle fouille en 2009 par C. Lepère.

La plus grande partie du mobilier chasséen a été découverte dans la grotte II, et dans son diverticule à entrée autonome (grotte I).

L'industrie lithique comporte des lamelles en silex bédoulien chauffé et non chauffé, un perçoir, un nucléus sur éclat en silex bédoulien chauffé. Un bracelet en pierre, des haches en roche verte et 3 plaquettes de grès sont également attestés.

Le mobilier céramique est constitué de formes à segmentation externe comportant des coupes carénées de types divers, des bols tronconiques, des marmites et des pots à pseudo-col.

Les formes fermées regroupent des jattes, des marmites ou des pots.

II.2.5. Cazan-l'Heritière (Vernègues, Bouches-du-Rhône)

Les données présentées ici sont issues du rapport final d'opération du site de Cazan-l'Heritière (Thirault *et al.*, 2011).

Le site de l'Heritière II est découvert après diagnostic lors de la construction du TGV Méditerranée en 1996. La fouille de l'Heritière II de 2008 (dir. E. Thirault) a été programmée suite aux informations documentées lors du décapage extensif effectué sur 2400 m² à l'Heritière II (Chapon *et al.*, 2002), sur 1500 m² à la montée de Gancel (Hasler et Boissinot, 2002), et également aux éléments chasséens collectés en surface aux lieux-dits La Plaine et La Ribassière (Courtin, 1974).

La zone fouillée en 2008 fait partie d'une vaste occupation du Chasséen (site de Cazan). Elle s'étend dans l'axe du vallon de Cazan et occupe le fond et les rebords de la dépression

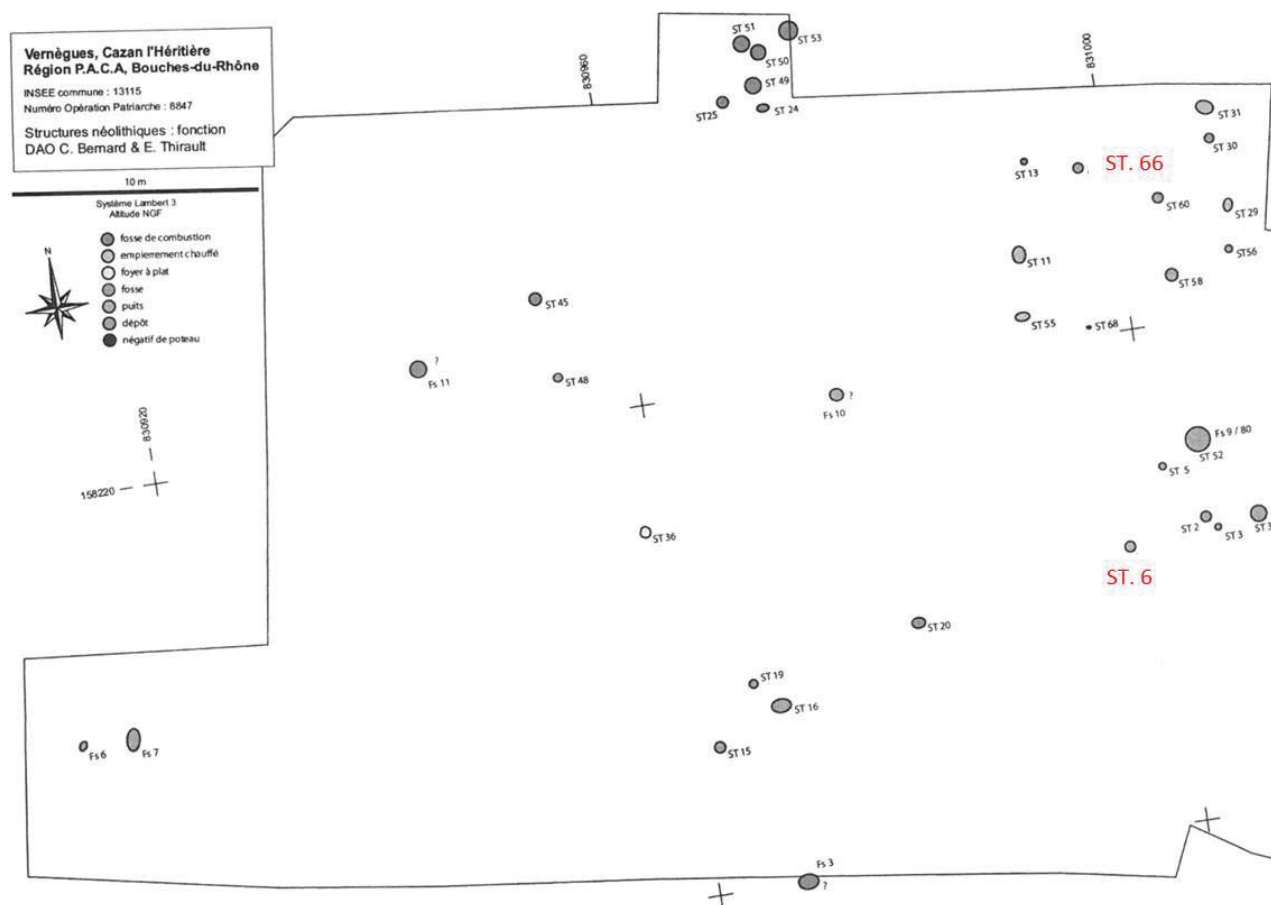


Fig. 153. Cazan-l'Heritière, plan des structures du Néolithique Moyen (d'après Thirault *et al.*, 2011 p. 176).

(superficie théorique 150 ha d'après les fouilles précédentes). Le vallon s'inscrit dans les faibles reliefs collinéens qui séparent la vallée de la Durance, au nord, de la Crau et de la plaine de Salon-de-Provence, au sud et à l'ouest.

Dans les niveaux chasséens de ce site d'habitats de plein air, 25 structures évidentes ont été répertoriées : 14 fosses, 2 puits, un dépôt, 3 empierrements chauffés, 8 foyers de combustion, un foyer plat, un probable calage de poteau. Une attention plus particulière sera portée aux deux puits (structures 6 et 66), au sein desquels les échantillons organiques ont été découverts.

II.2.5.1. Séquence stratigraphique, chronologie et fonctions des structures 6 et 66

Les structures 6 et 66 présentent les mêmes gabarits (ouverture 0.8/0.85 m de diamètre pour une profondeur de 3.15/3.7m) et les mêmes formes étroites verticales. Leurs comblements stratifiés et contrastés présentent plusieurs grandes phases, et une richesse diversifiée du mobilier selon les couches. La présence constante de céramique et la faiblesse des autres catégories de mobilier dans les couches inférieures est, notamment, signalée par les auteurs du rapport d'opération. La fonction initiale des structures est probablement identique. La recherche d'eau semble la plus probable, d'après les traces de battements des eaux, de curage dans les parties basses et les détails du comblement. Ces puits ont ensuite servi de dépotoir (comblement).

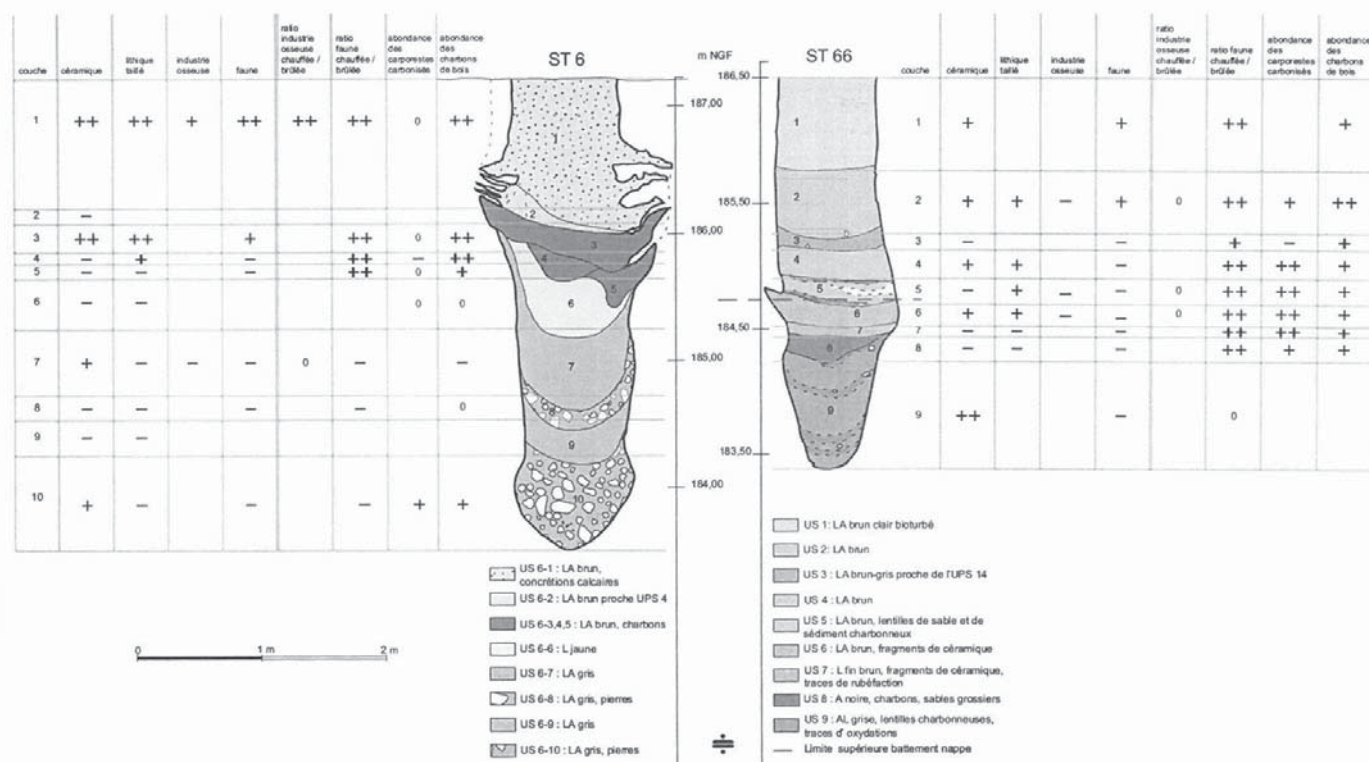


Fig. 154. Cazan-l'Heritière, relevés des stratigraphies des structures 6 et 66 et comparaison de leur mobilier (d'après Thirault *et al.*, 2011 p. 187).

L'étude céramique et les dates radiocarbone démontrent que les comblements de ces deux puits sont cependant successifs dans le temps (3950-3850 cal BCE pour la structure 6 et 3900 et 3800 cal BCE pour la structure 66).

L'intégralité du comblement de la structure 6 semble être liée à une seule phase d'occupation du lieu. Dix couches principales ont été distinguées pouvant être regroupées en 4 ensembles sédimentaires : les limons argileux gris (couche 7-10), les limons jaunes (couches 6), les limons argileux bruns riches en charbon de bois et les limons argileux brun proches de l'encaissant (couche 1-2). La majeure partie du mobilier est concentrée dans la partie haute de la structure (couche 1 à 5, 2 exclu).

Au sein de la structure 66, neuf couches principales ont été distinguées pouvant être regroupées en 4 ensembles sédimentaires : une séquence d'argile limoneuse grise puis noire déposée en multiples feuillets perceptibles grâce aux variations dans le taux de charbon de bois (couche 9), des limons (argileux ou non) bruns (couche 6 et 7), des limons argileux avec lentilles de sable et de sédiments charbonneux (couche 5), des limons argileux bruns avec variations de teinte (couche 1-4). Le mobilier chasséen se retrouve sur toute la hauteur de remplissage sans être homogène. La couche 9 contient, par exemple, beaucoup de matériel céramique mais pas de pièce lithique taillée ni de faune.

II.2.5.2. Mobilier des structures 6 et 66

Le mobilier récolté à l'Heritière II est surtout abondant dans les deux puits (Structures 6 et 66) qui ont servi de dépotoir à plusieurs reprises. La céramique est fragmentée mais beaucoup de formes sont reconstituables, permettant de placer les vestiges dans une phase récente du chasséen.

Les formes des céramiques reflètent une batterie culinaire diversifiée (coupes, marmites, coupelles, assiettes, gobelets, *etc.*). L'assemblage présente une certaine homogénéité technique. L'emploi massif de matériaux locaux variés lors de la production des récipients (marnes et argiles) a été mis en évidence. Le colombinage et le feuillatage des pâtes sont attestés. Les cuissons en atmosphère réductrice sont dominantes et les techniques de type brunissage sont employées très fréquemment.

L'assemblage lithique est composé de silex bédoulien du Vaucluse, de silex oligocène provenant des affleurements de la région d'Apt-Forcalquier et d'obsidienne sarde (source SA du Monte Arci). Le silex bédoulien est introduit chauffé sous forme de nucléus ou de gros éclats et, non chauffé sous forme de lamelles ou d'éclats de petits nodules. La taille est d'une haute qualité technique, avec de nombreuses lamelles débitées. Les dix lamelles et éclats d'obsidiennes sardes, importés sous forme de support, montrent les liens des habitats préhistoriques de Vernègues avec la mer (également exprimés par la parure avec divers coquillages transformés en perles et en pendeloques). Les appareils de mouture sont également abondants, réutilisés comme pierre à chauffe, et brisés.

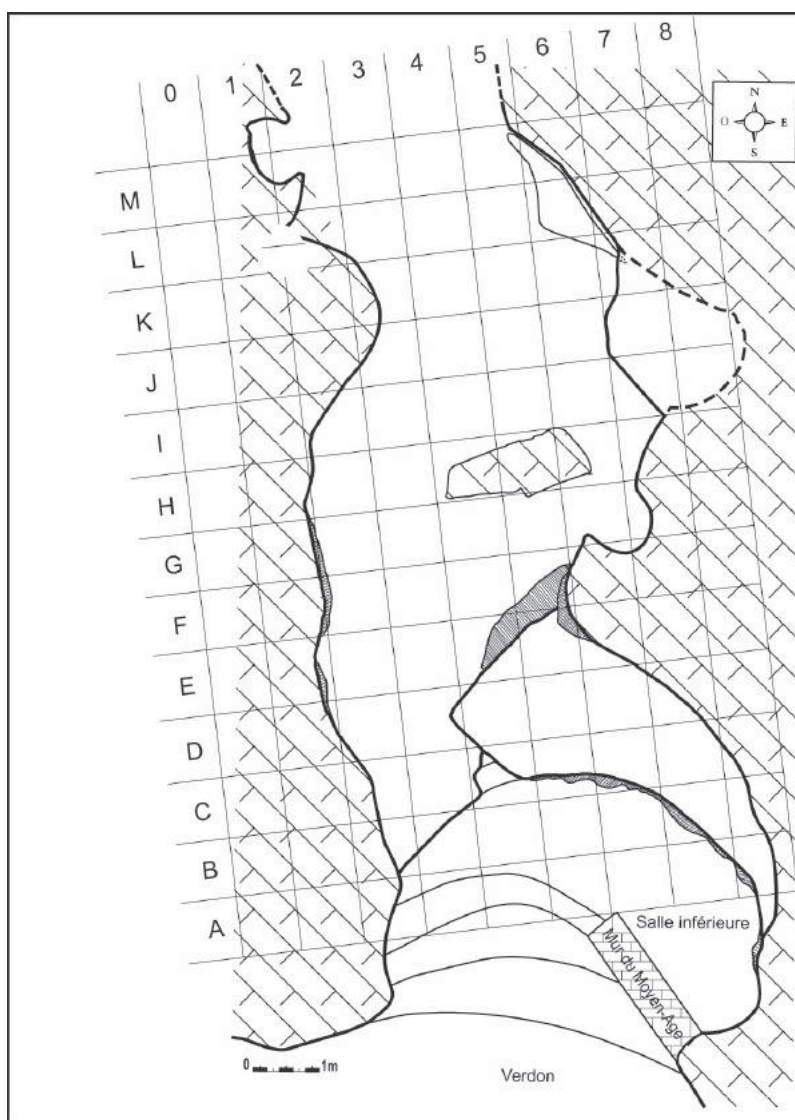
II.2.6. Grotte Murée (Montpezat, Alpes- de-Haute-Provence)

Les données présentées sont issues de la thèse de doctorat de C. Lepère (Lepère, 2009) et d'un compte-rendu des fouilles menées à la grotte Murée par J. Courtin (Courtin, 1962).

La grotte Murée est localisée sur la rive droite du canyon de Baudinard, à une dizaine de mètres au-dessus du Verdon. Le premier palier a été, en partie muré par un mur bâti à une époque récente, puis a complètement été vidé à une époque indéterminée. La deuxième salle a été fouillée par J. Courtin, Ch. Lagrand et H. de Lumley de 1959 à 1963, sur une trentaine de m².

La grotte est fréquentée à l'époque romaine, à l'âge du Fer (couches 1 et 2),

Fig. 155. Grotte murée, plan général (d'après Lachenal, 2010).



à l'âge du Bronze (couches 3 à 5) au Campaniforme (couches 6 et 7) au chasséen (couches 7B à 10) et au Moustérien (couche 10).

II.2.6.1. Séquence stratigraphique, chronologie et fonction des couches chasséennes

Quatre couches chasséennes (7B à 10) ont été distinguées. La formation sédimentaire de la couche 8, correspond à un niveau cendreux, celle de la couche 7 à un niveau argileux. La dernière (couche 10), reposait sur un sol argileux recouvert par de gros blocs de calcaires effondrés de la paroi.

D'après le matériel céramique, les couches 7B et 8 correspondent au chasséen récent, proche des étapes de Pertus II. De récentes datations radiocarbone sur brai de bouleau précisent la chronologie de la couche 8 à 3937-3651 cal. BCE et de la couche 7B à 3768-3535 cal. BCE (communication D. Binder). C. Lepère pose l'hypothèse d'occupations courtes et répétées en s'appuyant sur les productions de céramique multiples ayant eu lieu en grande partie sur le site.

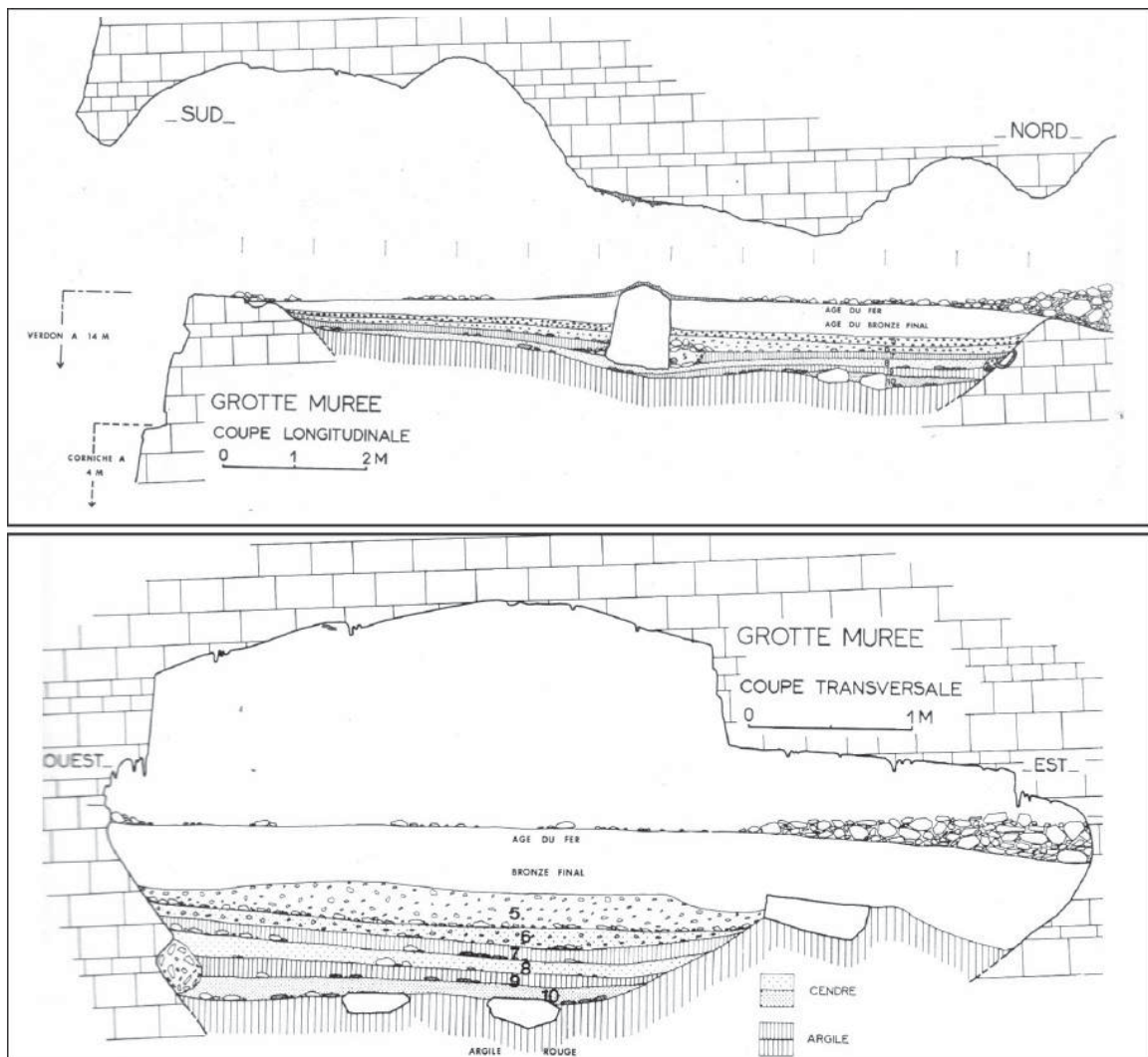


Fig. 156. Grotte murée, plan et coupes. a= coupe Nord-Sud; b= coupe Est-Ouest (d'après Courtin, 1974).

II.2.6.2. Mobilier des couches chasséennes

L'industrie lithique regroupe une centaine de pièces en silex bédouliens et oligocènes. Deux types de productions par pression semblent coexister. Le premier, rassemble des lamelles dont la largeur est inférieure à 1 cm, alors que le second comporte des lames plus larges (entre 1,3 cm et 2 cm). L'outillage est composé de perçoirs d'axe, de burins d'angle, d'éléments de faucilles et d'armatures perçantes ou tranchantes, en silex variés. Les productions polies comprennent des haches et des billes en roche verte.

Une industrie osseuse abondante, quelques coquilles marines perforées et plusieurs blocs de colorant rouge sont également signalés.

L'étude du mobilier céramique montre une diversité des chaînes opératoires. Les matières premières exploitées sont principalement locales. Globalement, la série est dominée par des récipients ouverts à profil externe continu de dimensions variées (coupes en calotte, bols, jattes, gobelets, pots, marmites tulipiformes et bouteilles à col court).

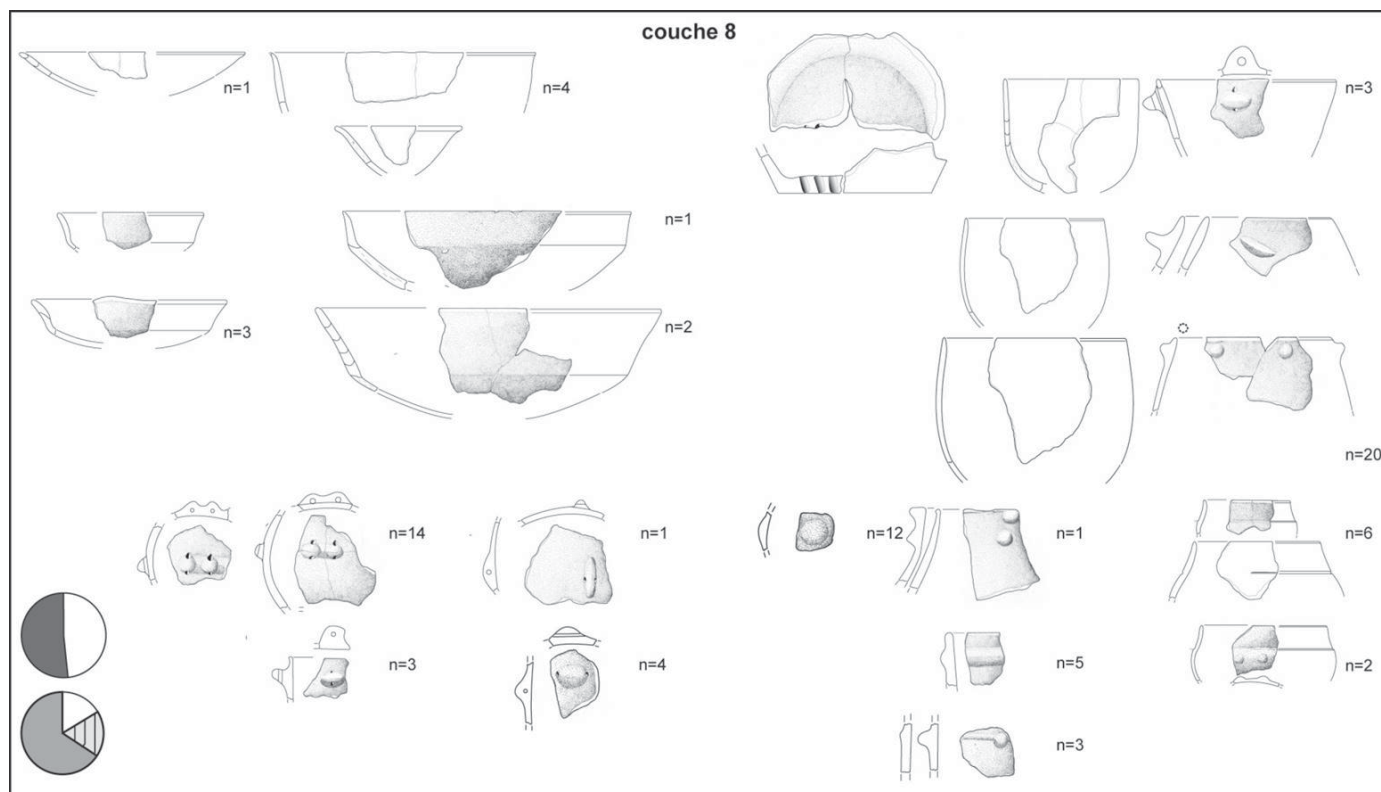


Fig. 157. Grotte murée, sélection de tessons récoltés dans le niveau chasséen (couche 8) de la Grotte Murée (d'après Le père, 2009 p. 180).

II.2.7. Pertus II couches I-D (Méailles, Alpes-de-Haute-Provence)

Les données présentées ici sont issues de la thèse de doctorat de C. Lepère (Lepère, 2009) et du dernier rapport d'opération du site de Pertus II (Lepère, 2012).

La grotte de Pertus II appartient à un ensemble de cavités qui s'ouvrent, à 1 000 mètres d'altitude, dans un petit vallon (vallon de la Vaïre) longeant le village de Méailles. Elle est



Fig. 158. Pertus II, vue générale du site (d'après Lepère, 2012b p. 28).

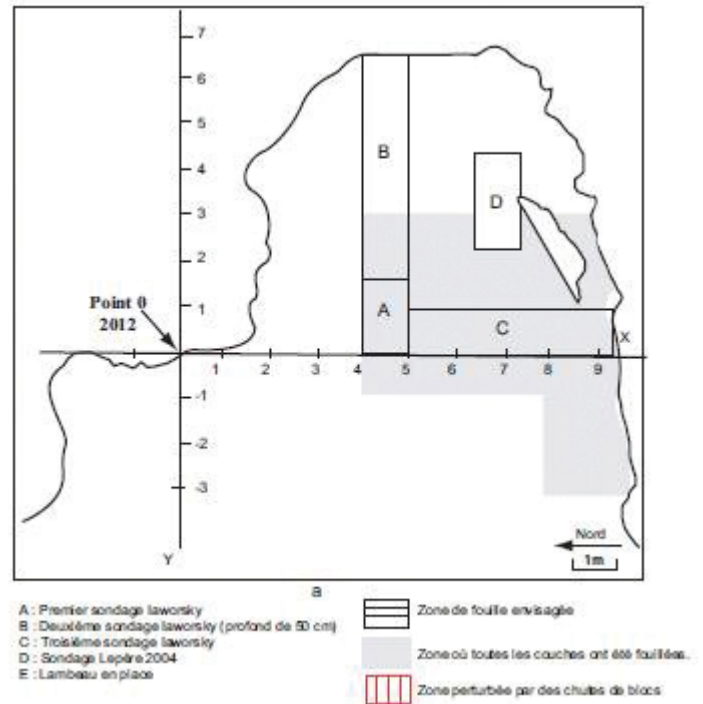


Fig. 159. Pertus II, plan général (d'après Lepère, 2012b p. 29; Iaworsky, 1960).

surmontée par un vaste plateau (plateau de Méailles). Neuf campagnes de fouille ont été menées par G. Iaworsky jusqu'en 1959 (3 en 1955, 2 en 56, 3 en 57 et 1 en 1959). Tous les niveaux archéologiques, s'étendant du Chasséen à l'époque moderne, ont été fouillés sur 19 m². Les deux couches supérieures contenant du mobilier allant de l'époque moderne à l'âge du Bronze, ont été entièrement évacuées.

Afin de préciser les observations anciennes et l'épaisse stratigraphie, un sondage a été réalisé en limite des fouilles anciennes en 2004 (Lepère, 2004). Les nouvelles informations recueillies lors de ce sondage ont conduit à la réouverture du site depuis 2012 sous la direction de C. Lepère. Les opérations archéologiques sont depuis, focalisées sur les niveaux néolithiques (Chasséen et Néolithique final).

L'assemblage céramique (plus de 200 individus-vases) a, notamment, servi de référence à la définition d'un des aspects récents du Chasséen de Provence (étape D2).

II.2.7.1. Séquence stratigraphique, chronologie et fonctions de la grotte

La séquence stratigraphique des Fouilles Iaworsky a révélé onze ensembles majeurs qui ont été décrits et synthétisés par C. Lepère :

Sous un premier niveau perturbé, trois couches du Néolithique final (A, B, C) coiffaient un épais remplissage chasséen, composé d'une succession de fines unités stratigraphiques.

- **Couche D** : « couche marron rouge à petits charbons, cailloutis très émoussés et fragments d'ocre (10 à 30 cm) ».
- **Couche E** : « terre marron rouge. Un foyer renfermait des dalles de grès et un petit cailloutis calcaire (10 à 15 cm) ».
- **Couche F** : « sédiment verdâtre plus savonneux, renfermant de nombreux foyers superposés (30 à 40 cm). Cette couche est séparée de la couche G par de fines dalles de grès et de schiste ».

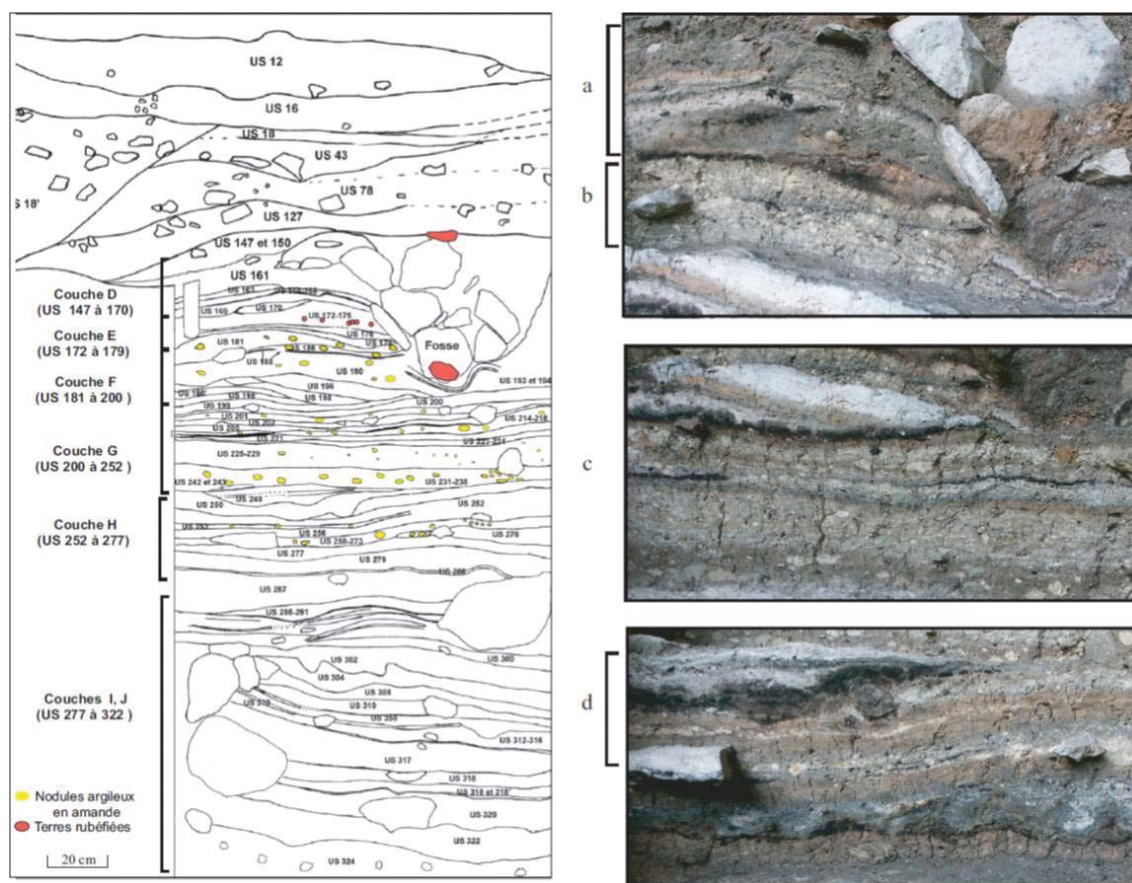


Fig. 160. Pertus II, proposition de raccords entre les unités stratigraphiques des fouilles laworsky et Lepère (d'après Lepère, 2012 p. 31).

- **Couche G** : « de couleur jaune, elle renferme des lits de charbon et quelques pierres volumineuses (30 à 60 cm). Deux rangées de foyers lenticulaires feuilletés ont permis de subdiviser cette couche en 3 (GI, GII, GIII) ».
- **Couche H** : « sédiment argileux, marron, fendillé et caillouteux (20 à 30 cm). Il renferme quelques foyers ».
- **Couche I** : « foyer épais (10 à 30 cm) ».
- **Couche J** : « terre argileuse, marron et fendillée, reposant sur un éboulis de blocs ».

Le sondage effectué en 2004 a permis de détailler l'épaisse stratigraphie chasséenne. Elle occupe un segment chronologique compris entre 3800 et 3650 BCE (Lepère, 2012). Sous des niveaux très perturbés du Néolithique final, un faciès « d'habitat » est identifié au sein de l'ensemble (I) sommital (US 155 à 275, correspondants aux couches Iaworski D, E, F, G, H). Deux datations radiocarbone situent le premier ensemble entre 3780 et 3710 cal. BCE. Une occupation liée au parage des bêtes est identifié au sein de l'ensemble (II) basal (US 277 à 322 correspondants aux couches Iaworski I et J). Cette fonction est corroborée par des polis très caractéristiques de la paroi de la grotte.

Deux aspects peuvent être distingués dans l'ensemble (I) : *La partie supérieure (US 155 à 179 ; couches Iaworski D et E), parfois marquée par des zones de terres rubéfiées, rassemble des couches cendreuseuses. La partie inférieure de l'ensemble I (US 180 à 276 ou 252 ; couches Iaworski F, G, H) s'illustre par l'alternance de foyers polyphasés, de sédiments jaunâtres renfermant des nodules jaunes*

en amande, puis de fines strates rougeâtres, contenant quelques nodules jaunes, qui correspondent probablement à des fumiers. Ces derniers s'épaississent à la base (US 252 à 276 ; couche Iaworski H), toutefois les niveaux argileux persistent.

L'ensemble (II) est défini par une contribution majeure des fumiers au processus de formation des dépôts (US 277, 287, 293, 310, etc.), qui se développent sur un mètre de puissance environ. Ces niveaux fendillés, rouges à verdâtres, très répétitifs, sont interstratifiés par des lits charbonneux et des « foyers » d'épaisseur variable (allant de 1 à 40 cm). La couche de base, jaune à rouge, à charbons et cailloux (US 324), est plus sableuse.

II.2.7.2. Mobilier

L'ensemble du mobilier des fouilles des années 60, en majeure partie conservé au musée de Monaco, est en cours de révision. Une tendance d'ordre général peut cependant être exposée. Les productions céramiques ont permis de définir une étape Pertus II au sein du chasséen récent méridional. La céramique attribuée au Néolithique final, provenant des couches A-C, n'a pas encore été caractérisée.

L'industrie lithique est réalisée en majorité sur des silex bédouliens chauffés qui semblent indiquer des imports diversifiés (silex gris bleu, silex blond). Une production de grandes lames larges et une production de lamelles peuvent être distinguées. Quelques pièces épaisses en silex oligocène, localisées dans les couches E et F, attestent de l'utilisation du débitage au levier. L'outillage comporte quelques chanfreins, en silex blonds ou oligocène (US 251).

Une soixantaine de pièces composent jusqu'à présent l'industrie osseuse. Pour l'essentiel, la série est composée de pointes à poulie élaborées sur métapodes d'ovicapridés, d'outils sur tibias d'ovicapridé appointés ou biseautés, de biseaux sur ulna entière et d'outils sur côte (petits et grands ruminants).

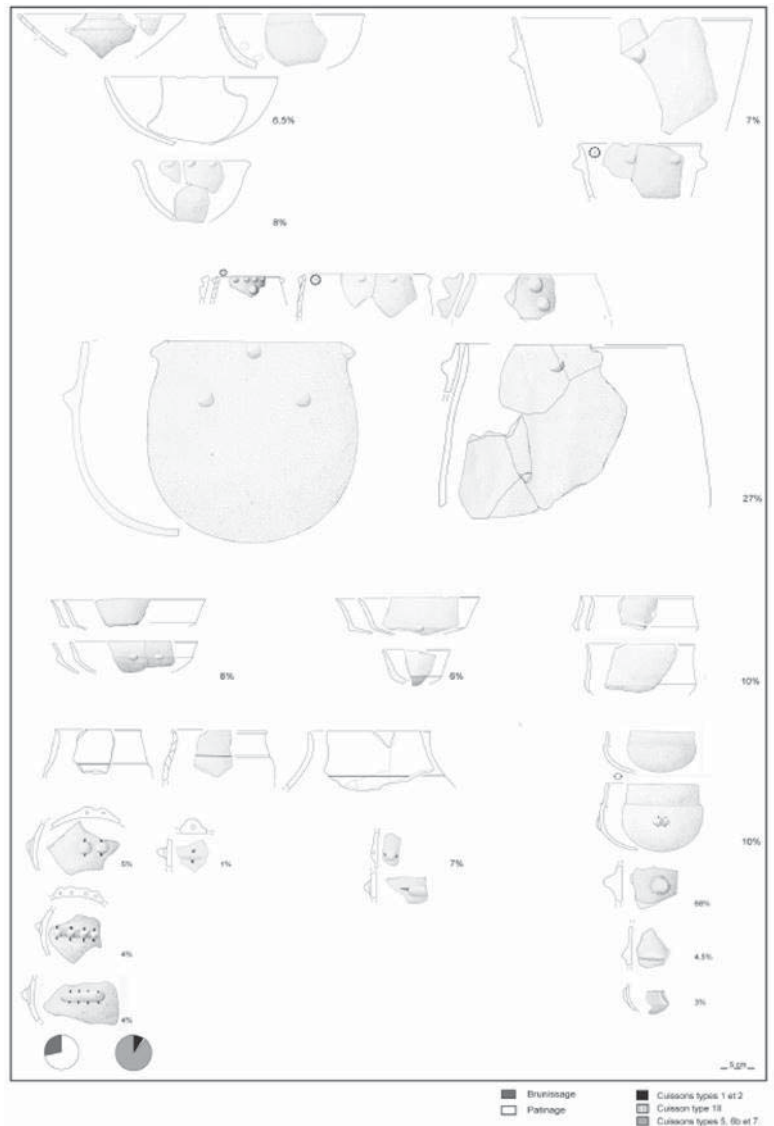


Fig. 161. Pertus II, sélection de tessons récoltés dans le niveau chasséen de Pertus II (d'après Le père, 2009 p. 195).

Les onze ensembles stratigraphiques, définis et fouillés par G. Iaworsky, ont livré une quantité très importante de céramique (près de 20000 tessons). Peu fragmentée, cette série comporte plusieurs vases entiers. Les niveaux chasséens ont été étudiés et bien documentés par C. Lepère. La très grande majorité du mobilier a été rattachée à l'ensemble I. L'assemblage se compose de récipients couvrant une large panoplie fonctionnelle (coupes, gobelets, bols, marmites, jarres, etc.). Une certaine normalisation des productions apparaît à travers l'homogénéité des matériaux utilisés, la répétition exacte de plusieurs séquences de montage et une tendance à la dissociation des productions. Certains éléments évoquent la présence de filières d'apprentissage (petits récipients très grossièrement fabriqués, reproduisant les mêmes séquences de montage qu'une partie des formes de la série). La fréquence importante des éclats de cuisson (une cinquantaine) et le nombre important d'outils en relation avec le système technique céramique sont également des originalités qui pourraient signaler des productions intenses et peut-être une certaine forme de spécialisation artisanale. L'hypothèse émise par C. Lepère, serait qu'une partie des occupations de la phase I était vouée à la fabrication de céramique.

II.2.8. Nice-Fodéré (Nice, Alpes-Maritimes)

Les données exploitées sont issues du rapport d'étude du mobilier qui a suivi l'opération archéologique de Nice – Fodéré (Binder, 2015).

Le site est localisé à Nice, rue Fodéré près du port actuel. Le diagnostic et les fouilles ont été effectués par les équipes de l'Inrap (dir. D. Dubesset) lors d'une opération préventive en 2014.

A la suite de l'étude du mobilier céramique et lithique, différentes étapes, pouvant être rattachées au complexe culturel du Chasséen méridional, ont pu être décelées.

II.2.8.1. Séquence stratigraphique et chronologie

Le mobilier des unités 1002 à 3024 témoigne de la présence d'installations chasséennes dans le bassin du Paillon dès l'étape ancienne de ce complexe culturel (phase C de Giribaldi) jusqu'à une étape assez avancée du Chasséen récent. L'état du matériel (altérations de surface, fragmentations) et sa très faible densité, indiquent qu'il pourrait s'agir le plus souvent d'éléments hérités d'installations situées en amont ou sur les berges du chenal au sein duquel se sont accumulés les alluvions et colluvions fouillées.

Le mobilier lithique déposé au sein des US sommitales (1020, 3027) semble provenir de périodes plus récentes. Les éléments laminaires retrouvés dans ces US sont caractéristiques du Chasséen récent ou terminal (IV^e millénaire cal BCE).

II.2.8.2. Mobilier

Quarante-sept (47) éléments céramiques présentant des caractères typo-morphologiques identifiables était répartis dans une dizaine d'ensembles stratigraphiques. Les matières premières utilisées pour la production céramique, présentent des analogies avec celles de Giribaldi (Binder et al, 1994 ; Binder et al, 2004), site avec lequel des ressources communes peuvent être envisagées (locales). Des matériaux ont éventuellement pu être importés de loin. Il s'agit de possibles terres d'altération

granitiques et des rarissimes tessons contenant des minéraux du volcanisme, susceptibles de venir des formations andésitiques littorales (Biot, Cap d'Ail). Au sein de l'unité la mieux documentée (30 éléments retrouvés dans l'US.3027, fouillée de façon plus extensive), la typologie céramique indiquerait que l'ensemble a une tonalité chasséenne, évoquant plutôt l'étape récente.

L'opération n'a permis de recueillir que 17 éléments lithiques. Ils proviennent essentiellement des US.1002 (débris) et 3027 (lamino-lamellaires et éclats). Les 2 éléments laminaires proviennent de productions lointaines spécialisées de Haute-Provence (oligocène et barrémo-bédoulien) tandis que les éclats correspondent à l'exploitation de ressources locales (calcaires et probablement poudingues du col de Nice).

II.2.9. Abri Pendimoun (Castellar, Alpes-Maritimes)

Les informations présentées sont extraites d'un article monographique du site (Binder *et al.*, 1993) et de deux rapports d'opération archéologiques de Pendimoun (Binder, 2000 et 2003).

L'abri sous roche de Pendimoun est situé à 690 m d'altitude, au pied de la falaise de l'Orméa. Le site est découvert, puis fouillé dans les années 50 par L. Barral (campagnes de 1955 et 1956). Plusieurs campagnes de fouille ont ensuite été menées entre 1985 à 1992 et de 1997 à 2006 (dir. D. Binder). Les dernières opérations ont été conduites sur deux secteurs, nord-ouest et sud-est, séparés par la tranchée creusée lors des fouilles des années 50.

Les niveaux archéologiques s'étendent de l'Épipaléolithique (Sauveterrien, vers 9000 cal BC) jusqu'à l'époque moderne. La séquence stratigraphique a été divisée en quatre ensembles. Les niveaux supérieurs (ensembles I) correspondent aux niveaux campaniforme et périodes postérieures. Les ensembles II supérieurs correspondent aux périodes du Néolithique récent et moyen (Chasséen et VBQ). La période du Néolithique ancien *Impresso*-cardial est représentée dans les ensembles II inférieur et III.

L'US9123, étudiée plus particulièrement, se localise dans le secteur nord-ouest (zone ouverte en 1998), et se dépose au sommet de la Phase 2A (au-dessus des couches appartenant au Chasséen récent) dans des limons gris. Cette couche dont la chronologie est mal définie, pourrait correspondre à la fin du chasséen récent ou au Néolithique final. Il s'agit de l'un des niveaux les moins documentés du site. En effet, peu de matériel archéologique (105 tessons, 27 restes osseux, 2 coquilles marines, 3 pièces lithiques, 46 pierres brûlées) ont été retrouvés.

L'abri est utilisé à cette période par des bergers de passage comme un petit dépôt (communication D. Binder).

II.3. LES SITES DU NÉOLITHIQUE FINAL (OU DE LA FIN DU IV^E ET DU III^E MILLÉNAIRE BCE ?)

II.3.1. Les Fabrys (Bonnieux, Vaucluse)

Les données présentées sont issues d'un article de synthèse de G. Delaunay (Delaunay, 2006), de la thèse de doctorat de J. Cauliez (Cauliez, 2009) et du rapport d'opération menée à Bonnieux-Les Fabrys (Bretagne et D'Anna, 1988).

Le gisement néolithique des Fabrys est localisé sur la commune de Bonnieux, dans la plaine du Calavon, entre le Luberon au sud et les Monts du Vaucluse au nord. Le site occupe une zone basse réputée humide et marécageuse jusqu'au début du siècle dernier.

Le site a été découvert en 1904 par A. Moirenc et A. Vayson de Pradennes ; l'étude est poursuivie à partir de 1952 par S. Gagnière et plus récemment, en 1987, une fouille de sauvetage est réalisée sur le secteur menacé par le tracé de la canalisation principale d'un aménagement hydraulique (Bretagne et D'Anna 1988). Les prospections ont révélé que le site s'étendait sur plus de 20 hectares. Les fouilles et sondages de la fin des années 80, menées sur plus de 1200 m², ont permis de discerner la structure interne et la qualité des occupations du site.

Plusieurs phases d'occupation ont été révélées. Le site des Fabrys est occupé au Chasséen (phase 1), au Néolithique final (Phases 2, 3 et 4) et à l'âge du Bronze (phase 5).

II.3.1.1. Séquence stratigraphique, chronologie et structures du Néolithique Final

Au Néolithique final, les habitations sont réunies en unités dans de vastes espaces de plaine. Ils cohabitent avec d'autres sites installés sur des hauteurs, des éperons barrés (La Fare à Forcalquier). La phase 3 est datée environ entre 2900 et 2500 cal. BCE, la phase 4 entre 2875 et 2200 cal. BCE.

Ces datations coïncident avec la fin du Ferrière et du Fraischamp, jusqu'au plein développement du Fontbouisse. Bonnieux-Les Fabrys semble donc être contemporain du Fontbouisse ou au moins de sa genèse. Les informations croisées des datations radiocarbone et du mobilier céramique, intègrent le site au moins au début de la phase récente du Couronnien.

Les datations et les recouvrements/recouvrements de l'habitat suggèrent également une longue occupation des sites, sur lesquels, est particulièrement identifié le passage d'un habitat ouvert à un habitat partiellement enclos par une enceinte.

Des structures en élévation (murs en pierres, murs en terre, bois et pierre, négatif de palissade et dallages), des aménagements en creux (tranchées, petits fossés, cuvettes et fosses) et une sépulture double ont été mis à jour.

II.3.1.2. Mobilier

L'industrie lithique taillée est essentiellement constituée d'outils et pièces retouchées parfois réalisés sur lames et lamelles. La présence de matériel de broyage et d'outillage lithique poli en métabasites à glaucophane, est signalée.

La majorité des récipients composant le mobilier céramique des trois phases du Néolithique final possède un contour simple. Les récipients complexes galbés ou carénés sont peu nombreux. Les formats les plus récurrents sont les bols et les jattes hémisphériques ainsi que les coupes subhémisphériques. Mais tous les types de format sont représentés (godet, assiette, grande jatte ou marmite). Les décors en relief de pastillages et cordons fins sont présents sur les trois phases.

II.3.2. Grotte de Bringairret (Armissan, Aude)

Les informations fournies ici sont issues d'un article dédié aux opérations archéologiques menées par Philippe Hélène (Guilaine, 1976-1977 p. 244-249).

La grotte de Bringairret est située à proximité du domaine du même nom. Profonde de seulement 15 m, elle comprend un couloir de 10 m sur 1.5 m de large terminé par une salle à peu près circulaire de 5 m de diamètre. Elle a, en partie été exhumée au début du XX^e siècle par J. Albaille et E. Genson. Deux autres campagnes ont ensuite été menées par T. et P. Hélène puis, par L. Poncin.

La grotte de Bringairret a été occupée dès le Cardial et jusqu'au Bronze final. Bien que mélangé, le mobilier de la grotte semble indiquer qu'elle est surtout fréquentée entre le Néolithique final et le Bronze ancien et moyen. La cavité est alors à usage sépulcral. Une monographie en préparation intégrera la totalité du matériel des premières fouilles.

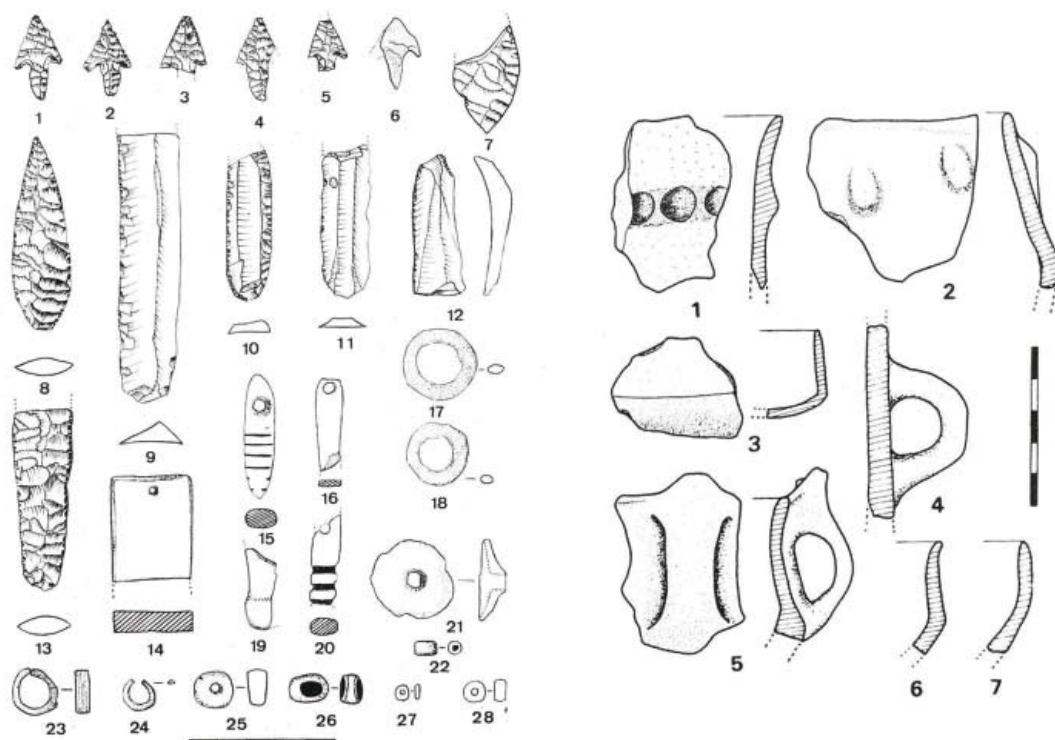


Fig. 162 - Grotte de Bringairret (Armissan, Aude). 1 à 4) Flèches à pédoncule en alliage; 7, 8) Flèches foliacées; 9, 10, 11, 12) Lames ou couteaux; 13) Fragment de « faucille » présentant le « lustré des céréales »; 14) Fragments de brassard d'archer; 15, 16, 19, 20) Pendeloques en os; 17, 18, 24) Anneaux en bronze; 21) Pendeloque en plomb; 22) Perle en coquillage; 23) Anneau en or; 25) Perle en roche verte; 26) Perle en os; 27) Perle en verre bleu; 28) Perle en stéatite.

Fig. 162. Sélection de mobilier de la Grotte de Bringairret (d'après Guilaine, 1976-1977 p. 247-248).

II.4. LES SITES DE L'ÂGE DU FER (IXE-VE SIÈCLES BCE)

II.4.1. Cuciurpula (Serra-di-Scopamena et Sorbollano, Corse-du-Sud)

Les informations présentées sont issues de rapports d'opérations et d'articles consacrés au site de Cuciurpula (Pêche-Quilichini *et al.*, 2010, 2011 ; Pêche-Quilichini, 2012a et 2012b) ainsi que de la thèse de doctorat de K. Pêche-Quilichini (Pêche-Quilichini, 2011).

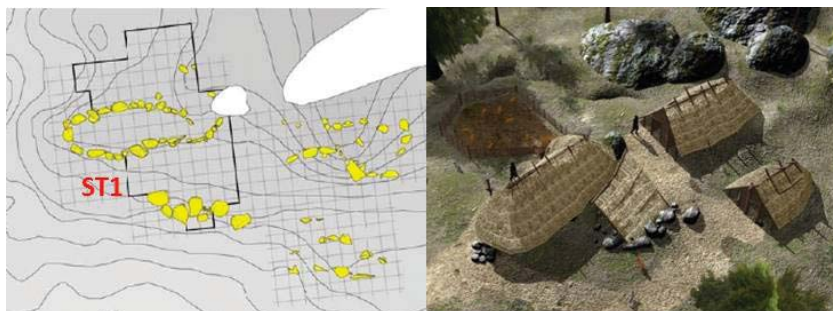
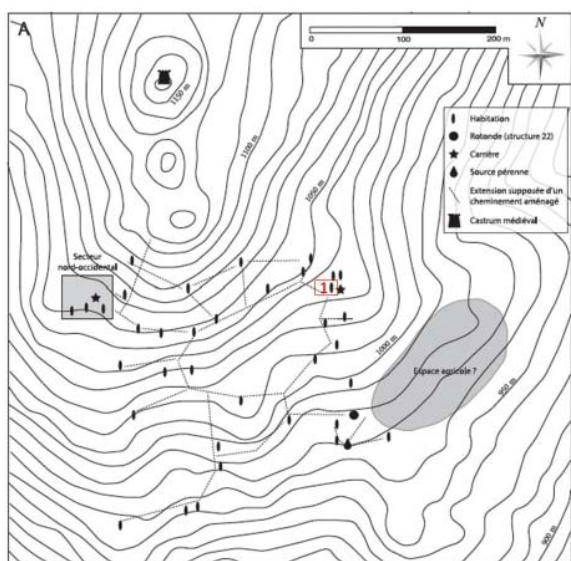


Fig. 164. Cuciurpula, plan de la Structure 1 et reconstitution hypothétique de la maison en relation avec les structures 14 et 16 (© L. Bergerot, K. Pêche-Quilichini).

Fig. 163. Cuciurpula, plan général du site (d'après Pêche-Quilichini, *et al.*, 2014a).

Le village de Cuciurpula a été découvert en 2003 par D. Martinetti et est fouillé depuis 2008 (dir. K. Pêche-Quilichini). Le site est localisé dans la partie centre-sud de la Corse, sur la Punta di Cuciurpula à 1000 mètres d'altitude. Ce relief est considéré comme le belvédère stratégique de l'Alta Rocca et domine les chemins de transhumance en direction du plateau de Coscionu.

Cuciurpula s'étend sur une douzaine d'hectares et comprend environ 40 unités d'habitation. Ces structures, occupées sur plusieurs périodes, sont entourées par des enceintes non défensives.

Le site est occupé du Bronze final jusqu'au début de la colonisation grecque (fondation d'Alalia au milieu du VI^e s. BCE). Au premier âge du Fer, Cuciurpula peut être considéré comme le village le plus important connu en Corse. Les opérations archéologiques ont permis d'élargir nos connaissances du premier âge du Fer corse et notamment du contexte culturel du sud de l'île (groupe culturel Nuciaresa). L'occupation et la gestion du territoire, l'organisation spatiale, les productions métalliques et céramiques locales sont notamment mieux appréhendées.

II.4.1.1. Séquence stratigraphique, Chronologie et fonctions de la structures 1

Parmi les unités d'habitation, la structure 1 a été totalement fouillée entre 2008 et 2010. La séquence stratigraphique permettait d'identifier quatre phases d'occupation. La première, phase 0 datée du IX-VIII^e s. BCE, correspond à la phase ancienne du première âge du Fer. La couche est antérieure à la construction de la maison. Elle est caractérisée par des activités importantes de production de céramique pouvant être assimilée à un atelier de potier. La deuxième, phase 1 datée VIII^e s. BCE, correspond à l'occupation principale de la maison. Après cette période, la fréquentation de la maison semble interrompue, l'étude de la phase 2 (début du VII^e s. BCE) argumente dans ce sens. La dernière phase (phase 3, début du VI^e s. BCE) correspond à l'étape finale d'occupation. La chronologie est basée sur les datations radiocarbone obtenues sur charbon.

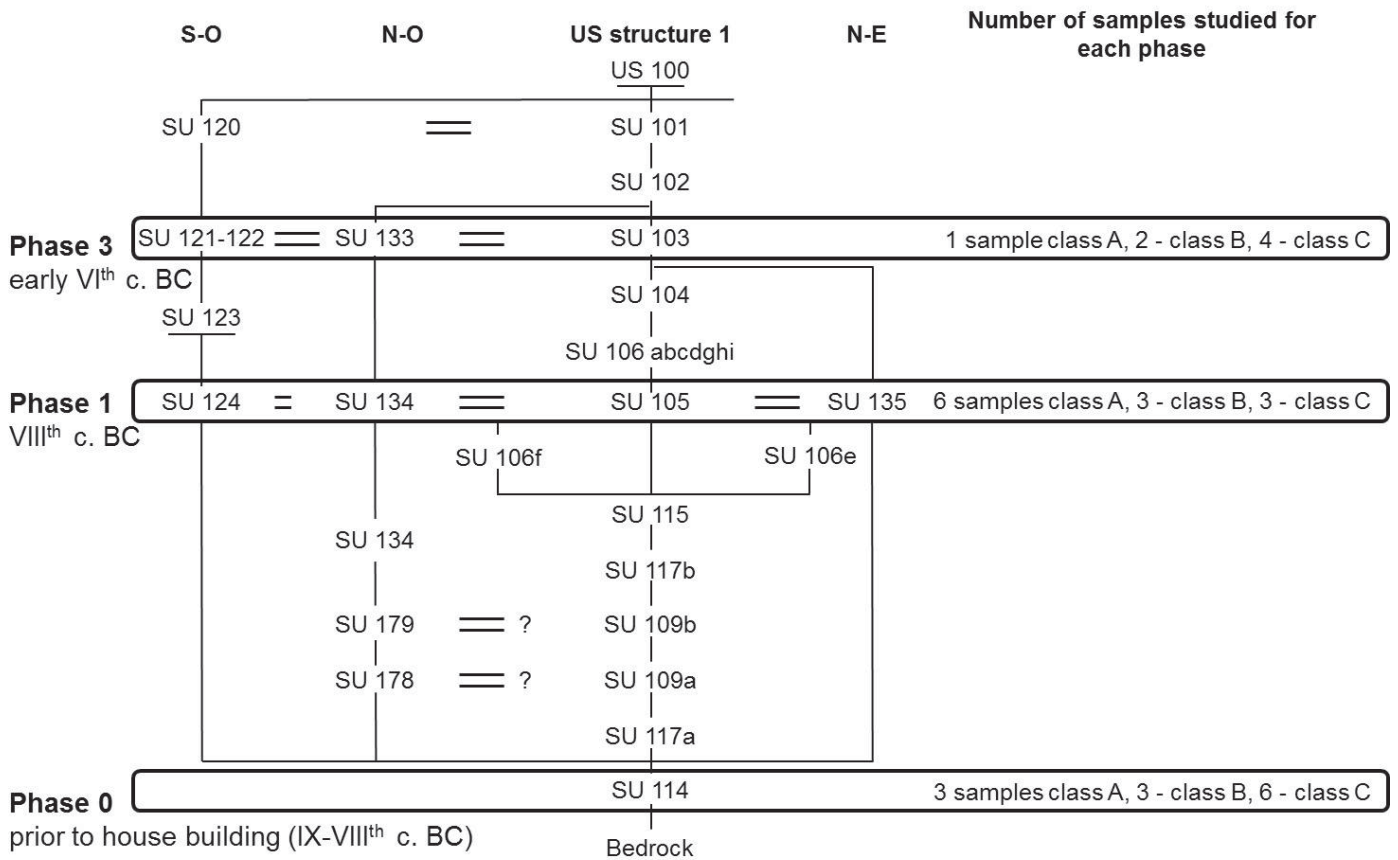


Fig. 165. Cuciurpula, relevé stratigraphique de la Structure 1 et localisation des échantillons (d'après Rageot *et al.*, accepté).

II.4.1.2. Mobilier de la structure 1

Le mobilier céramique est prépondérant à Cuciurpula. Quelques individus métalliques sont également retrouvés.

Les argiles et les dégraissants utilisés lors des productions céramiques sont locaux (disponibles dans un rayon de 3 km). Le mobilier céramique atteste de l'évolution des pratiques tout au long des périodes d'occupation de la structure 1. Au sein de la phase 0 les types de céramiques peuvent trouver des parallèles avec les phases ultimes du Bronze final, notamment les assiettes à paroi convexe souvent associées aux chaînes opératoires faisant intervenir une vannerie lors de l'aplatissement et le calibrage diamétral des fonds. Des formes nouvelles sont toutefois identifiées ainsi que l'introduction d'une gamme diversifiée d'éléments de préhension et des décors en creux comme l'impression (incisions courtes en « grains de riz »). Le mobilier céramique de la phase 1, associé à une deuxième phase du premier âge du Fer montre une fréquence plus élevée et une diversification du décor en « grain de riz ».

Les décors et surfaçages à la brosse ou au peigne se développent également à la fin de de cette phase, et annoncent un important basculement des savoir-faire.

II.4.2. Albitrone (Letia, Corse-du-Sud)

Le site se trouve sur la commune de Letia (avec une partie à Renno), lieu-dit «Punta di Castellu». Il a été découvert lors d'une prospection réalisée par Marie-Andrée Gardella (Laboratoire Régional d'Archéologie de Corse). Il s'agit vraisemblablement d'un habitat, au moins partiellement fortifié (dont la toponymie a gardé le souvenir), qui se situe dans un contexte de sommet granitique, érodé à environ 1000 m d'altitude.

Très peu d'informations sont disponibles pour ce site. A ce jour, le corpus est uniquement constitué du mobilier superficiel, principalement de la céramique datée des X^e-VIII^e siècles (communication de K. Pêche-Quilichini). Un moule de pointe de flèche a également été découvert et a récemment été publié (Pêche-Quilichini *et al.*, 2014b), ainsi qu'un lingot (cuivre ou bronze) cylindrique qui doit peser près d'1 kg. Le moule est daté de la fin du Bronze final.

II.4.3. Marseille-Jules Vernes (Marseille, Bouches-du-Rhône)

Les données présentées sont issues d'un article de synthèse sur les fouilles du site (Hesnard, 1994), de la Thèse de doctorat de J.-C. Sourisseau (Sourisseau, 1997) et de deux articles consacrés aux épaves retrouvées (Pomey, 1995) et aux amphores importées à Marseille-Jules Vernes (Sourisseau, 2000).

Les sondages à partir de 1991, puis les fouilles de la place Jules Verne entre juillet 1992 et octobre 1993 ont été menées par H. Hesnard dans le cadre d'opérations d'archéologie préventive. Le site est localisé sur la rive nord des calanques du Vieux-Port actuel de Marseille. Il a été fouillé sur une surface de 3500m².

Sous les niveaux de l'époque moderne, de l'antiquité tardive et d'époque romaine, un vaste complexe portuaire de la période hellénistique a été mis au jour en milieu humide (comblements marins successifs). Les opérations archéologiques ont permis de mieux percevoir l'intégration de Marseille à l'époque archaïque et classique dans les réseaux d'échanges en Méditerranée.

II.4.3.1. Séquence stratigraphique et chronologie des époques grecques archaïque et classique

Les secteurs 13 et 14 de la fouille de la place Jules Verne correspondent aux périodes grecques archaïque et classique.

Un quai de la fin de l'époque archaïque et classique ainsi que des niveaux marins plus anciens que ce dernier ont été retrouvés dans le secteur 13. Il se divise en 7 phases, mais seules les deux plus anciennes contiennent des amphores dites «poissées». La phase 1 se caractérise par un comblement de sédiments marins très riches en mobilier céramique et qui est en relation directe avec la phase 1 du secteur 14. Elle est datée entre 550 et 525 BCE. La phase 2 témoigne des premiers travaux pour l'érection d'un quai. La phase est comblée par un remblai artificiel. Le matériel de cette phase est daté entre 525 et 500 BCE.

Le secteur 14 est composé de vastes ensembles de comblement d'époque archaïque et classique, riches en mobiliers, en partie contemporain de la construction et de l'utilisation du quai du

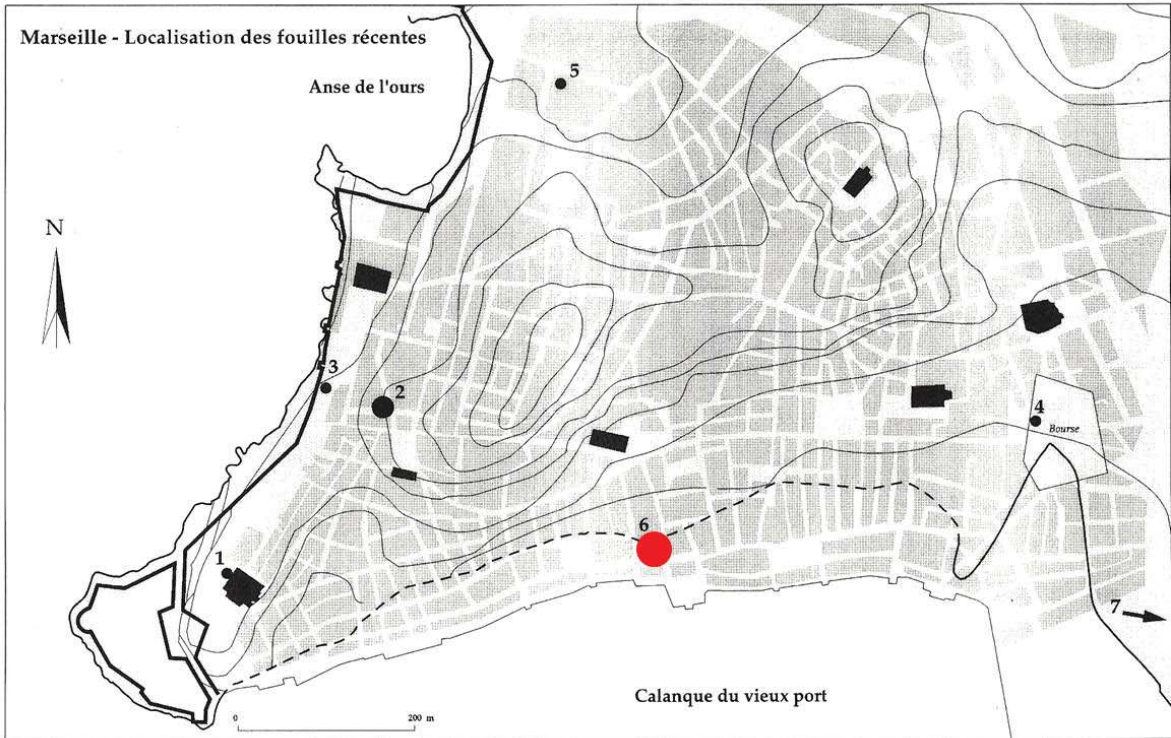


Fig. 3 - Localisation des fouilles récentes de Marseille (fond de carte H. Tréziny, mise au net N. Bourgarel) - n° 1 : Abords de l'église Saint-Laurent ; n° 2 : Ilot 55 ou îlot de la cathédrale ; n° 3 : Avenue Vaudoier ; n° 4 : Bourse (carrés A VI 1 - A V 13) ; n° 5 : Rue Leca ; n° 6 : Place Jules-Verne ; n° 7 : Place Général de Gaulle

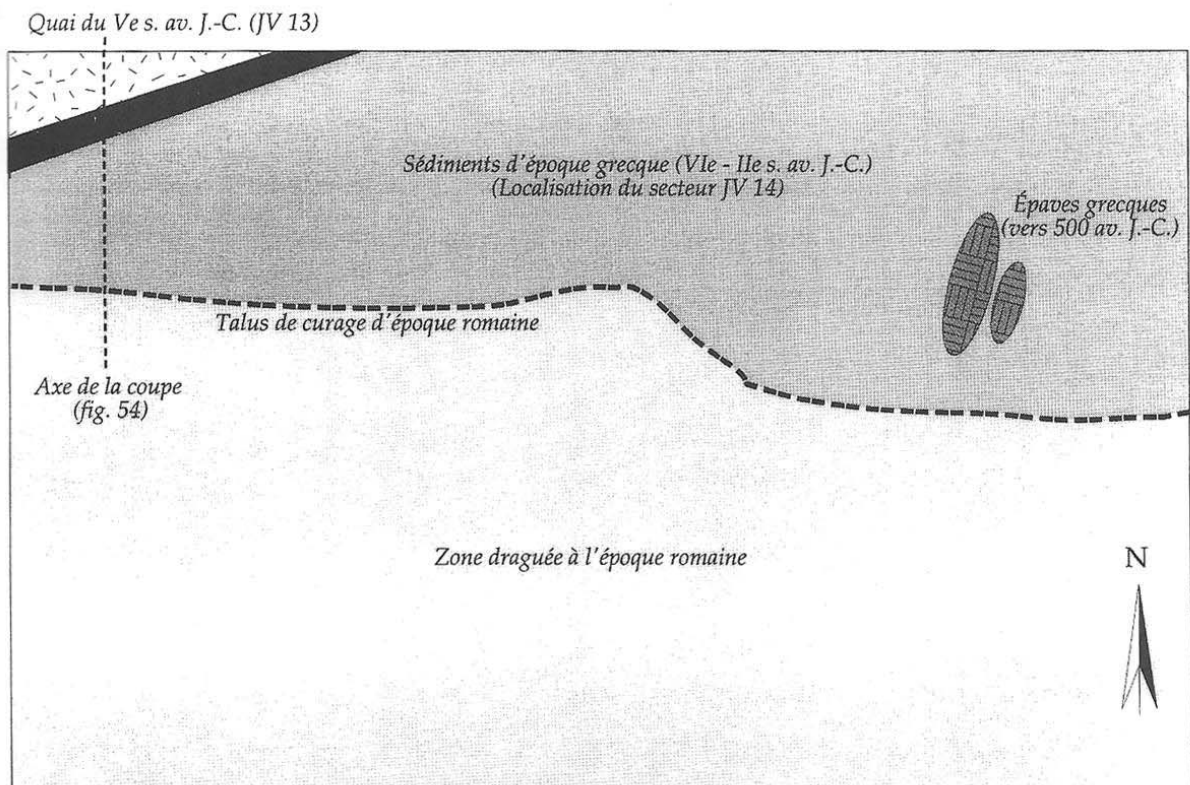


Fig. 166. Marseille-Jules Verne, plan général (d'après Sourisseau, 1997 Vol. II p. 191).

secteur 13. Il se divise en 3 phases, correspondant à une lente sédimentation de fond des niveaux marin. La phase 1 de JV14, la plus riche en matériel, est antérieure à la construction du quai de la structure 13. Ce niveau est daté par le matériel céramique entre 550 et 475 BCE. La typologie des amphores des phases 2 et 3 a permis de dater ces couches entre 525 et 450 BCE et entre 450 et 400 BCE.

Coupe stratigraphique schématique des niveaux grecs archaïques et classiques de la fouille de la place Jules-Verne

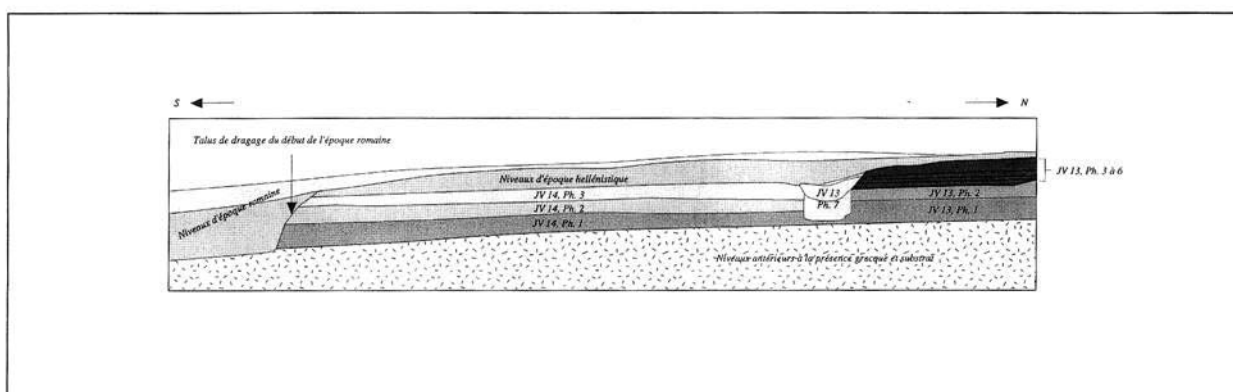


Fig. 167. Marseille-Jules Verne, relevés stratigraphiques des secteurs 13 et 14 (d'après Sourisseau, 1997 Vol. II p. 192).

II.4.3.2. Mobilier

Les amphores découvertes dans les secteurs 13 et 14 sont considérées comme représentatives parmi toutes les catégories circulant dans la Méditerranée. Outre les amphores produites à Marseille, des amphores grecques, étrusques et de tradition « **phénico-punique** » sont importées de Grèce, d'Etrurie, du sud de l'Italie et d'Espagne (cf. tableau récapitulatif de l'origine des amphores).

D'autre part, les conditions de conservation exceptionnelle du site ont permis de mettre au jour les bois (dont les épaves), les cordages, et divers macrorestes végétaux.

Amphores poissées : détail par grandes catégories
(Secteur JV 14, Ph. 1, 2 et 3 + Secteur JV 13, Ph. 1 et 2)

	Nbr. total des frag.	Nbr. frag. poissés	% des frag. poissés / total des frag.	Nbr. total des bords et des fonds	Nbr. des bords et des fonds poissés	% des bords et des fonds poissés / total des bords et des fonds
<i>Amphores massaliètes (micacées + non micacées)</i>	10162	9203	90,6 %	961	937	97,5 %
<i>Amphores étrusques</i>	1973	1968	99,7 %	107	106	99,1 %
<i>Amphores grecques importées</i>	4833	2706	56 %	301	195	64,8 %
<i>Amphores de tradition "phénico-punique"</i>	2826	181	6,4 %	94	11	11,7 %
<i>Amphores indéterminées</i>	1669	1251	74,9 %	2	1	N.C.
TOTAL	21463	15309		1465	1250	

Amphores poissées : détail des amphores grecques importées
(Secteur JV 14, Ph. 1, 2 et 3 + Secteur JV 13, Ph. 1 et 2)

	Nbr. total des frag.	Nbr. frag. poissés	% des frag. poissés / total des frag.	Nbr. total des bords et des fonds	Nbr. des bords et des fonds poissés	% des bords et des fonds poissés / total des bords et des fonds
<i>Corinthiennes A</i>	686	82	12 %	41	9	21,9 %
<i>"Type corinthienne B"</i>	1765	1763	99,9 %	123	122	99,2 %
<i>"A la brosse" attiques</i>	241	7	3 %	15	1	N.C.
<i>"A la brosse" laconiennes</i>	47	20	42,6 %	3	2	N.C.
<i>"A la brosse", groupe indéterminé n° 1</i>	15	2	N.C.	1	0	N.C.
<i>"A la brosse", groupe indéterminé n° 2</i>	71	0	0 %	1	0	N.C.
<i>"A la brosse" autres</i>	90	3	3,3 %	3	0	N.C.
<i>Clazomènes</i>	11	7	N.C.	11	7	N.C.
<i>Lesbos</i>	22	19	N.C.	16	13	N.C.
<i>Chios</i>	113	30	N.C.	14	10	N.C.
<i>Milet</i>	11	1	N.C.	6	1	N.C.
<i>Samos</i>	2	0	N.C.	2	0	N.C.
<i>Milet/Samos</i>	26	8	N.C.	21	6	N.C.
<i>"Samiennes de Zeest"</i>	13	7	N.C.	12	6	N.C.
<i>Égée septentrionale</i>	3	0	N.C.	3	0	N.C.
<i>Corcyre</i>	3	3	N.C.	3	3	N.C.
<i>Magno-grecques</i>	31	31	N.C.	7	7	N.C.
<i>Indéterminées</i>	1683	658	N.C.	22	8	N.C.

Fig. 168. Catégories d'amphores retrouvées à Marseille-Jules Verne et pourcentage d'Amphores « poissées » répertoriées (d'après Sourisseau, 1997 Vol. II p. 188).

de la découverte, « une parcelle de substance résineuse » (Galles, mauricet 1865, p. 7). Cette substance (MR0895) a été prélevée par S. Cassen en 2000 au musée de Vannes (Polymathique) avec qu'un second résidu contenu en surface d'une coupe-à-socle (MR0896).

III.1.1.2. Mein er Roh

La chambre à couloir de Mein er Roh est située à l'ouest du grand tumulus de La Vigie (La trinité-sur-Mer), au pied d'un orthostate. Parmi les vestiges répertoriés lors de la fouille de Davy de Cussé et Galles en 1867 (datés entre 4500 et 3900 BCE), un matériau semble avoir été coulé ou fondu dans un récipient céramique pour en prendre la forme après solidification. La substance se présente comme un moulage interne d'une petite céramique tulipiforme à fond rond, à l'image des modèles de l'Auzay-Sandun en Armorique.

Retrouvé et prélevé par S. Cassen en 2008 au dépôt de Saint-Symphorien à Vannes, cet échantillon (MR0894) moulé correspond au « morceau de résine couleur chocolat » qui « testée à la flamme, brûle avec facilité en répandant une fumée « dont l'odeur est analogue à celle de l'encens ou du benjoin » décrit par Davy de Cussé, Galles (Davy de Cussé, Galles 1897 p. 84).

III.1.2. Analyses de la fraction soluble en GC-MS et GC-FID

La présence de brai de bouleau dans les trois échantillons des sites néolithiques bretons est attestée par l'association de triterpènes pentacycliques caractéristiques (Binder *et al.*, 1990; Hayek *et al.*, 1990; Aveling et Heron, 1998; Regert *et al.*, 1998 ; partie 2).

Les ID des deux échantillons du Moustoir (MR0895 et MR0896) sont élevés (1.7 et 1.6) alors que celui de Mein er Roh (MR094) est extrêmement faible (0.1) ce qui signifierait l'absence pour ce dernier de dégradations naturelles.

Les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce du bouleau sont identifiés dans les trois échantillons (bétuline, lupéol, érythrodiol et acide bétulinique). Les rapports entre les biomarqueurs et la totalité des triterpènes pentacycliques sont faibles pour les deux échantillons du Moustoir (15 et 14%) et très importants à Mein er Roh (75%). Des quantités aussi élevées de biomarqueur sont uniquement retrouvées, parmi les procédés expérimentés, pour une fabrication *per descensum* de type Dpa ou dans les premières fractions de goudron exsudées. La présence d'acides gras, dont l'acide béhénique témoignerait, en effet, pour les trois échantillons d'une production *per descensum*. L'absence de diacides et les faibles rapports TPH/TPtot (9%) et TPD2/TPtot (3%) confirmerait les similitudes avec la sous-catégorie DPa pour l'échantillon de Mein er Roh (MR0894). Sa composition moléculaire est également

	MR0895	MR0896	MR0894
AG%	2,16	2,50	0,38
C16:0	0,53	0,85	0,24
C18:0	0,51	0,88	0,14
C21:0	0,28	tr	tr
C22:0	0,84	0,78	tr
Lupeol	5,26	5,37	18,78
Erythrodiol	2,10	0,93	2,25
Betuline	6,83	7,27	50,89
Betulinic acid	tr	tr	3,11
ID	1,65	1,62	0,09
BM/TPtot	0,15	0,14	0,75
TPH/TPtot	0,34	0,37	0,09
TPD2/TPtot	0,14	0,12	0,03

Tab. 44. Le Moustoir (MR0895 et MR0896) et Mein er Roh (MR0894), synthèse de la composition moléculaire (AG, BM, TPH et TPD2) des échantillons (Composition moléculaire détaillée : Annexe V).

quasi-identique de celles de l'échantillon MR0824, retrouvé dans la couche 8 de la Grotte Murée. Le brai de bouleau de Mein er Roh peut donc être associé au système E.

Les taux élevés des rapports TPH/TPtot (34 et 37%) et TPD2/TPtot (14 et 12%) des échantillons du Moustoir se rapprocheraient plus des sous-catégories DPc/DPd. Cependant, les états importants de dégradation de ces deux échantillons ne peuvent certifier de l'utilisation de deux systèmes distincts. En effet, à l'exception des taux beaucoup plus élevés de la bétuline et du lupéol dans l'échantillon de Mein er Roh (MR0894), les trois brais de bouleau ont une association moléculaire très proche qualitativement.

III.1.3. Conclusion

Le contexte particulier des tombes armoricaines scellées, a permis de préserver un goudron végétal dans une région où l'acidité du sol ne permet généralement pas de conserver la matière organique. La présence du brai de bouleau dans une coupe à socle à l'intérieur d'une tombe à couloir pose l'hypothèse d'une utilisation pour ses propriétés odoriférantes et/ou d'un dépôt symbolique. La même fonction a pu être recherchée à Mein er Roh puisque ce matériau semble avoir été coulé ou fondu à l'intérieur d'une petite céramique tulipiforme. Un simple dépôt de goudron peut également être envisagé.

La composition chimique du brai de bouleau de Mein er Roh peut être associée au système de production E, identifié également dans les couches chasséennes de la Grotte Murée. Le type DPc/DPd correspond davantage à la signature moléculaire des échantillons du Moustoir. Cependant, les différences chimiques pourraient également résulter de dégradations naturelles post-dépositionnelles.

III.2. L'ÉTUDE DU SITE GISEMENT LYON-FAVORITE

III.2.1. Contexte archéologique et présentation des échantillons.

Le site du gisement rue Favorite, localisé à Lyon, s'inscrit dans le contexte culturel du Néolithique Moyen Bourguignon. Il a été fouillé au cours d'une opération d'archéologie préventive (dir. F. Jallet). Les deux échantillons (MR5802 et MR5803) étudiés ont été retrouvés en



contexte funéraire (entre 4000 et 3700 BCE), au sein de dépôts isolés. Ils ont été prélevés à l'intérieur et à l'extérieur d'un vase en céramique comportant un trou de réparation.

Fig. 170. Echantillons du site Gisement rue favorite-Lyon associés à leur support céramique.

III.2.2. Analyses de la fraction soluble en GC-MS et GC-FID

La présence de brai de bouleau dans les deux échantillons du Gisement rue favorite est attestée par l'association de triterpènes pentacycliques caractéristiques (Binder *et al.*, 1990; Hayek *et al.*, 1990; Aveling et Heron, 1998; Regert *et al.*, 1998 ; partie 2).

La fraction organique soluble de MR5802 et de MR5803 est très faible puisque les rapports entre la quantité de bétuline présente dans l'échantillon et de la bétuline présente dans la fraction soluble sont de 0.09 et 0.05. Les échantillons sont donc très peu concentrés. Les ID des deux échantillons (1.4 et 2.9) sont également élevés ce qui impliquerait des dégradations naturelles (surtout pour MR5803). Ces valeurs doivent nuancer les rapports entre les biomarqueurs et la totalité des triterpènes pentacycliques, plutôt élevés (0.35 et 0.28). Elles pourraient également expliquer l'absence de composés minoritaires comme les acides gras. Les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce du bouleau sont identifiés (bétuline, lupéol, érythrodiol) à l'exception de l'acide bétulinique.

Les très faibles pourcentages des TPH (4 et 5 %) et TPD2 (2 %) indiqueraient une fabrication *per descensum* courte. Cependant les dégradations naturelles et notamment le taux très élevé lupa-2,20(29)-dièn-28-ol (31 et 37 % des triterpènes), pourrait sous-estimer ces pourcentages et masquer certains composés.

	MR5802 Area %	MR5803 Area %
C18:0	–	2,21
C22:0	–	3,08
Lupeol	4,02	2,90
Erythrodiol	tr	6,02
Bétuline	30,46	17,30
Betulinic acid	0,98	tr
FS (Bech/Bfs)	0,09	0,05
ID	1,44	2,85
BM/TPtot	0,35	0,28
TPH/TPtot	0,04	0,05
TPD2/TPtot	0,02	0,02

Tab. 45. Gisement rue favorite-Lyon, synthèse de la composition moléculaire (AG, BM, TPH et TPD2) des échantillons (Composition moléculaire détaillée : Annexe V).

III.2.3. Conclusion

Du brai de bouleau est identifié en contexte funéraire à Lyon. Le goudron a pu être utilisé pour des traitements externes et internes de récipients céramiques ou encore des réparations. L'état de dégradation important des deux échantillons permet difficilement de remonter au système de production.

III.3. ÉTUDE DES SITES DE TRANSITION 1^{ER} ET 2ND ÂGE DU FER DE CHAMPAGNE

III.3.1. Contexte archéologique des sites de Champagne

Les données présentées sont issues d'un article consacré aux vaisselles déposées au V^e-III^e s. BCE dans les tombes de Champagne (Saurel, 2009).

Plusieurs sites funéraires ont été fouillés dans le cadre d'opérations d'archéologie préventives lors de la construction de la ligne LGV EST entre 1999 et 2005. Parmi les nécropoles fouillées, un intérêt plus particulier sera porté à cinq sites au sein desquels des échantillons organiques

ont été découverts. Il s'agit de Pichancout-Les Monts (fouillé en 1999, dir A. Koehler), de Val de Vesle-Moncheux, de Sarry-Les Auges, de Vrigny-Les Robogniers et d'Auve-Le Chemin de la Terrière (fouillé entre 2001 et 2003, dir. L. Bonnabel).

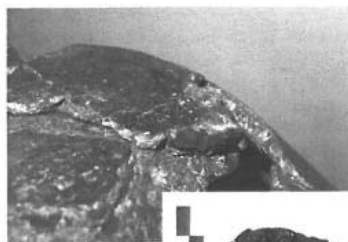
Les sites contenaient, au sein de leurs dépôts matériels, des objets usés témoignant de réparation, de restauration et de remploi. Le mobilier céramique a, par exemple, était restauré (vases retaillés au niveau du pied et du bord) ou recyclé (réemplois de fragment de vase en coupelle ou de fond de vase de stockage en couvercle). M. Saurel distingue les réparations et les restaurations. Les deux procédés nécessitaient l'emploi d'un matériau organique aux propriétés adhésives malléables lors de son application et durcissant lors de de son refroidissement. Les réparations étaient, cependant, uniquement fonctionnelles et dédiées aux fêlures ou à des fractures, parfois proches de trous de réparation (ponctuelles et plus ou moins présentes selon les espaces funéraire). Les restaurations devaient, par contre, être à la fois esthétiques et fonctionnelles.

III.3.2. Présentation des échantillons

Les traces de résidus apparents étant rares ou trop faibles pour être prélevées, les adhésifs de réparations n'ont, pour le moment, pas été analysés. Six échantillons de couleur brun à noir, associés à des restaurations de récipients céramique ont cependant étaient étudiés. Plus que des réparations fonctionnelles, l'esthétisme était également recherché. Un éclat a, en effet, été régularisé avant d'être bouché (MR2603). De plus, la coloration sombre et brillante du matériau



Witry-lès-Reims, sép. 111, vase 2



Val-de-Vesle, sép. 12
vase 5



Vrigny, sép. 102, vase 1



Auve, sép. 103, vase 10

Fig. 171. Mobilier céramique réparé et restauré des sites de Champagne (d'après Saurel, 2009).

Datations (cal. BC)	Périodes chrono-culturelles	Sites	N°Lab.	Structures / ensembles	Utilisation de l'adhésif
450-410 (possible 450 -375)	LTA2 (possible débordement sur LTB1)	Vrigny-Les Robogniers	MR2606	Sépulture 102 vase 1	Restauration (avec sédiment de remplissage)
			MR2605	Sépulture 102 vase 5	Restauration (rebouchage du fond de récipient)
475-410 (possible 500-375)	LTA1 , LTA2 (possible débordement sur HaD3 et LTB1)	Val de Vesle-Moncheux	MR2601	Sépulture 123 vase 5	Restauration (rebouchage au niveau supérieur de récipient)
			MR2602	Sépulture 142 vase 3	Restauration (avec sédiment de remplissage)
475-410 (possible 475-375)	LTA1 , LTA2 (possible débordement sur LTB1)	Sarry-Les Auges	MR2600	Tombe 384 vase 1	Restauration (remplacement d'un pied disparu)
450-275 (possible 475-180)	LTA2, LTB1, LTB2 (possible débordement sur LTA1 et LTC1)	Auve-Le Chemin de la Terrière	MR2603	Sépulture 103 vase 10	Restauration (rebouchage d'un éclat)

Tab. 46. Corpus des échantillons des sites de Champagne.

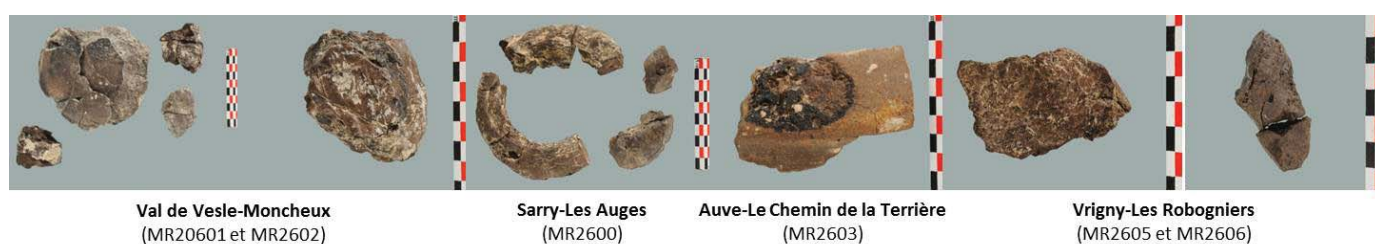


Fig. 172. Echantillons étudiés des sites de Champagne (photos : J.D. Strich).

adhésif s'accorde avec la tonalité brun à noir de la grande majorité des récipients et leurs aspects lustrés. La substance adhésive a été utilisée pour reboucher un éclat (MR2603), un fond de vase (MR2605) et une lacune au niveau de la partie supérieure (MR2601, voire peut être aussi (MR2602)). Elle a également permis de remplacer un pied disparu (MR2600).

III.3.3. Analyses de la fraction soluble en GC-MS et GC-FID

La présence de brai de bouleau dans les échantillons des sites de Champagne est attestée par l'association de triterpènes pentacycliques caractéristiques (Binder *et al.*, 1990; Hayek *et al.*, 1990; Aveling et Heron, 1998; Regert *et al.*, 1998 ; partie 2).

Les taux des fractions solubles ne sont pas très élevés (0.2 à 0.3). Les principaux biomarqueurs présents dans l'écorce du bouleau (bétuline, lupéol, érythrodiol et acide bétulinique) sont identifiés dans tous les échantillons à l'exception de MR2606. L'ID (5.6) et les quantités de biomarqueurs (BM/TP_{tot} à 11%) de ce dernier témoignent de dégradations naturelles importantes. Les autres échantillons sont qualitativement tous similaires et relativement peu dégradés (ID compris entre 0.7 et 1.3 ; BM/TP_{tot} entre 20 et 36%).

Dans chaque échantillon, les séries de diacides (C18* à C22) et d'acides gras (C16, C18_C22) caractéristique de brais de bouleau expérimentaux fabriqués *per descensum* (premières exsudation, « double pot » à chauffe longue), sont identifiés. Ils ont été particulièrement bien conservés puisque des acides gras insaturés sont même détectés (C18:1 et C22:1 notamment), même dans l'échantillon plus dégradé MR2606.

Les valeurs des rapports TPH/TP_{tot} (entre 11 et 18%) sont trop importantes pour correspondre à des goudrons issus des premières exsudations et généralement trop faibles pour une DPc à

Tab. 47. Sites de Champagne, synthèse de la composition moléculaire (AG, BM, TPH et TPD2) des échantillons (Composition moléculaire détaillée : Annexe V).

l'exception de MR2601 (25%). Les rapports TPD2/TPtot n'ont pas permis d'obtenir plus de précision. Toutefois, l'échantillon MR2606 (22%) se distingue de nouveau des autres (6 à 10%). L'assemblage moléculaire semble rapprocher les 5 échantillons les moins dégradés (MR2600, MR2601, MR2602, MR2603 et MR0605) des goudrons associés au système D. Une fabrication plus longue à température moins élevée, proche des systèmes DPc/DPd, pourrait être envisagée.

III.3.4. Observations et analyses par MEB-EDX de l'échantillon MR2606

L'échantillon MR2606 a été observé et analysé par MEB-EDX afin d'acquérir plus d'information concernant sa fraction non soluble. Les résultats analytiques en GC-MS, précédemment exposés, attestent de la présence d'un brai de bouleau pur, plutôt dégradé. L'observation générale de la matrice organique montre qu'elle est lisse et homogène avec parfois craquelures franches. Aucune inclusion non organique n'est identifiée. A l'instar des échantillons retrouvés dans la Grotte Murée, le procédé technique de fabrication permettait une bonne séparation du goudron par rapport aux éventuels déchets de fabrication (résidus de combustibles, carbonisation d'une partie de la matière première).

	MR2600	MR2601	MR2602	MR2603	MR2605	MR2606
AG%	3,39	5,15	5,19	7,40	6,73	10,98
C16:0	1,18	1,70	2,35	2,57	1,86	1,58
C18:1	0,24	0,34	0,39	0,51	0,51	0,42
C18:0	0,87	1,32	1,55	1,96	1,49	1,18
C19:0	0,18	0,35	tr	0,30	0,36	0,51
C20:1	–	–	–	–	tr	–
C20:0	tr	tr	tr	tr	tr	1,18
C21:0	0,36	0,33	0,37	0,50	0,52	1,82
C22:1	tr	tr	0,46	0,69	0,49	1,02
C22:0	0,55	1,11	0,53	0,87	1,49	3,27
DA%	2,68	4,03	0,69	1,97	1,69	13,28
D18*	0,77	1,12	0,36	1,08	1,38	5,44
D19	tr	tr	tr	tr	tr	tr
D20	tr	tr	tr	tr	tr	tr
D21	1,08	1,49	0,33	0,89	0,31	3,62
D22	0,82	1,42	–	–	tr	4,22
Betuline	19,06	9,22	16,46	14,56	10,74	2,58
Lupeol	12,81	7,10	15,46	12,54	8,06	2,36
Erythrodiol	0,95	0,50	0,90	0,39	0,56	tr
Betulinic acid	tr	0,76	tr	tr	tr	1,14
FS (Bech/Bfs)	0,33	0,23	0,21	0,16	0,17	–
ID	0,70	1,27	0,74	1,10	0,81	5,54
BM/TPtot	0,36	0,20	0,35	0,31	0,21	0,14
TPH/TPtot	0,17	0,25	0,18	0,15	0,11	0,18
TPD2/TPtot	0,09	0,10	0,06	0,07	0,10	0,22

Matrice organique

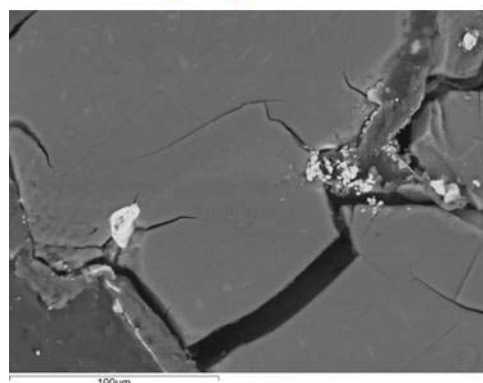


Fig. 173. Observation au MEB-EDX de l'échantillon MR2606.

III.3.5. Conclusion

Du brai de bouleau pur est utilisé pur en Champagne pour ses propriétés adhésives (à confirmer pour les réparations de fractures de tesson ou de fêlures). L'exploitation de ce goudron est donc confirmée au nord des Alpes à l'âge du Fer. Il est également utilisé sur les sites de Champagne pour ses qualités esthétiques. D'autres goudrons végétaux (les goudrons de conifère de référence étudiés dans le chapitre 3, par exemple) permettent néanmoins d'obtenir cette apparence. Le choix d'utiliser du brai de bouleau pourrait donc être lié à ses propriétés physiques et/ou à des traditions culturelles. L'aspect symbolique de produit dérivé du bouleau est peut être également recherché dans ces espaces funéraires.

A l'exception de MR2606, en grande partie dégradés par des processus post dépositionnels, l'assemblage moléculaire des échantillons des sites de champagne, très proche qualitativement, semble issu d'une production relativement standardisée (système D). D'autres échantillons, provenant de sites contemporains mais de statuts différents (habitat par exemple), devront être analysés. Les résultats permettront dans un premier temps de comparer la nature des substances exploitées et leurs usages, puis de confronter les procédés de productions des goudrons.

TABLE DES ILLUSTRATIONS ET TABLEAUX

CHAPITRE I : ÉTAT DE LA QUESTION

I.2. Considérations chimiques et botaniques

Fig. 1. Zone de production de résine dans les conifères	29
Fig. 2. Exemple de structures de mono-, sesqui, di- et triterpènes pouvant être retrouvés dans les résines terpéniques	30
Fig. 3. Les deux voies biosynthétiques: le <i>MVA pathway</i> pour les sesqui-, triterpènes et le <i>DOXP pathway</i> pour les mono-, diterpènes.....	31
Tab. 1. Tableau des plantes gymnospermes sécrétrices de résine prisent en compte pour l'Europe et la Méditerranée	32
Fig. 4. Cartes de répartitions du cèdre, de l'épicéa, du mélèze et du sapin en Europe et en Méditerranée	33
Fig. 5. Proposition de réaction d'isomérisations et d'oxydations à partir de l'acide abiétique	35
Fig. 6. Structures de marqueurs moléculaires appartenant aux familles des abiétanes, pimaranes et labdanes retrouvées dans des résines de Pinaceae.	36
Fig. 7. Carte de répartition des genévriers et du cyprès de l'Atlas	37
Tab. 2. Plantes angiospermes sécrétrices de résines considérées dans l'étude.....	38
Fig. 8. Exemple de deux labanes (acides adhatique et agatholique) et de deux composés phénoliques (totarol et ferruginol) retrouvés dans des résines de <i>cupressaceae</i>	38
Fig. 9. Carte de répartition du pistachier.	39
Fig. 10. Structures de composés moléculaires retrouvés dans la résine de pistachier.....	39
Tab. 3. Triterpènes présents dans la résine de pistachier moderne et archéologique	40
Fig. 11. Inscription d'un temple près de Thèbes de l'expédition de la reine Hatshepsout vers le pays de Pount afin d'obtenir de l'encens. L'image du dessous montre l'importation par navire d'arbres à Myrrhe pour les planter en Égypte	41
Fig. 12. Structures de composés moléculaires retrouvés dans l'encens et l'élémi	41
Fig. 13. Carte de répartition du <i>Liquidambar orientalis</i> et du <i>Styrax officinalis</i>	42
Fig. 14. Fragmentations de masse caractéristiques de biomarqueurs du bitume.	43
Fig. 15. Exemples de marqueurs moléculaires résultants de fortes dégradations retrouvés dans les goudrons de Pin	45
Fig. 16. Carte de répartition du bouleau	46
Tab. 4. Triterpènes présents dans brai de bouleau	47
Fig. 17. Structures de triterpènes retrouvés dans le brai de bouleau.	47
Fig. 18. Carte de répartition d'angiospermes dont l'écorce permet la confection d'un goudron.	48
Fig. 19. Exemples de marqueurs moléculaires caractéristiques de la cire d'abeille: les monoesters palmitiques et les acides gras à longues chaînes (C22: 0 à C28: 0).	49

I.3. Approche systémique de l'exploitation des bitumes, résines et goudrons végétaux

Fig. 20. Relation entre le projet, le schéma conceptuel et le schéma opératoire du point de vue du tailleur	50
Fig. 21. Résine récoltée par gemmage à Sumatra (<i>Shorea javanica</i>)	54
Fig. 22. Distillation à la Marmite en Suède. Historika Musset, Göteborg	60
Fig. 23. Différentes variantes du procédé par « double pot »	61

Fig. 24. Exemples archéologiques de céramiques, témoignant de la fabrication de goudron par la technique du « double pot »	62
Fig. 25. « Pechölsteine »	64
Fig. 26. Procédés sous charbonnière en pente (a) et en fosse (b)	64
Fig. 27. Exemple de fosse retrouvée en Europe de l'est (période médiévale), utilisée pour produire du goudron	65
Fig. 28. Préparation d'un procédé sous charbonnière dans les montages de Taurus, Turquie	67

I.4. Nature et usages des substances organiques exploitées pour leurs propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes en Europe et en Méditerranée

Fig. 29. Schéma de la fabrication de brai de bouleau en simple pot	68
Fig. 30. Schéma de la fabrication de brai de bouleau sans céramique	68
Fig. 31. Pointe Levallois avec empreintes de bitume retrouvé à Umm el Tlel	70
Fig. 32. Nature des matériaux retrouvés sur les sites Paléolithiques et fonctions associées. ...	71
Fig. 33. Céramiques du site de Tell Sabi Abyad peintes avec du bitume	74
Fig. 34. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites mésolithiques européens et néolithiques anciens proche-orientaux (10000-5500 BCE).....	75
Fig. 35. Décoration de céramique au brai de bouleau à Podrî l'Cortri	77
Fig. 36. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du Second VI ^e millénaire. ...	78
Fig. 37. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du Second V ^e et du Premier IV ^e millénaire.	80
Fig. 38. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du second IV ^e millénaire et premier III ^e millénaire.	83
Fig. 39. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du Deuxième III ^e et premier II ^e millénaire.	86
Fig. 40. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites de la deuxième partie du II ^e et transition II ^e - I ^{er} millénaire.....	87
Fig. 41. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites du premier Âge du Fer (800-450 BCE).	89
Fig. 42. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites de la fin du I ^{er} millénaire. ...	91
Fig. 43. Nature et fonction des matériaux retrouvés sur les sites de la Période romaine (à partir de la nouvelle Ere).	93

CHAPITRE II : MÉTHODES, TECHNIQUES ET DÉMARCHES EXPÉRIMENTALES

II.1. Méthode d'étude des substances naturelles préservées en contexte archéologique

Fig. 44. Stratégie analytique générale	99
Tab. 5. Matrice partielle de données avant traitement par ACP et HCA. Les intensités des différentes fragmentations moléculaires de plusieurs brais de bouleau expérimentaux y sont rassemblées.	101
Fig. 45. Principe de la source DART	105
Fig. 46. Analyse d'une référence par AccuDART-TOF	106
Fig. 47. Spectres de masses obtenus par analyse AccuDART-TOF	107
Fig. 48. Analyse par microATR-IRTF.....	108
Fig. 49. Comparaison des spectres IRTF d'un échantillon de Trou al 'Wesse, Prat ar Simon Pella et d'un brai de bouleau de référence.....	108
Fig. 50. Résultats des analyses microATR-IRTF	109
Fig. 51. Format initial de la base de données <i>Betula-adhésif</i> (Maxaur) sous Access.	111
Fig. 52. Carte de végétation actuelle du sud de la France et zone d'identification de <i>betula</i> au Néolithique et à l'âge du Fer (points verts).	112

II.2. Approche expérimentale : fabrication de brai de bouleau

Fig. 54. Les 3 grandes catégories d'écorce recueillies et utilisées dans l'étude	117
Fig. 55. Catégories de bouleaux sur lesquels les écorces ont été récoltées.....	117
Tab. 6. Liste et description des écorces récoltées.....	118
Fig. 56. Mise en place de l'écorce (Isola St2_b15) en rouleau serré avant le traitement thermique (ExsuM14).	120
Fig. 57. Introduction du procédé simple pot en four à moufle.	120
Tab. 7. Descriptions et résultats des expérimentations « simple pots » effectuées en four à moufle.....	121
Fig. 58. Résultats des expérimentations simple pot en four à moufle en fonction de la programmation en température (toutes écorces confondues).	122
Fig. 59. Résultats des expérimentations simple pot en four à moufle en fonction de la programmation en température (écorces lisses et souples uniquement).	122
Tab. 8. Rendements de brais de bouleau obtenus (simple pot en four à moufle).....	123
Fig. 60. Système du simple pot en foyer.	124
Tab. 9. Descriptions et résultats des expérimentations « simple pots » effectuées en foyer.	125
Fig. 61. Courbes de température des expérimentations simple pot en foyer.	126
Tab. 10. Rendements de brais de bouleau obtenus (simple pot en foyer).	126
Fig. 62. Les deux procédés en double pot utilisés	127
Fig. 63. Étapes de la fabrication de brai par la technique du double pot	127
Tab. 11. Descriptions et résultats des expérimentations double pot.	128
Fig. 64. Courbes de température des expérimentations double pot	129
Tab. 12. Rendements de brais de bouleau obtenus (double pot).....	130

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES RÉSINES ET GOUDRONS VÉGÉTAUX DE RÉFÉRENCE

III.1. Les résines et goudrons de conifère de référence

Tab. 13. Identité des goudrons de conifère analysés.....	133
Fig. 65. Spectres MSID des goudrons de conifères.	138
Fig. 66. HCA des goudrons des goudrons de conifère étudiés.	139
Fig. 67. Des goudrons des goudrons de conifère étudiés.....	139
Fig. 68. Ions discriminant en ACP.	140

III.2. Les brais de bouleau expérimentaux

Fig. 69. Observation au microscope optique de brais de bouleau expérimentaux fabriqués en double pot (RF9c = ExuM37B réchauffé) et en simple pot (ExsuM30A). ...	141
Fig. 70. Observation au microscope optique et analyses au MEB-EDX d'un fragment de céramique (SPbas).	142
Fig. 71. Analyses au MEB-EDX d'un brai de bouleau en simple pot inclus dans une résine de polyester (ExsuM30A).	143
Fig. 72. Analyses au MEB-EDX des brais de bouleau en simple pot (ExsuM30A) et en double pot (RF9c) sous forme de fragment.	144
Fig. 73. Spectres de masse obtenus par DI-MS d'un échantillon issu de la fabrication en simple pot, catégorie SPb (ExsuM22) et de deux échantillons issus de la fabrication en double pot (ExsuM37A =DPc et ExsuM27B =DPa).	146
Fig. 74. Analyse en composante principale des brais de bouleau expérimentaux.	147
Fig. 75. Chromatogrammes des différentes fractions d'ExsuM37B séparées sur colonne....	148
Tab. 14. Marqueurs moléculaires et spectres de masses associés	150
Fig. 76. Fragmentations caractéristiques de lupanes.	152
Fig. 77. Fragmentations caractéristiques des allobétulanes.	152
Fig. 78. Fragmentations caractéristiques d'oléananes.	153

Fig. 79. Biomarqueurs et marqueurs de 1 ^{re} et 2 ^e dégradations retrouvés dans les brais de bouleau expérimentaux.....	153
Fig. 80. Chromatogrammes de l'échantillon RF6C, goudron obtenu après 10 min à 300 °C	154
Tab. 15. Proportion des diacides, acides gras, triterpènes pentacycliques ainsi que les rapports BM/TPtot, TPH/TPtot, TPtms/TPtot et TPD2/TPtot calculés pour un premier « jus de bouleau » (RF6C).	154
Fig. 81. Chromatogrammes d'échantillons fabriqués en double pot (a = ExsuM37A) et en simple pot (b = ExsuM5A/B).....	155
Tab. 16. Acides gras présents dans les échantillons fabriqués en double pot.	158
Tab. 17. Triterpènes pentacycliques utilisés pour distinguer les différents traitements thermiques en double pot.	159
Tab. 18. Triterpènes pentacycliques utilisés pour distinguer les expérimentations en simple pot.	161
Tab. 19. Distinctions moléculaires, envisageables en archéologie, entre les différents procédés expérimentaux (premières exsudations, simple et double pot)	164
Tab. 20. Distinctions moléculaires, envisageables en archéologie, des traitements thermiques en double pot.	166
Tab. 21. Distinctions moléculaires, envisageables en archéologie, des différentes expérimentations en simple pot.	167
Fig. 82. Classification des brais de bouleau selon leurs compositions moléculaires.	168
III.3. Le brai de bouleau : apport informatif des données expérimentales et chimiques	
Tab. 22. Indicateurs de dégradation selon les procédés de fabrication des brais de bouleau expérimentaux.	170
CHAPITRE IV : CORPUS ET RÉSULTATS ARCHÉOLOGIQUES	
IV.1. Les sites étudiés et les corpus d'échantillons considérés en Méditerranée nord-occidentale	
Tab. 23. Classes fonctionnelles des échantillons organiques étudiés.	172
Tab. 24. Liste des sites étudiés et contextes chrono-culturels.	173
Fig. 83. Répartition géographique des sites étudiés.....	173
Fig. 84. Colle Santo Stefano, Echantillons MR4100, MR4101, MR4102 associés à leur support céramique.	174
Tab. 25. Echantillons de Colle Santo Stefano.....	174
Fig. 85. Echantillons de Colle Cera (MR4108) et de Catigano (MR4107).....	175
Fig. 86. Echantillons de La Draga prélevé sur faucille (MR2730) et sur bracelet en marbre (MR2767).	176
Tab. 26. Corpus de la Grotta dei Piccioni.	177
Fig. 87. Échantillons de la Grotta dei Piccioni associés à leurs supports céramiques.	177
Tab. 27. Corpus de Giribaldi.	179
Fig. 88. Échantillons découverts à Giribaldi : adhésifs sur pointe de sagaie en os (a) et fragments libres (b)	179
Fig. 89. Echantillon millimétrique de Monte Revincu.	180
Fig. 90. Echantillon de Saint-Benoit associé à son support céramique.	180
Fig. 91. Cazan-l'Heritière, échantillon de la structure 6 (MR0951) et mobilier céramique associé	181
Tab. 28. Corpus de Cazan-l'Heritière.....	181
Fig. 92. Cazan-l'Heritière, échantillons de la structure 66 (MR0953, MR0955, MR0956) et mobilier céramique associé	182

Fig. 93. Echantillon provenant de la couche 7B de la Grotte Murée	183
Fig. 94. Pertus II, Echantillons des classes fonctionnelles A, B, C, F et A/B.	184
Tab. 29. Corpus des niveaux chasséens de Pertus II.	185
Fig. 95. Echantillon de Nice-Fodéré associé à son support céramique	186
Tab. 30. Corpus des niveaux du Néolithique final de Pertus II.	187
Fig. 96. Echantillon de Pendimoun associé à une pointe de flèche.	187
Fig. 97. Echantillons (lame et pointe de flèche en silex) de la Grotte de Bringairet.	188
Tab. 31. Corpus de Cuciurpula.	189
Fig. 98. Echantillons issus des différentes classes fonctionnelles répertoriées à Cuciurpula	190
Fig. 99. Echantillon d'Albitrone sur son support céramique.	191
Fig. 100. Echantillons prélevés à Marseille-Jules Verne	191
IV.2. Le brai de bouleau	
Tab. 32. Corpus étudié de Marseille-Jules Verne.	192
Fig. 101. Spectre DI-MS d'un fragment libre de Giribaldi (MR6551).	193
Fig. 102. Résultats de l'ACH de l'échantillon d'Albitrone.	194
Fig. 103. Résultat de l'ACH de l'échantillon de Bringairet.	194
Fig. 104. Résultats de l'ACP de l'échantillon d'Albitrone.	195
Fig. 105. Résultats de l'ACP de l'échantillon d'Bringairet.	195
Fig. 106. Chromatogramme d'un brai de bouleau identifié à Cuciurpula (MR2681)	196
Tab. 33. Synthèse des systèmes de production de brai de bouleau.	204
Fig. 107. Chromatogrammes deux brais de bouleau provenant de la structure 7 de Giribaldi	205
Fig. 108. Observation au microscope optique et analyses au MEB-EDX de l'échantillon de Cuciurpula MR0898.	206
Fig. 109. Pertus II, Chromatogrammes de l'échantillon MR0821 (a) et des deux échantillons non dégradés de la couche I de Pertus II (MR0835 : b ; MR0836 : c)	208
IV.3. Les exsudats et goudron de Pinaceae	
Fig. 110. Spectre de masse d'un exsudat de Pinaceae identifié à Marseille-Jules Vernes (FS6029).	209
Fig. 111. Chromatogramme d'une résine de pin identifiée à Cuciurpula (MR2708).	210
Fig. 112. Chromatogrammes d'une résine de pin (a = MR2892) et d'une autre résine de Pinaceae (b = MR2877), identifiées dans la couche G de Pertus II	211
Fig. 113. Chromatogrammes de goudron de pin identifié à Marseille-Jules Verne	212
IV.4. Le bitume	
Fig. 114. Spectres DI-MS de bitume, Grotta dei Piccioni (MR4104).....	213
IV.5. Adjuvants organiques et mélanges	
Fig. 115. Chromatogrammes de bitume identifié à la Grotta dei Piccioni, (MR4104).....	214
Fig. 116. Chromatogramme d'un mélange brai de bouleau – graisse animal identifié à La Draga, (MR2767)	216
Fig. 117. Spectre MSID de brai de bouleau associé à de la cire d'abeille (a = MR2676) et de résine de pin associée à de la cire d'abeille (b = MR2692), Cuciurpula.	217
IV.6. Synthèse des résultats	
Fig. 118. Chromatogramme de l'échantillon MR0909 de Cuciurpula associant les triterpènes du brai de bouleau et les constituants moléculaires de la cire d'abeille	219
Tab. 34. Grotta dei Piccioni, Synthèse des résultats analytiques obtenus.....	221
Tab. 35. Giribaldi, synthèse des résultats analytiques obtenus.	222
Fig. 119. Spectre MSID des cristaux de Monte Revincu.....	223

Tab. 36. Monte Revincu, fragmentations ioniques des composés moléculaires de l'échantillon.	223
Tab. 37. Cazan-l'Heritière, Synthèse des résultats analytiques obtenus.	225
Tab. 38. Pertus couches I à D, Synthèse des résultats analytiques obtenus.	226
Tab. 39. Pertus couches A à C, Synthèse des résultats analytiques obtenus.	227
Tab. 40. Cuciurpula, Synthèse des résultats analytiques obtenus.	229
Tab. 41. Marseille-Jules Verne, Synthèse des résultats analytiques obtenus.	230

IV.7. Résultats analytiques: conclusion

Tab. 42. Synthèse des résultats analytiques des niveaux archéologiques étudiés au Néolithique.	232
---	-----

CHAPITRE V : DISCUSSION

V.1. Stratégies d'acquisition et lieux de production du brai de bouleau: discussion en regard des données archéologiques, expérimentales et botaniques

Tab. 43. Évaluation de la masse de goudron potentiellement produit selon la quantité d'écorce prélevée sur différents bouleaux. La masse de goudron est calculée à partir des rendements maximums obtenus lors des expérimentations en simple et double pot de plein air.	234
Fig. 120. Système de production de brai de bouleau et potentielles interactions avec les autres systèmes techniques.	236

V.2. Analyse spatiale: localisation des matières premières et mise en relation avec les réseaux d'acquisition des autres archéomatériaux

Fig. 121. Principaux critères retenus pour l'élaboration du modèle de végétation potentielle.	238
Fig. 122. Modèle de végétation actualiste.	238
Fig. 124. Carte des distances (en heures de marche): Site de Colle Santo di Stefano, sources de bitume et de silex.	240
Fig. 125. Carte des distances (en heures de marche): site de Catignano et sources de bitume.	241
Fig. 126. Carte des distances (en heures de marche): site de Colle Cera et sources de bitume.	242
Fig. 127. Carte des distances (en heures de marche): site de la Grotta dei Piccioni, sources de bitume et bouleau (données actuelles).	243
Fig. 128. Carte des distances (en heures de marche): site de La Draga et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	243
Fig. 129. Carte des distances (en heures de marche): sites de Nice-Giribaldi, Nice-Fodéré et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	244
Fig. 130. Carte des distances (en heures de marche): site de Pendimoun et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	245
Fig. 131. Carte des distances (en heures de marche): site de Pertus II et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	246
Fig. 132. Carte des distances (en heures de marche): site de la Grotte II de Saint-Benoît et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	246
Fig. 133. Carte des distances (en heures de marche): site de la Grotte Murée et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	247
Fig. 134. Carte des distances (en heures de marche): site de Cazan-l'Heritière et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	247
Fig. 135. Carte des distances (en heures de marche): matières premières lithiques diffusées à Nice-Giribaldi (d'après Binder <i>et al.</i> , 2008) et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	249

Fig. 136. Carte des distances (en heures de marche) : site de Bonnieux-Les Fabrys et sources de bitume.	250
Fig. 137. Carte des distances (en heures de marche) : site du Chemin de Barjols et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	250
Fig. 138. Carte des distances (en heures de marche) : site de Bringairet et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	251
Fig. 139. Carte des distances (en heures de marche) : site de Cuciurpula et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	252
Fig. 141. Carte des distances (en heures de marche) : site d'Albitrone et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	252
Fig. 140. Carte des distances (en heures de marche) : site de Santa Barbara et distributions potentielles en bouleau (modèle actualiste).	252
V.3. Exploitation des substances naturelles aux propriétés adhésives, hydrophobes et odoriférantes : nouvelles données en Pré et Protohistoire	
Fig. 142. Sites étudiés du IV ^e millénaire cal BCE : brais de bouleau et systèmes de production associés.	259
ANNEXE II : PRÉSENTATION DES SITES ARCHÉOLOGIQUES	
Fig. 144. Colle Cera, plan général	297
Fig. 145. Sélection de forme vasculaire et de décoration de la culture de Catigano	298
Fig. 146. La Draga, plan général	299
Fig. 147. Exemples de la diversité des matériaux ligneux employés à La Draga	300
Fig. 148. Grotta dei Piccioni, plan et secteurs fouillés	301
Fig. 149. Grotta dei Piccioni, coupe de la tranchée I	302
Fig. 150. Giribaldi, plan de l'implantation de l'immeuble et de la fouille de sauvetage ...	303
Fig. 151. Giribaldi, relevé de la stratigraphie du secteur sud	304
Fig. 152. Giribaldi, relevés des stratigraphies des structures 6 et 3	305
Fig. 153. Cazan-l'Heritière, plan des structures du Néolithique Moyen	308
Fig. 154. Cazan-l'Heritière, relevés des stratigraphies des structures 6 et 66 et comparaison de leur mobilier	309
Fig. 155. Grotte murée, plan général	310
Fig. 156. Grotte murée, plan et coupes. a= coupe Nord-Sud; b= coupe Est-Ouest	311
Fig. 157. Grotte murée, sélection de tessons récoltés dans le niveau chasséen (couche 8) de la Grotte Murée	312
Fig. 158. Pertus II, vue générale du site	313
Fig. 159. Pertus II, plan général	313
Fig. 160. Pertus II, proposition de raccords entre les unités stratigraphiques des fouilles Iaworsky et Lepère.....	314
Fig. 161. Pertus II, sélection de tessons récoltés dans le niveau chasséen de Pertus II	315
Fig. 162. Sélection de mobilier de la Grotte de Bringairet	319
Fig. 164. Cuciurpula, plan de la Structure 1 et reconstitution hypothétique de la maison en relation avec les structures 14 et 16	320
Fig. 163. Cuciurpula, plan général du site	320
Fig. 165. Cuciurpula, relevé stratigraphique de la Structure 1 et localisation des échantillons.....	321
Fig. 166. Marseille-Jules Verne, plan général	323
Fig. 167. Marseille-Jules Verne, relevés stratigraphiques des secteurs 13 et 14	324
Fig. 168. Catégories d'amphores retrouvées à Marseille-Jules Verne et pourcentage d'Amphores « poissées » répertoriées	325

ANNEXE III : SITES ÉTUDIÉS EN DEHORS DES RÉGIONS MÉDITERRANÉENNES

Fig. 169. Le Moustoir, ensemble clos de la tombe occidentale	327
Tab. 44. Le Moustoir (MR0895 et MR0896) et Mein er Roh (MR0894), synthèse de la composition moléculaire (AG, BM, TPH et TPD2) des échantillons	328
Fig. 170. Echantillons du site Gisement rue favorite-Lyon associés à leur support céramique	329
Tab. 45. Gisement rue favorite-Lyon, synthèse de la composition moléculaire (AG, BM, TPH et TPD2) des échantillons	330
Fig. 171. Mobilier céramique réparé et restauré des sites de Champagne	331
Tab. 46. Corpus des échantillons des sites de Champagne.	332
Fig. 172. Echantillons étudiés des sites de Champagne	332
Tab. 47. Sites de Champagne, synthèse de la composition moléculaire (AG, BM, TPH et TPD2) des échantillons	333
Fig. 173. Observation au MEB-EDX de l'échantillon MR2606.	333

Résumé

Les substances naturelles et les produits organiques transformés utilisés pour leur propriété adhésive et hydrophobe sont rarement considérés pour les périodes pré- et protohistoriques en Méditerranée nord-occidentale.

Pourtant, ces matériaux sont des témoins de l'exploitation du milieu naturel et sont porteurs d'informations techniques, économiques, sociales et environnementales des sociétés du passé.

Dans le cadre de ce doctorat, nous avons développé des recherches en archéologie biomoléculaire afin de répondre dans un premier temps aux questions concernant la nature de substances utilisées sur les sites archéologiques. Les marqueurs de l'exploitation du milieu végétal et animal ont été identifiés sous forme de produits bruts (résines, cire d'abeille, graisses, bitume) ou transformés (brai de bouleau, goudron de pin, mélanges de substances).

Une approche expérimentale a permis de mieux connaître des segments des chaînes opératoires de fabrication du brai de bouleau, l'adhésif prépondérant de la préhistoire européenne dont le savoir-faire a de nos jours quasiment disparu. La chimie de matériaux issus de différents traitements thermiques de l'écorce du bouleau incluant deux systèmes techniques a été étudiée finement et a permis de distinguer différents procédés de fabrication sur la base de critères moléculaires.

Afin d'évaluer les stratégies d'acquisition des matières premières végétales nous avons intégré dans une approche spatiale les données archéobotaniques. Pour le bouleau, un modèle a été créé en prenant en considération au préalable son autoécologie sur la base des données actuelles. Les aires de distribution les plus favorables au bouleau ont ainsi pu être identifiées et comparées aux aires de répartition des sites ayant livré du brai de bouleau afin de déterminer les stratégies d'acquisition de l'écorce.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une diversité de matières premières exploitées en Méditerranée nord-occidentale du VI^e au I^{er} millénaire avant notre ère. Le brai de bouleau est la substance majoritairement utilisée au Néolithique. Selon les aires chrono-culturelles, il a pu être issu de différents systèmes de production. Il est parfois retrouvé dans des zones peu favorables à *Betula*, témoignant de transferts pour cette ressource. Le bitume semble, en revanche, uniquement exploité lorsque les sources sont présentes localement. D'autres substances généralement identifiées au sein de mélanges et suggérant des modes d'exploitation différents sont également retrouvées (cire d'abeille, graisses animales ou résines de Pinaceae). Cette diversification est plus perceptible au Chasséen où une intensification de l'usage de ces matériaux semble se dessiner.

À l'âge du Fer, du brai de bouleau a été identifié au sein des sociétés protohistoriques corses en Méditerranée. Une exploitation importante du goudron de pin est par contre confirmée par l'analyse des échantillons du site de Marseille-Jules Vernes. Ils proviennent, en effet, d'amphores considérées comme représentatives de celles qui circulaient en Méditerranée au VI^e et V^e siècle BCE.

Abstract

Natural substances and transformed organic products used for their adhesive and hydrophobic properties are rarely considered for the pre- and protohistorical periods in the North Western Mediterranean.

These materials can however be used as evidence for the exploitation of the natural environment and provide technological, economic, social and environmental information about ancient societies.

In this doctoral research, a biomolecular approach was applied to answer questions related to the different types of natural substances exploited by ancient communities, and their use. Plant and animal products were identified on the basis of their biomarkers as raw materials (resins, beeswax, fats or bitumen), or as transformed products resulting from the processing of raw materials (birch bark tar, pine tar, and mixtures).

Experimental work allowed a better understanding of the chaîne opératoire required for the production of birch bark tar that was widely used during prehistoric times in Europe, and the knowledge of which has almost disappeared. The chemistry of the products resulting from experimental heat treatment of birch bark, which included two different technical systems, was studied in detail. Results showed that it is possible to distinguish between the different manufacturing processes based on molecular criteria.

To investigate procurement strategies of plant raw materials, archaeobotanical data was integrated using a spatial approach. In the case of birch, before considering the palaeovegetation; a model was created and used to integrate *Betula* (birch) autecology based on modern data. The most favourable birch distribution areas in relation to the location of the archaeological sites investigated in which birch bark tar was found, were then identified to determine how this material was obtained.

The analysis carried out provided evidence for the exploitation of a variety of raw materials used in the North Western Mediterranean, from the sixth to the first millennium BCE. Birch bark tar was found to be the major product utilised during the Neolithic, its method of production varying depending on the chrono-cultural area. The use of birch products were also identified in regions unfavourable to *Betula*, showing movement of this product. Bitumen, on the other hand, was found to have been exploited only when locally available. Other materials commonly identified as mixtures included beeswax, animal fats, and Pinaceae resins, suggesting different methods of procurement and processing. This diversification was mostly apparent for the Chasséen culture, where there appears to be intensification in the use of these materials.

During the Iron Age in the Mediterranean area, birch bark tar was identified in Corsican protohistorical societies. On the other hand, only pine tar was found in amphorae recovered from the site of Marseille-Jules Vernes. Indeed, pine tar was present in amphorae considered representative of those circulated through the Mediterranean area during the 6th and 5th century BCE.