



**HAL**  
open science

# Fabrication et usages des poteries durant le Néolithique et la Protohistoire en Europe : les apports de l'archéologie biomoléculaire

Léa Drieu

► **To cite this version:**

Léa Drieu. Fabrication et usages des poteries durant le Néolithique et la Protohistoire en Europe : les apports de l'archéologie biomoléculaire. Archéologie et Préhistoire. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019), 2017. Français. NNT : 2017AZUR2020 . tel-01680424

**HAL Id: tel-01680424**

**<https://theses.hal.science/tel-01680424v1>**

Submitted on 6 Jun 2019

**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 DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR EN PRÉHISTOIRE DE L'UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR

ÉCOLE DOCTORALE : SOCIÉTÉS, HUMANITÉS, ARTS ET LETTRES (SHAL)

UNITÉ DE RECHERCHE : CULTURES ET ENVIRONNEMENTS. PRÉHISTOIRE, ANTIQUITÉ, MOYEN ÂGE

# Fabrication et usages des poteries durant le Néolithique et la Protohistoire en Europe :

les apports de l'archéologie biomoléculaire



PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT PAR

Léa Drieu

Le 11 Septembre 2017

### Composition du jury

Mme MARTINE REGERT – Directrice de thèse  
(Directrice de Recherche, CNRS, CEPAM Nice)  
M. OLIVER CRAIG – Rapporteur  
(Professeur, University of York)  
Mme CLAIRE MANEN – Rapporteuse  
(Chargée de Recherche, CNRS, TRACES Toulouse)

M. PIERRE ADAM – Examineur  
(Directeur de Recherche, CNRS, Institut de Chimie  
de Strasbourg)  
M. DIDIER BINDER – Examineur  
(Directeur de Recherche, CNRS, CEPAM Nice)



Fabrication et usages  
des poteries durant le Néolithique  
et la Protohistoire en Europe :  
les apports de l'archéologie biomoléculaire



**THÈSE DE DOCTORAT**

PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR EN PRÉHISTOIRE DE L'UNIVERSITÉ CÔTE D'AZUR

ÉCOLE DOCTORALE : SOCIÉTÉS, HUMANITÉS, ARTS ET LETTRES (SHAL)

UNITÉ DE RECHERCHE : CULTURES ET ENVIRONNEMENTS. PRÉHISTOIRE, ANTIQUITÉ, MOYEN ÂGE

**Fabrication et usages  
des poteries durant le Néolithique  
et la Protohistoire en Europe :**  
les apports de l'archéologie biomoléculaire

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT PAR

**Léa Drieu**

**Le 11 Septembre 2017**

**Composition du jury**

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

M. OLIVER CRAIG – Rapporteur  
(Professeur, University of York)

Mme CLAIRE MANEN – Rapporteuse  
(Chargée de Recherche, CNRS, TRACES Toulouse)

M. PIERRE ADAM – Examineur  
(Directeur de Recherche, CNRS, Institut de Chimie  
de Strasbourg)

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



# REMERCIEMENTS

---

Je souhaiterais tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse, Martine Regert, pour m'avoir guidée dès les débuts de mes études puis encouragée et accompagnée dans ce travail de thèse. Mon enthousiasme et ma persévérance quotidienne durant ces quatre dernières années doivent beaucoup à ses conseils et son soutien infailible dans tous les aspects scientifiques, professionnels et humains liés à ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Oliver Craig, Claire Manen, Pierre Adam et Didier Binder, les membres du jury, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Je suis sincèrement reconnaissante à Didier Binder de m'avoir accueillie au sein de l'équipe P2EST au début de ma thèse et associée aux projets de recherche qui ont structuré mon travail : l'ANR CIMO, principalement, et plus récemment le projet ToMat. Je dois en grande partie à nos discussions ma formation à l'archéologie en général et plus particulièrement, ma compréhension du matériel céramique et du phénomène Néolithique.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Louise Gomart, grâce à qui j'ai pu participer au projet de tomographie au Synchrotron Soleil, et à Marzia Gabriele, qui m'ont toutes deux guidée au jour le jour pour me permettre de comprendre le matériau céramique dans sa globalité. Ces remerciements s'étendent à Cédric Lepère, Gilles Durrenmath, Laura Cassard, Laura Fanti et Chiara Panelli pour les nombreuses et riches discussions sur tous les aspects de l'étude de la céramique. Leurs connaissances et leurs compétences m'ont fourni la base indispensable pour le développement des problématiques de mon travail et la mise en place de mes expérimentations.

De façon générale, je souhaite remercier tous les membres officiels ou associés de l'ANR CIMO dirigé par Didier Binder, ce projet passionnant où chaque donnée acquise soulève une dizaine de nouvelles questions. Ces remerciements s'adressent en particulier à Alain Burr, Serge Cohen, Pierre Gueriau, Matthieu Horgnies, François Orange et Didier Pisani, pour leur grande disponibilité et leur enthousiasme à étudier les matériaux céramiques archéologiques.

Toujours en lien avec la céramique, je voudrais remercier tous ceux, croisés en congrès, en formation ou sur des chantiers archéologiques qui ont contribué à alimenter mes réflexions : Oliver Craig, Pauline Debels, Katia Dolbunova, Alexandre Lucquin, Sébastien Manem, Kewin Peche-Quilichini, Valentine Roux, Nadia Tarifa, Julien Vieugé, etc.

Que les archéologues et les responsables des collections archéologiques sur lesquelles j'ai travaillé trouvent également ici l'expression de ma reconnaissance : Didier Binder, Thibault Lachenal, Roberto Maggi, Kewin Peche-Quilichini, Pierre et Anne-Marie Pétrequin.



Je tiens à remercier du fond du cœur Arnaud Mazuy et Maxime Rageot pour leur soutien indispensable au jour le jour sur les questions pratiques (notamment des problèmes d'injection !) et interprétatifs liés à l'analyse des lipides dans les céramiques archéologiques. L'aide essentielle d'Arnaud m'aura notamment permis de compléter ce travail avec les dernières données sur les échantillons archéologiques.

Ces remerciements s'étendent également aux membres de l'ICN, Pauline Burger, Alexandre Casale, Xavier Fernandez, Jean-Jacques Filippi, Cornelia Meinert, Thomas Michel, Camille Scotto et Loic Tissandie, qui seront probablement surpris de trouver autre chose que du plastique dans les pages qui suivent, mais qui ont toujours été présents pour apporter leur appui dans le travail quotidien à Valrose. Je voudrais également témoigner de ma reconnaissance à Thierry Blasco, qui a su me guider à travers les pièges de la GC-C-IRMS, et sans qui aucune analyse isotopique n'aurait pu être possible dans ce travail.

Je souhaite témoigner de ma reconnaissance à l'ensemble des membres du CEPAM pour l'atmosphère de travail au laboratoire, détendue et si propice à la discussion scientifique, sans laquelle je n'aurais pas pu me former à la recherche en archéologie. Je suis particulièrement reconnaissante à Myriam Benou, Sandrine Bonnardin, Alain Carré, Claire Delhon, Anne-Marie Gomez, Lionel Gourichon, Arnaud Jouvencz, Liliane Meignen, Monique Oger, Louise Purdue, Vanessa Renaudin, Sabine Sorin, Jean-Denys Strich et Dominique Trousson pour leurs coups de main quotidiens et les vrais sauvetages qu'ils soient scientifiques, techniques, bibliographiques ou administratifs. Mes remerciements vont tout particulièrement à Antoine Pasqualini pour le temps qu'il a consacré à m'aider à mettre en page ce manuscrit, ainsi qu'à Julien, Laura, Sophie et Louise G. pour leur relecture finale.

Je voudrais adresser mes remerciements à Antonin Tomasso, Guillaume Porraz, Kewin Peche-Quilichini et Thibault Lachenal pour m'avoir accueillie et formée sur leurs chantiers de fouille respectifs, expériences sans lesquelles mon travail aurait probablement manqué de la profondeur du réel.

Je tiens également à remercier Emilie et Aline, sans qui cette aventure n'aurait pas commencé, grâce à un projet de TIPE en classe préparatoire et une visite estivale au C2RMF... Je voudrais également à adresser mes remerciements aux amis, professeurs, tuteurs, qui m'ont soutenue tout au long de mes études dans ce projet un peu fou de travailler sur les matériaux du patrimoine : Ludovic Bellot-Gurlet, Armelle Charrié, Céline Daher, Margaux Fresnais et Anne-Solenn Le-Hô.

Ces quatre ans n'auraient certainement pas été les mêmes sans la bonne humeur, l'humour, la générosité et le soutien de l'ensemble des doctorants, post-doctorants et jeunes docteurs du laboratoire : Maxime, Jean-Victor, Cristina, Janet, Eugénie, Laura, Benjamin,

## *Remerciements*

Manon, Arianna, Sophie, Leïla, Océane, Louise P. et Louise G., Marzia, Elisa, Doriane, Emilie P. et Emilie C., Julien, Gaëlle, Isabella, Alma, Luana, etc. Cette liste s'étend à tous les laboratoires de la MSHS, incluant Tania, Romain, Mustapha, Magali, Hanane, Anaïs, petit et grand Alex, Dorian, Tom, Saveria, Aurore, et tant d'autres, qui donnent à la MSHS cette ambiance inimitable.

Je souhaite remercier mes parents et ma sœur pour leur soutien de toujours, bien que rechercher des molécules de fromage dans des céramiques archéologiques et enfouir des tessons dans un parc à chevaux leur ait toujours semblé un peu abstrait. Je voudrais enfin remercier Florent, pour sa compréhension, ses encouragements, ses coups de pouce géologiques et pour m'avoir appris qu'on peut aussi trouver le bonheur en fermant ses livres et en partant courir après les oiseaux.



# SOMMAIRE

---

<b>ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS COURANTES .....</b>	<b>23</b>
Abréviations des méthodes d'analyses .....	23
Traitement des échantillons .....	24
Dénomination des composés moléculaires .....	24
Interprétation des cortèges moléculaires .....	24
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>25</b>
<b>CHAPITRE I : CHAÎNE OPÉRATOIRE CÉRAMIQUE ET MATIÈRE ORGANIQUE .....</b>	<b>31</b>
<b>I.1. Chaîne opératoire céramique.....</b>	<b>31</b>
I.1.1. Introduction .....	31
I.1.2. Sélection et préparation des terres .....	32
I.1.2.1. Les terres argileuses naturelles .....	32
I.1.2.2. Les modifications anthropiques .....	33
I.1.2.2.1. Humidification .....	34
I.1.2.2.2. Nettoyage – retrait d'éléments .....	34
I.1.2.2.3. Ajout d'éléments .....	34
I.1.2.2.4. Homogénéisation – travail de la pâte .....	35
I.1.2.3. Propriétés des terres argileuses .....	35
I.1.2.4. Analyse des pâtes argileuses .....	36
I.1.3. Fabrication des récipients .....	37
I.1.3.1. Façonnage des récipients .....	37
I.1.3.2. Traitements de surface et décors sur pâte crue .....	38
I.1.4. Séchage et cuisson .....	40
I.1.4.1. Séchage .....	40
I.1.4.2. Cuisson .....	40
I.1.5. Traitements post-cuisson .....	41
I.1.5.1. Traitements à chaud .....	41
I.1.5.2. Traitements après refroidissement .....	43
I.1.5.3. Intérêt des traitements de surface post-cuisson .....	43
I.1.6. Usage des récipients céramiques .....	44
I.1.6.1. Utilisations possibles des céramiques pré- et protohistoriques .....	44
I.1.6.1.1. Alimentaire .....	44
I.1.6.1.2. Activités de production .....	47
I.1.6.1.3. Combustion - Eclairage et chauffage .....	48
I.1.6.1.4. Symbolique et esthétique .....	49
I.1.6.1.5. Rangement .....	50
I.1.6.1.6. Cosmétique et médicinal .....	50
I.1.6.2. Méthodes d'analyse de la fonction et de l'utilisation.....	51
I.1.6.2.1. Fonction projetée .....	51
I.1.6.2.2. Fonction effective .....	59
I.1.6.2.3. Couplage de ces approches .....	65
I.1.7. Entretien et recyclage des récipients céramiques .....	66
I.1.7.1. Entretien .....	66
I.1.7.2. Recyclage .....	66
I.1.8. Abandon des récipients céramiques .....	66

I.1.8.1.	Modifications d'origine naturelle .....	66
I.1.8.2.	Modifications post-fouilles .....	67
<b>I.2.</b>	<b>Apports et pertes de matière organique au cours de la chaîne opératoire .....</b>	<b>68</b>
I.2.1.	Définitions .....	68
I.2.1.1.	La matière organique.....	68
I.2.1.2.	Interactions entre la matière organique et la matrice céramique .....	68
I.2.1.2.1.	<i>Adsorption</i> .....	68
I.2.1.2.2.	<i>Absorption</i> .....	69
I.2.2.	Apports de matière organique.....	70
I.2.2.1.	Choix et préparation des terres .....	70
I.2.2.1.1.	<i>Matière organique naturelle</i> .....	70
I.2.2.1.2.	<i>Modifications anthropiques</i> .....	70
I.2.2.2.	Fabrication des récipients.....	72
I.2.2.3.	Cuisson .....	72
I.2.2.4.	Traitements post-cuisson .....	73
I.2.2.4.1.	<i>A chaud</i> .....	73
I.2.2.4.2.	<i>Après refroidissement</i> .....	74
I.2.2.5.	Usage des récipients céramiques .....	75
I.2.2.6.	Entretien et recyclage des récipients céramiques .....	75
I.2.2.7.	Abandon des récipients céramiques.....	76
I.2.3.	Pertes de matière organique .....	77
I.2.3.1.	Fabrication du récipient .....	77
I.2.3.2.	Utilisation .....	78
I.2.3.3.	Abandon des récipients et analyse archéologiques.....	78
<b>I.3.</b>	<b>Synthèse .....</b>	<b>78</b>
<b>CHAPITRE II : ANALYSES DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES, UN ÉTAT DE L'ART .....</b>		<b>81</b>
<b>II.1.</b>	<b>Analyse de la matière organique amorphe archéologique.....</b>	<b>81</b>
II.1.1.	Premiers tests.....	81
II.1.2.	Expérimentations d'imprégnation et de préservation de la matière organique dans les céramiques .....	82
II.1.3.	Analyses moléculaires .....	83
II.1.3.1.	Le concept de biomarqueur .....	83
II.1.3.1.1.	<i>Biomarqueurs</i> .....	83
II.1.3.1.2.	<i>Marqueurs de dégradation anthropique</i> .....	84
II.1.3.1.3.	<i>Marqueurs de dégradation naturelle</i> .....	85
II.1.3.1.4.	<i>Marqueurs de contamination</i> .....	85
II.1.3.2.	Techniques chromatographiques .....	86
II.1.3.2.1.	<i>GC et GC-MS</i> .....	86
II.1.3.2.2.	<i>HPLC</i> .....	88
II.1.3.3.	Spectrométrie de masse .....	89
II.1.4.	Analyses isotopiques .....	90
II.1.4.1.	Origine des substances naturelles et valeurs isotopiques .....	90
II.1.4.1.1.	<i>Influence de l'environnement sur les plantes</i> .....	91
II.1.4.1.2.	<i>Influence d'une alimentation spécifique</i> .....	92
II.1.4.1.3.	<i>Influence de la pollution</i> .....	93
II.1.4.2.	Référentiels .....	93
II.1.4.3.	Représentation graphique.....	97

II.1.4.4.	Développement et diversification des analyses isotopiques .....	98
II.1.4.4.1.	<i>Analyses en « bulk »</i> .....	98
II.1.4.4.2.	<i>Mesures isotopiques sur des molécules variées</i> .....	98
II.1.4.4.3.	<i>Isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène</i> .....	99
II.1.5.	Propriétés des composés organiques .....	99
II.1.5.1.	Acides nucléiques .....	99
II.1.5.2.	Les protéines.....	100
II.1.5.3.	Les glucides .....	101
II.1.5.4.	Les lipides .....	101
II.1.5.4.1.	<i>Acides gras</i> .....	101
II.1.5.4.2.	<i>Triglycérides</i> .....	103
II.1.5.4.3.	<i>Esters de cire</i> .....	103
II.1.5.4.4.	<i>Stérols</i> .....	104
II.1.5.4.5.	<i>Alcanes et alcools linéaires</i> .....	104
<b>II.2.</b>	<b>Apports de matériaux lipidiques dans les céramiques archéologiques .....</b>	<b>105</b>
II.2.1.	Lipides dans la pâte avant cuisson .....	105
II.2.2.	Lipides liés à la cuisson .....	105
II.2.3.	Lipides liés aux modifications de la surface .....	106
II.2.3.1.	Traitements de surface.....	106
II.2.3.2.	Lipides ajoutés avec les décors .....	107
II.2.4.	Lipides absorbés lors de l'utilisation de la céramique .....	107
II.2.4.1.	Capacité d'absorption de la matrice organique .....	107
II.2.4.2.	Effet des modes d'utilisation de la céramique .....	109
II.2.4.2.1.	<i>Absorption de lipides lors de l'utilisation de la céramique</i> .....	109
II.2.4.2.2.	<i>Profils résultant de l'utilisation du récipient</i> .....	109
II.2.4.3.	Accumulation de lipides dans les récipients .....	111
II.2.4.3.1.	<i>Intensité d'utilisation</i> .....	111
II.2.4.3.2.	<i>Mélanges</i> .....	112
II.2.5.	Lipides liés à l'entretien des récipients .....	112
II.2.6.	Lipides liés au recyclage des récipients .....	113
II.2.7.	Lipides liés à l'enfouissement .....	113
<b>II.3.</b>	<b>Préservation et dégradation des lipides dans les céramiques archéologiques</b> .....	<b>114</b>
II.3.1.	Mécanismes de dégradation .....	114
II.3.1.1.	Hydrolyse.....	115
II.3.1.1.1.	<i>Mécanismes chimiques</i> .....	115
II.3.1.1.2.	<i>Mécanismes biologiques</i> .....	115
II.3.1.2.	Oxydation.....	116
II.3.1.2.1.	<i><math>\beta</math>-oxydation – consommation des acides gras par les microorganismes</i> .....	116
II.3.1.2.2.	<i>Auto oxydation des acides gras insaturés</i> .....	117
II.3.1.3.	Autres réactions .....	119
II.3.1.3.1.	<i>Réduction</i> .....	119
II.3.1.3.2.	<i>Formation de cétones à longues chaînes</i> .....	119
II.3.1.3.3.	<i>Dégradation par chauffage des acides gras mono- et polyinsaturés</i> .....	120
II.3.2.	Paramètres influençant la dégradation .....	121
II.3.2.1.	Durée de l'enfouissement / âge des échantillons .....	121
II.3.2.2.	Contexte d'enfouissement.....	122
II.3.2.2.1.	<i>Milieus froids</i> .....	122
II.3.2.2.2.	<i>Milieus arides</i> .....	123
II.3.2.2.3.	<i>Contextes anaérobies</i> .....	123

II.3.2.2.4. <i>Autre contextes climatiques</i> .....	124
II.3.2.2.5. <i>Propriétés du sol</i> .....	124
II.3.2.2.6. <i>Le cas des grottes</i> .....	126
II.3.2.3. <i>Type de matériaux et de molécules lipidiques</i> .....	126
II.3.2.3.1. <i>Type de matériaux lipidiques</i> .....	126
II.3.2.3.2. <i>Type de pâte argileuse</i> .....	128
II.3.2.4. <i>Transformations des lipides durant l'usage</i> .....	129
II.3.2.5. <i>Encapsulation dans une couche carbonisée</i> .....	129
II.3.2.6. <i>Interactions physico-chimiques entre céramique et lipides</i> .....	130
II.3.2.6.1. <i>Adsorption et interactions chimiques</i> .....	131
II.3.2.6.2. <i>Piégeage dans les pores</i> .....	132
II.3.2.6.3. <i>Formation d'une fraction insoluble / polymérisation</i> .....	133

## **II.4. Matériaux lipidiques identifiés dans les récipients céramiques pré- et protohistoriques européens : un état de la question ..... 135**

II.4.1. <i>Préservation des lipides dans les céramiques pré- et protohistoriques</i> .....	135
II.4.1.1. <i>Préservation des lipides dans les céramiques archéologiques d'Europe du Nord, du Mésolithique à l'Âge du Fer</i> .....	135
II.4.1.2. <i>Préservation des lipides dans les céramiques archéologiques d'Europe centrale du Néolithique à l'Âge du Fer</i> .....	137
II.4.1.3. <i>Préservation des lipides dans les céramiques archéologiques de l'Europe méditerranéenne du Néolithique</i> .....	138
II.4.2. <i>Synthèse des substances naturelles identifiées dans les céramiques pré- et protohistoriques</i> .....	140
II.4.2.1. <i>Graisses animales sous-cutanées</i> .....	141
II.4.2.1.1. <i>Biomarqueurs moléculaires</i> .....	141
II.4.2.1.2. <i>Marqueurs de dégradation</i> .....	142
II.4.2.1.3. <i>Isotopie</i> .....	143
II.4.2.1.4. <i>Identification de graisses animales dans des céramiques pré- et protohistoriques</i> .....	147
II.4.2.2. <i>Produits laitiers</i> .....	148
II.4.2.2.1. <i>Biomarqueurs moléculaires</i> .....	148
II.4.2.2.2. <i>Marqueurs de dégradation</i> .....	150
II.4.2.2.3. <i>Isotopie</i> .....	150
II.4.2.2.4. <i>Identification de graisses animales dans des céramiques pré- et protohistoriques</i> .....	152
II.4.2.3. <i>Produits de la ruche</i> .....	156
II.4.2.3.1. <i>Biomarqueurs moléculaires</i> .....	156
II.4.2.3.2. <i>Marqueurs de dégradation</i> .....	157
II.4.2.3.3. <i>Isotopie</i> .....	158
II.4.2.3.4. <i>Identification de cire d'abeille dans des céramiques pré- et protohistoriques</i> .....	158
II.4.2.4. <i>Produits aquatiques</i> .....	161
II.4.2.4.1. <i>Biomarqueurs moléculaires</i> .....	161
II.4.2.4.2. <i>Marqueurs de dégradation</i> .....	162
II.4.2.4.3. <i>Isotopie</i> .....	163
II.4.2.4.4. <i>Identification de produits aquatiques dans des céramiques pré- et protohistoriques</i> .....	165
II.4.2.5. <i>Huiles et cires végétales</i> .....	166
II.4.2.5.1. <i>Biomarqueurs moléculaires</i> .....	166
II.4.2.5.2. <i>Marqueurs de dégradation</i> .....	167
II.4.2.5.3. <i>Isotopie</i> .....	169

II.4.2.5.4. Identification de substances végétales dans des céramiques pré- et protohistoriques .....	171
II.4.2.6. Goudrons, brais et exsudats végétaux.....	173
II.4.2.6.1. Biomarqueurs moléculaires .....	173
II.4.2.6.2. Marqueurs de dégradation .....	174
II.4.2.6.3. Isotopie .....	175
II.4.2.6.4. Identification de goudrons, brais et exsudats végétaux dans des céramiques pré- et protohistoriques .....	175
II.4.2.7. Matériaux bitumineux .....	177
II.4.2.7.1. Biomarqueurs moléculaires .....	177
II.4.2.7.2. Isotopie .....	177
II.4.2.7.3. Identification de matériaux fossiles dans des céramiques pré- et protohistoriques .....	177
<b>II.5. Synthèse : Etude des lipides dans les céramiques archéologiques : quelle contribution à la compréhension des sociétés pré- et protohistoriques ? .....</b>	<b>178</b>
<b>CHAPITRE III : MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE ARCHÉOLOGIQUE ET EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>181</b>
<b>III.1. Méthodes d'analyses utilisées .....</b>	<b>181</b>
III.1.1. Protocole d'étude des lipides .....	181
III.1.1.1. Extraction de la matière organique .....	182
III.1.1.1.1. Prélèvements .....	182
III.1.1.1.2. Broyage .....	183
III.1.1.1.3. Extraction classique .....	183
III.1.1.1.4. Extraction acide / méthylation .....	184
III.1.1.2. Dérivation .....	184
III.1.1.2.1. BSTFA .....	185
III.1.1.2.2. Saponification / méthylation .....	185
III.1.1.3. Analyses.....	185
III.1.1.3.1. GC .....	186
III.1.1.3.2. GC-MS .....	186
III.1.1.3.3. GC-C-IRMS .....	187
III.1.2. Méthode d'étude des récipients céramiques .....	189
III.1.2.1. Evaluation du volume .....	190
III.1.2.1.1. Principes théoriques .....	190
III.1.2.1.2. Mise en pratique dans le cadre de ce travail .....	190
III.1.2.2. Evaluation de la porosité .....	191
III.1.2.2.1. Principes théoriques .....	191
III.1.2.2.2. Evaluation de l'imperméabilité .....	192
III.1.2.2.3. Imagerie MEB .....	192
III.1.2.2.4. Tomographie (CT scan) .....	193
III.1.2.2.5. Porosimétrie au mercure .....	194
III.1.3. Méthode d'étude des sédiments issus des contextes d'enfouissement des céramiques .....	195
III.1.3.1. Mesure du calcaire total .....	195
III.1.3.2. Mesure du pH .....	196
III.1.3.3. Mesure de la conductivité.....	197
<b>III.2. Tester les apports et les pertes de matière organique au cours de la chaîne opératoire céramique .....</b>	<b>197</b>
III.2.1. Fabrication d'éprouvettes expérimentales en céramique .....	199



III.2.1.1. Terres argileuses : sélection et traitement .....	199
III.2.1.2. Façonnage .....	200
III.2.1.3. Cuisson .....	200
III.2.1.4. Simuler l'utilisation des poteries.....	201
III.2.1.5. Vieillessement artificiel .....	202
<b>III.2.2. Les protocoles expérimentaux mis en place .....</b>	<b>203</b>
III.2.2.1. Conservation post-cuisson de la matière organique d'origine naturelle ou anthropique présente dans la pâte argileuse crue .....	203
III.2.2.1.1. Terres utilisées et traitement .....	204
III.2.2.1.2. Ajout de matière organique .....	204
III.2.2.1.3. Cuisson .....	205
III.2.2.1.4. Chauffage de cire d'abeille pure .....	206
III.2.2.1.5. Synthèse de l'expérimentation .....	206
III.2.2.2. Traitement des surface à chaud : enduction à chaud .....	207
III.2.2.2.1. Fabrication des vases.....	208
III.2.2.2.2. Paramètres de cuisson et enduction à chaud .....	208
III.2.2.2.3. Eprouvettes pour évaluer les propriétés de l'enduction à chaud .....	209
III.2.2.2.4. Synthèse de l'expérimentation - Echantillons analysés .....	210
III.2.2.3. Variation de la porosité par le malaxage de la pâte et le brunissage des surfaces .....	210
III.2.2.3.1. Protocole de fabrication des éprouvettes .....	211
III.2.2.3.2. Synthèse de l'expérimentation – Echantillons analysés .....	212
III.2.2.4. Comparaison de l'absorption de la matière organique en fonction du mode d'utilisation de la céramique. ....	213
<b>III.3. Sites archéologiques d'étude .....</b>	<b>213</b>
III.3.1. Abri Pendimoun .....	215
III.3.1.1. Contexte archéologique .....	215
III.3.1.1.1. Le site .....	215
III.3.1.1.2. Matériel céramique Impressa.....	216
III.3.1.1.3. Economie de subsistance et statut du site .....	218
III.3.1.2. Stratégie d'échantillonnage .....	220
III.3.2. Arene Candide .....	221
III.3.2.1. Contexte archéologique .....	221
III.3.2.1.1. Le site .....	221
III.3.2.1.2. Matériel céramique Impressa.....	222
III.3.2.1.3. Economie de subsistance et statut du site .....	224
III.3.2.2. Stratégie d'échantillonnage .....	225
III.3.3. Grotte Lombard .....	226
III.3.3.1. Contexte archéologique .....	226
III.3.3.1.1. Le site .....	226
III.3.3.1.2. Matériel céramique.....	228
III.3.3.1.3. Economie de subsistance et statut du site .....	229
III.3.3.2. Stratégie d'échantillonnage .....	230
III.3.4. Giribaldi .....	231
III.3.4.1. Contexte archéologique .....	231
III.3.4.1.1. Le site .....	231
III.3.4.1.2. Matériel céramique.....	232
III.3.4.1.3. Economie de subsistance et statut du site .....	233
III.3.4.2. Stratégie d'échantillonnage .....	234
III.3.5. Néolithique Moyen B en Sardaigne .....	236
III.3.5.1. Contextes archéologiques .....	236

III.3.5.1.1. Les sites .....	236
III.3.5.1.2. La céramique .....	237
III.3.5.2. Stratégie d'échantillonnage .....	238
III.3.6. Clairvaux XIV .....	239
III.3.6.1. Contexte archéologique .....	239
III.3.6.1.1. Le site .....	239
III.3.6.1.2. Matériel céramique .....	240
III.3.6.1.3. Economie de subsistance et statut du site .....	243
III.3.6.2. Stratégie d'échantillonnage .....	243
III.3.7. Cuciurpula .....	245
III.3.7.1. Contexte archéologique .....	245
III.3.7.1.1. Le site .....	245
III.3.7.1.2. Matériel céramique .....	247
III.3.7.2. Stratégie d'échantillonnage .....	248
<b>III.4. Synthèse .....</b>	<b>250</b>
CHAPITRE IV : ÉTUDE DES MÉCANISMES D'INTÉGRATION ET DE DÉGRADATION DES LIPIDES AU SEIN DE LA MATRICE CÉRAMIQUE : RÉSULTATS DES ANALYSES DU MATÉRIEL ARCHÉOLOGIQUE ET EXPÉRIMENTAL .....	<b>253</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>253</b>
<b>IV.1. Détection des lipides dans les céramiques archéologiques .....</b>	<b>254</b>
IV.1.1. Quantités de lipides extraits .....	255
IV.1.1.1. Comparaison des quantités de lipides selon les contextes .....	255
IV.1.1.2. Comparaison extraction classique / extraction acide .....	257
IV.1.2. Familles moléculaires identifiées .....	258
IV.1.2.1. Acides gras et dérivés .....	258
IV.1.2.1.1. Acides gras classiques .....	258
IV.1.2.1.2. Acides gras à nombre impair d'atomes de carbone .....	259
IV.1.2.1.3. Acides gras à longue chaîne .....	260
IV.1.2.1.4. Produits de l'oxydation des acides gras insaturés .....	260
IV.1.2.1.5. Acides gras méthylés .....	261
IV.1.2.2. Triglycérides et dérivés .....	261
IV.1.2.3. Alcools linéaires .....	263
IV.1.2.3.1. Alcools linéaires à longue chaîne .....	263
IV.1.2.3.2. C <sub>16</sub> OH et C <sub>18</sub> OH .....	263
IV.1.2.4. Alcanes linéaires à longue chaîne .....	264
IV.1.2.5. Esters de cire .....	264
IV.1.2.6. Cétones à longue chaîne linéaire .....	267
IV.1.2.7. Stérols .....	267
IV.1.2.8. Terpènes .....	268
IV.1.2.8.1. Diterpènes .....	268
IV.1.2.8.2. Triterpènes .....	268
IV.1.2.9. Contaminations .....	268
IV.1.2.9.1. Amides .....	268
IV.1.2.9.2. Contaminations modernes .....	269
<b>IV.2. Les lipides liés à la fabrication des récipients .....</b>	<b>270</b>
IV.2.1. Matière organique présente ou ajoutée dans la pâte crue .....	270
IV.2.1.1. Données préliminaires issues de l'analyse du matériel archéologique .....	271

IV.2.1.2. Discussion et hypothèses .....	274
IV.2.1.2.1. Alcanes linéaires dans les substances d'origine naturelle .....	274
IV.2.1.2.2. Attestations dans des céramiques archéologiques.....	274
IV.2.1.2.3. Hypothèses sur les céramiques archéologiques .....	277
IV.2.1.3. Résultats obtenus sur le matériel expérimental.....	278
IV.2.1.3.1. Matière organique originelle dans les terres de référence .....	278
IV.2.1.3.2. Ajout de cire d'abeille pendant la préparation de la pâte.....	284
IV.2.1.3.3. Traitement thermique de la cire d'abeille .....	285
IV.2.2. Traitements de surface post-cuisson (enduction à chaud) .....	287
IV.2.2.1. Absorption de la matière organique lors de l'enduction à chaud .....	288
IV.2.2.2. Profils moléculaires liés à l'enduction à chaud .....	289
IV.2.2.3. Enduction à chaud suivie d'un apport à froid .....	292
<b>IV.3. Influence de la fabrication du récipient sur l'absorption et la dégradation des lipides .....</b>	<b>293</b>
IV.3.1. Transformation de la pâte crue lors de la fabrication : effet sur la porosité, l'absorption et la dégradation de la matière organique lors de l'utilisation .....	294
IV.3.1.1. Résultats obtenus sur le matériel expérimental.....	294
IV.3.1.1.1. Porosité des plaquettes expérimentales .....	294
IV.3.1.1.2. Absorption de lipides par chauffage dans le lait .....	297
IV.3.1.2. Résultats obtenus sur le matériel archéologique .....	299
IV.3.1.2.1. Evaluation de la porosité grâce à l'imagerie MEB.....	299
IV.3.1.2.2. Porosimétrie mercure sur le matériel céramique de Cuciurpula .....	301
IV.3.1.2.3. Porosimétrie mercure sur le matériel céramique de Pendimoun .....	304
IV.3.2. Propriétés d'imperméabilisation de l'enduction à chaud .....	306
IV.3.2.1. Absorption d'eau après une enduction à chaud.....	307
IV.3.2.2. Absorption de lipides après une enduction à chaud .....	309
IV.3.2.3. Synthèse sur les propriétés imperméabilisantes de l'enduction à chaud .....	310
<b>IV.4. Influence de l'usage sur l'absorption des lipides .....</b>	<b>311</b>
IV.4.1. Profil d'absorption dans les parois des récipients de cuisson .....	311
IV.4.2. Trempage et cuisson dans des conditions variées.....	313
<b>IV.5. Evolution des lipides après enfouissement.....</b>	<b>315</b>
IV.5.1. Comparaison de la dégradation des lipides dans des récipients enduits à chaud et des récipients utilisés pour la cuisson .....	315
IV.5.1.1. Données préliminaires sur les récipients archéologiques.....	316
IV.5.1.2. Résultats des dégradations artificielles .....	317
IV.5.1.3. Discussion .....	319
IV.5.2. Apports de lipides par contamination du sédiment encaissant.....	320
IV.5.3. Influence de l'environnement sur la dégradation des lipides : pH du sol.....	323
<b>IV.6. Synthèse des relations céramique – lipides .....</b>	<b>325</b>
<b>CHAPITRE V : INTERPRÉTATION DU CONTENU LIPIDIQUE DE CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES EN TERMES DE FABRICATION ET D'UTILISATION .....</b>	<b>327</b>
<b>V.1. VI<sup>ème</sup> millénaire BC - Néolithique Ancien.....</b>	<b>327</b>
V.1.1. Abri Pendimoun : fabrication et utilisation des récipients céramiques .....	328
V.1.1.1. Fabrication – matière organique dans la pâte argileuse crue.....	328
V.1.1.1.1. Origine naturelle des alcanes .....	328
V.1.1.1.2. Quel intérêt de l'ajout de matière organique ? .....	331

V.1.1.1.3. Implications sur l'étude de la chaîne opératoire .....	333
V.1.1.2. Utilisation .....	334
V.1.1.2.1. Porosité des récipients .....	334
V.1.1.2.2. Nature de la pâte .....	335
V.1.1.2.3. Contexte d'enfouissement .....	336
V.1.1.2.4. Synthèse : préservation de la matière organique et fonction des céramiques .....	336
V.1.2. Arene Candide : fabrication et utilisation des récipients céramiques .....	340
V.1.2.1. Fabrication : traitement des surfaces .....	340
V.1.2.2. Utilisation .....	343
V.1.2.2.1. Préservation .....	343
V.1.2.2.2. Origine naturelle des substances contenues dans les céramiques .....	344
V.1.3. Grotte Lombard : fabrication et utilisation des récipients céramiques .....	345
V.1.3.1. Fabrication .....	345
V.1.3.2. Utilisation .....	346
V.1.4. Synthèse .....	347
V.1.4.1. Chaînes opératoires .....	347
V.1.4.2. Substances exploitées .....	349
<b>V.2. V<sup>ème</sup> et VI<sup>ème</sup> millénaires BC - Néolithique Moyen.....</b>	<b>350</b>
V.2.1. Giribaldi : fabrication et utilisation des récipients céramiques .....	351
V.2.1.1. Fabrication (traitements de surface à chaud) .....	351
V.2.1.2. Utilisation .....	353
V.2.2. Sardaigne : utilisation des récipients céramiques .....	356
V.2.2.1. Fabrication .....	356
V.2.2.2. Utilisation .....	358
V.2.2.2.1. Substances identifiés .....	358
V.2.2.2.2. Exploitation des substances naturelles et fonction des poteries .....	361
V.2.3. Clairvaux XIV : utilisation des récipients céramiques .....	363
V.2.3.1. Substances identifiées dans les récipients céramiques .....	363
V.2.3.1.1. Matières grasses animales.....	363
V.2.3.1.2. Substances d'origine aquatique .....	365
V.2.3.1.3. Substances d'origine végétales .....	366
V.2.3.1.4. Cire d'abeille .....	367
V.2.3.1.5. Brai de bouleau .....	367
V.2.3.2. Fonction des poteries .....	367
V.2.3.2.1. Morphologie des récipients .....	367
V.2.3.2.2. Résidus carbonisés de surface.....	368
V.2.3.2.3. Mesure de capacité volumique .....	369
V.2.3.2.4. Identification des catégories fonctionnelles de récipients .....	369
V.2.3.3. Exploitation des substances naturelles .....	373
V.2.3.4. Répartition spatiale et évolution temporelle .....	375
V.2.4. Synthèses .....	376
<b>V.3. Âge des métaux – Cucurpula : utilisation des récipients céramiques .....</b>	<b>379</b>
V.3.1. Préservation de la matière organique .....	379
V.3.2. Substances identifiées.....	380
V.3.2.1. Graisses animales .....	380
V.3.2.2. Matières grasses d'origine végétale .....	381
V.3.2.3. Cire d'abeille et cires végétales.....	382
V.3.2.4. Exsudats végétaux .....	385
V.3.2.5. Autres composés moléculaires .....	386

V.3.3. Exploitation des substances naturelles .....	386
V.3.4. Fonction des récipients .....	388
V.3.4.1. Fonction alimentaire et fonction technique .....	388
V.3.4.2. Récipients à paroi épaisse .....	389
V.3.4.3. Récipients aux parois multiforées .....	390
V.3.4.4. Vase zoomorphe.....	391
V.3.4.5. Récipient avec une trace de fougère allochtone .....	392
V.3.5. Répartition spatiale .....	392
<b>V.4. Synthèse .....</b>	<b>395</b>
<b>CHAPITRE VI : SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES : MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE DES LIPIDES POUR L'ÉTUDE DES CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES .....</b>	<b>397</b>
<b>VI.1. Vers une optimisation de l'échantillonnage pour l'analyse des lipides dans les céramiques archéologiques .....</b>	<b>397</b>
VI.1.1. Pour une conservation optimisée des échantillons archéologiques destinés aux analyses organiques .....	397
VI.1.1.1. Préservation des indices macroscopiques et moléculaires .....	397
VI.1.1.2. Limiter les contaminations modernes .....	398
VI.1.2. Vers une grille de sélection des céramiques archéologiques avec le meilleur potentiel de préservation des lipides .....	400
VI.1.2.1. Contexte d'enfouissement.....	400
VI.1.2.2. Sélection des récipients .....	402
VI.1.2.2.1. <i>Fonction supposée des récipients</i> .....	402
VI.1.2.2.2. <i>Porosité des récipients : type de pâte et traitement de surface</i> .....	402
VI.1.2.3. Echantillonnage sur le récipient .....	403
VI.1.3. Echantillonnage des sédiments encaissants .....	404
<b>VI.2. Vers une utilisation des marqueurs moléculaires dans les céramiques archéologiques pour comprendre les chaînes opératoires de fabrication .....</b>	<b>405</b>
VI.2.1. Composition des terres et ajouts organiques .....	406
VI.2.1.1. Quel intérêt d'une fraction lipidique dans la pâte crue ? .....	406
VI.2.1.2. Conservation de la matière organique pendant la cuisson .....	406
VI.2.1.3. Potentiel informatif des molécules organiques présentes dans la pâte argileuse crue .....	407
VI.2.1.3.1. <i>Identification de l'origine naturelle de la matière organique</i> .....	407
VI.2.1.3.2. <i>Caractérisation des transformations subies par la pâte argileuse</i> .....	408
VI.2.2. Traitements de surface à chaud.....	408
VI.2.2.1. Potentiel de préservation de la matière organique liée au traitement à chaud ...	409
VI.2.2.2. Marqueurs moléculaires d'enduction à chaud .....	410
VI.2.2.3. Interprétation des extraits lipidiques de récipients archéologiques dont les surfaces ont été traitées à chaud .....	410
<b>VI.3. Vers une approche intégrée de l'étude de la fonction des céramiques .....</b>	<b>413</b>
VI.3.1. Etudier les propriétés des récipients céramiques grâce aux lipides, pour examiner la fonction projetée des récipients.....	413
VI.3.2. Etudier la fonction effective des récipients céramiques : interpréter les marqueurs lipidiques et l'absence de lipides .....	415
VI.3.2.1. Absorption et préservation de la matière organique au sein des parois .....	416
VI.3.2.1.1. <i>Propriétés d'absorption et de préservation de la matière organique par la             matrice céramique</i> .....	416

VI.3.2.1.2. Conditions taphonomiques et influence sur la dégradation de la matière organique .....	416
VI.3.2.2. Analyse qualitative : interprétation de la composition des cortèges moléculaires en termes d'utilisation .....	417
<b>VI.4. Synthèse : l'étude des lipides pour comprendre l'ensemble des étapes de la chaîne opératoire .....</b>	<b>418</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>421</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX &amp; ILLUSTRATIONS .....</b>	<b>477</b>
Chapitre I: Chaîne opératoire céramique et matière organique .....	477
Chapitre II: Analyses des lipides dans les céramiques archéologiques, un état de l'art .....	478
Chapitre IV: Etude des mécanismes d'intégration et de dégradation des lipides au sein de la matrice céramique .....	483
Chapitre V: Interprétation du contenu lipidique de céramiques pré- et protohistoriques en termes de fabrication et d'utilisation.....	487
Chapitre VI: Synthèse et perspectives .....	490
<b>ANNEXES .....</b>	<b>SUR CD</b>
Annexe 1 : Préservation de la matière organique dans les céramiques pré- et protohistoriques issues de sites avec différents contextes d'enfouissement, publiés dans la littérature. ....	CD
Annexe 2 : Préservation de la matière organique dans les céramiques pré- et protohistoriques issues de sites publiés dans la littérature. ....	CD
Annexe 3 : Profils de TAGs de graisses de ruminants et de non-ruminants publiés dans la littérature.....	CD
Annexe 4 : Référentiels de valeurs isotopiques disponibles dans la littérature. ....	CD
Annexe 5 : Correction des valeurs isotopiques par rapport à la méthylation des acides gras. ....	CD
Annexe 6 : Quantité de lipides dans le tessou le plus riche de chaque site et pourcentage de récipients ayant préservé des lipides en quantité interprétable. Données issues des sites néolithiques et protohistoriques étudiés dans le cadre de ce travail. ....	CD
Annexe 7 : Quantité de lipides et d'alcane extraits des céramiques archéologiques de l'Abri Pendimoun et de la Grotte Lombard. ....	CD
Annexe 8 : Quantités de lipides et pourcentages de TAGs moyens dans les extraits lipidiques issus de récipients expérimentaux ayant contenu du lait. ....	CD
Annexe 9 : Données moléculaires et isotopiques obtenues sur les extraits lipidiques des céramiques de l'Abri Pendimoun .....	CD
Annexe 10 : Données moléculaires et isotopiques obtenues sur les extraits lipidiques des céramiques des Arene Candide .....	CD
Annexe 11 : Données moléculaires et isotopiques obtenues sur les extraits lipidiques des céramiques de la Grotte Lombard.....	CD
Annexe 12 : Données moléculaires et isotopiques obtenues sur les extraits lipidiques des céramiques de Giribaldi .....	CD
Annexe 13 : Données moléculaires et isotopiques obtenues sur les extraits lipidiques des céramiques de Clairvaux XIV. ....	CD
Annexe 14 : Données moléculaires et isotopiques obtenues sur les extraits lipidiques des céramiques de Cuciurpula. ....	CD



# ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS COURANTES

---

*Note :*

*Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser les acronymes et les abréviations utilisées dans le langage courant, notamment en chimie analytique. Une partie d'entre eux est donc issue de termes anglais. Lorsque c'est le cas, nous précisons le terme français correspondant, à leur première apparition dans le texte.*

## ABRÉVIATIONS DES MÉTHODES D'ANALYSES

**APCI** : ionisation chimique à pression atmosphérique, de l'anglais *Atmospheric Pressure Chemical Ionisation* (source d'ions en spectrométrie de masse).

**BSE** : électrons rétrodiffusés, de l'anglais *Backscattered Electrons* (méthode de détection au MEB).

**DRX** : Diffraction des Rayons X ; en anglais **XRD**, pour *X-Ray Diffraction*.

**DT-MS** : introduction directe en spectrométrie de masse avec contrôle de la température, de l'anglais *Direct Temperature-resolved Mass Spectrometry*.

**EA-IRMS** : analyseur élémentaire couplé à la spectrométrie à rapport isotopique, de l'anglais *Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry*.

**EI** : ionisation à impact électronique, de l'anglais *Electron Ionization* (source d'ions en spectrométrie de masse).

**ESI** : ionisation par électrospray (électronébulisation), de l'anglais *ElectroSpray Ionization* (source d'ions en spectrométrie de masse).

**FTIR** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de l'anglais *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* ; en français **IRTF**.

**GC** : chromatographie en phase gazeuse, de l'anglais *Gas Chromatography* ; en français **CPG**.

**GC-C-IRMS** : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie à rapport isotopique, de l'anglais *Gas Chromatography Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry*.

**GC-MS** : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, de l'anglais *Gas Chromatography - Mass Spectrometry* ; en français **CPG-SM**.

**HPLC** : chromatographie liquide haute performance, de l'anglais *High Performance Liquid Chromatography* ; en français **CLHP**.

**HT GC** : chromatographie en phase gazeuse haute température, de l'anglais *High Temperature Gas Chromatography*.

**HTGC-MS** : chromatographie en phase gazeuse haute température couplée à la spectrométrie de masse, de l'anglais *High Temperature Gas Chromatography - Mass Spectrometry*.



**FID** : détecteur à ionisation de flamme, de l'anglais *Flamme Ionisation Detector* (détecteur en chromatographie en phase gazeuse).

**LC-MS/MS** : chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem, de l'anglais, *Liquid Chromatography - tandem Mass Spectrometry*.

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage ; en anglais **SEM**, pour *Scanning Electron Microscope*.

**MS** : spectrométrie de masse, de l'anglais *Mass Spectrometry* ; en français **SM**.

**Py GC-MS** : pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, de l'anglais *Pyrolysis Gas Chromatography - Mass Spectrometry*.

**SE** : électrons secondaires, de l'anglais *Secondary Electrons* (méthode de détection au MEB).

## TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

**BSTFA** : N,O bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide, agent de dérivation.

**DMDS** : disulfure de diméthyle, de l'anglais *DiMethyl DiSulfide*, agent de dérivation.

## DÉNOMINATION DES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES

**C<sub>x,y</sub>** : acide gras composé de x atomes de carbone et possédant y insaturations.

**C<sub>x</sub>** : alcane linéaire composé de x atomes de carbone.

**C<sub>x</sub>OH** : alcool linéaire composé de x atomes de carbone.

**DAG** : diglycéride, de l'anglais *DiAcylGlycerol*.

**DHA** : acide déhydroabiétique, de l'anglais *DeHydroAbietic acid*.

**K<sub>x</sub>** : cétone de milieu de chaîne, de l'anglais *Ketone*.

**MAG** : monoglycéride, de l'anglais *MonoAcylGlycerol*.

**TAG** : triglycéride, de l'anglais *TriAcylGlycerol*.

**TLE** : extrait lipidique total, de l'anglais *Total Lipid Extract*.

**T<sub>x</sub>** : triglycéride composé de x atomes de carbone.

**W<sub>x</sub>** : ester de cire composé de x atomes de carbone.

## INTERPRÉTATION DES CORTÈGES MOLÉCULAIRES

**ACL** : longueur moyenne (nombre moyen d'atomes de carbone) des chaînes hydrogénocarbonées, de l'anglais *Average Chain Length*.

**CPI** : indice de préférence du carbone, de l'anglais *Carbon Preference Index*. Rend compte de la prédominance des alcanes à nombre pair ou impair d'atomes de carbone.

# INTRODUCTION

---

La céramique désigne généralement un matériau fabriqué grâce à la transformation d'une terre par des moyens mécaniques puis par cuisson (Le Mière et Picon, 1998 ; Lepère, 2009, p. 61 ; Rice, 1987, p. 3-4). Ce matériau, l'un des premiers fabriqués par l'homme, est à la fois fragile et robuste : s'il peut se briser lors de son utilisation, il est, en revanche, généralement bien conservé en contexte archéologique grâce à sa bonne résistance aux dégradations biologiques, chimiques et physiques (Pollard et Heron, 2008, p. 115 ; Rice, 1987, p. 24 ; Schneider, 2016). Ces propriétés en ont fait un artefact très courant sur les sites archéologiques, notamment à partir du Néolithique au Proche-Orient et en Europe tempérée.

En tant qu'élément omniprésent de la culture matérielle des sociétés humaines de la Préhistoire récente, la poterie a été largement étudiée et utilisée comme un marqueur chronologique et culturel, notamment grâce à l'analyse des formes et des décors (Bats, 1988 ; Courtin, 1994 ; Demoule, 1994 ; Rice, 1987, p. 245 ; Schneider, 2016). Ce type d'étude, ne requérant pas d'équipement particulier, a pu être mis en œuvre de façon systématique, ce qui a permis d'identifier différentes cultures matérielles, dont beaucoup sont définies à partir des assemblages céramiques.

La recherche en archéologie et en ethnoarchéologie a cependant permis de démontrer que les formes et les décors ne sauraient être le seul critère pour définir un style céramique et/ou une identité sociale (Ard, 2013 ; De Crits, 1994 ; Lepère, 2009, p. 60 ; Livingstone Smith, 2010). Ces recherches ont souligné que toutes les étapes des chaînes opératoires de fabrication, depuis la sélection et l'approvisionnement en matières premières, jusqu'à la cuisson du récipient, sont susceptibles d'être intimement liées à des aspects culturels, du fait des processus d'apprentissage et de transmission des traditions techniques au sein d'un même groupe social (Courtin, 1994 ; Gosselain, 1992a ; Roux, 2016).

La chaîne opératoire céramique peut s'étendre aux étapes suivantes d'utilisation, de recyclage, d'entretien et d'abandon du récipient. Des études ethnographiques ont en effet démontré que les modalités d'usage des céramiques, tant en termes de contenu que de fonction, peuvent également constituer des marqueurs sociaux importants (Arthur, 2002 ; Burri, 2003 ; Demoule, 1994).

Il est donc nécessaire de considérer la chaîne opératoire dans sa globalité afin d'identifier les éléments qui constituent des marqueurs identitaires des communautés et de leur évolution dans le temps (Courtin, 1994 ; De Crits, 1994 ; Gosselain, 1992a ; Huysecom et Mayor, 1993 ; Roux, 2010). L'étude de ces éléments peut, en outre, apporter des renseignements sur les relations Homme-Environnement et l'organisation de ces sociétés (exploitation des substances naturelles, activités développées sur les sites, saisonnalité, organisation spatiale, structuration des foyers et de la société, etc. ; Arthur, 2002 ; Burri, 2003 ; Craig *et al.*, 2015 ;

Gallay, 2012 ; Hally, 1986 ; Henrickson et McDonald, 1983 ; Livingstone Smith, 2010 ; 1988 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Vieugué, 2010).

L'étude des substances organiques pourrait constituer un proxy pour répondre à l'ensemble de ces questions, puisque celles-ci sont mises en jeu non seulement au moment de l'utilisation des récipients céramiques, mais également au cours de nombreuses étapes de leur fabrication (Arthur, 2002 ; Burri, 2003 ; Fraser *et al.*, 2012 ; Gallay, 2012 ; Hally, 1986 ; Skibo, 2013). Le potentiel informatif de ces matériaux est donc considérable mais leur présence est rarement détectable à l'œil nu lors de l'analyse de tessons archéologiques et leur origine naturelle ne peut être identifiée à partir de caractéristiques morphologiques.

Depuis une trentaine d'années, l'archéologie biomoléculaire s'attache à étudier les restes de substances organiques, notamment les lipides, grâce aux développements des techniques de la chimie analytique. S'appuyant sur la méthodologie et les référentiels établis par plusieurs équipes internationales (Aillaud, 2001 ; Charters *et al.*, 1997 ; Craig et Collins, 2000 ; 2002 ; Craig *et al.*, 2004 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Evershed *et al.*, 1990 ; 1991a ; 1991b ; 1995a ; Evershed et Tuross, 1996 ; Heron *et al.*, 1991 ; Heron et Evershed, 1993 ; Regert *et al.*, 1998), l'analyse des molécules préservées dans la matrice céramique offre la possibilité d'identifier une vaste gamme de matériaux depuis les graisses animales et les produits de la mer jusqu'aux huiles végétales et aux matériaux cireux d'origine apicole ou végétale. Les expérimentations qui ont été menées ont, par ailleurs, permis de comprendre les transformations moléculaires engendrées par le chauffage ou la cuisson, afin de pouvoir les identifier dans le matériel archéologique (Copley *et al.*, 2005e ; Evershed *et al.*, 1995b ; 2008a ; Raven *et al.*, 1997).

La mise en place de ces techniques pour l'étude des céramiques archéologiques a notamment fourni de précieuses informations relatives à l'exploitation des substances naturelles par les populations pré- et protohistoriques européennes et proche-orientales. L'étude des graisses d'origine animale, en parallèle de la recherche en archéozoologie, a permis de mieux comprendre la gestion des animaux domestiques et sauvages (Copley *et al.*, 2005a ; Craig *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Smyth et Evershed, 2015), en particulier pour la production et la transformation du lait (Copley *et al.*, 2005a ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2013). L'exploitation des produits de la ruche (Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a ; Roffet-Salque *et al.*, 2016) et des substances aquatiques (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; Heron *et al.*, 2013 ; 2015) a également pu être étudiée, ainsi que la production de matériaux adhésifs à base d'écorce de bouleau, de résine de pin ou de bitume (Bosquet *et al.*, 2001 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Mirabaud *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015 ; Regert *et al.*, 2003a).

Les études fonctionnelles sur des assemblages céramiques sont, en revanche, relativement rares, bien que ce type d'approche soit bien développé pour d'autres artefacts archéologiques, en particulier les outils lithiques. Quelques travaux, réalisés sur les récipients aux morphologies très spécifiques, ont permis d'identifier la fonction de certaines céramiques : transformation des produits laitiers (Salque *et al.*, 2013), lampes et brûloirs (Evershed *et al.*,

1997c ; Heron *et al.*, 2013 ; Marangou et Stern, 2009 ; Mayyas *et al.*, 2017), ruches (Evershed *et al.*, 2003), etc. De rares études ont associé plusieurs types d'approches (archéologie biomoléculaire, tracéologie, étude morphologique et morphométrique, analyse spatiale) afin de restituer le fonctionnement global des assemblages céramiques (Craig *et al.*, 2015 ; Fanti, 2015 ; Vieugué, 2010). La principale limite à ce type d'étude, cependant, semble être la préservation du matériel archéologique : celle du profil des récipients, de leurs surfaces, des cortèges moléculaires absorbés dans les parois, etc. (Fanti, 2015 ; Vieugué, 2010).

Un aspect encore moins exploré de l'étude de la matière organique est celui de la fabrication des récipients, alors que des matériaux organiques sont bien souvent impliqués dans des étapes de la chaîne opératoire de fabrication.

Le traitement des surfaces par des substances organiques est l'un des principaux aspects qui a été étudié, notamment pour des périodes historiques (Colombini *et al.*, 2005b ; Cramp *et al.*, 2011 ; Giorgi *et al.*, 2010 ; Pecci *et al.*, 2013b ; Rageot *et al.*, 2016 ; Romanus *et al.*, 2009). Les matériaux utilisés, résines, brais et cire d'abeille, sont en effet facilement identifiables, car non-comestibles. L'ethnographie a pourtant démontré qu'une gamme bien plus diversifiée de matériaux pouvait être mise à contribution dans le cadre de traitement des surfaces céramiques (sang, graisses animales, produits laitiers, huiles végétales ; Diallo *et al.*, 1995 ; Gosselain, 1992b ; Longacre *et al.*, 2000 ; Mahias, 1994 ; Shepard, 1956, p. 93 ; Skibo, 2013, p. 80), ce qui suggère qu'un traitement de surface de la céramique peut être confondu avec l'un de ses usages.

Par ailleurs, cette large gamme de substances peut également être impliquée dans d'autres étapes de la chaîne opératoire de fabrication (ajout à la pâte crue, traitement des surfaces non-cuites, traitements post-cuisson, etc. ; Bollong *et al.*, 1993 ; Glick, 1936 ; Harry *et al.*, 2009 ; Maritan *et al.*, 2006 ; Rice, 1987, p. 119 ; Shepard, 1956, p. 52 ; Solazzo et Erhardt, 2007 ; Vellard, 1939). Les études en archéologie biomoléculaire actuelles reposent sur le postulat, implicite ou non, que cette matière organique est « remise à zéro » au sein du récipient argileux par carbonisation au moment de la cuisson. Pourtant, plusieurs travaux mentionnent que, selon les paramètres de cuisson, une partie de la matière organique pourrait être conservée malgré les traitements thermiques impliqués (Gabasio *et al.*, 1986 ; Johnson *et al.*, 1988 ; Rice, 1987, p. 88 ; Rye, 1981, p. 108).

Ces problématiques restent un verrou de la recherche en archéologie biomoléculaire, car ces aspects techniques, bien que mentionnés dans la littérature (Charters *et al.*, 1993 ; Copley *et al.*, 2005a ; Craig *et al.*, 2005b ; Diallo *et al.*, 1995 ; Heron et Evershed, 1993), ne sont que rarement approfondis.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes attachée à explorer la vaste gamme d'informations que l'analyse des lipides préservés dans les céramiques archéologiques est susceptible de fournir sur les populations pré- et protohistoriques. Nous avons, d'une part, cherché à identifier des composés lipidiques potentiellement porteurs de renseignements sur la fabrication des récipients céramiques, soit qu'ils aient été contenus dans la pâte

argileuse crue, naturellement ou par ajout anthropique, soit qu'ils aient été utilisés pour traiter les surfaces après la cuisson. Nous avons également cherché à comprendre l'effet de différentes étapes de la chaîne opératoire de fabrication (malaxage des terres, traitement mécanique des surfaces) sur l'absorption et la préservation des lipides après la cuisson du récipient. Enfin, en croisant les données issues de l'analyse de lipides avec d'autres informations archéologiques (présence de résidus carbonisés de surface, morphologie des récipients, localisation sur le site, etc.), nous nous sommes efforcée de restituer le fonctionnement global d'assemblages céramiques issus de divers sites d'étude.

Ce travail, considérant le système céramique dans son ensemble, nous a permis, d'une part, de compléter les connaissances actuelles relatives à l'intégration et la préservation de la matière organique au sein de la matrice céramique. Cette meilleure compréhension des interactions lipides-céramique à toutes les étapes de la fabrication, de l'usage et de l'abandon du récipient, a rendu possible une interprétation à la fois plus fine et plus globale des données obtenues en archéologie biomoléculaire.

D'autre part, l'étude de ces interactions nous a amenée à mettre en lumière tout le potentiel informatif de l'analyse des lipides pour l'étude des populations du passé. Nous nous sommes attachée à déterminer les informations que ces méthodes d'analyse permettent d'obtenir, non seulement sur l'économie de subsistance, comme cela a été mis en place depuis une trentaine d'année, mais aussi sur les chaînes opératoires de fabrication des poteries et le fonctionnement global des assemblages céramiques, permettant de compléter notre compréhension des populations pré- et protohistoriques.

L'ensemble de cette étude a été réalisée en croisant principalement deux approches : celle de l'archéologie biomoléculaire et celle de l'archéologie expérimentale. Des données issues de la littérature ethnographique, ainsi que d'autres méthodes d'analyses (analyse des sédiments, de la porosité, des techniques de montage céramique, de la pétrographie, etc.), mises en place dans le cadre de collaborations, ont également été utilisées afin de mieux appréhender le matériau étudié et ses interactions avec l'Homme.

Les échantillons étudiés seront issus à la fois de l'expérimentation et de différents sites archéologiques, provenant de contextes chrono-culturels très variés, tant du point de vue géographique (îles de Méditerranée occidentale, Sud-Est de la France, Ligurie, Jura) que chronologique (début du VI<sup>ème</sup> millénaire jusqu'à la première moitié du I<sup>er</sup> millénaire). L'hétérogénéité de ce corpus archéologique a permis d'étudier diverses chaînes opératoires de fabrication céramique et des modes d'utilisation des récipients variées, ainsi que différents contextes d'enfouissement, de façon à étudier les interactions lipides-céramique selon une grande variété de modalités.

Les deux premiers chapitres de ce travail sont consacrés à une synthèse bibliographique. Dans le premier, nous rappelons les différentes étapes de la chaîne opératoire céramique, depuis la recherche de matières premières, jusqu'au rejet du récipient, en nous attachant

à souligner les différentes étapes au cours desquelles des matériaux organiques sont susceptibles d'être introduits ou dégradés dans le récipient. Le deuxième chapitre est l'occasion de synthétiser les méthodes qui ont été développées pour l'analyse des lipides dans les céramiques depuis l'émergence de l'archéologie biomoléculaire et de faire le bilan des données qu'elles ont permis de fournir pour la compréhension des sociétés pré- et protohistoriques.

Le troisième chapitre est consacré à la description des méthodes d'analyse que nous avons mises en œuvre au cours de cette thèse, ainsi que les protocoles expérimentaux que nous avons développés. Dans cette partie sont également présentés les sites archéologiques étudiés et les stratégies d'échantillonnages mises en place.

Les quatrième et cinquième chapitres traitent des résultats obtenus au cours de ce travail. Le premier, méthodologique, présente les données archéologiques et expérimentales qui nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les lipides et la matrice céramique. Le deuxième chapitre de résultats est consacré à l'étude des lipides conservés dans les poteries archéologiques des sites étudiés et présente nos interprétations, relatives à la fois à la fabrication et à l'usage des corpus céramiques.

Enfin, un chapitre de synthèse s'appuyant sur les données archéologiques et expérimentales obtenues lors de ce travail, s'attache à interroger les pratiques actuelles d'analyse des lipides, en particulier en termes de potentiel interprétatif pour la fabrication et l'usage des céramiques.



# chapitre I

## CHAÎNE OPÉRATOIRE CÉRAMIQUE ET MATIÈRE ORGANIQUE

---

**A**u cours de ce chapitre, nous nous attacherons à rappeler les différentes étapes de la chaîne opératoire céramique, depuis l’approvisionnement en matières premières argileuses jusqu’à l’abandon du récipient, après des étapes de fabrication, d’utilisation et d’entretien. Ce développement fera l’objet d’une première partie, permettant de restituer les concepts sur lesquels nous nous appuierons tout au long de ce travail.

Dans une deuxième partie, nous développerons plus précisément les interactions entre la matrice céramique et la matière organique au cours de chaque étape de la chaîne opératoire. Sans être une répétition de la première, cette partie permettra de mettre en lumière les multiples étapes durant lesquelles de la matière organique est apportée et dégradée au sein de la pâte céramique et de discuter des modalités qui influencent ces interactions.

Afin de s’insérer pleinement dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons principalement sur les céramiques pré- et protohistoriques européennes. Pour ces raisons, nous avons choisi de ne pas discuter de certains exemples, que ce soit concernant la fabrication des céramiques (montage au tour, céramiques glaçurées, par exemple) ou leur utilisation (stockage ou consommation du vin, cosmétiques antiques etc.).

### 1.1. CHAÎNE OPÉRATOIRE CÉRAMIQUE

#### 1.1.1. INTRODUCTION

Concept développé au cours des années 1950, la *chaîne opératoire* décrit les activités humaines en détaillant l’ensemble des faits techniques successivement mis en place de façon à parvenir à un résultat donné et prend en compte à la fois les actes, les gestes et les instruments mis en œuvre (Balfet, 1991). Dans le cas de la céramique, la chaîne opératoire implique des étapes d’obtention de la matière première, leur transformation (soustraction ou mélange), la fabrication des récipients, leur cuisson ainsi que leur utilisation et leur abandon (voir Figure 1; Roux, 2016; Rye, 1981, p. 3).

Le propos de ce travail n’est pas de décrire de façon approfondie la chaîne opératoire céramique. Notre objectif, dans cette partie, sera de rappeler le cadre théorique sur lequel nous nous appuierons au cours de ce travail, depuis la sélection des matières premières



Recherche des sources de matières premières	Fig. I.1. Exemple de description de la chaîne opératoire céramique (d'après DeBoer et Lathrap, 1979 ; Rye, 1981, p. 3).  jusqu'à l'analyse des tessons archéologiques en laboratoire. De plus, les propriétés données par le potier au cours de la fabrication ont une influence importante sur les interactions avec les matériaux organiques, notamment sur les mécanismes d'absorption et de dégradation après la fabrication du récipient. Une bonne compréhension de la chaîne opératoire céramique étant de ce fait indispensable pour aborder ces interactions, nous nous attacherons, dans cette première partie, à décrire succinctement les différentes étapes de la chaîne opératoire, ainsi que les méthodes permettant de les étudier sur les récipients archéologiques.
Choix des matières premières	
Extraction et transport des matières premières	
Préparation des matières premières	
Façonnage	
Application de traitements de surface	
Application de décors	
Séchage	
Cuisson	
Distribution des récipients aux utilisateurs	
Utilisation des récipients	
Élimination des récipients	

## 1.1.2. SÉLECTION ET PRÉPARATION DES TERRES

### 1.1.2.1. Les terres argileuses naturelles

Selon la définition en termes chimiques, les **minéraux argileux** sont des matériaux cristallins, principalement constitués de silice et d'alumine, dont la stœchiométrie et la structure peuvent varier (Pollard et Heron, 2008, p. 112-115 ; Rice, 1987, p. 40 et 43). Ils sont principalement constitués de silicates d'aluminium hydratés (phyllosilicates ; Montana, 2016 ; Pollard et Heron, 2008, p. 102-105 ; Rice, 1987, p. 40), organisés en feuillets composés de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  liés par trois oxygènes de leur base (Montana, 2016 ; Pollard et Heron, 2008, p. 109-111). Selon le type de minéraux argileux, le silicium et l'aluminium peuvent être substitués par d'autres éléments ; le défaut de charge est alors compensé par la présence de cations (Mg, Fe, Ti, Ca, Na, K, par exemple, sous forme de sels ou d'oxydes) dans les interstices de la structure en feuillets (Montana, 2016 ; Pollard et Heron, 2008, p. 111 ; Rice, 1987, p. 41-43).

Les **terres argileuses** désignent, en géologie, les matériaux à grains fins que l'on extrait du sol et qui deviennent malléables lorsqu'ils sont humidifiés (Rice, 1987, p. 36 ; Rye, 1981, p. 16). Elles sont principalement constituées de minéraux argileux, parfois sous la forme d'un mélange, mais également d'inclusions non-plastiques (dégraissant naturel<sup>1</sup>) telles que

1. Suivant J.C. Echallier (Echallier, 1984), nous désignerons par « dégraissant » l'ensemble des inclusions non-plastiques (minérales ou organiques) présentes dans les pâtes céramiques, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique. Lorsque la distinction entre un apport naturel et un ajout volontaire est possible,

des minéraux, des fragments de roches et des matériaux d'origine biologique (Echallier, 1984 ; Pollard et Heron, 2008, p. 112-115 ; Rye, 1981, p. 29 ; Shepard, 1956, p. 18-19).

Les terres argileuses se forment par altérations de roches siliceuses et chargées en alumine ( $Al_2O_3$ ), via des processus physiques, chimiques et biochimiques (Echallier, 1984 ; Pollard et Heron, 2008, p. 102 et 119 ; Rice, 1987, p. 34-37 ; Rye, 1981, p. 29) :

- Par altération mécanique ; la fragmentation est alors due à des processus abrasifs liés au vent, à l'eau ou à la glace
- Par altération chimique, notamment par réaction des minéraux avec des solutions aqueuses (hydrolyse, hydratation et oxydation) qui engendre la formation de nouveaux minéraux.

Selon les conditions de température et d'hygrométrie, des processus biologiques peuvent également entrer en jeu : la présence d'acides organiques et humiques, le développement d'algues et de bactéries et la croissance de racines de végétaux sont susceptibles de favoriser l'altération des roches (Rice, 1987, p. 35-37).

Bien que principalement constitués d'aluminosilicates, les terres argileuses ont donc une composition chimique et minéralogique variable en fonction de la nature de la roche mère, du type d'altération qui a mené à leur formation et du mode de dépôt (Lepère, 2009, p. 62 ; Pollard et Heron, 2008, p. 102 et 122). Par exemple, les terres argileuses qui s'accumulent à proximité de la roche source (dépôts primaires) contiennent souvent de grosses inclusions de cette roche, alors que les terres argileuses secondaires, qui se déposent après un déplacement par l'eau, le vent ou la glace, sont généralement plus fines et contiennent plus de matière organique (Lepère, 2009, p. 62 ; Pollard et Heron, 2008, p. 122 ; Rice, 1987, p. 37 ; Shepard, 1956, p. 11).

#### 1.1.2.2. Les modifications anthropiques

La composition de la pâte céramique<sup>2</sup> est liée à des paramètres anthropiques du fait des stratégies d'approvisionnement en matière première, mais aussi des divers traitements qui peuvent lui être appliqués (Gosselain, 2002, p. 34). Ces opérations peuvent être mises en place pour modifier les caractéristiques de la pâte crue, dans la perspective de la fabrication du récipient, ou de manière à influencer sur les propriétés du récipient cuit (voir paragraphe 1.6.2.1). Plusieurs études ethnographiques ont cependant démontré que les caractéristiques techniques des céramiques ne sont pas systématiquement dictées par des contraintes techniques et fonctionnelles (De Crits, 1994 ; Gosselain, 2002, p. 74).

---

nous utiliserons les termes de « dégraissant naturel » et « dégraissant ajouté ». Le choix de ces termes nous permettra de discuter des aspects culturels liés aux ajouts volontaires d'inclusions non plastiques, mais également des propriétés physiques de la pâte liées à ces inclusions, quelle que soit leur origine (naturelle ou anthropique).

2. La pâte est le matériau contenant des minéraux argileux et des inclusions non-plastiques utilisé pour fabriquer le récipient céramique (Balfet *et al.*, 1989, p. 47).

#### 1.1.2.2.1. Humidification

Les terres argileuses peuvent faire l'objet d'un prétraitement, notamment sous la forme de trempage qui garantit une bonne humidification du matériau (Gosselain, 2002, p. 54-56). Lorsque celui-ci dure plusieurs jours, la plasticité du matériau est généralement améliorée du fait de la modification du pH favorisant les interactions des particules argileuses (Gosselain, 2002, p. 55-56; Lepère, 2009, p. 44; Rye, 1981, p. 31). Cette étape de « pourrissage » est principalement due à une activité biochimique et se met donc en place dans des conditions particulières d'acidité, de température et de disponibilité de l'oxygène (Glick, 1936; Gosselain, 2002, p. 55-56; Rice, 1987, p. 119).

#### 1.1.2.2.2. Nettoyage – retrait d'éléments

Les terres argileuses naturelles sont parfois nettoyées pour limiter la quantité d'inclusions non plastiques (éléments minéraux grossiers, grands fragments de végétaux, etc.; Gosselain, 2002, p. 56-58; Rye, 1981, p. 36-37; Shepard, 1956, p. 51; Tite, 1999). Ce nettoyage peut être effectué à la main ou de façon plus systématique par broyage, pilonnage, triage, tamisage ou décantation (Braekmans et Degryse, 2016; Gosselain, 2002, p. 56-58; Rice, 1987, p. 118; Rye, 1981, p. 17).

#### 1.1.2.2.3. Ajout d'éléments

Des inclusions non-plastiques, généralement désignées sous le terme **dégraissant** (nous avons choisi ici de le désigner sous terme de **dégraissant ajouté**), peuvent être additionnées à la pâte sous la forme de sable, de roche ou de minéraux broyés (quartz, silex, calcite), de chamotte<sup>3</sup>, de matériaux biologiques (fibres végétales, mousse, poils animaux, os, coquilles, cendre), de sel, etc. (Echallier, 1984; Gosselain, 2002, p. 59-60; Jan et Savary, 2017; O'Brien, 1990; Rice, 1987, p. 118-119 et 407-408; Sestier, 2005; Skibo *et al.*, 1989; Tite, 1999). Ces éléments peuvent être travaillés (concassage, broyage, pilonnage) indépendamment de la terre argileuse ou en association avec celle-ci, leur ajout à la pâte pouvant se faire à l'état sec ou humide (Shepard, 1956, p. 53).

Ces inclusions, qui n'ont pas de comportement plastique lorsqu'elles sont en contact avec l'eau, permettent de faciliter le travail d'une terre trop plastique (Rye, 1981, p. 31; Sestier, 2005; Sestier *et al.*, 2011). En fonction de leur nature, de leur granulométrie et de leur quantité, ces ajouts sont également susceptibles de limiter le retrait de la pâte lors du séchage, de réduire les accidents à la cuisson et de modifier les propriétés du récipient cuit (Echallier, 1984; Gosselain, 2002, p. 34-35; Rice, 1987, p. 229 et 407-408; Shepard, 1956, p. 25). Un ajout de dégraissant d'origine végétale, par exemple, permet de créer une porosité liée à la carbonisation de la matière organique et dont l'abondance, la taille et la forme peuvent être maîtrisées (Gosselain, 2002, p. 36; London, 1981). La formation de cette porosité peut être recherchée pour refroidir le contenu du récipient (Rice, 1987, p. 231; Skibo, 2013, p. 40), augmenter la résistance aux chocs thermiques (Bronitsky, 1986,

---

3. La chamotte est un dégraissant ajouté constitué de terre cuite concassée, souvent issue d'autres récipients céramiques (Balfet *et al.*, 1989, p. 49; Echallier, 1984).

p. 253-258; Oberweiler, 2006; Rice, 1987, p. 230-231) ou faciliter le dépôt d'un engobe ou de peinture (Gosselain, 2002, p. 35; London, 1981).

Différentes terres argileuses peuvent également être mélangées pour obtenir les propriétés de pâte recherchées, par exemple en incorporant une terre très plastique à une terre engendrant un faible retrait et possédant une bonne tenue à la cuisson (Braekmans et Degryse, 2016; Gosselain, 2002, p. 60; Rice, 1987, p. 119 et 408; Rye, 1981, p. 31; Shepard, 1956, p. 52; Tite, 1999).

#### 1.1.2.2.4. Homogénéisation – travail de la pâte

A la suite de ces modifications, la pâte fait généralement l'objet d'une homogénéisation par différents procédés tels que le pétrissage, le pilonnage, le malaxage ou le foulage, qui permettent une meilleure répartition des divers composants au sein du matériau (Braekmans et Degryse, 2016; Gosselain, 2002, p. 61-64; Rice, 1987, p. 119; Rye, 1981, p. 39-41). Ce travail permet en outre d'éliminer les bulles d'air et de rendre la pâte plus apte au montage du récipient (Rice, 1987, p. 119; Rye, 1981, p. 20). Le trempage peut également être utilisé pour homogénéiser la pâte : la solution obtenue est mélangée puis laissée à sécher jusqu'à obtenir la consistance adéquate (Rye, 1981, p. 19 et 36-39).

#### 1.1.2.3. Propriétés des terres argileuses

La composition de la terre est un élément important car elle va influencer ses propriétés et donc son comportement lors de la fabrication du récipient (Echallier, 1984; Rice, 1987, p. 58; Shepard, 1956, p. 7), mais également les caractéristiques du récipient cuit (Rye, 1981, p. 29).

Une des propriétés les plus importante pour le potier est la **plasticité** qui se définit comme la capacité d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une pression modérée et à conserver la forme qui lui est donnée (Bronitsky, 1986, p. 213; Pollard et Heron, 2008, p. 115; Rice, 1987, p. 58; Rye, 1981, p. 20-21; Shepard, 1956, p. 14-15). Dans le cas des terres argileuses, celle-ci est en grande partie due à la présence de molécules d'eau entre les feuillets d'aluminosilicates, permettant aux cristaux de glisser les uns sur les autres (Echallier, 1984; Montana, 2016; Pollard et Heron, 2008, p. 115; Shepard, 1956, p. 14-15). Cette propriété est cependant variable d'une terre à l'autre et dépend en grande partie de la nature (Echallier, 1984; Rye, 1981, p. 29-30) et de la granulométrie des minéraux argileux (plus les particules d'argile sont fines, plus la terre sera plastique; Bronitsky, 1986, p. 213; Montana, 2016; Pollard et Heron, 2008, p. 115; Rice, 1987, p. 38 et 58-63). D'autres paramètres entrent également en jeu, notamment le pourcentage de matière organique (Glick, 1936; Lepère, 2009, p. 62; Rice, 1987, p. 58) mais aussi la quantité d'inclusions non plastiques et le pH de l'eau (Pollard et Heron, 2008, p. 115; Rice, 1987, p. 58).

La **maniabilité** (en anglais « *workability* ») est une propriété proche de la plasticité, mais directement liée au façonnage : une terre sera d'autant plus maniable qu'elle sera adaptée au procédé de façonnage choisi. Il s'agit donc d'une propriété plus subjective (Bronitsky, 1986, p. 213 ; Gosselain, 2002, p. 67 ; Rye, 1981, p. 20-21).

La capacité d'une terre à **absorber des molécules d'eau** est également à considérer puisqu'elle influe sur le gonflement de l'argile et donc sur son retrait pendant les étapes de séchage et de cuisson et la formation potentielle de craquelures (Bronitsky, 1986 ; Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 63-65 ; Tite, 1999). D'autres propriétés sont partiellement influencées par la composition du matériau : sa **compaction**<sup>4</sup>, sa **résistance à la cuisson**, sa **porosité** ainsi que sa **dureté** et sa **résistance** une fois cuit (Gosselain, 2002, p. 34-35 ; Lepère, 2009, p. 62 ; Rice, 1987, p. 106 ; Rye, 1981, p. 29).

#### 1.1.2.4. Analyse des pâtes argileuses

Lors de l'analyse de récipients ou de tessons archéologiques, les pâtes céramiques ne sont généralement pas caractérisées par leur fraction argileuse (de très petite dimension et fortement modifiée par le processus de cuisson) mais à partir des inclusions non-plastiques qui les composent (Shepard, 1956, p. 147).

L'étude de la composition des pâtes se fait majoritairement par analyse pétrographique, à différentes échelles (macroscopique et surtout microscopique) en observant des cassures fraîches ou des lames minces (Braekmans et Degryse, 2016 ; Echallier, 1984 ; Lepère, 2009, p. 64 ; Rice, 1987, p. 376-382 ; Rye, 1981, p. 50 ; Shepard, 1956, p. 139-141). Les minéraux présents dans les céramiques archéologiques sont identifiés grâce à leurs propriétés optiques (en lumière naturelle et polarisée) et comparés à des référentiels de roches ou de terres argileuses (Braekmans et Degryse, 2016 ; Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 376 ; Shepard, 1956, p. 139-141). Le microscope électronique à balayage (MEB) peut également être utilisé pour de l'imagerie à plus fort grossissement (Echallier, 1984 ; Freestone et Middleton, 1987 ; Rye, 1981, p. 30 ; Sestier *et al.*, 2011).

L'observation des lames minces peut également permettre de caractériser l'origine naturelle ou anthropique des dégraissants grâce à leur quantité, leur granulométrie et leur forme (Rice, 1987, p. 410-411 ; Tite, 1999). Lorsque les inclusions non-plastiques identifiées dans la pâte n'existent pas naturellement dans les terres argileuses (chamotte, pierre ponce, sable grossier ou os pilé par exemple), l'identification d'un ajout anthropique est aisée (Convertini, 2010 ; Shepard, 1956, p. 161). D'autres critères doivent en revanche être utilisés dans le cas où le dégraissant est potentiellement d'origine naturelle. Une répartition granulométrique étroite, par exemple, permet de supposer que le dégraissant a fait l'objet d'un tri (à la main, au tamis, etc.) et par conséquent qu'il a été ajouté volontairement (Braekmans et Degryse, 2016 ; Rye, 1981, p. 37). Un ajout anthropique peut également être

---

4. Capacité à renforcer sa densité sous l'effet de la compression (Lepère, 2009, p. 62)

détecté lorsque le dégraissant minéral présente des formes angulaires et pointues résultant de son broyage (Rye, 1981, p. 37).

La matière organique est supposée être entièrement dégradée lors de la cuisson du récipient (voir paragraphe 2.3.1). La présence de dégraissant d'origine végétale peut cependant être identifiée sur des fractures fraîches, des sections polies ou des lames minces grâce à la forme des pores, la présence de phytolithes ou de restes carbonisés (Echallier, 1984; Jan et Savary, 2017; Kreiter, 2010; Kulkova et Kulkov, 2016; Sestier, 2005; Sestier *et al.*, 2011; Szakmány et Starnini, 2007). Récemment, des développements méthodologique ont permis de mettre en place des techniques d'observation des pores en trois dimensions grâce au micromoulage polymère (Sestier *et al.*, 2011) ou à l'utilisation de la microtomographie, une technique non destructive qui permet également de caractériser les inclusions d'origine végétale non carbonisées (Kulkova et Kulkov, 2016).

Lorsqu'un MEB est couplé à un analyseur élémentaire, il permet, de plus, d'étudier la composition chimique de certaines zones de l'échantillon, que ce soient la fraction argileuse ou le dégraissant (Echallier, 1984; Tite, 1999). D'autres techniques d'analyse élémentaire telles que l'analyse par activation neutronique (*Neutron Activation Analysis*, NAA) ou les spectroscopies à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma spectroscopies*, ICP) sont utilisées pour mesurer les éléments présents sous forme de traces ou d'ultra-traces au sein du matériau (Arnold, 2005; Pollard et Heron, 2008, p. 101). Cependant, l'interprétation des résultats doit faire face à de nombreux biais : variabilité de composition au sein d'une même source, mélange de plusieurs terres d'origines différentes, traitement et purification des terres, ajout de dégraissant, volatilisation lors du procédé de cuisson et altérations taphonomiques (Arnold, 2005; Echallier, 1984; Pollard et Heron, 2008, p. 100).

La diffractométrie de rayons X (DRX, en anglais *X-ray diffraction*), permettant d'identifier des minéraux grâce à leur structure cristalline, peut également être utilisée (Echallier, 1984; Heimann, 2016; Rice, 1987, p. 382-386; Shepard, 1956, p. 146-147). Elle n'est cependant pas adaptée à l'étude des minéraux argileux dans les céramiques, car ceux-ci perdent leur structure cristalline par déshydroxylation lorsqu'ils sont chauffés à une température supérieure à 500-600°C (Echallier, 1984; Rice, 1987, p. 385; Tite, 1999). Ce type d'analyse est donc limitée à l'étude des inclusions minérales dans les céramiques; les spectres obtenus sont, de plus, généralement très complexes à interpréter du fait de la grande diversité de minéraux contenus dans une terre argileuse (Rice, 1987, p. 385).

### 1.1.3. FABRICATION DES RÉCIPIENTS

#### 1.1.3.1. Façonnage des récipients

Le montage d'un récipient induit des mécanismes de déformation de la pâte, variables selon sa propre consistance et les contraintes qui lui sont appliquées (type de contrainte, sens, direction, intensité etc.). Plusieurs **techniques de façonnage** permettent de fabriquer

un récipient<sup>5</sup> (Balfet *et al.*, 1989, p. 52-57; Gosselain, 2002, p. 80-81; Lepère, 2009, p. 67-69; Roux, 2016; Rye, 1981, p. 21; Shepard, 1956, p. 55-60; Tite, 1999):

- modelage à partir d'une motte de pâte argileuse, par pincement ou par creusement puis étirement
- ajouts progressifs d'éléments modelés, comme des colombins ou des plaques
- moulage contre un support
- montage par compression entre deux outils (batte et contrebatte)

Plusieurs de ces techniques peuvent être combinées au sein d'un même récipient de façon à fabriquer ses différentes parties, ou intervenir successivement selon le degré d'humidité - et de plasticité - de la pâte (Rye, 1981, p. 21). Des préhensions ou des décors peuvent aussi être créés directement à partir de la paroi du récipient (en pinçant ou en repoussant la pâte) ou en ajoutant une masse de pâte argileuse sur la surface (Lepère, 2009, p. 101; Rye, 1981, p. 21).

Les techniques de montage laissent des indices visibles dans la tranche ou sur la surface du récipient: discontinuités, irrégularités, variations de texture et d'épaisseur des parois, configurations de structures, fracturations, craquelures et joints, distributions et orientations des pores et des inclusions (Carr, 1990; Courty et Roux, 1995; Lepère, 2009, p. 62; Rye, 1977, p. 58-73; Shepard, 1956, p. 183-186; Tite, 1999). La détermination des techniques de montage peut se faire par l'observation macroscopique et microscopique sur différentes zones des tessons (tranches, lames minces), à différentes échelles (loupe binoculaire, microscope, MEB; Braekmans et Degryse, 2016; Courty et Roux, 1995; Tite, 1999), mais aussi en radiographie et en tomographie (Berg et Ambers, 2016; Carr, 1990; Gomart *et al.*, sous presse; Kahl et Ramminger, 2011; 2012; Rye, 1977). Certaines étapes de la chaîne opératoire pouvant effacer une partie des stigmates, en particulier lors de la succession de techniques, seule l'identification de multiples traces de façonnage permet de formuler des hypothèses sur les méthodes de montage des récipients (Lepère, 2009, p. 66; Livingstone Smith, 2010; Roux, 2016; Rye, 1977).

### 1.1.3.2. Traitements de surface et décors sur pâte crue

Après le montage, les surfaces du récipient encore cru peuvent être transformées sans modifier la forme du récipient (Lepère, 2009, p. 73; Roux, 2016). Ces **traitements de surface** peuvent être mis en place pour des raisons esthétiques (coloration, homogénéisation et brillance de la surface, thèmes et motifs décoratifs), culturelles ou relever d'un choix technique (réduction de la perméabilité du récipient, amélioration de la conductivité thermique ou de l'adhérence des parois; Henrickson et McDonald, 1983; Mahias, 1994; Rice, 1987, p. 138; Tite, 1999).

---

5. Les techniques de façonnage impliquant l'énergie cinétique rotative (usage d'un tour ou d'une tournette) ne sont pas décrites ici car elles ne sont pas employées dans les contextes chrono-culturels étudiés dans le cadre de ce travail.

Certaines transformations peuvent s'opérer sans ajout de matière, de manière à supprimer les irrégularités et à uniformiser les contours (Shepard, 1956, p. 65). Elles se différencient essentiellement par le type d'outil utilisé (mou ou dur) et la consistance de la pâte (Balfet *et al.*, 1989, p. 77-81; Binder *et al.*, 1994; Lepère, 2009, p. 73; 2014; Rice, 1987, p. 137-138; Roux, 2016; Rye, 1981, p. 24 et 86-91).

- Le raclage est réalisé sur une pâte à consistance cuir<sup>6</sup> avec la tranche d'un outil pour uniformiser la surface et amincir la paroi par enlèvement de matière.
- Le lissage désigne un traitement réalisé sur pâte humide qui provoque un déplacement des éléments non plastiques avec le mouvement de l'outil. Les outils utilisés peuvent être mous ou plus solides de façon à éliminer les imperfections.
- Le brunissage (parfois nommé polissage) intervient sur des pâtes vertes à l'aide d'un outil dur qui compacte fortement la surface et réoriente les particules non-plastiques.
- L'abrasion est effectuée sur une surface sèche à l'aide d'un outil dur qui compacte légèrement la pâte et provoque un faible enlèvement de matière.
- Le doucissage engendre un poli par frottement d'un outil souple.
- Le patinage a été défini par C. Lepère comme l'utilisation d'une toison animale pour compacter la surface après une première étape de traitement (brunissage par exemple, Lepère, 2009, p. 73; 2014).

Les **décors** peuvent prendre la forme d'impressions (par tampons, basculement, roulage), d'incisions, de gravures, de perforations, mais aussi d'ajout d'éléments en pâte argileuse (Balfet *et al.*, 1989, p. 85-119; Rice, 1987, p. 144-152; Rye, 1981, p. 90-93; Shepard, 1956, p. 69). Ils sont généralement réalisés lorsque la pâte est à consistance cuir, de façon à rester nets (Rye, 1981, p. 21). Chaque type de décor non plastique peut être décrit selon les figures utilisées (les formes géométriques), le thème décoratif (l'organisation des figures), la variation du thème (rythme de reproduction du thème), l'organisation des différents thèmes, la face décorée et la localisation des décors sur la face (Lepère, 2009, p. 99).

Une **modification de la couleur** des surfaces peut aussi être engendrée par l'application d'un engobe<sup>7</sup> ou d'une peinture avant cuisson, lorsque le récipient est sec ou à consistance cuir (Rye, 1981, p. 40-43; Shepard, 1956, p. 33-43). Ils peuvent être appliqués à l'aide d'un outil (pinceau, tissu, peau etc.), par trempage ou en versant le matériau colorant sur les surfaces.

---

6. Consistance cuir ou « pâte verte » : état au cours du séchage où le degré d'humidité de la pâte est situé entre 40 et 60% (Lepère, 2014, p. 469). A ce stade du séchage, le récipient est suffisamment dur pour être manipulé sans se déformer, mais sa surface reste toujours transformable grâce à son humidité résiduelle (Shepard, 1956, p. 370).

7. Un engobe est un enduit de nature argileuse (barbotine), qui contient très peu d'inclusions non-plastiques et qui est obtenu par dilution d'une terre argileuse dans l'eau puis déposé sur la surface d'un récipient céramique après son séchage et avant sa cuisson (Balfet *et al.*, 1989, p. 121; Echallier, 1984).



#### 1.1.4. SÉCHAGE ET CUISSON

##### 1.1.4.1. Séchage

Préalablement à la cuisson, les récipients doivent avoir séché complètement, de manière à éviter les accidents de cuisson liés à une évaporation d'eau trop brutale (Echallier, 1984 ; Rye, 1981, p. 23-25). Le temps nécessaire à cette étape est variable en fonction du climat, donc de la zone géographique et de la saison (Rye, 1981, p. 23-24). Le séchage peut être accéléré en exposant les récipients au soleil ou en les disposant à proximité d'un foyer (Rye, 1981, p. 23-24).

##### 1.1.4.2. Cuisson

La **cuisson** engendre une disparition irréversible de l'eau interstitielle de l'argile, ce qui détruit sa structure minérale (Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 52 ; Rye, 1981, p. 25 ; Shepard, 1956, p. 20). Avec l'augmentation de la température, le matériau perd dans un premier temps l'eau qu'il a simplement adsorbée, puis l'eau interplanaire et enfin les OH structurels (Pollard et Heron, 2008, p. 116).

On considère généralement que la température minimum à atteindre pour passer de la pâte argileuse à un matériau céramique se situe entre 500 et 800°C (Rye, 1981, p. 96), en fonction de la nature des minéraux, du degré de cristallinité au sein de la pâte et des conditions de cuisson (Montana, 2016 ; Pollard et Heron, 2008, p. 116 ; Shepard, 1956, p. 20). En effet, les mécanismes de transformation du matériau mis en jeu lors de la cuisson ne dépendent pas uniquement de la température maximale atteinte : la vitesse de montée en température, les différents paliers et la cinétique de refroidissement entrent également en jeu (Echallier, 1984 ; Gosselain, 1992b ; Livingstone Smith, 2010 ; Rye, 1981, p. 2 et 96). La température peut être ajustée en jouant sur le type de combustible (Shepard, 1956, p. 79) et sur la structure de cuisson (Rye, 1981, p. 25). L'utilisation de fumier comme combustible, par exemple, permet un chauffage progressif et homogène alors que les matériaux d'origine végétale brûlent en très peu de temps (Rye, 1981, p. 25). Dans un foyer ouvert, la température montant très rapidement, vingt minutes peuvent suffire à cuire un récipient (Gosselain, 1992b), alors que dans un four la température de cuisson est atteinte en un temps beaucoup plus long (Rice, 1987, p. 84-86 ; Skibo, 2013, p. 45-46 ; Tite, 1999).

Par ailleurs, la température de cuisson influe sur la dureté du matériau (Bronitsky, 1986, p. 222), sur sa résistance aux chocs thermiques (Skibo, 2013, p. 16) et sa porosité (voir paragraphe 2.1.2.2).

L'**atmosphère de cuisson** est également un paramètre important à prendre en compte. Lorsque la circulation de l'air est favorisée, l'oxygène est présent en excès ; l'atmosphère est alors dite oxydante (Echallier, 1984 ; Martineau et Pétrequin, 2000 ; Rye, 1981, p. 25 et 108). Au contraire, en atmosphère réductrice, le monoxyde de carbone produit par la combustion de matière organique est majoritaire par rapport à l'oxygène qui n'est pas

renouvelé (Echallier, 1984 ; Martineau et Pétrequin, 2000 ; Rye, 1981, p. 25 et 108). Les procédés d'enduction à chaud, et en particulier l'enfumage (voir paragraphe 1.5.1), génèrent par exemple une atmosphère réductrice en fin de cuisson via la combustion de matière organique en surface des récipients (Arthur, 2002 ; Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 158 ; Rye, 1981, p. 109-110 ; Skibo *et al.*, 1997).

L'atmosphère de cuisson est susceptible de modifier la couleur des poteries. Ainsi, en conditions réductrices, les oxydes de fer des pâtes argileuses sont transformés en oxydes ferreux de couleur noire, alors qu'ils restent sous forme oxydée (oxydes ferriques) en atmosphère oxydante, conservant leur couleur claire (Echallier, 1984 ; Martineau et Pétrequin, 2000 ; Shepard, 1956, p. 22-23). Des variations de couleur dans l'épaisseur de la paroi peuvent apparaître lorsque différents types d'atmosphère se sont succédés au cours de la cuisson (Martineau et Pétrequin, 2000 ; Rye, 1981, p. 114-118). L'atmosphère de cuisson a aussi une influence sur les propriétés de la pâte, notamment sur son point de fusion, sa perméabilité et sa dureté (Echallier, 1984).

La température de cuisson de récipients archéologiques peut être évaluée à partir des changements minéralogiques induits par la température (transformation de la structure cristalline des inclusions de quartz, dissociation et recristallisation de la calcite, etc.), par DRX ou par observation pétrographique (Braekmans et Degryse, 2016 ; Echallier, 1984 ; Heimann, 2016). Elle peut être très simplement estimée en évaluant la dureté du récipient par simple grattage de la surface (Bronitsky, 1986, p. 222), mais cette technique reste très peu précise (Rye, 1981, p. 121). L'analyse de la température de cuisson peut également être abordée grâce à des mesures de la porosité, de l'expansion thermique ainsi que par identification de phénomènes de vitrification au MEB ou par DRX (Skibo, 2013, p. 46 ; Tite, 1999).

Ces méthodes permettent cependant seulement de déterminer une gamme de température maximum, mais pas d'évaluer le temps de cuisson ni l'évolution de la température (courbe de montée en température, température maximum, paliers, courbe de refroidissement) qui sont des variables déterminantes (Echallier, 1984 ; Gosselain, 1992b). De plus, lors d'une cuisson en foyer, les différences locales de température sont très marquées : on peut ainsi avoir des variations de l'ordre de 150°C sur différentes zones d'un même récipient en train de cuire (Gosselain, 1992b ; Tite, 1999, p. 190).

## 1.1.5. TRAITEMENTS POST-CUISSON

### 1.1.5.1. Traitements à chaud

Les **traitements à chaud** sont des procédés qui consistent généralement à mettre le récipient céramique en contact avec des matériaux organiques immédiatement après sa cuisson et qui aboutissent à un noircissement de la surface (Martineau et Pétrequin, 2000).

L'approche ethnographique a mis en évidence la grande diversité de matériaux organiques et de techniques d'applications qui peuvent être mis en jeu lors de ce type de

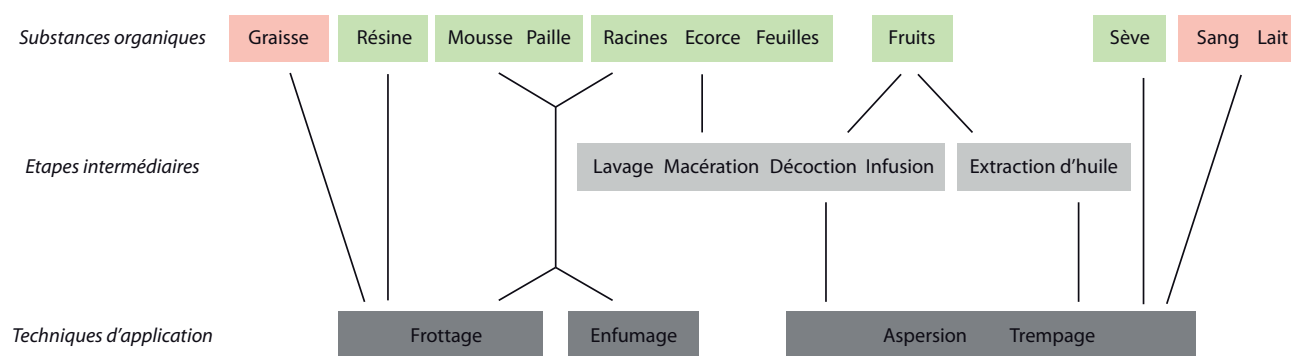


Fig. I.2. Substances organiques et techniques d'applications mises en place dans les exemples ethnographiques de traitements à chaud de récipients céramiques. En vert, les matériaux d'origine végétale, en rouge d'origine animale. D'après les références citées ci-dessous.

procédés (voir Figure 2; Arthur, 2002; De Crits, 1994; DeBoer et Lathrap, 1979; Diallo *et al.*, 1995; Gosselain, 2002, p. 183-198; Longacre *et al.*, 2000; Mahias, 1994; Rice, 1987, p. 163-164; Skibo, 2013, p. 80). Les substances utilisées peuvent être d'origine animale ou végétale (Diallo *et al.*, 1995; Gosselain, 1992b; Longacre *et al.*, 2000; Mahias, 1994; Shepard, 1956, p. 93; Skibo, 2013, p. 80).

Lorsque les **matériaux organiques utilisés sont liquides** (sève, sang, lait), ou qu'ils ont fait l'objet d'une extraction (infusion, décoction, pressage, etc.), ils peuvent être appliqués par trempage ou par aspersion (Diallo *et al.*, 1995; Gosselain, 1992a; 1992b; 2002, p. 193; Harry *et al.*, 2009). Sous forme solide, les matériaux organiques peuvent être frottés directement sur la paroi du récipient, ce qui peut impliquer le ramollissement ou la fonte du matériau en contact avec la surface chaude (notamment des graisses sous-cutanées animales et des résines; Skibo *et al.*, 1997; Skibo, 2013, p. 48 et 80).

Ce type de procédés, impliquant des matériaux sous forme liquide, est assez aisément identifiable sur les récipients céramiques par observation en tranche des parois. En effet, bien que leur effet soit variable selon le type de matériau utilisé et les conditions de cuisson, ils engendrent de nettes différences de couleur au sein des parois: en plus des surfaces sombres, des marges foncées apparaissent souvent dans la tranche alors que le cœur est resté clair (Lepère, 2009, p. 451; Schneider *et al.*, 1991).

La technique de l'**enfumage** consiste à recouvrir le récipient de matériaux organiques (principalement d'origine végétale) en fin de cuisson ou après l'avoir sorti du foyer; la fumée générée engendre une atmosphère réductrice et un dépôt de carbone sur la surface (Arthur, 2002; Echallier, 1984; Gosselain, 2002, p. 192-193; Longacre *et al.*, 2000; Mahias, 1994; Rice, 1987, p. 158; Skibo *et al.*, 1997). Dans ce cas, les procédés de cuisson et de traitement post-cuisson sont difficilement différenciables; ce type de transformation des surfaces est donc probablement sous-estimé lors de l'étude de récipients archéologiques (Lepère, 2009, p. 454).

La matière organique peut également être déposée durant ou après le refroidissement du récipient; dans ce cas, celui-ci fait l'objet d'un nouveau chauffage de façon à carboniser la matière organique sur sa surface (Shepard, 1956, p. 93).

Ce type de traitements est rarement considéré en archéologie (Livingstone Smith, 2010), mais il a néanmoins été identifié sur des récipients du Néolithique moyen grec (Schneider *et al.*, 1991) et dans le sud de la France, notamment sur des récipients chasséens (Lepère, 2009, p. 331; Martineau et Pétrequin, 2000).

#### 1.1.5.2. Traitements après refroidissement

Après refroidissement, les surfaces des récipients peuvent également faire l'objet d'un traitement, notamment en les recouvrant d'un matériau organique. Ce sont généralement des substances grasses (graisses sous-cutanées animales, huiles de poisson ou huiles végétales; Harry *et al.*, 2009; Mahias, 1994; Solazzo et Erhardt, 2007) ou des produits végétaux (résine, poix et brais; Gosselain, 2002, p. 190; Mitkidou *et al.*, 2008; Pollard et Heron, 2008, p. 252; Stern *et al.*, 2008; Urem-Kotsou *et al.*, 2002a) qui sont utilisés, mais l'usage d'autres matériaux comme de la cire d'abeille (Rice, 1987, p. 163) ou du sang est aussi attesté (Harry *et al.*, 2009).

Dans certains cas, l'application de cette substance peut se faire par une première utilisation de la céramique, en faisant simplement chauffer le matériau au sein du récipient (Gosselain, 2002, p. 191; Harry *et al.*, 2009; Henrickson et McDonald, 1983; Rye, 1981, p. 26).

Les surfaces font parfois l'objet d'une modification de couleur après cuisson via l'application d'une peinture d'origine minérale ou organique (Balfet *et al.*, 1989, p. 131; Echallier, 1984; Rice, 1987, p. 148-149; Rye, 1981, p. 40-41; Shepard, 1956, p. 43).

Des éléments peuvent également être **encollés sur la surface** des récipients. C'est le cas, par exemple, de décors en écorce de bouleau encollés avec du brai de bouleau sur de nombreuses céramiques de sites du Cortaillod et du Néolithique Moyen Bourguignon (Mirabaud *et al.*, 2016; Pétrequin et Voruz, 1982), ainsi que de quelques récipients particuliers du Rubané (Elburg et Stäuble, 2011).

#### 1.1.5.3. Intérêt des traitements de surface post-cuisson

Une des principales fonctions des traitements de surface post-cuisson semble être l'imperméabilisation des parois, notamment pour les récipients destinés à contenir des liquides (Charters *et al.*, 1995; DeBoer et Lathrap, 1979; Diallo *et al.*, 1995; Duplaix-Rata, 1995; Echallier, 1984; Evershed *et al.*, 1991a; Gosselain, 2002, p. 190; Harry *et al.*, 2009; Henrickson et McDonald, 1983; Martineau et Pétrequin, 2000; Rice, 1987, p. 163-164; Schiffer, 1990; Skibo *et al.*, 1997). Cette propriété semble particulièrement intéressante pour les récipients de cuisson, car elle favorise une montée en température plus rapide du contenu (Charters *et al.*, 1997; De Crits, 1994; Gosselain, 2002, p. 183; Schiffer, 1990).

Cependant, l'efficacité de l'imperméabilisation paraît être seulement partielle, que ce soit pour les récipients traités à chaud (Gosselain, 2002, p. 183; Schiffer, 1990) ou à froid (Romanus *et al.*, 2009).

Ces traitements de surface peuvent avoir d'autres justifications car ils sont parfois mis en place de façon systématique sur la totalité des récipients (Diallo *et al.*, 1995; Gosselain, 2002, p. 183) ou sur des récipients très peu poreux (Urem-Kotsou *et al.*, 2002b).

L'application de substances organiques, en modifiant les modalités de refroidissement du récipient, pourrait influencer ou stopper des phénomènes physico-chimiques qui se mettent en place après la cuisson (Livingstone Smith, 2010). Plusieurs expérimentations ont montré que les traitements des surfaces (enfumage, application de diverses substances à froid) renforcent la résistance mécanique des récipients (Gosselain, 1992a) et diminuent l'abrasion de surface lors de l'usage (Skibo *et al.*, 1997). Les traitements à chaud ont peut-être aussi été utilisés pour éviter la désagrégation des récipients dégraissés à la calcite et cuits à des températures supérieures à 700°C (Lepère, 2009, p. 456).

L'aspect esthétique du traitement de surface n'est pas à écarter (Charters *et al.*, 1995; De Crits, 1994; Mahias, 1994; Tsirtsoni, 2001), notamment pour les peintures, mais aussi dans le cas des traitements à chaud, qui dans la plupart des cas, créent des surfaces noires et homogènes, parfois très brillantes (Gosselain, 2002, p. 183 et 193; Lepère, 2009, p. 456; Longacre *et al.*, 2000).

Les traitements de surface peuvent aussi favoriser la conservation du contenu ou servir à l'aromatiser, notamment lorsqu'il s'agit de résine ou de brai (Garnier *et al.*, 2003; Longacre *et al.*, 2000; Mitkidou *et al.*, 2008; Urem-Kotsou *et al.*, 2002b).

## 1.1.6. USAGE DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### 1.1.6.1. Utilisations possibles des céramiques pré- et protohistoriques

#### 1.1.6.1.1. Alimentaire

Les récipients céramiques sont particulièrement adaptés pour remplir de nombreuses fonctions liées aux activités alimentaires : cuisson à l'eau, rôtissage, cuisson au four, mélange de divers ingrédients, broyage, malaxage, fermentation, etc. (Bats, 1988, p. 21; Skibo, 2013, p. 63). Les aliments préparés dans ces récipients peuvent être variés, mais certaines poteries peuvent être spécifiquement dédiées à la préparation de plats particuliers (Gosselain, 1992a; Hally, 1986; Skibo, 2013, p. 81-84).

##### 1.1.6.1.1.1. Cuisson

Posés directement sur le feu, suspendus au-dessus ou placés à proximité, les récipients en céramique permettent de faire varier l'intensité du chauffage et la quantité d'eau ajoutée pour faire bouillir, mijoter, rôtir ou simplement réchauffer un contenu (Bats, 1988, p. 22; Le Mière et Picon, 1998; Skibo, 2013, p. 63). Ils permettent donc une plus grande diversité alimentaire, par comparaison avec les récipients en peau dont le contenu ne peut être



Fig. I.3. Exemples de récipients utilisés pour la cuisson d'aliments (d'après Fanti, 2015; Salque *et al.*, 2013; Vieugué, 2012).

chauffé que par ajout de pierres chaudes, ou par rapport aux techniques de rôtissage par contact direct avec le feu (Bats, 1988, p. 21-22; Skibo, 2013, p. 63 et 96).

La cuisson prolongée à température modérée est, par exemple, possible avec des récipients céramiques. Celle-ci permet de rendre certains aliments plus digestes (Eerkens, 2005; Skibo, 2013, p. 96-97), de préparer des soupes et des bouillies (Le Mière et Picon, 1998) ou d'extraire certaines substances des aliments. Ainsi, les cuissons à l'eau, par ébullition ou frémissement, permettent d'éliminer les tanins toxiques des glands (Hally, 1986; Pignone et Laghetti, 2010; Thissen *et al.*, 2010), d'extraire des huiles végétales ou des huiles de poisson (Gallay, 2012; Hally, 1986; Hayden, 2009) ou de récupérer de l'osséine et de la graisse à partir d'os (Hayden, 2009).

La céramique peut également servir de contenant pour une cuisson au four, par exemple pour la cuisson de pains ou de gâteaux (Bats, 1988, p. 69; Bottéro, 2002, p. 81-82).

Quel que soit le mode de cuisson, l'utilisation d'un récipient céramique permet, en outre, de diversifier les saveurs, les textures et les apports nutritionnels en ajoutant à l'envi de nombreux ingrédients (Bottéro, 2002, p. 108-111). Elle permet également de conserver une grande qualité nutritionnelle car les nutriments et les vitamines sont dissous dans l'eau et conservés dans le récipient, contrairement au rôtissage au-dessus du feu (Jordan et Zvelebil, 2009, p. 54-55).

#### 1.1.6.1.1.2. Transformation sans cuisson

Les **transformations des aliments sans cuisson** regroupent un très grand nombre de procédés, dont la plupart peut être mise en place dans des céramiques (voir Figure 4) : séparation et filtrage, broyage, pressage et concassage, transfert, mélange et incorporation, mise en forme, fermentation (Bats, 1988, p. 20-21).

Certains récipients archéologiques présentent des fonds très abrasés sur leur surface interne, ce qui témoigne de transformations de leur contenu n'impliquant pas nécessairement un chauffage : mélange, découpe, broyage ou prélèvement, par exemple (Fanti, 2015, p. 345; Vieugué, 2012).

Des récipients permettant le transfert de matériaux (en versant ou en puisant) sont notamment identifiés à partir de leur forme (bec verseur, préhensions etc. ; Vieugué, 2012).

Les récipients percés ont été particulièrement étudiés : servant à séparer un contenu solide d'une fraction liquide, ils ont pu servir pour filtrer de la bière (Bottéro, 2002; Samuel,

### Transformation mécanique / broyage

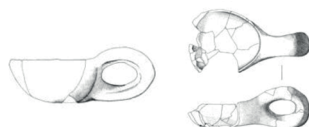


Néolithique moyen, Italie



Néolithique ancien, Bulgarie

### Transfert / puisage

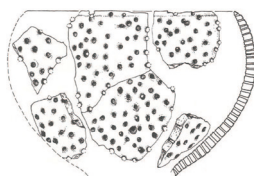


Néolithique moyen, Italie



Néolithique ancien, Bulgarie

### Séparation / filtrage



Néolithique ancien, Pologne



Néolithique ancien, Allemagne

Fig. I.4. Exemples de récipients utilisés pour la transformation sans cuisson  
(d'après Bogucki, 1984 ; Fanti, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Vieugué, 2012).

1996a), des infusions de plantes (Hally, 1986), des huiles végétales (Decavallas, 2011, p. 215 ; Marinval, 2005, p. 31), à séparer la cire d'abeille du miel (Bogucki, 1984 ; Decavallas, 2011, p. 215 ; Regert *et al.*, 2001a), ou éliminer le petit lait de produits laitiers transformés (Gouin, 1990 ; Gouin, 1994 ; Gouin et Bourgeois, 1995 ; Salque *et al.*, 2013).

#### 1.1.6.1.1.3. Stockage, service et consommation

Les **récipients de stockage** sont souvent des récipients de grandes dimensions (voir paragraphe 1.6.2.1.3). Ce type de récipients, bien que non cuit, est attesté dès le IX<sup>ème</sup> millénaire BP en Iran (Le Mière et Picon, 1998) et se retrouve tout au long du Néolithique et de la Protohistoire (voir Figure 5 ; Cullen et Keller, 1990 ; Fanti, 2015 ; Peche-Quilichini, 2014 ; Salque *et al.*, 2013 ; Vieugué, 2012 ; Vieugué *et al.*, 2016). Ils peuvent avoir servi à conserver des liquides tels que de l'eau (Peche-Quilichini, 2014) ou du vin (Cullen et Keller, 1990) ou à stocker des céréales (Peche-Quilichini, 2014).

Dans le cadre des pratiques alimentaires, les poteries peuvent aussi être destinées à **servir ou à consommer** des aliments solides ou liquide, pour un usage collectif ou individuel (Bats, 1988, p. 23). Ce type de récipient est peu spécifique ; une ouverture large et la présence de décors recherchés peuvent parfois permettre de les identifier (Perlès et Vitelli, 1994 ; Tsirtsoni, 2001 ; Vieugué *et al.*, 2016).

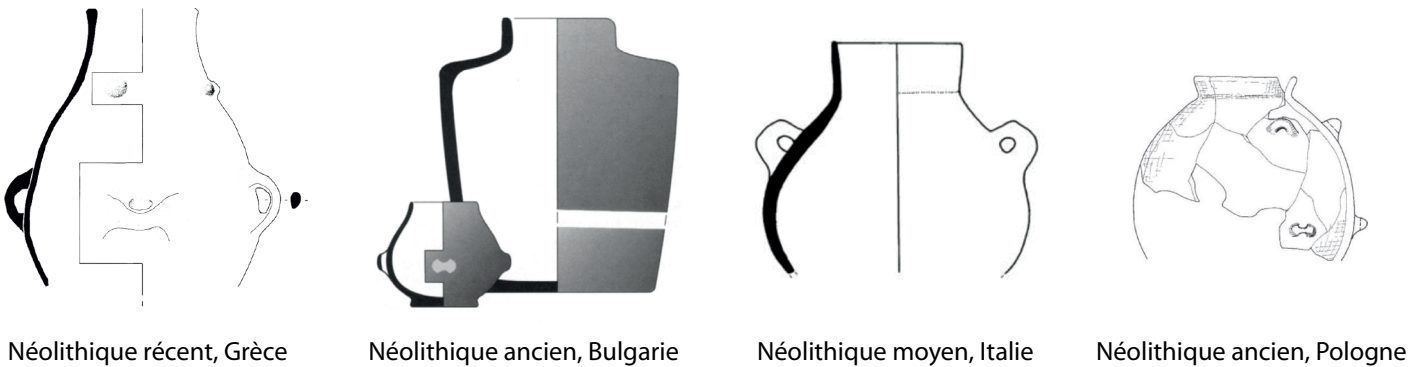


Fig. 1.5. Exemples de récipients utilisés pour le stockage (d'après Fanti, 2015; Salque *et al.*, 2013; Tsirtsoni, 2001; Vieugué, 2012).

#### 1.1.6.1.2. Activités de production

Les céramiques ne sont pas nécessairement liées à des activités alimentaires, ce qui est en partie démontré par la diversité des contenus et les propriétés variées de ces substances (adhésifs, imperméabilisants, désinfectants, antibactériens, colorants, inflammables etc.)

##### 1.1.6.1.2.1. Adhésifs

D'après les données expérimentales et ethnographiques, les céramiques sont des contenants particulièrement bien adaptés à la fabrication d'**adhésifs**, notamment du brai de bouleau (Rageot, 2015, p. 59-68). Cependant, peu de céramiques attestant de ce type de procédés de fabrication ont été retrouvées en contexte archéologique (Dal Ri et Tecchiati, 2003), soit que d'autres techniques aient été employées (Aveling et Heron, 1998; Koller *et al.*, 2001), soit que la production ait été réalisée à l'écart des implantations humaines (Mirabaud *et al.*, 2016; Rageot *et al.*, 2016; Regert et Rolando, 2002).

Les céramiques ont aussi pu être utilisées pour chauffer ou réchauffer ces substances, pour faciliter leur mélange avec d'autres composés, comme de la cire d'abeille (Rageot, 2015, p. 58; Regert *et al.*, 2003b), ou pour permettre leur utilisation en les ramollissant ou les liquéfiant (enduction de surface, emmanchement d'outils, réparations, Rageot, 2015, p. 58).

Enfin, ces récipients peuvent également avoir été utilisés pour stocker ces adhésifs, sous forme brute (Rageot, 2015, p. 258) ou transformée.

##### 1.1.6.1.2.2. Métallurgie

Durant la Protohistoire, les céramiques ont servi dans le cadre d'**activités métallurgiques**, comme creusets, « vases-fours » ou comme moule (voir Figure 6a). Ce type d'utilisation a été abondamment identifié, notamment dans la péninsule ibérique, depuis le Néolithique moyen jusqu'à la Protohistoire, mais aussi dans le sud de la France et au Proche-Orient (Rovira et Ambert, 2002). Ces récipients sont généralement aisément identifiables grâce à la présence de métal sous forme de couches ou de scories sur les surfaces internes (Rovira et Ambert, 2002), mais aussi parce que leurs procédés de fabrication leur donne une bonne résistance aux chocs thermiques (Oberweiler, 2006).

D'autres récipients de forme très spécifique, incluant un conduit au niveau de leur base, ont pu être utilisés comme soufflets dans le cadre des activités de métallurgie (Davey, 1979).



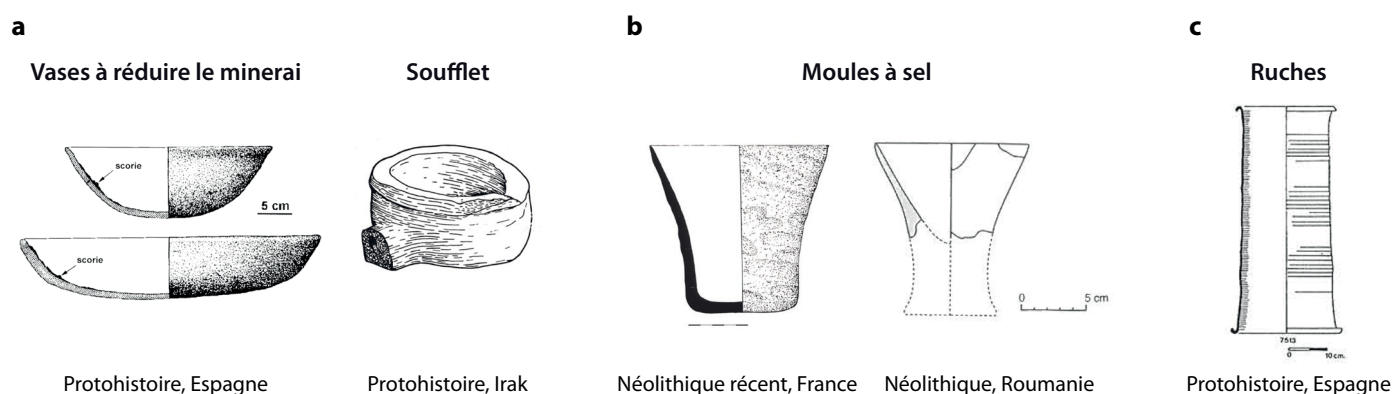


Fig. 1.6. Exemples de récipients utilisés dans le cadre d'activités de production : a) métallurgie (dans Davey, 1979 ; Rovira et Ambert, 2002) ; b) production de pains de sel (dans Ard et Weller, 2012 ; Weller, 2000) ; c) activités apicoles (dans Bonet Rosado et Mata Parreño, 1997).

#### 1.1.6.1.2.3. Sel

Des moules en céramique ont été utilisés pour la **production du sel** à partir de la moitié du V<sup>ème</sup> millénaire dans les Balkans. Ce type d'exploitation a été identifié au cours des millénaires suivants dans toute l'Europe (France, Allemagne, Pologne, Bosnie-Herzégovine, Roumanie ; Ard et Weller, 2012 ; Weller, 2000 ; Weller, 2002). Ces récipients, très souvent de facture grossière, très dégraissés, avec un lissage interne très poussé (voir Figure 6b), ont été utilisés pour faire évaporer des saumures, peut-être en association avec un chauffage ; ils semblent ensuite avoir été intentionnellement brisés de manière à recueillir le sel sous la forme d'un pain solide (Ard et Weller, 2012 ; Weller, 2000 ; 2002).

#### 1.1.6.1.2.4. Activités liées à l'exploitation des animaux domestiques

Bien que pouvant être fabriquées à partir d'autres matériaux (liège, bois, fumier, boue séchée), des **ruches** peuvent être aménagées dans des récipients en argile crue (Bloch *et al.*, 2010) ou en céramique (voir Figure 6c et Bonet Rosado et Mata Parreño, 1997 ; Evershed *et al.*, 2003). Parmi les premières attestations de ruches domestiques, on trouve ainsi des récipients cylindriques sur des sites de la façade méditerranéenne espagnole (Bonet Rosado et Mata Parreño, 1997).

Des récipients céramiques peuvent également être utilisés dans le cadre des pratiques d'élevage, notamment pour la **traite des ruminants domestiques** (Mahias, 1994 ; Mayor, 1994).

#### 1.1.6.1.3. Combustion - Eclairage et chauffage

Les céramiques pré- et protohistoriques ont pu servir pour l'éclairage, via la combustion de leur contenu (huiles végétale ou aquatique, graisse animale, cire d'abeille, par exemple). C'est notamment le cas de récipients céramiques de forme allongée et très ouverte de la culture Ertebølle du sud de la Scandinavie (Figure 7a), qui ont été utilisées pour faire brûler des graisses principalement d'origine marine (Heron *et al.*, 2013 ; Heron *et al.*, 2015 ; Stilborg et Holm, 2009). Le même type de combustible a également été utilisé dans des lampes à



Fig. 1.7. Exemples de récipients utilisés pour brûler un contenu : a) Eclairage (dans Evershed *et al.*, 1997c; Heron *et al.*, 2013); b) combustion de substances aromatiques (dans Lucquin *et al.*, 2007).

fond plat sur des sites arctiques (Solazzo et Erhardt, 2007). C'est de la cire d'abeille qui a en revanche été identifiée dans des lampes du site crétois de Mochlos (Evershed *et al.*, 1997c) et des graisses animales sur le site de de l'Âge du Fer de Sahab (Jordanie; Mayyas *et al.*, 2017).

Certains auteurs ont suggéré que des récipients percés ont pu servir à protéger la flamme d'une lampe (Bogucki, 1984; Decavallas, 2011, p. 216), mais ce type d'utilisation n'a, à notre connaissance, pas encore été attesté.

La **combustion** de substances naturelles, notamment végétales, peut également être recherchée pour des propriétés aromatiques et odoriférantes, éventuellement dans des contextes rituels ou symboliques (Hally, 1986). Ce type d'utilisation est suggéré sur des sites du Néolithique grec (Marangou et Stern, 2009; Perlès et Vitelli, 1994), mais aussi pour des coupes à socles contenant des restes de brai de bouleau, et retrouvées en contextes funéraires à Jersey (Figure 7b, IV<sup>ème</sup> millénaire BC; Lucquin *et al.*, 2007) et en contextes domestiques en Slovénie (Šoberl *et al.*, 2014).

L'utilisation de céramiques pour conserver les braises d'un feu précédent (Bottéro, 2002, p. 68) ou pour transporter les flammes (Hally, 1986) n'est pas non plus à exclure.

#### 1.1.6.1.4. Symbolique et esthétique

##### 1.1.6.1.4.1. Matières colorantes

Les récipients céramiques peuvent être utilisés pour contenir des **matières colorantes**, pour les stocker (Maniatis *et al.*, 2001; Maniatis et Tsirtsoni, 2002; Tsirtsoni, 2001), les préparer (McGovern et Michel, 1984) ou dans le cadre de leur application (peinture, teinture etc.; Hally, 1986). Ces colorants peuvent être d'origine minérale (hématite, cinabre etc.; Pradeau, 2015, p. 37) ou organique (pourpre; McGovern et Michel, 1984).

Un récipient contenant des oxydes de fer sous forme de poudre ont ainsi été retrouvés sur le site néolithique de Dikili Tash (Grèce; Maniatis *et al.*, 2001; Maniatis et Tsirtsoni, 2002; Tsirtsoni, 2001). Une céramique de forme particulière et contenant un sédiment de couleur pourpre a été retrouvée sur un site protohistorique du Liban (McGovern et Michel, 1984). Les analyses chimiques ont confirmé qu'il s'agissait bien de colorant extrait du murex; ce récipient est donc supposé avoir été utilisé dans le cadre de l'extraction et de la préparation de la couleur.

#### 1.1.6.1.4.2. *Fonction décorative des récipients*

Certains récipients céramiques très travaillés peuvent avoir eu une **fonction décorative** et dans certains cas être le support de démonstration du savoir-faire du ou des potiers. Les poteries Sesklo (Néolithique moyen, Grèce), par exemple sont des céramiques très soignées, avec une grande variabilité de décors et une véritable recherche d'effets visuels (Perlès et Vitelli, 1994). Cette hypothèse peut être développée en particulier lorsque le décor occupe les surfaces internes du récipient, comme dans le cas des récipients très ouverts de Dikili Tash (Néolithique récent, Macédoine; Tsirtsoni, 2001).

#### 1.1.6.1.4.3. *Fonction symbolique*

Des récipients miniatures (« microvases », « *mini-vessels* ») ont été retrouvés sur des sites archéologiques de contextes chrono-culturels très différents (Cauvin, 1974; Le Mière et Picon, 1998; Pappmehl-Dufay, 2009; Pétrequin *et al.*, 2016b). Si certaines des hypothèses développées pour ce type de récipient sont d'ordre utilitaire (conservation de matières précieuses, transformation de produits laitiers; Cauvin, 1974; Mirabaud et Regert, 2016), d'autres relèvent du domaine symbolique (Le Mière et Picon, 1998; Pappmehl-Dufay, 2009).

#### 1.1.6.1.4.4. *Contextes funéraires*

Des poteries ont également servi à l'**inhumation** d'adultes ou d'enfants, parfois dans le cadre d'inhumations secondaires ou pour contenir les cendres de crémation, tout au long du Néolithique et des Âges des métaux notamment en Anatolie, au Levant et en Europe de l'Est et du Sud-Est (Grèce, Crète, Hongrie, Bulgarie; Bacvarov, 2007; Cullen et Keller, 1990; Vieugué, 2010, p. 133-134).

#### 1.1.6.1.5. Rangement

Les récipients en céramique peuvent aussi servir de **rangement** pour divers types d'objets. Ils peuvent par exemple être utilisés pour stocker de la pâte argileuse crue ou du dégraissant dans le cadre des activités de production céramique (Burri, 2003; Cullen et Keller, 1990; De Ceuninck, 1994; Gallay, 2012). Des poteries archéologiques ont également été retrouvées avec leur contenant: des outils en pierre polie et taillée et une perle en coquille sur le site du Néolithique récent de Dikili Tash (Maniatis *et al.*, 2001; Tsirtsoni, 2001), des lamelles en obsidienne et des galets sur le site de Bau Angius (Sardaigne, Néolithique moyen; Fanti, 2015, p. 251).

#### 1.1.6.1.6. Cosmétique et médicinal

Les études ethnoarchéologiques et historiques montrent que les céramiques peuvent avoir une **fonction cosmétique ou médicinale**: contenir des produits médicinaux (Fraser *et al.*, 2012) ou de l'eau pour les ablutions (De Ceuninck, 1994; Gallay, 2012; Gosselain et Livingstone Smith, 2005) par exemple. Pour la Préhistoire et la Protohistoire, les attestations archéologiques sont cependant rares, notamment parce que ce type de récipient ne possède pas de forme ou de contenu spécifiques.

### 1.1.6.2. Méthodes d'analyse de la fonction et de l'utilisation

Dans le cadre d'une analyse fonctionnelle des récipients céramiques, il est important de distinguer la fonction et le fonctionnement. Le **fonctionnement** définit les modalités de mise en œuvre de l'outil (Regert, 2007; Sigaut, 1991): séparer un fluide d'une fraction solide est un exemple de fonctionnement. La **fonction** se réfère à la finalité globale de l'objet (Regert, 2007; Sigaut, 1991): la fonction d'une faisselle est d'éliminer le petit lait pour fabriquer du fromage, ce qui est différent de la fonction d'une passoire, un outil qui relève pourtant de la même catégorie de fonctionnement.

L'analyse fonctionnelle d'une poterie est généralement mise en place selon deux approches: celle de la fonction projetée et celle de la fonction effective.

La **fonction projetée** (Skibo, 2013, p. 4-5), parfois nommée simplement fonction (Rice, 1987, p. 207-211; 1996; Tsirtsoni, 2001) définit le rôle ou les activités auxquelles est destiné l'objet au moment de sa fabrication. Celle-ci peut donc être corrélée à des contraintes physiques relatives à son fonctionnement, comme la résistance aux chocs thermiques pour des récipients destinés à être utilisés sur le feu (Echallier, 1984; Le Mière et Picon, 1998; Rye, 1981, p. 26).

Plusieurs termes peuvent désigner la mise en œuvre réelle de l'objet (Tsirtsoni, 2001): **fonction effective** (Skibo, 2013, p. 4-5), **utilisations** ou **usage** (Rice, 1987, p. 232-233; Tsirtsoni, 2001). Les modalités selon lesquelles l'objet est concrètement employé peuvent coïncider ou non avec la fonction projetée (Skibo, 2013, p. 4).

#### 1.1.6.2.1. Fonction projetée

##### 1.1.6.2.1.1. Propriétés des récipients céramiques liées à leur utilisation

Les travaux s'intéressant à la fonction projetée des récipients archéologiques s'appuient sur une corrélation présumée entre la forme et les propriétés physiques d'une céramique et sa fonction projetée. Cette corrélation, établie en partie à partir d'observations ethnographiques (Arthur, 2002; Skibo, 2013, p. 32-34), est liée à la notion de contrainte: le potier fabriquerait son récipient de façon à ce qu'il soit adapté à son utilisation future. Le contenu sera-t-il liquide ou solide, en quelle quantité? Fera-t-il l'objet d'un chauffage pendant l'utilisation du récipient? Cette utilisation nécessitera-t-elle un accès aisé et une manipulation fréquente du contenu? Quelle sera la durée de chaque utilisation? (Rice, 1987, p. 208). Il n'existe pas de corrélation univoque entre une forme donnée et une fonction (Rice, 1987, p. 224), mais le potier peut jouer sur plusieurs variables à chaque étape de la chaîne opératoire pour en modifier les propriétés: composition de la pâte, forme et taille données au récipient, conditions de cuisson, traitements de surface (Echallier, 1984; Rice, 1987, p. 224-232; Rye, 1981, p. 3; Skibo, 2013, p. 28; Tite *et al.*, 2001).

Il peut ainsi influencer sur la **transportabilité** du récipient, c'est-à-dire sa facilité de déplacement, de manipulation et de transport au cours de son usage (Echallier et Courtin, 1994; Smith, 1988). Cette propriété prend en compte son poids et les possibilités de le saisir,

notamment lorsque son utilisation implique que le récipient soit rempli (et donc lourd), humide (et donc glissant), ou chaud (Rice, 1987, p. 226). L'**accessibilité** du récipient, principalement dépendante de son degré d'ouverture, désigne la facilité d'accès au contenu du récipient (Rice, 1987, p. 225). La **capacité** d'un récipient dépend de sa forme et de ses dimensions; elle peut être estimée à partir du volume lorsque le profil est conservé, ou à partir de la hauteur et du diamètre. La capacité des récipients est considérée comme une des propriétés qui présente la meilleure corrélation avec la fonction (De Ceuninck, 1994; DeBoer et Lathrap, 1979; Giligny, 1990; Gosselain, 1992a; Smith, 1988). La **stabilité** désigne la capacité d'un récipient à résister au renversement et dépend notamment de la position de son centre de gravité, mais également du type de fond (Rice, 1987, p. 225).

La **résistance aux chocs mécaniques** est une propriété importante des récipients céramiques car ceux-ci sont beaucoup plus sensibles aux impacts que les paniers ou les contenants en peau (Skibo, 2013, p. 41). La résistance mécanique d'un récipient correspond à sa capacité à supporter différents types de chocs : résistance à la friabilité, à la pénétration, à l'éclatement et à la déformation (Rice, 1987, p. 228). La **résistance aux chocs thermiques** concerne la capacité du récipient à supporter les écarts de température à sa surface lorsqu'il est posé froid sur le feu, ou chaud sur une surface froide<sup>8</sup> (Gosselain, 1992b; Rice, 1987, p. 229; Rye, 1981, p. 27; Skibo, 2013, p. 40). La **perméabilité** d'un récipient détermine le volume de gaz ou de liquide qui peut passer à travers la paroi, de l'intérieur vers l'extérieur mais aussi dans le sens inverse (Bronitsky, 1986, p. 225; Rice, 1987, p. 230-231; Rye, 1981, p. 26). Elle n'est donc pas définie par le degré de porosité du matériau mais par le caractère ouvert de cette dernière (Echallier, 1984; Rye, 1981, p. 26; Shepard, 1956, p. 125-126). Lors de son usage, le contenu liquide imprègne plus ou moins les parois du récipient en fonction de sa perméabilité. Dans certains récipients, le liquide peut donc atteindre les parois extérieures où il s'évapore, ce qui diminue la température du contenu du récipient et peut empêcher son ébullition (Skibo, 2013, p. 40). L'**efficacité de chauffe** peut donc être limitée par la perméabilité, mais également par la capacité des parois à transmettre la chaleur au contenu.

#### 1.1.6.2.1.2. *Modification des propriétés des récipients au cours de la chaîne opératoire*

La quantité et la nature du dégraissant sont des paramètres qui influencent fortement les propriétés d'un récipient céramique (voir Figure 8). Les dégraissants organiques, en particulier, sont susceptibles de carboniser à la cuisson et de créer une porosité importante (Echallier, 1984). Cette porosité rend le récipient plus léger et plus perméable (London, 1981; Skibo *et al.*, 1989; Skibo, 2013, p. 40-41) et lui donne également une élasticité permettant de répondre aux brusques changements de température (Bronitsky, 1986, p. 230 et 253-258; Le Mière et Picon, 1998; Rice, 1987, p. 230; Shepard, 1956, p. 126).

---

8. La différence de température entre les surfaces interne et externe peut aller jusqu'à 500°C du fait de la faible conductivité thermique du matériau céramique (Gosselain, 1992b).

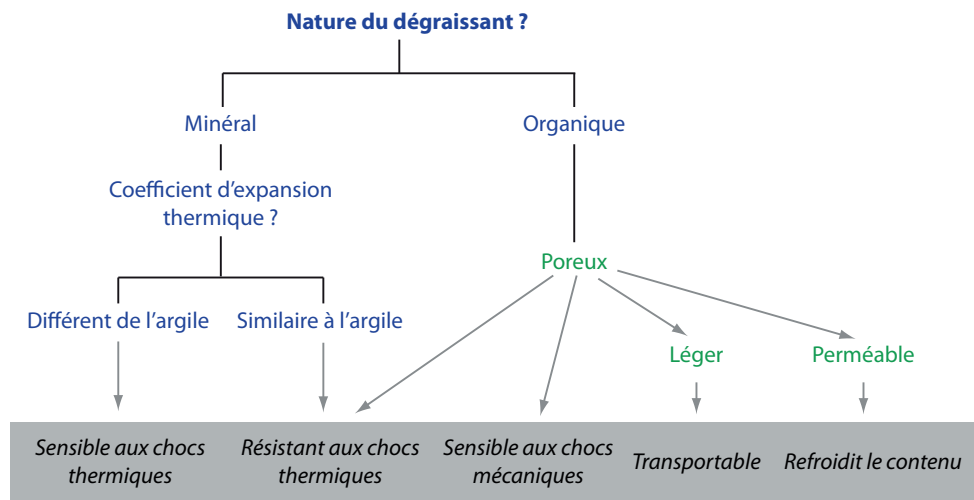


Fig. I.8. Influence du dégraissant sur les propriétés du récipient (d'après les références citées). L'analyse des attributs du récipient (en bleu) permet de déduire ses caractéristiques (en vert) et ses propriétés dans le cadre de son utilisation (en gris).

De grandes quantités de pores ou de dégraissant permettent de limiter la propagation des microfissures liées aux chocs mécaniques et thermiques, si ce dernier possède un coefficient d'expansion thermique similaire à celui de l'argile<sup>9</sup> (Bronitsky, 1986, p. 253-258; Gosselain, 2002, p. 36; Hally, 1986; Le Mière et Picon, 1998; Rice, 1987, p. 106 et 229; Rye, 1981, p. 27; Skibo *et al.*, 1989; Skibo, 2013, p. 40; Tite *et al.*, 2001).

La morphologie d'une poterie peut également être adaptée de façon à modifier de nombreuses propriétés (Figure 9).

La mesure du volume permet de considérer des informations comme la quantité de contenu, la durée d'utilisation du récipient et le nombre d'utilisateurs (Benoist, 2001; DeBoer et Lathrap, 1979; Henrickson et McDonald, 1983; Rice, 1987, p. 225; Skibo, 2013, p. 77; Smith, 1988; Tsirtsoni, 2001; Vieugué *et al.*, 2016). Les récipients de très petite taille sont parfois supposés avoir contenu des matériaux précieux (Cauvin, 1974) ou avoir servi de jouet (Burri, 2003; Le Mière et Picon, 1998). Le volume du vase permet également d'estimer son poids, et donc sa facilité de manipulation et de transport (Echallier et Courtin, 1994; Smith, 1988).

On peut aussi examiner la transportabilité des récipients à partir de la présence d'éléments de préhension, notamment pour les récipients destinés à être transportés ou être posés sur le feu (Rice, 1987, p. 225). En l'absence d'éléments de préhension, d'autres données de la morphologie du récipient sont aussi à considérer: les récipients de cuisson des Kalinga au Philippines, par exemple, possèdent un col qui permet d'emboîter un outil en rotin de façon à saisir le récipient sans le toucher (Skibo, 2013, p. 33-34). Le degré

9. C'est le cas de la chamotte, des coquilles broyées ou de la calcite, par exemple, mais pas du quartz.

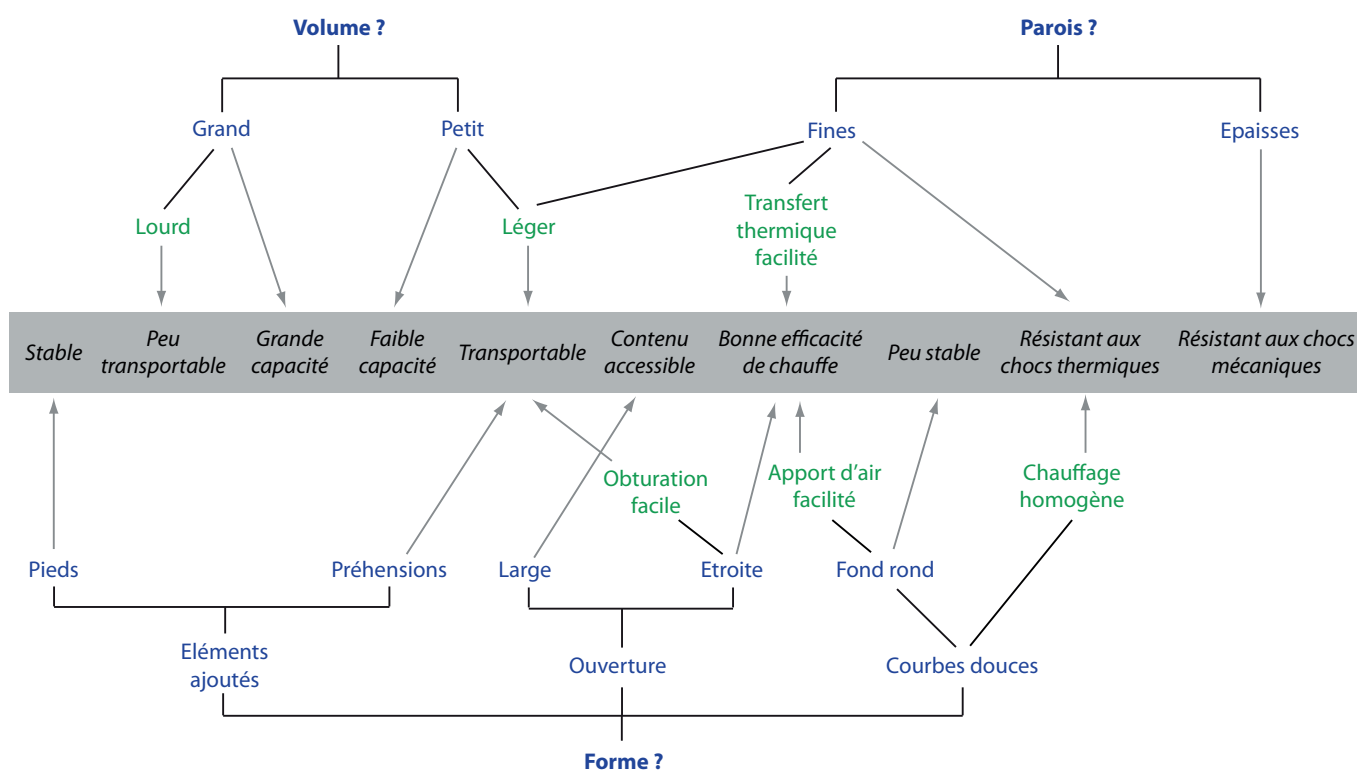


Fig. I.9. Influence de la morphologie du récipient sur ses propriétés (d'après les références citées). L'analyse des attributs du récipient (en bleu) permet de déduire ses caractéristiques (en vert) et ses propriétés dans le cadre de son utilisation (en gris).

d'ouverture est considéré comme proportionnel à l'intensité de transfert du contenu (Bats, 1988, p. 24 ; Rice, 1987, p. 225).

Des parois fines favorisent un chauffage efficace du contenu (Rice, 1987, p. 227 ; Tite *et al.*, 2001) et renforcent la résistance aux chocs thermiques car elles évitent un gradient de température trop important entre les parois interne et externe (Rice, 1987, p. 229 ; Rye, 1981, p. 27 ; Tite *et al.*, 2001). Avec ce type de parois, le récipient sera cependant plus sensible aux chocs de type mécanique (Rice, 1987, p. 227 ; Tite *et al.*, 2001).

Une forme de récipient sans angles aigus permet un chauffage homogène et progressif de toute la surface, ce qui limite le risque de chocs thermiques (Hally, 1986 ; Rice, 1987, p. 229 ; Rye, 1981, p. 27). Un fond rond favorise également l'efficacité de chauffe car il facilite la circulation de l'air vers le feu (Hally, 1986). En revanche, un récipient avec ce type de fond sera moins stable, contrairement à un fond large ou épais (Rice, 1987, p. 225 et 227). La distribution du poids du récipient (position du centre de gravité), et la forme du fond sont en effet très importants pour sa stabilité, ainsi que la présence de pieds (Rice, 1987, p. 225 ; Shepard, 1956, p. 237).

Lorsque le récipient est monté, les surfaces peuvent être modifiées de manière à optimiser certaines propriétés du récipient (Figure 10). La réduction de la porosité par divers procédés intervenant avant la cuisson (lissage, polissage, brunissage, application d'un engobe) ou après (enduction à chaud ou à froid avec des matériaux organique ou

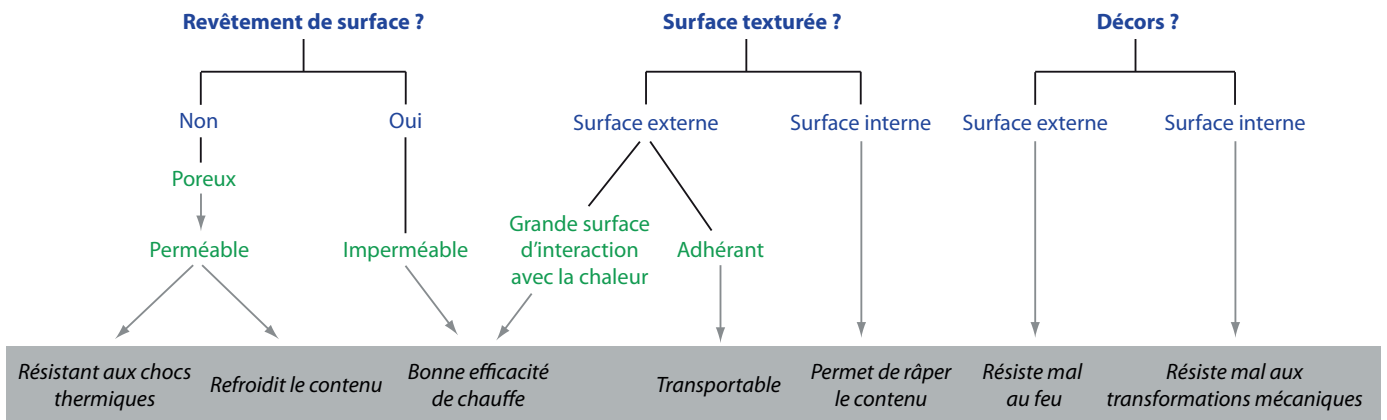


Fig. I.10. Influence des transformations des surfaces sur les propriétés du récipient (d'après les références citées). L'analyse des attributs du récipient (en bleu) permet de déduire ses caractéristiques (en vert) et ses propriétés dans le cadre de son utilisation (en gris).

minéraux) est susceptible de réduire la porosité et de favoriser l'efficacité de chauffe du récipient (Diallo *et al.*, 1995 ; Echallier, 1984 ; Longacre *et al.*, 2000 ; Rice, 1987, p. 163-164 ; Schiffer, 1990). Ce type de traitement peut néanmoins fragiliser les céramiques par rapport aux chocs thermiques. En effet, lorsque la surface reste perméable, elle laisse pénétrer le liquide à l'intérieur des parois, ce qui diminue la différence de température entre les surfaces interne et externe (Skibo, 2013, p. 48).

Pour augmenter l'efficacité de chauffe sans imperméabiliser le récipient, la surface peut être texturée car cela augmente sa surface d'interaction avec la source de chaleur (Rice, 1987, p. 138 et 232 ; Young et Stone, 1990). Ce type de traitement (surfaces peignées, rainurées ou imprimées) peut également avoir été appliqué pour favoriser l'adhérence des mains sur les récipients lors de leur transport (Rice, 1987, p. 138 et 232). Des fonds de céramique particuliers, avec une texture rugueuse intentionnelle et organisée, ont également été interprétés comme des « râpes » (Gouin, 1990).

On considère généralement que la présence d'un décor, s'il n'a pas systématiquement une valeur symbolique, a néanmoins nécessité un investissement supplémentaire en matériaux et en temps : les récipients qui en portent ont donc probablement été utilisés pour des usages ne risquant pas de l'abimer (Henrickson et McDonald, 1983 ; Linton, 1944, p. 373 ; Tsirtsoni, 2001). De plus, si le décor est observable, c'est que le récipient n'a pas été utilisé, ou que son usage n'entraînait pas d'exposition au feu ou de processus d'abrasion, par exemple.

Enfin, les conditions de cuisson ont une influence sur les propriétés physiques des récipients (Figure 11). Des récipients cuits à haute température, ou partiellement en atmosphère réductrice seront plus durs et donc plus résistants aux impacts (Rice, 1987, p. 228 ; Rye, 1981, p. 121), alors que les récipients cuits à basse température (moins de 900°C) seront plus poreux et plus fragiles (Le Mière et Picon, 1998 ; Skibo, 2013). Cette porosité donne cependant une élasticité permettant de répondre aux brusques changements de



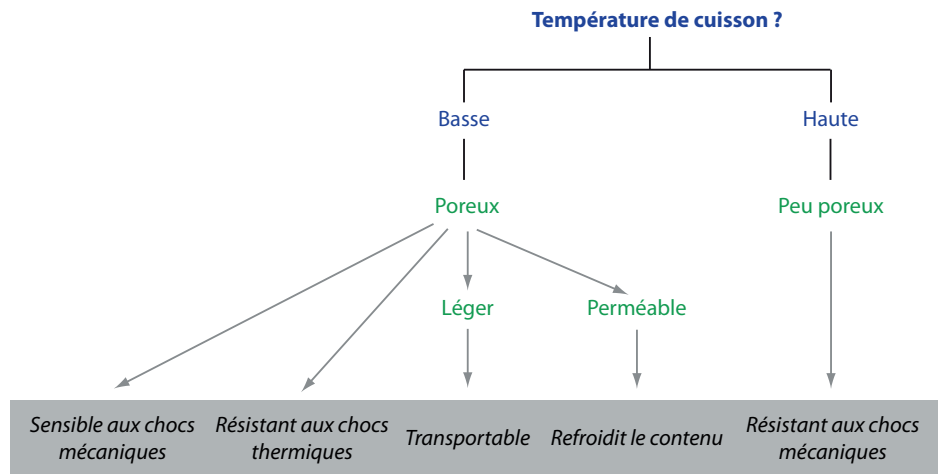


Fig. I.11. Influence de la cuisson sur les propriétés du récipient (d'après les références citées). L'analyse des attributs du récipient (en bleu) permet de déduire ses caractéristiques (en vert) et ses propriétés dans le cadre de son utilisation (en gris).

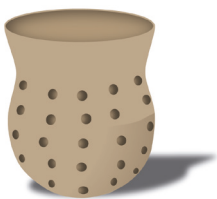
température (Bronitsky, 1986, p. 253-254; Echallier, 1984; Le Mière et Picon, 1998; Rice, 1987, p. 230-231; Shepard, 1956, p. 126).

#### 1.1.6.2.1.3. Analyse de la fonction projetée à partir des propriétés des récipients

En étudiant ces propriétés pour chaque récipient, on pourra éliminer un certain nombre de fonctionnements pour lesquels le récipient est inadapté, délimiter des fonctionnements potentiels et parfois en dégager les plus probables (Figure 12 et Tsirtsoni, 2001).

L'ethnographie a montré que les vases destinés au **stockage** sont souvent de très grand volume (voir Tableau 1; Arthur, 2002; Cullen et Keller, 1990; Gallay, 2012), le même type de raisonnement a donc été utilisé pour les très grands récipients archéologiques (Benoist, 2001; Cullen et Keller, 1990; Henrickson et McDonald, 1983; Vieugué *et al.*, 2016). Ces céramiques ont souvent des formes refermées, de façon à faciliter leur obturation (Arthur, 2002; Benoist, 2001; Giligny, 1990; Henrickson et McDonald, 1983; Rice, 1987, p. 238; Skibo, 2013, p. 32-34). Ce sont généralement des récipients stables, avec par exemple un fond et des parois épaisses (Rice, 1987, p. 225-227). La composition de la pâte et les traitements de surface de ce type de poteries peuvent être variables, selon la porosité désirée : importante

#### Récipient perforé



#### Fonctionnements inadaptés

Stockage de liquide  
Cuisson à l'eau

#### Fonctionnements possibles

Stockage d'objets solides  
Isoler une fraction fluide

#### Fonctionnements probables

→ Isoler une fraction fluide

Fig. I.12. Exemple de raisonnement sur la fonction projetée d'un récipient perforé (d'après Tsirtsoni, 2001).

pour diminuer la température du contenu (stockage sur des durées courtes) ou limitée pour conserver un liquide sur un temps long (Rice, 1987, p. 231 ; Rye, 1981, p. 26).

Les **réipients de cuisson** doivent principalement présenter une bonne résistance aux chocs thermiques (voir Tableau 1 ; Echallier, 1984 ; Le Mière et Picon, 1998 ; Rye, 1981, p. 26). Ils sont donc généralement dégraissés avec des matériaux de faible coefficient d'expansion thermique et ont préférentiellement des formes aux courbes douces, sans angles (Rye, 1981, p. 27). Des parois fines présentent le double avantage d'améliorer la résistance aux chocs thermiques et de faciliter le chauffage du contenu (Bronitsky, 1986, p. 250 ; Le Mière et Picon, 1998 ; Rice, 1987, p. 229). Des réipients de cuisson avec des parois épaisses sont pourtant attestés en archéologie (Henrickson et McDonald, 1983 ; Vieugué, 2012), peut-être pour améliorer leur résistance aux chocs mécaniques liés, par exemple, au mélange du contenu (Rice, 1987, p. 228). Leur faible conductivité thermique peut être compensée par une ouverture réduite qui limite l'évaporation du contenu (Henrickson et McDonald, 1983 ; Vieugué, 2012). Pour permettre à un liquide de bouillir dans un réipient de cuisson, la perméabilité de ses parois peut être modérée en utilisant des dégraissants minéraux fins ou en faible quantité et en cuisant le réipient à haute température (Carr, 1990 ; Rice, 1987, p. 231 ; Schiffer, 1990 ; Skibo, 2013, p. 40). Des traitements de surface peuvent être également appliqués, notamment sur la paroi interne du réipient. En outre, l'imperméabilité d'un réipient peut être considérée comme importante pour éviter la pénétration des graisses à l'intérieur de la paroi, ce qui peut donner un mauvais goût aux plats lors de la réutilisation du réipient (Bats, 1988, p. 50).

Dans le cas de céramiques dévolues au **transport**, un poids limité, des moyens de préhension et une bonne résistance aux chocs sont indispensables (voir Tableau 1 ; Henrickson et McDonald, 1983 ; Rice, 1987, p. 238 ; Tite *et al.*, 2001). Les réipients destinés au transfert et au transport de liquides sont donc ainsi plus souvent de dimensions réduites (DeBoer et Lathrap, 1979 ; Gallay, 2012 ; Rice, 1987, p. 226 ; Skibo, 2013, p. 33). La facilité d'obturation des réipients est également un avantage pour ne pas perdre de contenu, en particulier lorsque celui-ci est liquide (Smith, 1988).

Les réipients destinés à la **transformation sans chauffage et à la consommation** doivent principalement permettre un accès facile à leur contenu (avec la main ou un outil) : ils sont donc généralement peu profonds et ouverts (voir Tableau 1 ; Henrickson et McDonald, 1983 ; Rice, 1987, p. 238-241 ; Vieugué *et al.*, 2016). La transformation sans chauffage peut impliquer de mélanger, malaxer, concasser, broyer, moudre ; pour toutes ces opérations, un réipient avec une bonne résistance aux chocs mécaniques est plus adapté. Ce type de céramique est donc généralement caractérisé par des parois épaisses et une pâte hétérogène (Rice, 1987, p. 238).

*Fabrication et usages des poteries durant le Néolithique  
et la Protohistoire en Europe – LÉA DRIEU*

	Transformation thermique	Transformation sans chauffage	Service et consommation	Stockage	Transport
Transportabilité	+		+		+
Accessibilité	+: ajouts et mélanges -: efficacité de chauffe	+	+	-	-
Capacité			+: collectif -: individuel	+	
Stabilité				+	
Résistance aux chocs mécaniques		+			+
Résistance aux chocs thermiques	+				
Efficacité de chauffe	+				
Imperméabilité	+			+: contenu liquide -: refroidir le contenu	

Tab. I.1. Propriétés idéales de récipients pour la transformation thermique, la transformation sans chauffage, le service et la consommation, le stockage et le transport (d'après Henrickson et McDonald, 1983 ; Le Mière et Picon, 1998 ; Rice, 1987 ; Skibo, 2013). + : propriété à favoriser pour ce type de fonctionnement, - : propriété à limiter pour ce type de fonctionnement.

Ces observations permettent généralement de dessiner des premières hypothèses sur le fonctionnement d'un corpus céramique, mais ne peuvent être le seul élément d'analyse dans le cadre d'une étude fonctionnelle (Bronitsky, 1986 ; Rice, 1996 ; Tite, 1999, p. 182). En effet de nombreux biais de l'approche via la fonction projetée ont pu être identifiés :

- Tout d'abord, des récipients aux fonctions différentes peuvent avoir les mêmes caractéristiques (volume, type de pâte, présence de préhensions etc. ; Bottéro, 2002, p. 84-85 ; Gosselain et Livingstone Smith, 2005 ; Rice, 1987, p. 209 ; Shepard, 1956, p. 224 ; Skibo, 2013, p. 4). C'est le cas par exemple des céramiques culinaires (cuisson et service) et de celles liées à l'hygiène corporelle au Mali (ethnies peul et somono et bozo, dans De Ceuninck, 1994 et Gallay, 2012)
- Certains récipients sont fabriqués de manière à remplir plusieurs fonctions (Bottéro, 2002, p. 85 ; Rice, 1987, p. 224 ; Skibo, 2013, p. 4 ; Tsirtsoni, 2001)
- Il existe des exemples de récipients ethnoarchéologiques qui ne regroupent aucune des propriétés édictées théoriquement (Gosselain, 2002, p. 37). Par exemple, les récipients fabriqués par les potiers de l'Arctique sont cuits à très basse température et ne présentent aucune caractéristique propre à favoriser le transfert de chaleur mais n'en sont pas moins utilisés comme récipients de cuisson (Harry et al., 2009). Les propriétés évoquées dans les paragraphes précédents sont également à considérer avec prudence car elles ne sont attestées que dans le cadre expérimental des travaux mentionnés. La variabilité potentielle des pâtes, des méthodes de montage, des morphologies de récipients, des

traitements de surface et des conditions de cuisson est susceptible de mener à des résultats différents (Rice, 1996).

- De plus, la présence de certains éléments de morphologie n'est pas nécessairement liée à des contraintes techniques. Le potier peut souhaiter faciliter le montage / le séchage / la cuisson du récipient ou être guidé par des contraintes économiques (disponibilité des ressources, temps et énergie nécessaires à la collecte des ressources et à la fabrication du récipient), culturelles et/ou symboliques (Gosselain, 1992a; Gosselain et Livingstone Smith, 2005; Rice, 1996; Rye, 1981, p. 3). Ainsi, au Mali, chez les Peul, les Bozo et les Somono, les récipients destinés à conserver l'eau possèdent des cols, pieds, ou des moyens de préhensions principalement liés à des choix esthétiques ou culturels (De Ceuninck, 1994; Gallay, 2012).
- Enfin, l'usage réel du récipient n'est pas nécessairement celui qui avait été imaginé par le potier, notamment si le potier et l'utilisateur ne sont pas la même personne (Skibo, 2013, p. 4), ou si le récipient a été recyclé pour une utilisation différente de son usage initial, sur une durée plus longue (DeBoer et Lathrap, 1979; Skibo, 2013, p. 5; Vieugué, 2010, p 133-134).

#### 1.1.6.2.2. Fonction effective

Les analyses de la fonction effective d'un récipient permettent en revanche d'étudier sa mise en œuvre réelle.

##### 1.1.6.2.2.1. *Traces d'utilisation et d'usure*

Des **traces** peuvent se créer sur les surfaces des récipients céramiques à différents moments de leur utilisation (cuisson, nettoyage, stockage) et de leur recyclage éventuel (Griffiths, 1978; Rice, 1996; Skibo, 2013, p. 147-151; Vieugué, 2015). D'autres peuvent également apparaître après l'abandon du récipient ou des tessons, par l'action du vent, de l'eau ou du gel (Skibo, 2013, p. 120). Alors que l'analyse de ces traces possède un fort potentiel informatif (utilisation du récipient, actions exercées, fréquence et intensité de ces utilisations, contexte taphonomique; Arthur, 2002; Skibo, 2013, p. 120), peu d'études fonctionnelles ont été menées sur les céramiques (Arthur, 2002; Fanti, 2015; Griffiths, 1978; Vieugué, 2010; 2014; Vukovi , 2011), par comparaison aux outils lithiques par exemple. Les référentiels disponibles, essentiellement issus d'études ethnographiques, sont donc peu nombreux (Arthur, 2002; Skibo, 2013, p. 125-142).

La classification de ces traces peut être très variable, notamment parce qu'une grande diversité de stigmates a été observée sur les récipients archéologiques et ethnographiques. Nous reprendrons ici les trois grandes catégories de traces qui ont été identifiées par J. Vieugué lors de de son travail de thèse, en fonction des apports ou des suppressions de matière qui y sont liés (Vieugué, 2010, p. 91-118).

Parmi les traces qui se créent par **suppression de matière**, on observe des **zones abrasées** qui apparaissent lors de contacts physiques avec d'autres éléments tels qu'un

couvercle, une surface, un lien ou un outil pour broyer ou mélanger (Robert, 1994 ; Skibo, 2013, p. 125-129, 135-137 et 142 ; Vieugué, 2014).

Des **rayures** peuvent également se former par contact physique avec un autre élément et se distinguent selon leur orientation (désorganisée ou parallèle). Elles peuvent être dues au nettoyage des céramiques par basculement sur la surface externe, par raclage des surfaces ou à l'utilisation d'un outil pour mélanger et servir le contenu (Griffiths, 1978 ; Robert, 1994 ; Skibo, 2013, p. 129-132). Ce type de trace peut cependant être également d'origine post-dépositionnelle.

Des éclats et des **piquetages** de la paroi sont souvent liés à la salinité du contenu du récipient, (Griffiths, 1978 ; O'Brien, 1990 ; Weller, 2000), à son acidité (Robert, 1994) ou à sa fermentation (Arthur, 2002 ; Hally, 1986 ; Skibo, 2013, p. 152-155), notamment lorsque les traces s'arrêtent en haut de la panse (Arthur, 2002 ; Robert, 1994). Ce type de trace peut aussi être lié à l'exposition au feu d'un récipient aux parois humides (Skibo, 2013, p. 137-139) ou à des chocs avec des outils (Arthur, 2002).

On utilise souvent le terme de « caramel alimentaire » (en anglais « *foodcrust* ») pour décrire des traces qui se forment par **apport de matière** sur les parois des céramiques. Ces termes sont toutefois inadéquats car ils impliquent que ces résidus visibles sont liés à l'alimentation, ce qui n'est pas toujours le cas. Ils peuvent, par exemple, résulter d'une imperméabilisation de la surface (voir paragraphe 1.5 dans ce chapitre), de la fabrication d'un adhésif (paragraphe 1.6.1.2.1) ou de la combustion d'un matériau dans une lampe (voir paragraphe 1.6.1.3). « Résidus visibles », « résidus carbonisés », « résidus visibles de surface » sont des termes plus neutres et donc plus adéquats.

Ces résidus peuvent se présenter sous la forme d'encroûtements pulvérulents de couleur sombre, d'épaisseur variable et de surface irrégulière, résultant de la **cuisson d'aliments** (voir Figure 13a ; Burri, 2003 ; Regert *et al.*, 2003b ; Regert, 2007 ; 2011 ; Robert, 1994). Ils se forment lorsque la paroi atteint localement une température suffisamment haute pour carboniser la matière organique dans le récipient (Skibo, 2013, p. 85-88). Leur localisation sur le profil du récipient peut varier selon le mode d'utilisation de la céramique : cuisson à l'eau / sans eau, à feu doux, débordement, etc. (Duplaix-Rata, 1995 ; Heron et Craig, 2015 ; Robert, 1994 ; Skibo, 2013, p. 85-88).

Des résidus adhérant fermement à la surface, de couleur foncée (noir à brun), plus ou moins translucides peuvent aussi être présents sur la surface de la céramique. Ceux-ci peuvent être dus à un contenu de type **résine ou brai**, qui a pu être fabriqué, stocké ou brûlé dans la céramique (voir Figure 13b ; Regert, 2004 ; 2011 ; Regert *et al.*, 2008).

Certains résidus du même type sont visibles dans d'anciennes cassures et témoignent de **réparations** (voir Figure 13c ; Regert, 2004 ; 2011). En effet, des matériaux végétaux imperméables, tels que des résines ou des brais, ont pu être utilisés pour colmater des fissures et des trous de réparation (permettant le passage d'un lien) ou recoller des tessons cassés (Binder *et al.*, 1990 ; Bosquet *et al.*, 2001 ; Charters *et al.*, 1993 ; DeBoer et Lathrap, 1979 ; Mirabaud *et al.*, 2016 ; Pesonen et Leskinen, 2009 ; Regert *et al.*, 2000).

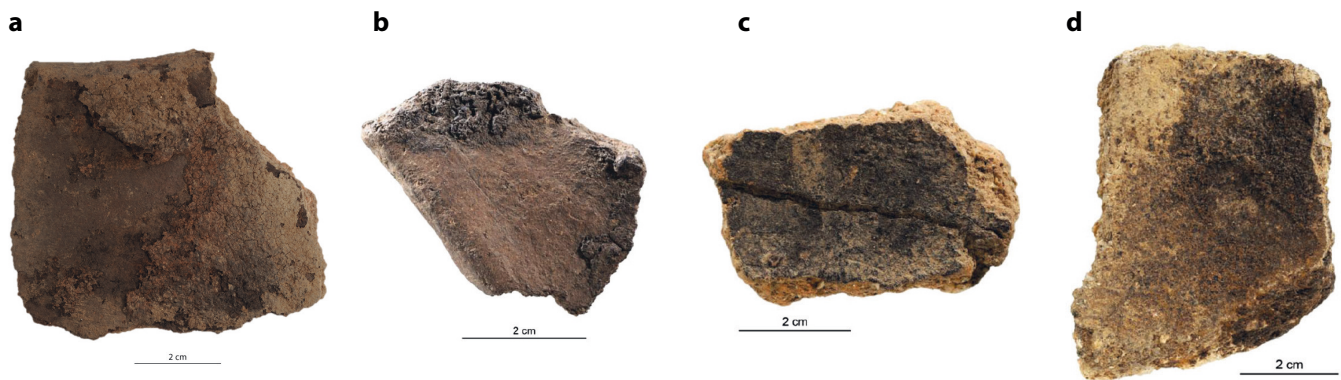


Fig. I.13. Exemples de traces par apport de matière sur les céramiques du site de Cuciurpula (Âge du Fer, Corse). a) résidu carbonisé issu d'un contenu alimentaire; b) résidu de surface issu d'un contenu de type résine ou brai; c) résidu de surface résultant d'une réparation du récipient; d) résidu de surface lié à une imperméabilisation du récipient (d'après Rageot *et al.*, 2016). Photos J.-D. Strich.

Des résidus peuvent également être présents en mince couche uniforme sur les parois, suggérant l'application d'un **enduit de surface** (voir Figure 13d; Condamin et Formenti, 1978; Heron et Evershed, 1993; Maniatis et Tsirtsoni, 2002; Regert *et al.*, 2003b; Regert, 2011; Robert, 1994).

Des **dépôts de suie**, liés à l'accumulation des produits de la combustion du bois peuvent être identifiés (Beck *et al.*, 2002; Hally, 1986; Martineau et Pétrequin, 2000; Regert, 2007; Skibo, 2013, p. 88-92), notamment sur les récipients qui ont servi pour des cuissons sans eau (Skibo, 2013, p. 93). Les utilisations successives du récipient sont cependant susceptibles de brouiller les indices d'utilisation car ces marques noires peuvent être oxydées par une nouvelle exposition à la chaleur, en laissant des traces gris clair (Rice, 1987, p. 235-236; Skibo, 2013, p. 90-92). De plus, l'abrasion des surfaces des récipients (lors de l'usage ou après abandon du récipient, Beck *et al.*, 2002) et le lavage à l'eau des tessons post-fouille peuvent faire disparaître ces traces (Martineau et Pétrequin, 2000; Skibo, 2013, p. 84-85, L. Fanti, communication personnelle).

Des résidus de couleur claire, bien que moins fréquents sont parfois détectés sur le matériel archéologique. Des encroûtements beiges et très couvrants, adhérant fortement à la paroi ont ainsi été identifiés comme des résidus de poudre d'os, peut-être dans le cadre d'activités culinaires (Vieugué, 2010; Vieugué *et al.*, 2015). Des résidus blancs et crème ont aussi été retrouvés sur des céramiques de la fin de l'Âge du Fer aux Pays-Bas (Oudemans et Boon, 1991; 2007). Des dépôts calcaires peuvent aussi être identifiés: ceux-ci peuvent indiquer un contenu aqueux ou être le résultat de processus post-dépositionnels (Robert, 1994).

D'autres traces peuvent apparaître sur les récipients céramiques **sans apport ni suppression de matière**.

Des taches résultant d'une **oxydation de la surface** sont parfois visibles sur la surface, souvent externe (Griffiths, 1978; Rice, 1987, p. 235; Robert, 1994; Urem-Kotsou *et al.*, 2002a). Situées aléatoirement sur la surface, ces tâches se mettent généralement en place

lors de la cuisson de la céramique, mais lorsqu'elles sont situées dans les parties inférieures du récipient, elles peuvent laisser supposer une exposition au feu dans le cadre de l'utilisation du récipient (Griffiths, 1978 ; Rice, 1987, p. 235 ; Robert, 1994 ; Skibo, 2013, p. 92 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002a). La position de ces marques peut permettre de reconstituer la structure du foyer et la position du récipient par rapport au feu (exposition plus ou moins directe ; Skibo, 2013, p. 63 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002a).

Une exposition répétée au feu peut également engendrer des **fissures** (Bronitsky, 1986 ; Griffiths, 1978 ; Tite *et al.*, 2001), bien que celles-ci puissent aussi être liées au séchage et à la cuisson du récipient.

Les traces liées aux processus post-dépositionnels et aux manipulations pendant et après la fouille peuvent parfois se distinguer des traces d'usage. Une répartition aléatoire sur la surface du récipient est souvent révélatrice de processus taphonomiques (Griffiths, 1978). Les traces dues à ce type de phénomènes peuvent également être cantonnées à quelques tessons sans se poursuivre sur les autres fragments qui recollent, ou être identifiées sur des objets archéologiques de formes très différentes (Griffiths, 1978).

#### 1.1.6.2.2.2. *Contenus de morphologie identifiable*

Le contenu des céramiques a parfois été préservé, notamment par carbonisation, et une partie peut avoir conservé une **morphologie caractéristique**. L'identification de l'origine naturelle du contenu peut alors se faire par observation au microscope optique (Samuel, 1996b). De façon à visualiser des microstructures et des détails anatomiques de très petites dimensions (fragments d'épiderme, de tissus végétaux, grains d'amidon, fragments d'os de poissons, etc.), l'utilisation du MEB peut être nécessaire, surtout lorsque les matériaux ont subi des transformations importantes (broyage, cuisson, etc. ; Oudemans et Kubiak-Martens, 2012 ; Raemaekers *et al.*, 2013).

Des **graines ou des fruits carbonisés** peuvent être identifiés dans des céramiques : noisettes (Bui Thi *et al.*, 2011), pépins de raisin (Cullen et Keller, 1990 ; Garnier et Valamoti, 2016), graines de chou sauvage et de lin (Marinval, 2005) sont par exemple attestés dans des céramiques pré- et protohistoriques.

Des **grains de pollen** sont parfois retrouvés dans des restes préservés de contenu et faire l'objet d'une étude pour déterminer les végétaux dont ils sont issus (Rice, 1987, p. 233). Les analyses polliniques ont notamment mené à l'identification de produits de la ruche (miel, cire ou propolis) dans des poteries de l'Âge du Bronze (Bui Thi *et al.*, 2011 ; Dickson, 1978 ; Kvavadze, 2006).

L'analyse de **phytolithes** peut également fournir des informations sur le contenu des récipients : céréales (Peto *et al.*, 2013) ou herbes et épices ajoutées au contenu des récipients de cuisson (Saul *et al.*, 2013).

On peut, en outre, retrouver des **grains d'amidon** dans des récipients céramiques (Duplaix-Rata, 1995; Peto *et al.*, 2013; Samuel, 1996b). L'observation de leur forme et de leur taille peut permettre d'identifier non seulement leur origine naturelle, mais également les procédés de transformation qu'ils ont subis (chauffage et fermentation, notamment; Crowther, 2012; Samuel, 1996b; Saul *et al.*, 2012; Valamoti *et al.*, 2008).

Grâce à l'observation au MEB, des levures et des champignons peuvent également être identifiés et utilisés comme indicateurs potentiels de processus de fermentation (Samuel, 1996b). D'autres types de **structures biologiques** peuvent aussi être observés: poils, fragments d'épidermes, cellules, morceaux d'ossements ou d'écaillés, barbules de plumes etc. (Duplaix-Rata, 1995; KubiakMartens *et al.*, 2015; Raemaekers *et al.*, 2013). Des restes d'abeilles et de larves ont ainsi été identifiés dans des récipients cylindriques en argile, permettant d'attester de leur utilisation comme ruche au Proche-Orient durant la Protohistoire (Bloch *et al.*, 2010).

#### 1.1.6.2.2.3. Analyse des matériaux amorphes

Lorsque les céramiques sont retrouvées avec leur **contenu** (Charrié-Duhaut *et al.*, 2007; Colombini *et al.*, 2009; Condamin *et al.*, 1976; Evershed *et al.*, 2004; Garnier *et al.*, 2003) ou des **résidus visibles en surface** (Heron et Craig, 2015; Oudemans et Boon, 1991), ceux-ci peuvent également faire l'objet de prélèvements pour des analyses physico-chimiques, les seules techniques à même d'identifier l'origine naturelle des substances amorphes (Heron et Evershed, 1993; Regert, 2011). Les matériaux organiques peuvent également être non visibles, mais être **absorbés au sein des parois** des récipients céramiques d'où ils peuvent être extraits pour analyse (Evershed *et al.*, 1990; 1999; Evershed, 1993).

La matière organique étant très sensible aux dégradations chimiques et biologiques, elle est surtout retrouvée dans des contextes propices à sa conservation; dans des contextes moins favorables, ce sont surtout des molécules de la famille des **lipides**, relativement résistantes, qui sont détectées. L'analyse de matière organique est donc susceptible de ne donner qu'une vision partielle de matériaux exploités dans les céramiques par les populations pré- et protohistoriques.

La caractérisation de la fonction effective d'un récipient passe par l'identification de l'origine naturelle de la matière organique, mais également par sa répartition sur le récipient, qui peut permettre de travailler sur les modalités d'utilisations réelles du récipient (Charters *et al.*, 1995).

Ces différents aspects seront approfondis dans le Chapitre II.

Dans la perspective d'une analyse fonctionnelle, les analyses physico-chimiques doivent être menées sur un grand nombre de récipients. En effet, il faut prendre en compte la dégradation des substances, notamment lorsqu'elles sont organiques, qui peuvent avoir disparu d'un certain nombre de récipients. De plus, l'identification d'une substance naturelle dans un récipient isolé n'est que peu informative. Ce résultat doit en effet être replacé dans une perspective plus large pour interpréter l'utilisation des céramiques et l'exploitation



des substances naturelles: le matériau identifié est-il classiquement retrouvé dans cette catégorie de céramique? Est-il communément retrouvé sur ce site / à cette période, ou est-ce un exemple isolé? Est-il généralement utilisé en mélange avec d'autres matériaux, est-il souvent chauffé? (Evershed *et al.*, 1991a).

Ce type d'étude a permis d'identifier un grand nombre de substances organiques dans les céramiques (voir Chapitre II, paragraphe 4.2): graisses animales sous-cutanées et produits laitiers (Copley *et al.*, 2005a ; Craig *et al.*, 2005a; Debono Spiteri *et al.*, 2016; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2013), produits d'origine marine ou d'eau douce (Craig *et al.*, 2011; Cramp et Evershed, 2014; Heron *et al.*, 2015), substances végétales (Debono Spiteri, 2012; Šoberl *et al.*, 2014), cire d'abeille (Heron *et al.*, 1994; Regert *et al.*, 2001a; Roffet-Salque *et al.*, 2015), résines et brais (Mitkidou *et al.*, 2008; Rageot *et al.*, 2016; Regert *et al.*, 2003b; Urem-Kotsou *et al.*, 2002b), ainsi que du bitume (Connan *et al.*, 2004; Connan *et al.*, 2006; Connan *et al.*, 2008) et des colorants (McGovern et Michel, 1984). Avec d'autres techniques d'analyses, des produits inorganiques ont pu être identifiés, comme du sel (Ard et Weller, 2012) ou des oxydes de fer (Maniatis *et al.*, 2001; Maniatis et Tsirtsoni, 2002).

#### 1.1.6.2.2.4. Contextes archéologiques

Le **contexte** dans lequel est retrouvé le récipient en céramique peut occasionnellement être une indication de son (dernier) usage (Rice, 1987, p. 211; Tite, 1999, p. 207; Tsirtsoni, 2001) lorsqu'on considère les structures et le mobilier associés. Une céramique a ainsi pu être retrouvée en place sur un foyer d'un site macédonien de la fin du Néolithique, mettant en évidence son usage comme récipient de cuisson (Tsirtsoni, 2001). De grands vases retrouvés ensemble peuvent aussi signaler une zone de stockage (Tournavitou, 1992).

#### 1.1.6.2.2.5. Sources textuelles et iconographiques

Enfin, les **sources textuelles ou les représentations iconographiques** peuvent donner des informations sur l'utilisation de récipients avec des morphologies particulières (voir Figure 14). La fonction de certains récipients peut alors être retrouvée par analogie (Gouin, 1994). Les récipients utilisés pour la transformation des produits laitiers en Mésopotamie (Gouin, 1994) ou l'exploitation des produits de la ruche en Egypte (Crane, 2011, p. 163-167) ont par exemple été représentés. Pour les populations qui possèdent l'écriture, les sources textuelles peuvent être particulièrement précises sur les modalités d'utilisation des différentes catégories de récipients (Bottéro, 2002, p. 84-85).

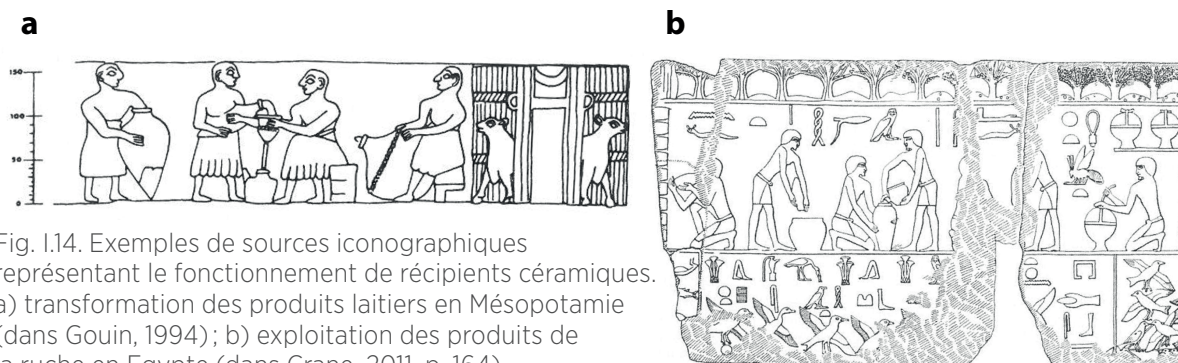


Fig. 1.14. Exemples de sources iconographiques représentant le fonctionnement de récipients céramiques. a) transformation des produits laitiers en Mésopotamie (dans Gouin, 1994); b) exploitation des produits de la ruche en Egypte (dans Crane, 2011, p. 164).

### 1.1.6.2.3. Couplage de ces approches

Relativement peu d'études fonctionnelles des céramiques pré- et protohistoriques ont utilisé un protocole associant plusieurs approches de l'usage des céramiques (voir Tableau 2). La morphologie des récipients et l'analyse chimique de leur contenu (notamment de la matière organique) sont les critères les plus discutés. Les approches concernant les traces d'utilisation sont beaucoup plus rares (Fanti, 2015; Vieugué, 2010; Vieugué *et al.*, 2016), parfois limitées à la mention de traces de suies sur les parois des récipients (Heron *et al.*, 2013; Šoberl *et al.*, 2014).

Certaines études se sont concentrées uniquement sur une catégorie typologique de récipients, afin d'en déterminer la fonction. Des récipients destinés à la transformation des produits laitiers (Salque *et al.*, 2013), à la combustion de cire d'abeille, de graisses d'origine marine ou animale ou de bitume (Evershed *et al.*, 1997c; Heron *et al.*, 2013; Marangou et Stern, 2009; Mayyas *et al.*, 2017) ont ainsi pu être identifiés. L'identification de la fonction de ces récipients, fondée seulement sur deux types d'analyse (morphologie et identification de leur contenu par des analyses chimiques), est principalement rendue possible par la spécificité de leur forme.

Le principal enjeu qui apparaît lors d'analyses fonctionnelles plus complètes est la dégradation des différents caractères discriminants: profils des récipients non totalement restitués, cortèges moléculaires partiellement ou totalement dégradés, abrasion des surfaces, récipients retrouvés hors de leurs contextes d'utilisation, etc. (Fanti, 2015; Vieugué, 2010; Vieugué *et al.*, 2016).

Article	Contexte chrono-culturel	Fonction projetée			Fonction effective	
		Morphologie des récipients	Propriétés physiques	Traces d'utilisation	Analyses chimiques	Contexte archéologique
Henrickson & McDonald, 1983	Néolithique, Iran	x		x		x
Nieuwenhuys <i>et al.</i> , 2015	Néolithique, Syrie		x	x	x	
Urem-Kotsou <i>et al.</i> , 2002	Néolithique, Grèce	x		x	x	
Tsirtsoni, 2001	Néolithique, Macédoine	x	x			x
Vieugué, 2010	Néolithique, Bulgarie	x		x	x	
Šoberl <i>et al.</i> , 2014	Néolithique, Slovénie	x		x	x	
Fanti, 2015	Néolithique, Sardaigne	x		x	x	x
Rovira & Ambert, 2002	Néolithique et Protohistoire, Espagne	x		x	x	
Ard & Weller, 2012	Néolithique, France	x	x		x	
Copley <i>et al.</i> , 2005a	Néolithique et Protohistoire, Royaume-Uni	x			x	
Craig <i>et al.</i> , 2015	Néolithique, Royaume-Uni	x			x	x
Heron <i>et al.</i> , 2013	Mésolithique, Danemark	x		x	x	

Tab. I.2. Exemples d'études fonctionnelles de céramiques pré- et protohistoriques combinant plus de trois approches de la fonction des récipients.

## 1.1.7. ENTRETIEN ET RECYCLAGE DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### 1.1.7.1. Entretien

L'énergie et le temps consacrés à la production des céramiques peuvent justifier que celles-ci fassent l'objet de **réparations** destinées à prolonger leur durée de vie (DeBoer et Lathrap, 1979). Ces réparations peuvent prendre plusieurs formes. Le tesson cassé peut être directement recollé ou la fissure colmatée grâce à différents matériaux (Bosquet *et al.*, 2001; DeBoer et Lathrap, 1979; Elburg et Stäuble, 2011; Peche-Quilichini *et al.*, 2017; Pesonen et Leskinen, 2009; Regert *et al.*, 2000; Regert, 2007; Tegel *et al.*, 2012). Des perforations peuvent aussi être créées de part et d'autres d'une fissure, de façon à consolider le récipient par le passage d'un lien (Bosquet *et al.*, 2001; DeBoer et Lathrap, 1979; Elburg et Stäuble, 2011; Peche-Quilichini *et al.*, 2017; Pesonen et Leskinen, 2009; Regert *et al.*, 2000; Regert, 2007). Les matériaux utilisés pour la réparation des récipients peuvent être de natures très diverses: adhésifs à base de résines, brais, bitume, colles protéiques (Connan *et al.*, 2004; Regert, 2004; 2007), liens d'origine végétale ou animale, agrafes métalliques (Outram *et al.*, 2011; Regert, 2007).

Des exemples ethnographiques attestent également de pratiques liées à l'**entretien** des céramiques, en nettoyant le récipient (Skibo, 2013, p. 129-132) ou en enduisant ses surfaces de graisse animale après chaque utilisation (Harry *et al.*, 2009).

### 1.1.7.2. Recyclage

Les récipients céramiques peuvent faire l'objet d'un **recyclage**, en particulier lorsqu'ils ont perdu leur propriétés initiales. Ainsi, les récipients de stockage ou de rangement sont souvent issus d'une réutilisation d'un récipient de cuisson devenu inadapté au chauffage de son contenu (Fanti, 2015, p. 251; Maniatis *et al.*, 2001; Mayor, 1994; Tsirtsoni, 2001).

Des récipients de stockage sont aussi réutilisés, par exemple en contexte funéraire, pour l'inhumation de nouveau-nés à Kovačevo (Néolithique ancien, Bulgarie; Vieugué, 2010, p. 133-134).

Une fois brisés, les récipients céramiques peuvent également faire l'objet de **réutilisations**: leurs tessons peuvent être utilisés comme élément architectural (pavage, éléments de murs, etc.; Peche-Quilichini *et al.*, 2017; Skibo, 2013, p. 147-151; Vieugué, 2010) ou comme outil (estèque, polissoir, fusäole, etc.; Binder *et al.*, 1994; Godon et Lepère, 2006; Skibo, 2013, p. 147-151; Vieugué, 2010; Vieugué, 2015).

## 1.1.8. ABANDON DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### 1.1.8.1. Modifications d'origine naturelle

Lorsque les récipients céramiques, ou leurs fragments recyclés, deviennent inutilisables, ils sont **abandonnés** dans des espaces de rejet, ou dans les zones d'activités où ils ont été

utilisés jusqu'à leur dégradation (DeBoer et Lathrap, 1979). Bien que la céramique soit un matériau relativement résistant, elle peut alors subir des **dégradations** de diverses natures (Rye, 1981, p. 9; Schneider, 2016).

Tout d'abord, celle-ci peut être brisée, ébréchée ou abrasée du fait de divers **mécanismes physiques** (déplacements, frottements, piétinements, etc.; Nielsen, 1991; Skibo *et al.*, 1997).

Des **modifications minéralogiques ou chimiques** de la pâte céramique peuvent également se mettre en place, selon la nature de la pâte et le type d'environnement d'enfouissement (Schneider, 2016). Une des sources de dégradation des récipients et des tessons céramiques est notamment la circulation de l'eau de ruissellement. Les écoulements d'eau sont susceptibles de déposer des sels solubles dans les poteries archéologiques, formant, par exemple, des concrétions de carbonate de calcium, ou enrichissant les tessons en soufre ou en phosphore (Arnold, 2005; Rye, 1981, p. 57; Schneider, 2016). Les dépôts qui se créent après l'abandon du récipient s'identifient souvent relativement aisément car ils couvrent indifféremment les surfaces interne, externe, les tranches des tessons, ainsi que les autres artefacts retrouvés sur le site (Rye, 1981, p. 57). La cristallisation de sels déposés par les eaux de ruissellement au sein de la matrice céramique peut également entraîner l'éclatement de la surface ou des parois des récipients archéologique (O'Brien, 1990).

Les eaux de ruissellement, notamment si celles-ci sont acides, peuvent aussi solubiliser une partie des matériaux présents dans le tesson : matière organique, fer, calcium, potassium, etc. (Rye, 1981, p. 120; Schneider, 2016).

#### 1.1.8.2. Modifications post-fouilles

Au cours du temps qui suit leur enfouissement, les tessons atteignent un équilibre biologique, physique et chimique avec leur environnement (Rye, 1981, p. 9). Cet équilibre est rompu à la fouille : le changement d'environnement (humidité, température) et les manipulations peuvent à nouveau engendrer des **dégradations** des tessons (Rye, 1981, p. 10).

Le **lavage** à l'eau est susceptible d'éliminer d'éventuelles peintures solubles en milieu aqueux, des matériaux organiques absorbés dans les parois ou des traces de suies en surface (Rye, 1981, p. 11). L'utilisation de détergents ou d'acides entraîne une dégradation de la structure des céramiques, en particulier des récipients qui contiennent des carbonates de calcium (Rye, 1981, p. 10), ainsi que de la matière organique absorbée dans leurs parois.

Le **stockage** du matériel peut également engendrer des modifications par des ajouts de substances polluantes issues des contenants : contamination au plomb lorsque le matériel est stocké dans du papier journal (D. Binder, communication personnelle), absorption de plastifiants issus de mini-grips en plastique (Barnard *et al.*, 2007a; Isaksson et Hallgren, 2012), absorption de molécules organiques volatiles issues des substances modernes stockées à proximité (Washburn *et al.*, 2014), etc.

## 1.2. APPORTS ET PERTES DE MATIÈRE ORGANIQUE AU COURS DE LA CHAÎNE OPÉRATOIRE

### 1.2.1. DÉFINITIONS

#### 1.2.1.1. La matière organique

En chimie, on utilise l'adjectif « **organique** » pour qualifier les matériaux constitués de molécules possédant un squelette hydrogénéocarboné, contenant souvent de l'oxygène et parfois de l'azote, du soufre ou du phosphore. Lorsqu'elles sont d'origine naturelle, ces substances sont synthétisées au sein des êtres vivants par conversion de composés inorganiques carbonés (Killops et Killops, 2009, p. 13).

Il est à noter que la littérature en archéologie fait parfois référence à des matériaux « organiques » pour désigner des produits d'origine **biologique**, quelle que soit leur composition chimique, tels que des os brûlés ou des coquilles (Crombé, 2009; Mariotti Lippi et Pallecchi, 2016; Shepard, 1956, p. 26). Du point de vue du chimiste, ces matériaux sont pourtant majoritairement inorganiques, et bien qu'ils possèdent une fraction organique (collagène, protéines, conchyoline par exemple), leur faible quantité n'aura que peu d'impact sur la quantité globale de matière organique dans la pâte.

#### 1.2.1.2. Interactions entre la matière organique et la matrice céramique

##### 1.2.1.2.1. Adsorption

L'**adsorption** met en jeu des interactions chimiques entre la matière organique et la surface de la céramique et dépend donc de leurs compositions chimiques respectives (Killops et Killops, 2009, p. 304; Shepard, 1956, p. 368). La principale étape de la chaîne opératoire qui permet d'influencer ce type d'interaction est celle de la sélection des terres argileuses et des dégraissants ajoutés.

Ces interactions sont susceptibles d'intervenir à la fois lorsque la pâte est sous forme crue et lorsqu'elle est cuite. A l'état cru, les différents minéraux argileux ont en effet une affinité variable avec la matière organique qui se traduit par la mise en place de complexes argilo-humiques (Drouin *et al.*, 2010; Lagaly *et al.*, 1984; Meyers et Quinn, 1973; Vissac *et al.*, 2017), ce qui peut influencer sur la quantité de matière organique présente naturellement dans la terre, mais également sur l'efficacité de sa combustion au moment de la cuisson (Rice, 1987, p. 88). Ce type d'interaction peut également se mettre en place lorsque le récipient est cuit: la nature minéralogique et chimique de la pâte céramique est susceptible d'influencer sur les interactions avec la matière organique durant l'utilisation du récipient et après son abandon (Goldenberg *et al.*, 2014; Stacey, 2009).

### 1.2.1.2.2. Absorption

L'**absorption** est un mécanisme physique qui implique la pénétration d'une substance au sein de pores et qui est, de ce fait, déterminé par la porosité ouverte du récipient (Killops et Killops, 2009, p. 304; Shepard, 1956, p. 368). Si ce type d'interactions peut avoir des répercussions au cours de la cuisson (notamment sur la cinétique de la combustion de la matière organique ; Gabasio *et al.*, 1986 ; Johnson *et al.*, 1988 ; Nicholson et Ross, 1970 ; Rice, 1987, p. 88), les mécanismes d'absorption ont surtout un effet important sur les apports et les pertes de matière organique après la cuisson. Du degré de porosité dépendent ainsi la quantité de matière organique absorbée et sa profondeur de pénétration au sein de la paroi lors du traitement des surfaces, au cours de l'usage du récipient ou après son abandon (Evershed, 2008a ; Shepard, 1956, p. 126).

La quantité de porosité ouverte est conditionnée par de nombreuses étapes de la chaîne opératoire (voir Tableau 3).

Chaîne opératoire de fabrication	Sélection et préparation des terres	Beaucoup de dégraissant minéral Homogénéisation de la pâte	Dégraissant organique
	Traitement des surfaces crues	Brunissage (lissage)	
	Cuisson	Cuisson à haute température	Cuisson à basse température
	Traitement des surfaces cuites	Enduction des surfaces	
	<b>Porosité résultante</b>	<b>Faible</b>	<b>Moyenne</b>

Tab. 3. Modifications de la porosité ouverte à différentes étapes de la chaîne opératoire (d'après les références ci-dessous)

Comme nous l'avons déjà mentionné (paragraphe 2.2.1.2), l'ajout de **dégraissant** organique a une forte influence sur la porosité, puisque celui-ci permet la formation de pores en carbonisant à la cuisson (Echallier, 1984 ; Gosselain, 2002, p. 36 ; London, 1981 ; Rye, 1981, p. 33-34). Le dégraissant minéral est également susceptible de favoriser la porosité de la pâte, s'il est ajouté en grandes quantités (Bronitsky, 1986, p. 226 ; Skibo, 2013, p. 40).

La qualité de l'**homogénéisation** de la pâte a une influence sur la porosité du récipient une fois cuit puisque ce procédé a notamment pour but d'éliminer les bulles d'air. Ainsi, lorsqu'une pâte a été travaillée de façon approfondie, les pores sont très homogènes et de dimensions réduites (Rye, 1981, p. 40).

Les **traitements de surface sur pâte crue** modifient la surface de la pâte. Le brunissage, en particulier, entraîne une compaction du matériau et une réorientation des inclusions non-plastiques (Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 138). La densification de la pâte qui en résulte au niveau des surfaces limite la perméabilité du récipient (Balfet *et al.*, 1989, p. 73 ; Rice, 1987, p. 232).

Durant la **cuisson**, la porosité du récipient céramique subit d'importantes modifications. Avec l'élimination de la matière organique, de l'eau et d'autres volatiles, la porosité augmente jusqu'à 10 % en début de cuisson (Rice, 1987, p. 351; Rye, 1981, p. 122; Shepard, 1956, p. 126). Elle diminue ensuite fortement à partir du début de la vitrification d'une partie des minéraux (généralement autour de 800°C) qui engendre un comblement progressif des pores.

Les **traitements de surface post-cuisson** consistent dans la plupart des cas à recouvrir les surfaces avec un autre matériau. Ces procédés ont donc une incidence sur la porosité ouverte (DeBoer et Lathrap, 1979; Echallier, 1984; Gosselain, 2002, p. 190; Harry *et al.*, 2009; Henrickson et McDonald, 1983; Longacre *et al.*, 2000; Rice, 1987, p. 163-164 et 231-232; Schiffer, 1990; Skibo *et al.*, 1997; Tite, 1999), bien que leur efficacité réelle d'imperméabilisation semble parfois être seulement partielle (Gosselain, 2002, p. 183; Romanus *et al.*, 2009).

## 1.2.2. APPORTS DE MATIÈRE ORGANIQUE

### 1.2.2.1. Choix et préparation des terres

#### 1.2.2.1.1. Matière organique naturelle

La matière organique est une **composante naturelle des terres argileuses**, présente en quantité variable (jusqu'à 20% dans les terres les plus riches) en fonction du type de dépôt (Gabasio *et al.*, 1986; Johnson *et al.*, 1988; Lepère, 2009, p. 62; Rice, 1987, p. 37; Rye, 1981, p. 29). Par exemple, les terres argileuses de dépôts primaires contiennent souvent bien moins de matière organique que les terres issues de contextes secondaires et sont donc beaucoup moins plastiques (Rice, 1987, p. 37; Shepard, 1956, p. 19).

La terre peut s'enrichir en matière organique par l'infiltration des eaux de ruissellement (Tankersley *et al.*, 1987), via la décomposition directe de la végétation et de l'humus dans les sols (Gabasio *et al.*, 1986; Johnson *et al.*, 1988; Shepard, 1956, p. 18) ou du fait de l'activité bactérienne (Glick, 1936). Certains dépôts argileux particuliers sont très riches en charbons bitumineux ou en lignite<sup>10</sup> (Johnson *et al.*, 1988; Shepard, 1956, p. 19). Les quantités de carbone lié à la matière organique décomposée ou en décomposition sont par ailleurs parfois suffisamment importantes pour fausser les datations au radiocarbone (Gabasio *et al.*, 1986; Tankersley *et al.*, 1987).

#### 1.2.2.1.2. Modifications anthropiques

Comme les dégraissants minéraux, les **dégraissants organiques** influent sur la plasticité de la pâte, son retrait au séchage et son comportement à la cuisson (Lepère, 2009, p. 44; London, 1981; Maritan *et al.*, 2006; Oberweiler, 2006; Schiffer et Skibo, 1987, p. 603; Sestier, 2005). Nous mentionnerons tout d'abord les dégraissants d'origine végétale ou animale (fragments de tiges, mousses, graines, fibres de toison, etc.), qui sont susceptibles

---

10. Matériau formé par la décomposition végétale, constitué d'un mélange de cires, résines et de dérivés aromatiques issus des matériaux ligneux du bois (Johnson *et al.*, 1988).

de contribuer à l'apport en matière organique au sein de la pâte, notamment sous la forme de cires ou de terpènes.

Ce type de dégraissant peut être ajouté pour faciliter le montage du récipient et son séchage en renforçant les parois de pâte crue (Sestier, 2005; Sestier *et al.*, 2011) ou pour créer un récipient poreux (Gosselain, 2002, p. 36; London, 1981; Mariotti Lippi et Pallecchi, 2016). L'utilisation de dégraissants ajoutés d'origine végétale n'est pas rare durant la Préhistoire et la Protohistoire: on a retrouvé des céramiques dégraissées avec des fibres végétales comme de la paille ou des céréales (Kreiter, 2010; Mariotti Lippi et Pallecchi, 2016; Spataro, 2006; Szakmány et Starnini, 2007; Vanmontfort, 2006), de la mousse (Constantin et Kuijper, 2002; Jan et Savary, 2017; Sestier *et al.*, 2011), du fumier (London, 1981), des graines de pavot (Bakels *et al.*, 1992), du crottin d'herbivore et des poils animaux (Mariotti Lippi et Pallecchi, 2016; Oberweiler, 2006) et peut-être avec des fibres d'origine animale (de la viande?; Mariotti Lippi et Pallecchi, 2016; Pallecchi, 1995).

Les ajouts organiques à la pâte ne se font pas nécessairement sous forme solide. Le fumier, par exemple, attesté dans de nombreux exemples ethnographiques ou archéologiques (Duistermaat, 2016; Glick, 1936; London, 1981), comprend également une **partie liquide, sans morphologie particulière**. D'autres substances, comme du sang ou des huiles d'origine marine (Harry *et al.*, 2009; Rice, 1987, p. 119; Solazzo et Erhardt, 2007), de la cire d'abeille (Vellard, 1939, p. 81 et 98) ou des extraits végétaux (Glick, 1936; Shepard, 1956, p. 52) ont été mentionnés. Ces ajouts de matière organique « liquide » sont parfois qualifiés de « **solution organique** » (Ilyushina, 2016).

De même qu'un dégraissant solide, ces adjonctions sont susceptibles de modifier les propriétés de la pâte argileuse. Cependant, leur effet réel reste difficile à appréhender car les explications données dans la littérature sont très évasives et parfois contradictoires d'un auteur à l'autre. Les termes employés sont également peu précis et rarement définis. L'ajout de matériaux comme du sang pourrait avoir un impact sur le récipient cuit en diminuant le poids de la poterie (Duistermaat, 2016; Shepard, 1956, p. 53) et en renforçant la résistance et l'étanchéité des parois de récipients peu cuits (Harry *et al.*, 2009). Ce type d'adjonction semble également améliorer la qualité de la pâte (London, 1981) en augmentant sa plasticité (Duistermaat, 2016; London, 1981; Rye, 1981, p. 31; Shepard, 1956, p. 52) ou en limitant sa fissuration au séchage (Oberweiler, 2006). Ces effets sont expliqués dans la littérature par divers mécanismes: formation de gel (London, 1981), décomposition des particules / dispersion / défloculation<sup>11</sup> en lien avec le pH ou le rôle de « colloïde protecteur » de la matière organique (London, 1981; Oberweiler, 2006; Shepard, 1956, p. 52). Ces données restent cependant très théoriques et, à notre connaissance, peu d'approches expérimentales ont été mises en place pour approfondir cette question. Lors des expérimentations menées

---

11. Dispersion des particules argileuses qui étaient présentes sous forme d'agrégats. La défloculation entraîne la diminution de la taille des particules et augmente la quantité de matière en suspension dans un liquide (Montana, 2016; Shepard, 1956, p. 369).



par K.G. Harry et ses collaborateurs, l'ajout de sang ou d'huile de mammifère marin a plutôt dégradé la qualité de la pâte, la rendant impropre au montage et au séchage (Harry *et al.*, 2009). L'effet des « solutions organiques » sur les propriétés de la pâte crue et du récipient, ainsi que les mécanismes chimiques qui y sont liés restent donc largement à explorer.

#### 1.2.2.2. Fabrication des récipients

Au cours du **montage du récipient et des transformations des surfaces**, il est peu probable que la pâte argileuse entre en contact avec de la matière organique, sauf si les outils utilisés sont eux-mêmes de nature organique. Ainsi, le patinage qui consiste en un graissage des surfaces à l'aide de poils animaux (voir Figure 15; Lepère, 2009, p. 73; 2014) est susceptible de déposer sur la surface de la matière organique comme le suint, une graisse présente dans les toisons.



Fig. 1.15. Traitement de surface par patinage sur des récipients expérimentaux (dans Lepère, 2014). a) mise en place du traitement de surface, b) négatif de poil sur la surface patinée, c) empreintes digitales imprimées dans la graisse déposée par le patinage (d'après Lepère, 2014). Photos C. Lepère.

Quelques exemples ethnographiques mentionnent également des applications directes de matériaux organiques avant la cuisson, sur les surfaces crues de récipients déjà façonnés (Bollong *et al.*, 1993; Harry *et al.*, 2009).

Les **peintures** qui peuvent être appliquées sur les surfaces crues sont généralement constituées de pigments minéraux susceptibles de résister aux températures de cuisson (Shepard, 1956, p. 31). L'application de peinture à base de matériaux organiques est cependant également possible: en carbonisant à la cuisson, celle-ci prendra une couleur noire et uniforme (Shepard, 1956, p. 33), ce qui en fait un procédé proche des traitements de surface à chaud (voir paragraphe 1.5).

#### 1.2.2.3. Cuisson

Lors de la **cuisson**, le combustible, d'origine végétale ou animale, est souvent en contact direct avec les récipients (Balfet *et al.*, 1989, p. 67-68; DeBoer et Lathrap, 1979; Gosselain, 1992b). Ce procédé peut entraîner la pénétration de matière organique plus ou moins

dégradée au sein des parois, de même que le contact avec la fumée issue de la combustion (Gabasio *et al.*, 1986).

#### 1.2.2.4. Traitements post-cuisson

##### 1.2.2.4.1. A chaud

Lors des **traitements à chaud** impliquant des substances organiques sous forme liquide, dissoute ou fondue, celles-ci semblent véritablement pénétrer dans l'épaisseur des parois (Martineau et Pétrequin, 2000). Les expérimentations menées par C. Lepère ont effectivement révélé, outre des surfaces noircies, de larges bandes foncées dans les tranches, le long de la surface des parois, pour des récipients cuits en conditions oxydantes (voir Figure 16a; Lepère, 2009, p. 451; Martineau et Pétrequin, 2000). Il semble que la forme et l'épaisseur de ces franges foncées soit par ailleurs variable selon le type de matériau organique utilisé, la température de la surface et sa porosité (Lepère, 2009, p. 451; Shepard, 1956, p. 126).

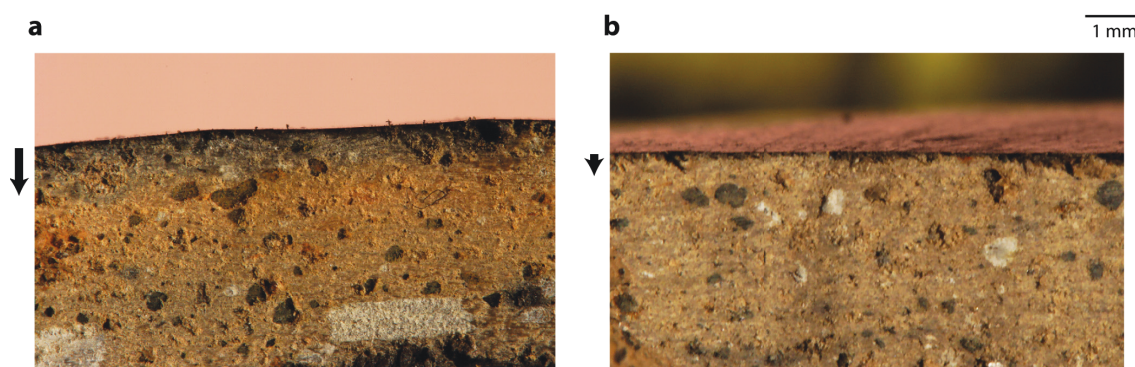


Fig. 1.16. Observation des tranches de récipients expérimentaux, cuits en atmosphère oxydante, et dont les surfaces ont subi un traitement à chaud par : a) trempage, b) enfumage (d'après Lepère, 2009, p. 463). Les flèches indiquent la profondeur de pénétration supposée de la substance organique dans l'épaisseur de la paroi (d'après Lepère, 2009, p. 463). Photos C. Lepère.

Dans le cas de l'enfumage, la profondeur de pénétration de la substance organique est nettement plus réduite, formant simplement une fine couche noire en surface (voir Figure 16b; Lepère, 2009, p. 451).

Selon la plupart des auteurs, ce type de traitements engendre un dépôt de carbone sur la surface de la céramique, mais la nature organique ou minéralisée de ce dépôt n'est généralement pas précisée (Echallier, 1984; Lepère, 2009, p. 457; Longacre *et al.*, 2000; Shepard, 1956, p. 126). Il n'est pourtant pas exclu que, malgré la carbonisation d'une partie de la substance en contact avec la surface, de la matière organique non dégradée s'absorbe également au sein des parois lors de ce type de traitement. Cette hypothèse est d'autant plus probable dans le cas où la céramique reste en contact avec la matière organique au cours de son refroidissement (Gosselain, 2002, p. 188; Lepère, 2009, p. 330).

#### 1.2.2.4.2. Après refroidissement

Comme nous l'avons déjà mentionné (paragraphe 1.5.2), les **traitements de surface après refroidissement** mettent surtout en jeu des matériaux organiques. L'application de ces substances sur les parois des récipients est donc susceptible d'engendrer un apport important de matière organique en surface, mais également dans l'épaisseur des parois (Harry *et al.*, 2009). La matière organique pouvant s'absorber dans les pores et les obturer (voir Figure 17) ou former d'un film hydrophobe en s'adsorbant sur la surface, ces propriétés justifient l'utilisation de ces traitements pour l'imperméabilisation du récipient (Harry *et al.*, 2009; Romanus *et al.*, 2009).

Les surfaces peuvent également faire l'objet d'une modification de couleur après la cuisson : bien que les matériaux utilisés comme **peinture** soient souvent d'origine minérale, on peut également utiliser des substances organiques (brais, résines, extraits végétaux; Connan *et al.*, 2004; Echallier, 1984; Rice, 1987, p. 148-149; Rye, 1981, p. 40-41; Shepard,

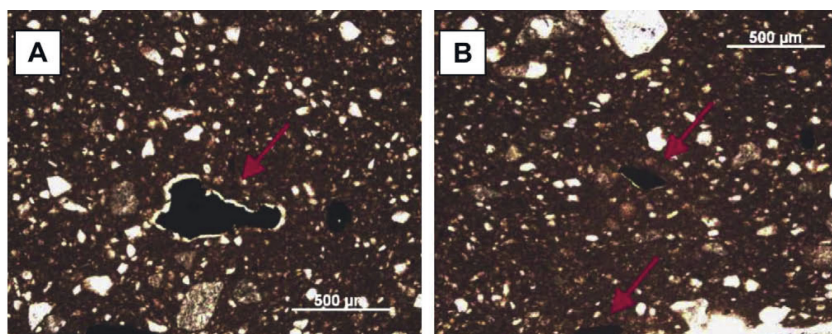


Fig. 1.17. Lames minces de céramiques expérimentales : A) sans traitement de surface, B) avec une surface enduite de poix. Les flèches rouges indiquent les inclusions de chamotte (noires) avec le réseau de pores qui les entoure (en A) et les pores comblés autour de ces inclusions (en B; dans Romanus *et al.*, 2009).

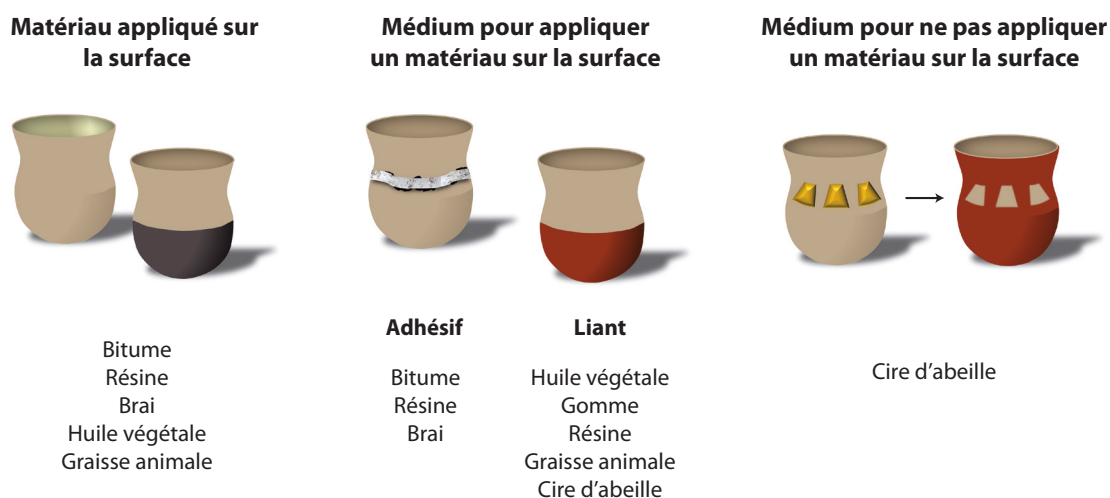


Fig. 1.18. Utilisations de substances organiques pour modifier les surfaces des récipients céramiques à froid (d'après Connan *et al.*, 2004; Pétrequin et Voruz, 1982; Rice, 1987, p. 148-149; Rye, 1981, p. 40-44; Shepard, 1956, p. 32).

1956, p. 43). Des matériaux organiques peuvent également être mélangés avec des colorants minéraux avant l'application de la couleur, pour servir de liant (Figure 18 ; Rice, 1987, p. 149 ; Shepard, 1956, p. 32). Avant la coloration des surfaces, des matériaux organiques (feuilles, cire d'abeille, etc.) peuvent être appliqués pour masquer certaines zones ; ils sont ensuite retirés après l'étape de peinture de façon à laisser des parties non colorées (Figure 18 ; Rice, 1987, p. 149 ; Rye, 1981, p. 43-44).

Lorsque des éléments de surface sont appliqués sur la surface, ils sont souvent encollés à l'aide d'adhésifs d'origine organique comme des résines ou du brai de bouleau (Mirabaud *et al.*, 2016 ; Pétrequin et Voruz, 1982).

#### 1.2.2.5. Usage des récipients céramiques

L'**utilisation d'un récipient** est l'une des étapes de la chaîne opératoire céramique qui favorise le plus la mise en contact avec une matière organique. Tout d'abord, l'ensemble des activités liées au domaine alimentaire mettent en jeu des contenus d'origine organique. C'est également le cas d'autre type d'usage, comme l'éclairage et la combustion, l'élevage des abeilles domestiques<sup>12</sup>, la fabrication et la conservation d'adhésifs, de colorants<sup>13</sup> ou de produits cosmétiques et médicinaux.

Une poterie fait, de plus, rarement l'objet d'une unique utilisation et l'usage répété (céramiques alimentaires par exemple) ou de longue durée (vases de stockage) des récipients favorise l'absorption de la matière organique.

Enfin, de nombreuses utilisations requièrent le chauffage du contenu qui, lorsqu'il est modéré, diminue la viscosité des substances organiques, favorisant ainsi leur absorption au sein des parois céramiques (Charters *et al.*, 1997 ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Evershed, 2008b ; Heron et Evershed, 1993).

Ces observations ont été notamment étudiées grâce à des analyses chimiques et seront discutées, pour les matériaux lipidiques, au cours du Chapitre II.

#### 1.2.2.6. Entretien et recyclage des récipients céramiques

Comme nous l'avons détaillé au paragraphe 1.7.1, ce sont majoritairement des substances organiques qui sont utilisées dans le cadre de **réparations** des récipients céramiques : liens en fibres végétales ou animales, résines, brais de bouleau, bitume, colles organiques etc. (Bosquet *et al.*, 2001 ; Connan *et al.*, 2004 ; DeBoer et Lathrap, 1979 ; Elburg et Stäuble, 2011 ; Pesonen et Leskinen, 2009 ; Regert, 2004 ; 2007 ; Tegel *et al.*, 2012). Si les fibres végétales ou animales créent peu d'interaction avec la matrice céramique, les matières adhésives organiques sont, elles, susceptibles de s'absorber au sein des parois, de la même façon que lors d'un usage. Des inductions de surface liées à l'**entretien** des récipients (enduit

---

12. L'utilisation d'un récipient céramique comme ruche peut entraîner l'absorption de cire d'abeille dans les parois (Evershed *et al.*, 2003).

13. Matériau colorant d'origine organique, souvent utilisé sous forme dissoute dans l'eau (Pradeau, 2015, p. 36)

de graisses animales par exemple, Harry *et al.*, 2009) peuvent également engendrer une absorption de substances organiques dans la matrice céramique.

Lorsque les récipients sont **recyclés**, leur contenu peut à nouveau être de nature organique et s'accumuler dans les parois. Dans le cas du recyclage des tessons pour paver des zones de foyer, des substances alimentaires peuvent être accidentellement renversées sur le sol. Lorsqu'ils sont réutilisés comme outils, leur mise en contact avec de la matière organique est limitée, notamment si leur usage est lié à la fabrication de récipients céramiques ou comme fusaiöle (Vieugué, 2015). Lorsqu'ils sont réemployés dans le travail des peaux animales (Vieugué, 2015), en revanche, une absorption de matière organique n'est pas à exclure.

#### 1.2.2.7. Abandon des récipients céramiques

**Après l'abandon** du récipient, les parois céramiques sont susceptibles d'absorber de la matière organique de diverses manières :

- Rejet de matériaux organiques (déchets alimentaires, de production d'adhésifs, déjections humaines et animales, etc.) dans les mêmes zones que le récipient ou les tessons (Arbogast *et al.*, 1997);
- Percolation de matière organique à travers le sédiment, notamment dans le cadre d'activités d'élevage et de parage des animaux;
- Absorption de la matière organique naturellement présente dans le sédiment environnant (Heron *et al.*, 1991; Regert, 2011);
- Production de matière organique liée à l'activité de microorganismes au sein même de la matrice céramique (Eerkens, 2007).

**Après la fouille**, les absorptions de matière organique sont considérées comme des contaminations. Celles-ci regroupent les matériaux polymères destinés à la consolidation

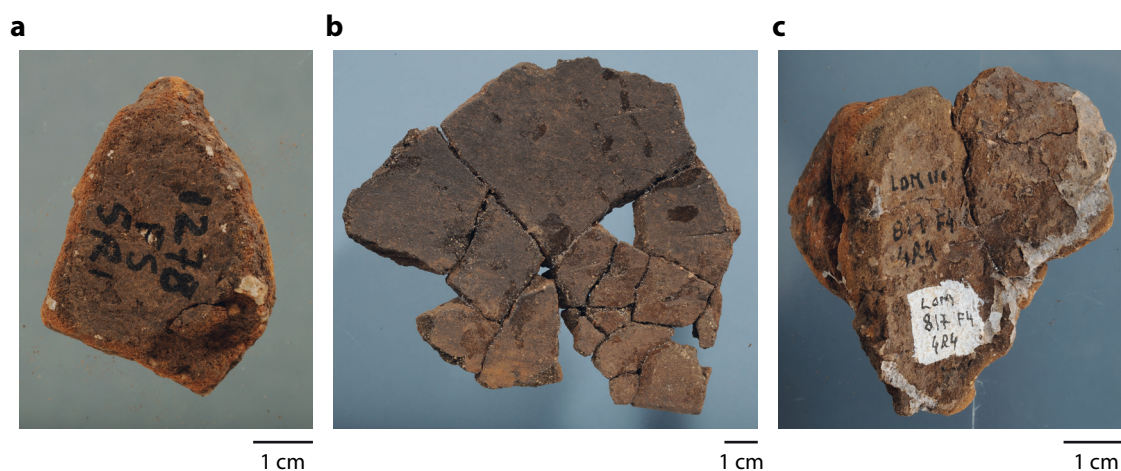


Fig. 1.19. Exemples de contaminations de matériaux partiellement organiques sur des tessons archéologiques. a) marquage, b) encollage de tessons, c) encollage, aplats de correcteur blanc et marquage. Tessons issus de la fouille de Saint Vallier de Thieu - Grotte Lombard (Alpes Maritimes). Photos J.-D. Strich.

du matériel, les colles permettant le remontage des tessons, les solvants des encres de marquage, les matériaux qui migrent depuis les matériaux de conditionnement (stabilisants et plastifiants des mini-grips, cellulose du papier etc.), ainsi que la matière organique naturellement présente sur la peau, qui se dépose en surface des tessons lors de leur manipulation (voir Figure 19; Rye, 1981, p. 10-12).

### 1.2.3. PERTES DE MATIÈRE ORGANIQUE

#### 1.2.3.1. Fabrication du récipient

Lors de la **transformation anthropique de la terre argileuse**, le potier peut effectuer un tri, de façon à retirer les fragments de végétaux de plus grosse dimension. Ce type d'intervention n'aura cependant que peu d'impact sur la fraction organique totale contenue dans la pâte.

La majorité de la matière organique issue de la pâte argileuse ou des traitements qui ont été appliqués sur les surfaces du récipient est, par contre, détruite pendant **la cuisson**. C'est le cas de la matière organique présente sous forme amorphe (Rice, 1987, p. 88), mais aussi des dégraissants organiques dont la combustion complète laisse des porosités de formes et de dimensions spécifiques qui peuvent être identifiées par l'observation microscopique (Echallier, 1984; Kreiter, 2010; Szakmány et Starnini, 2007). La cinétique de combustion de la matière organique dépend cependant de plusieurs paramètres : conditions de cuisson, épaisseur des parois et nature des minéraux argileux (Rice, 1987, p. 88; Shepard, 1956, p. 21).

La **température de cuisson**, tout d'abord, a un effet important sur le rendement de combustion. Si la matière organique commence à se transformer entre 200°C et 400°C, avec la perte des groupements oxygénés, il faut néanmoins généralement atteindre des températures au-dessus de 600°C pour la consumer en intégralité (Gabasio *et al.*, 1986; Johnson *et al.*, 1988; Rice, 1987, p. 88; Rye, 1981, p. 108; Shepard, 1956, p. 21).

Le **temps de cuisson** est également une donnée à prendre en compte car la dégradation de la matière organique est dépendante du transfert de chaleur à l'intérieur des parois de la céramique (Nicholson et Ross, 1970). Lors de cuissons de courte durée (moins de 30 min) et à faible température (moins de 600°C), la matière organique est donc susceptible de n'avoir été que partiellement dégradée (Heron et Evershed, 1993; Johnson *et al.*, 1988; Rice, 1987, p. 88).

Si **l'atmosphère de cuisson** semble avoir un effet minime sur la cinétique de combustion, la **porosité de la matrice céramique et sa composition** sont des paramètres déterminants (Gabasio *et al.*, 1986; Johnson *et al.*, 1988; Nicholson et Ross, 1970; Rice, 1987, p. 88). Les minéraux argileux ont, en effet, une affinité variable avec la matière organique selon leur nature : dans des argiles de type smectite, par exemple, la combustion est limitée par les interactions minéral-organique (Rice, 1987, p. 88).

La présence de matière organique non totalement oxydée dans la pâte peut être identifiée grâce à la couleur noire du cœur et des parois (pour des cuissons en conditions oxydantes, à faible température ou dans le cas d'une céramique très peu poreuse; Echallier, 1984; Kaal

*et al.*, 2013; London, 1981; Maritan *et al.*, 2006; Nicholson et Ross, 1970; Rice, 1987, p. 88; Rye, 1981, p. 108; Schneider *et al.*, 1991; Shepard, 1956, p. 21-23).

Enfin, les procédés d'**enduction à chaud** se faisant à haute température (en sortie de cuisson), une partie de la matière organique est susceptible d'être dégradée au moment même de son application (Gosselain, 2002, p. 183).

#### 1.2.3.2. Utilisation

Dès la fin de la première utilisation, la matière organique absorbée commence à être dégradée par des processus biologiques et chimiques, en particulier lorsque le récipient est stocké entre les utilisations, exposé à l'air et à la lumière.

L'**utilisation** de la céramique en elle-même peut engendrer une dégradation de la matière organique qui est absorbée dans les parois (volatilisation, carbonisation, etc.), notamment dans le cas où le récipient est exposé à une source de chaleur. Le **nettoyage** des récipients, à l'eau ou par frottements peut entraîner la disparition d'une partie de la matière organique présente dans le récipient sous forme absorbée ou de résidus de surface (Duplaix-Rata, 1995; Skibo, 2013, p. 129-132). Lors du **recyclage** de tessons, par exemple pour paver une zone de foyer, ceux-ci peuvent être recuits à haute température, ce qui dégrade la matière organique qui y est potentiellement absorbée.

Ces différents mécanismes chimiques de dégradation, étudiés en chimie organique, seront abordés plus largement dans le Chapitre II.

#### 1.2.3.3. Abandon des récipients et analyse archéologiques

Les mécanismes qui entraînent la plus grande partie de la disparition de matière organique dans les poteries se mettent en place **après son abandon**.

La circulation des eaux de ruissellement est susceptible, d'une part, de solubiliser et d'entraîner une partie de la matière organique, et d'autre part de favoriser les dégradations chimiques et biologiques en humidifiant le milieu.

Ce type de dégradations peut également se mettre en place **après la fouille**, lors du stockage des échantillons, notamment si les conditions de température et d'hygrométrie ne sont pas contrôlées.

Ces mécanismes de nature chimique ou biologique seront également discutés dans le Chapitre II.

### 1.3. SYNTHÈSE

Nous avons rappelé dans ce chapitre que les différents attributs observables d'une céramique archéologiques (forme, volume, nature de la pâte, couleur, porosité, décors, traces d'usures et de contenus, etc.) découlent de l'ensemble des gestes et des outils mis en œuvre au cours des différentes étapes de la chaîne opératoire (Balfet, 1991). Celles-ci

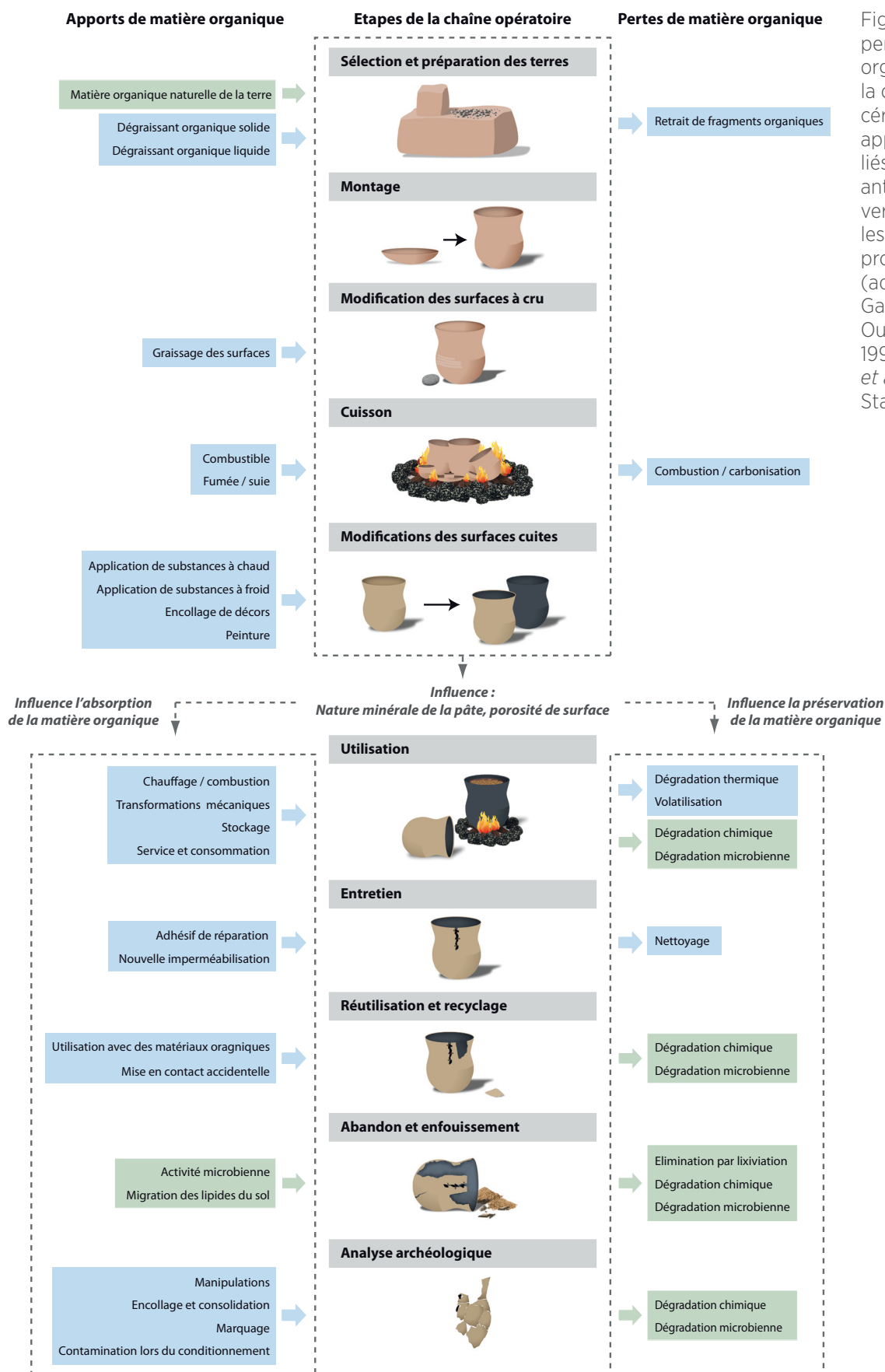


Fig. I.20. Apports et pertes de matière organique au cours de la chaîne opératoire céramique. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels (adapté d'après Gabasio *et al.*, 1986; Oudemans et Boon, 1991; Roffet-Salque *et al.*, sous presse; Stacey, 2009).



peuvent être liées à des contraintes techniques, mais elles sont généralement plutôt encadrées par les traditions techniques relatives aux différents contextes chrono-culturels (Roux, 2016 ; Rye, 1981, p. 4-5).

Les **substances organiques** sont des éléments très importants de cette chaîne opératoire : présentes dans les terres argileuses à l'état naturel, elles font l'objet **d'ajouts et de dégradations** tout au long des étapes de fabrication, d'utilisation et de rejet des récipients céramiques, comme le décrit la Figure 20. Cette omniprésence ne semble pourtant pas reflétée dans la littérature : la matière organique ne fait souvent que l'objet de mention dans les descriptions des chaînes opératoires et son rôle est généralement peu précis. Nous citerons à titre d'exemple les traitements de surface à chaud qui, s'ils ont fait l'objet de quelques études ethnoarchéologiques approfondies (notamment Gosselain, 2002, p. 183-198) restent très mal compris, tant du point de vue des mécanismes physico-chimiques mis en jeu, que des propriétés qu'ils confèrent aux récipients céramiques.

De plus, les **propriétés des poteries**, qui découlent des choix opérés au cours de la fabrication, ont une **influence sur les mécanismes d'absorption et de dégradation** de la matière organique après la cuisson du récipient (voir Figure 20).

# chapitre II

## ANALYSES DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES, UN ÉTAT DE L'ART

---

Ce chapitre sera consacré, dans une première partie, à un bref historique des méthodes d'analyse de la matière organique extraite des céramiques archéologiques. Nous détaillerons ensuite les données issues de la littérature en archéologie biomoléculaire qui permettent actuellement de comprendre les modalités d'absorption et de dégradation de la matière organique dans les poteries. Enfin, nous ferons une synthèse des résultats archéologiques publiés sur les récipients céramiques de la Préhistoire et la Protohistoire d'Europe et du Proche-Orient, tant en termes de préservation des lipides que de diversité des substances naturelles identifiées.

### II.1. ANALYSE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE AMORPHE ARCHÉOLOGIQUE

#### II.1.1. PREMIERS TESTS

La **matière organique potentiellement préservée sur les sites archéologiques** a très tôt intéressé les archéologues, notamment parce qu'elle est parfois visible à l'œil nu sous forme de résidus adhérant à la surface des céramiques ou des outils lithiques, ou sous forme de fragments libres dans le sédiment. Ces matériaux amorphes ne peuvent être identifiés grâce à leur **morphologie** ; tester leurs **propriétés physico-chimiques** telles que leur viscosité, leur point de fusion, leur odeur, voire leur goût a donc été longtemps un des seuls moyens de les caractériser. Des analyses utilisant des réactions chimiques par voie humide ont aussi été réalisées : solubilisation dans divers solvants, réactions à différents réactifs, « spot tests », combustion ou distillation (Cotte et Cotte, 1917 ; Gay, 1979 ; Griffiths, 1978 ; Lucas, 1914 ; Moss, 1910).

Les conclusions obtenues lors de ces études sont relativement limitées et ne permettent pas d'identifier l'origine naturelle de la matière organique. Ces imprécisions sont principalement dues à l'absence de techniques analytiques pour la détection et la caractérisation de faible quantité de matière organique (Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993), techniques qui vont peu à peu être développées au cours du XX<sup>ème</sup> siècle.

## II.1.2. **EXPÉRIMENTATIONS D'IMPRÉGNATION ET DE PRÉSERVATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES CÉRAMIQUES**

Concernant la poterie, si des résidus amorphes ont été très souvent observés, les premières études sur le matériel archéologique se sont d'abord interrogées sur la **capacité de la céramique à absorber la matière organique lors de l'utilisation des récipients**. Des molécules organiques, relativement peu dégradées, ont en effet pu être extraites de céramiques antiques et médiévales (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Evershed *et al.*, 1990 ; Heron *et al.*, 1991). Il a de plus été démontré que celles-ci avaient peu de chance d'être issues d'une **migration depuis le sédiment vers la matrice céramique** puisque leur quantité et leur distribution se sont avérées très différentes de celles du sédiment (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Evershed *et al.*, 1990 ; Heron *et al.*, 1991).

Dans les années qui ont suivi, des expérimentations ont démontré l'absorption de la matière organique au sein des parois céramiques **au cours de l'usage d'un récipient**, même après une unique utilisation (Charters *et al.*, 1997 ; Evershed *et al.*, 1995a). De nombreuses substances naturelles ont pu être testées et ont montré qu'elles étaient susceptibles de s'absorber au sein de la matrice inorganique : matériaux végétaux, graisses animales, cire d'abeille (Charters *et al.*, 1995 ; 1997 ; Evershed *et al.*, 1995a). Par ailleurs, comme ces matériaux sont susceptibles de **se transformer sous l'effet d'actions anthropiques**, notamment lorsqu'ils sont chauffés, des expérimentations ont été mises en place pour rendre compte de ces modifications (Charters *et al.*, 1995 ; 1997 ; Evershed *et al.*, 1995b ; Malainey *et al.*, 1999a ; Patrick *et al.*, 1985 ; Raven *et al.*, 1997). Certains auteurs ont, par ailleurs, essayé de former des **résidus carbonisés en surface** par dégradation thermique de polysaccharides et de protéines, de façon à comprendre leur mode de formation et à fournir un référentiel pour interpréter le signal chimique (Oudemans *et al.*, 2007 ; Pastorova *et al.*, 1993).

Des processus de **dégradation des matériaux organiques** dans les poteries après enfouissement ont également été mis en évidence lors de nombreuses expérimentations, bien qu'ils semblent limités par la présence du matériau céramique (Aillaud, 2001 ; Charters *et al.*, 1995 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Dudd, 1999, p. 211-253 ; Evershed *et al.*, 1991a ; 1995a). Ce type d'expérimentations a notamment fait l'objet de la thèse de S. Aillaud (Aillaud, 2001) dans le but d'évaluer la dégradation des lipides en fonction des conditions d'enfouissement telles que la température, le degré d'hygrométrie et l'activité des microorganismes. Ces travaux ont permis de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de la matière organique au sein de la matrice céramique et de vérifier que l'activité de champignons et de bactéries impliqués dans cette dégradation ne contaminait pas le signal moléculaire lié au contenu du tesson.

### II.1.3. ANALYSES MOLÉCULAIRES

#### II.1.3.1. Le concept de biomarqueur

##### II.1.3.1.1. Biomarqueurs

Le développement des techniques d'analyse et la mise en évidence de l'absorption et de la préservation de la matière organique dans les céramiques archéologiques ont amené à s'interroger sur la caractérisation de l'origine naturelle des matériaux archéologiques. C'est un concept emprunté à la géochimie, notamment utilisé pour identifier l'origine des dépôts pétroliers issus de la dégradation de la matière organique à l'échelle des temps géologiques, qui va alors être développé : le concept de **biomarqueur moléculaire** (Evershed, 1993 ; 2008b ; Evershed *et al.*, 1999 ; Regert, 2011). Définis parfois comme des « fossiles chimiques », ce sont des molécules organiques qui **survivent dans le temps** et dont la **structure n'est pas (ou peu) différente** de celle qu'elles avaient au sein de l'organisme vivant dont elles sont issues (Eglinton et Calvin, 1967 ; Philp et Oung, 1988). Sur la Figure 1, par exemple, l'acide abiétique (a) est un biomarqueur des résines de conifères. A l'échelle des temps archéologiques, les dégradations ont eu lieu sur une période plus courte par rapport aux dérivés pétroliers, mais les échantillons sont aussi susceptibles d'avoir subi des transformations d'origine anthropique qui peuvent également transformer les mélanges moléculaires qui les constituent (Regert, 2007 ; 2011).

L'**identification d'une origine naturelle** se fait à partir de la structure du squelette hydrogénéocarboné de la molécule et de la présence d'insaturations<sup>1</sup> ainsi que de leurs positions, leur nombre et leur stéréochimie (Regert, 2011). Cette approche est donc indissociable des apports de la biochimie pour disposer de **référentiels** des principaux composés moléculaires de chaque genre ou espèce d'êtres vivants. Les biomarqueurs moléculaires ont un niveau de précision variable, selon leur degré d'ubiquité dans les organismes vivants (Evershed, 1993). De plus, les biomarqueurs doivent avoir été préservés

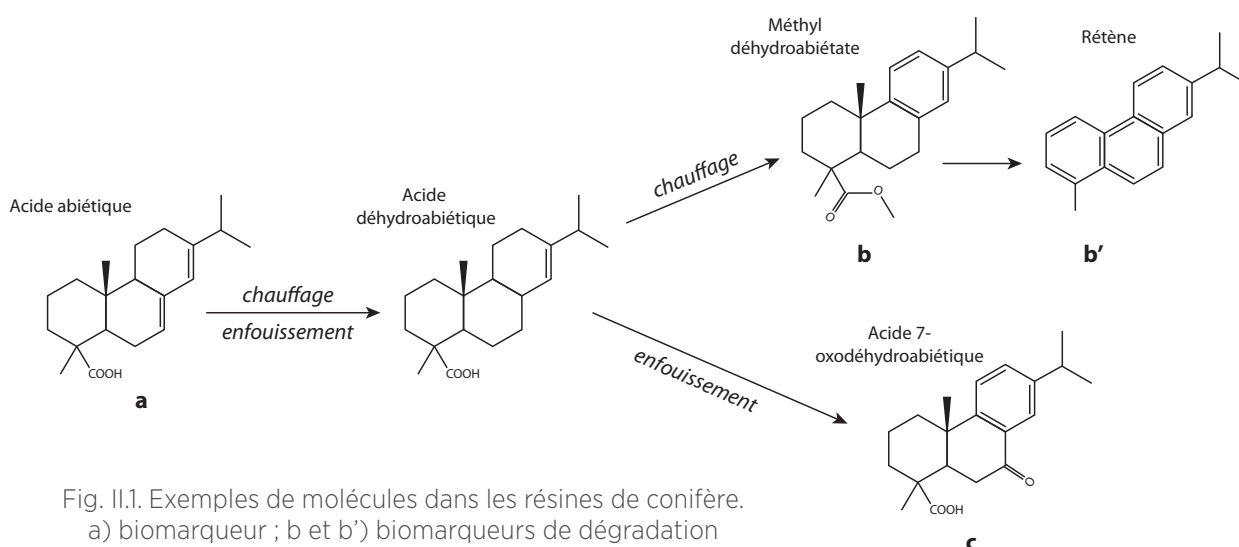


Fig. II.1. Exemples de molécules dans les résines de conifère.

a) biomarqueur ; b et b') biomarqueurs de dégradation anthropique ; c) biomarqueur dégradation naturelle.

1. Une insaturation est une double liaison entre deux atomes de carbone.

dans le temps, c'est pourquoi les molécules de la **famille des lipides** constituent la plupart des biomarqueurs : du fait de leurs propriétés hydrophobes et de leur faible réactivité chimique, ils sont plus souvent retrouvés dans les matériaux archéologiques que d'autres types de composés (voir paragraphe 1.5). L'essentiel de notre discussion dans le cadre de ce travail portera donc sur les lipides, bien que des protéines, des polysaccharides et des flavonoïdes puissent être conservés dans des contextes favorables (Evershed et Tuross, 1996 ; Evershed *et al.*, 2004 ; Oudemans et Boon, 1991 ; Vanden Berghe *et al.*, 2009).

Si certains matériaux possèdent une molécule très spécifique qui permet leur caractérisation immédiate (Heron et Evershed, 1993), bien souvent, c'est plutôt l'association de plusieurs molécules qui est susceptible d'informer sur la nature d'un matériau : c'est sa **signature chimique**, son « empreinte digitale » (Evershed, 1993). Pour identifier les substances naturelles présentes dans les échantillons archéologiques, il faut donc comparer les **cortèges moléculaires** extraits du matériel archéologique avec des référentiels modernes de matériaux. Les premiers référentiels de substances naturelles ont commencé à être établis dès les débuts de la recherche de matière organique dans les céramiques (Charters *et al.*, 1993 ; 1995 ; Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Dudd, 1999 ; Evershed, 1993 ; Hayek *et al.*, 1990 ; Heron *et al.*, 1994 ; LeCarpentier *et al.*, 1987).

Il faut également considérer le fait que les récipients céramiques ont probablement été utilisés à plusieurs reprises, potentiellement avec des matériaux différents, ce qui est susceptible de donner naissance à des profils moléculaires complexes, au sein desquels les composés présents en faible quantité peuvent être difficiles à détecter.

#### II.1.3.1.2. Marqueurs de dégradation anthropique

La matière organique absorbée dans les récipients archéologiques est susceptible d'avoir subi de nombreuses **transformations résultant des activités humaines** et menant à une modification de leur profil moléculaire (Evershed *et al.*, 1991a ; Regert, 2011). Les molécules formées à partir de biomarqueurs, par exemple par le biais d'un chauffage, peuvent alors être porteuses à la fois d'une information sur l'origine naturelle du matériau et sur les transformations qui leur ont été volontairement appliquées : ce sont des **marqueurs de dégradation anthropique** (voir Figure 1b et b').

Des **expérimentations de transformation de substances naturelles**, notamment par chauffage, ont été menées de manière à identifier les mécanismes mis en jeu et les structures moléculaires qui en résultent (Aillaud, 2001 ; Charters *et al.*, 1995 ; Debono Spiteri, 2012 ; Evershed, 2008b ; Evershed *et al.*, 1995b ; 2008a ; Heron *et al.*, 1994 ; Rageot, 2015 ; Raven *et al.*, 1997 ; Regert *et al.*, 2001a). Les résultats de ces études ont montré que les profils moléculaires sont souvent dégradés, perdant parfois leur caractère spécifique et pouvant être confondus avec ceux d'autres matériaux (Dudd et Evershed, 1998 ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a). Lorsque certains matériaux sont chauffés, notamment à haute température, de nouvelles molécules peuvent se former (Connan et Nissenbaum,

2003 ; Evershed *et al.*, 1995b ; 2008a ; Hayek *et al.*, 1990 ; Hjulström *et al.*, 2006 ; Raven *et al.*, 1997). Il semble par ailleurs que bon nombre de ces réactions soient catalysées par les éléments inorganiques de la matrice céramique, et notamment par des ions ou des sels métalliques (Evershed *et al.*, 1995b ; 2008a ; Raven *et al.*, 1997). Des réactions peuvent aussi avoir lieu lors du chauffage conjoint de deux matériaux, créant de nouveaux composés à partir de deux molécules issues de matériaux différents, comme des graisses animales et un goudron végétal, par exemple (Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Dudd et Evershed, 1999).

#### II.1.3.1.3. Marqueurs de dégradation naturelle

Des **modifications de structures moléculaires** peuvent également intervenir **naturellement**, lorsque le récipient est toujours en usage, ou après son abandon et son enfouissement, via des processus chimiques ou biochimiques (Evershed *et al.*, 1991a ; Regert, 2011). L'activité des microorganismes, l'exposition à la lumière et à l'oxygène ou le ruissellement de l'eau sont susceptibles de modifier les structures des composés et d'altérer les profils moléculaires de la matière organique absorbée dans les parois des céramiques ou contenue dans les résidus carbonisés de surface. Les structures moléculaires qui résultent de ces mécanismes sont des **biomarqueurs de dégradation naturelle**, qui sont informatifs sur l'origine naturelle du matériau mais aussi sur ses conditions de dégradation au cours du temps (Figure 1c).

#### II.1.3.1.4. Marqueurs de contamination

D'autres molécules peuvent être introduites dans le récipient par **transfert depuis le sédiment environnant** (ce sont des marqueurs de migration ; Regert, 2011), ou du fait de l'**activité des microorganismes** au sein de la céramique (bactéries, champignons, microbes, etc., Eerkens, 2007). Il est difficile d'identifier une contamination d'origine naturelle, notamment car les molécules concernées peuvent aussi être des biomarqueurs liés à une utilisation du récipient. Ainsi, l'activité bactérienne dans la panse des ruminants domestiques est responsable de la formation d'acides gras ramifiés à nombre impair d'atomes de carbone, qui sont généralement utilisés pour différencier les graisses de ruminants et de non-ruminants (Evershed, 1993 ; Oudemans et Boon, 2007). La présence de ces mêmes molécules peut cependant être aussi exploitée pour caractériser une activité bactérienne importante dans le tesson enfoui (Dudd *et al.*, 1998). De même, l'ergostérol a été utilisé comme marqueur de fermentation du contenu d'une céramique (Isaksson *et al.*, 2010) alors qu'il peut être lié à la présence de champignons et de levures dans le sol ; il a notamment été identifié lors d'expérimentations de dégradation (Dudd *et al.*, 1998). Les stérols, lorsqu'ils sont présents en grande quantité sont également interprétés comme des marqueurs de contamination par l'environnement (Regert *et al.*, 1999), car ils représentent un faible pourcentage dans les végétaux et les animaux (Heron et Evershed, 1993).

Après la fouille, il peut également y avoir **contamination par la manipulation ou le conditionnement** des échantillons archéologiques (Evershed *et al.*, 1991a). Des plastifiants comme les phtalates, issus des procédés de stockage, sont des composés communément

retrouvés dans le matériel archéologique (Evershed, 1993). Si ces composés sont aisément reconnaissables à leur spectre de masse (Evershed, 1993), il peut arriver qu'ils soient coélués avec des molécules d'intérêt, ce qui peut entraver la caractérisation de la matière organique absorbée dans une céramique archéologique.

Les contaminations peuvent aussi venir de la manipulation des tessons, qui dépose des lipides de la peau, tels que le squalène ou le cholestérol. Le squalène est très sensible aux dégradations du fait de son important degré d'insaturation : s'il est retrouvé dans une céramique archéologique, il y a tout lieu de conclure à une contamination (Evershed, 1993). Le cholestérol sera lui aussi considéré comme une contamination s'il est identifié conjointement avec le squalène (Evershed, 1993).

### II.1.3.2. Techniques chromatographiques

#### II.1.3.2.1. GC et GC-MS

Les méthodes chromatographiques telles que la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie en phase gazeuse (*Gas Chromatography*, GC) ont été développées dans les années 1960 et permettent de séparer les composés au sein de solutions moléculaires hétérogènes. Leur première application à l'analyse d'échantillons archéologiques a été rapide car ces techniques sont particulièrement adaptées à l'étude de ces matériaux : les substances naturelles sont constituées de mélanges moléculaires complexes et leur dégradation dans le temps a entraîné de nombreuses réactions chimiques et biologiques qui ont complexifié le signal.

La chromatographie sur couche mince ne permettant qu'une séparation grossière, elle n'est souvent utilisée que lors d'étapes préparatoires (Charters *et al.*, 1993 ; Evershed, 1993 ; Heron et Evershed, 1993 ; Passi *et al.*, 1981). La **chromatographie en phase gazeuse**, en revanche, est utilisée pour les analyses proprement dites et permet de séparer des molécules relativement légères et volatiles en fonction de leur point d'ébullition et de leur polarité<sup>2</sup>. La détection est souvent effectuée par ionisation de flamme (FID ; *Flamme Ionisation Detector*), qui consomme de façon identique tous les composés issus de la séparation. Dans ce cas, les molécules sont identifiées par la comparaison de leurs temps de rétention<sup>3</sup> avec ceux de molécules standards et en fonction de l'ordre d'élution des séries homologues (Evershed *et al.*, 1991a ; LeCarpentier *et al.*, 1987 ; Patrick *et al.*, 1985).

Le **couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse** (GC-MS ; *Gas Chromatography - Mass Spectrometry*) pour l'étude d'échantillons archéologiques a été mis en place dès la fin des années 1970 (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978), avec une utilisation croissante au cours des années 1980 et 1990 (Binder *et al.*, 1990 ; Evershed *et al.*, 1985 ; 1990 ; Hayek *et al.*, 1990 ; 1991 ; Heron

---

2. Différence d'électronégativité (répartitions des charges négatives et positives) entre les atomes composant une molécule.

3. Temps écoulé entre l'injection de l'échantillon et la détection d'une molécule, après sa séparation des autres composés du mélange dans la colonne de chromatographie.

*et al.*, 1991 ; Patrick *et al.*, 1985). Cette technique permet notamment une caractérisation bien plus précise des composés moléculaires, en particulier dans le cas où on ne dispose pas de standards de référence. Dans le spectromètre de masse, les composés séparés en chromatographie sont ionisés et fragmentés systématiquement de la même façon selon leur structure. La détection des fragments ainsi créés permet de reconstruire la molécule initiale par comparaison avec une banque de spectres de masse ou manuellement, en s'appuyant sur les mécanismes de fragmentation connus (Evershed *et al.*, 1991a). Cette technique permet d'identifier des composés avec une large gamme de masse, depuis les monoterpènes très volatils jusqu'aux composés plus lourds comme les esters des cires ou les triglycérides (Colombini *et al.*, 2012).

Les analyses par GC et GC-MS ne nécessitent que de faibles quantités d'échantillons, ce qui les rend particulièrement adaptées à l'analyse d'échantillons archéologiques (Evershed, 1993). De plus, les détections en FID et en MS sont universelles ; elles permettent donc de détecter toutes sortes de composés en une unique analyse (Regert, 2011). La résolution de séparation a été considérablement améliorée par l'apparition des colonnes capillaires, remplaçant les colonnes remplies (Evershed, 1993). L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse à haute température (HT GC et HT GC-MS) a permis d'analyser une plus grande gamme de composés, notamment des molécules de poids moléculaire plus important (triglycérides, esters de cire) en même temps que les molécules plus petites et plus volatiles (Evershed *et al.*, 1990 ; 1991a). Grâce à ces innovations, un protocole d'analyse éprouvé a pu être mis en place, permettant, avec un minimum de préparation de l'échantillon, des analyses de routine optimisées pour la caractérisation des matériaux organiques dans les céramiques archéologiques. La seule limitation réside dans les étapes d'extraction qui précèdent l'analyse et qui vont extraire sélectivement certains composés (extraction des lipides ou des protéines par exemple).

Les résidus carbonisés de surface n'étant pas communs sur tous les sites archéologiques, la méthode d'étude de la matière organique dans les céramiques s'est d'abord focalisée sur la matière organique absorbée dans la paroi des récipients (Evershed *et al.*, 1991a). Si les premières études ont surtout concerné le contenu d'amphores antiques pour identifier du vin ou de l'huile (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; LeCarpentier *et al.*, 1987 ; Passi *et al.*, 1981) et des brais et des résines sous diverses formes (Binder *et al.*, 1990 ; Evershed *et al.*, 1985 ; Hayek *et al.*, 1990 ; 1991), la gamme des matériaux identifiés s'est très vite considérablement élargie : graisses sous-cutanées animales (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1995b ; 1997b), produits laitiers (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Regert *et al.*, 1999), cires et huiles végétales (Copley *et al.*, 2001 ; Evershed *et al.*, 1994 ; 1999 ; Kimpe *et al.*, 2001), cire d'abeille (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Heron *et al.*, 1994), produits de la mer (Copley *et al.*, 2004 ; Hansel *et al.*, 2004).



Dans certains cas, ces techniques d'analyse ont été couplées à un four à pyrolyse, de façon à libérer une partie de la matière insoluble dans des échantillons fortement polymérisés (Oudemans et Boon, 1991 ; Oudemans *et al.*, 2007 ; Raemaekers *et al.*, 2013 ; Regert *et al.*, 2001b), mais cette méthode ne permet une analyse de la matière organique que sous une forme très fragmentée (Oudemans et Boon, 1991 ; Regert *et al.*, 2001b).

#### II.1.3.2.2. HPLC

Si elle a été utilisée dans les années 1980 pour des analyses globales d'échantillons archéologiques (Needham et Evans, 1987 ; Passi *et al.*, 1981), la **chromatographie en phase liquide** haute performance (*High Performance Liquid Chromatography* ; HPLC) est principalement utilisée pour l'analyse de molécules de grande masse molaire (et donc peu volatils) ou très polaires comme les composés des colorants organiques (James *et al.*, 2009 ; Vanden Berghe *et al.*, 2009), du vin (Guasch-Jané *et al.*, 2004 ; 2006a ; 2006b ; McGovern, 1997 ; McGovern *et al.*, 1996 ; 2009 ; 2013) ou du cacao (Crown et Hurst, 2009 ; Hurst *et al.*, 1989 ; 2002 ; Washburn *et al.*, 2014) ou pour la recherche de protéines (Buckley *et al.*, 2013 ; Dallongeville *et al.*, 2011 ; Solazzo *et al.*, 2008).

La détection en HPLC se fait avec des **détecteurs spécifiques** à chaque famille de composés, son utilisation est donc particulièrement adéquate dans le cadre de la recherche d'une catégorie précise de molécules. Cette technique n'est en revanche pas adaptée pour un *screening* général des résidus archéologiques car elle nécessiterait une batterie d'analyse avec différents détecteurs pour obtenir une vision globale de la composition de l'échantillon.

Une méthode de **détection par d'ionisation douce**, adaptée aux molécules apolaires (*Atmospheric Pressure Chemical Ionisation* ; APCI), a notamment été utilisée pour caractériser plus précisément les molécules les plus lourdes des extraits archéologiques. L'utilisation de l'APCI permet par exemple d'identifier la position des acides gras sur le squelette glycérol des triglycérides, grâce aux intensités relatives des fragments qui sont variables selon leur position sur le squelette (Colombini *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 2002a ; Mottram *et al.*, 2001 ; Mottram et Evershed, 2001). Ce type d'analyse permet donc une caractérisation plus précise de la matière grasse lorsqu'elle est bien préservée : elle permet notamment de distinguer des graisses de ruminants et de suidés (Kimpe *et al.*, 2002 ; 2004 ; Romanus *et al.*, 2007) ou d'identifier des huiles végétales (Kimpe *et al.*, 2001 ; 2004 ; Romanus *et al.*, 2008).

La **chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem** (*Liquid Chromatography - tandem Mass Spectrometry* ; LC-MS/MS) est une technique avec de très bonnes sensibilité et sélectivité qui facilite l'identification des composés moléculaires grâce à la succession de deux étapes de fragmentation (Guasch-Jané *et al.*, 2004). Ces avantages sont particulièrement intéressants dans la recherche de biomarqueurs du vin qui sont souvent présents en très petite quantité (Barnard *et al.*, 2011 ;

Guasch-Jané *et al.*, 2004 ; 2006a ; 2006b ; McGovern *et al.*, 2009 ; 2013), mais également pour les analyses protéomiques (Shevchenko *et al.*, 2017).

Par ailleurs, les évolutions techniques ont récemment permis de développer de nouvelles phases stationnaires<sup>4</sup> pour les colonnes HPLC, permettant une bien meilleure séparation d'une même famille de molécules comme les triglycérides, en un temps d'analyse plus réduit (Saliu *et al.*, 2014).

### II.1.3.3. Spectrométrie de masse

Pour analyser des molécules de grande masse moléculaire, on peut avoir recours aux méthodes de **spectrométries de masse** sans couplage avec la chromatographie. Très souvent c'est une méthode d'ionisation dite douce et adaptée à l'analyse de composés polaires, l'ionisation ESI (*Electrospray Ionization*) qui est utilisée, car elle n'engendre que très peu de fragmentation des composés ionisés. De ce fait, on obtient essentiellement des informations sur la masse moléculaire totale via la détection de l'ion moléculaire<sup>5</sup>. Dans certains cas, on obtient l'information structurale dans un deuxième temps avec une seconde fragmentation lors d'un deuxième passage dans un spectromètre de masse avec une technique de spectrométrie de masse en tandem (MS x MS ; Colombini *et al.*, 2012). Un des principaux avantages de cette méthode est d'améliorer la sensibilité et la sélectivité, notamment lorsque l'échantillon a été prétraité (Colombini *et al.*, 2012 ; Mirabaud *et al.*, 2007). Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude des triglycérides, souvent présents en faibles concentrations (Regert, 2011), et permet potentiellement de discriminer plus finement leur origine naturelle (Mirabaud *et al.*, 2007). Cette méthode a par exemple permis d'analyser des triglycérides d'origine végétale (Garnier *et al.*, 2009) ou animale (Mirabaud *et al.*, 2007 ; Ogrinc *et al.*, 2012 ; Shevchenko *et al.*, 2017), les composés les plus lourds de la cire d'abeille, tels que les monoesters, les hydroxy esters et les diesters (Garnier *et al.*, 2002), mais aussi des fragments de protéines (Buckley *et al.*, 2013 ; Dallongeville *et al.*, 2011 ; Hong *et al.*, 2012 ; Solazzo *et al.*, 2008).

D'autres techniques ont aussi été utilisées ponctuellement, sur les résidus visibles de surface. Il s'agit de spectrométrie de masse couplée à la pyrolyse (*Pyrolysis Mass Spectrometry* ; PyMS) et la spectrométrie de masse directe avec contrôle de la température (*Direct Temperature-resolved Mass Spectrometry* ; DTMS). Ces méthodes d'analyse rendent possible une caractérisation rapide de micro prélèvements de matière organique grâce à un chauffage intense (direct ou graduel) de l'échantillon. Le spectre obtenu est interprété comme la signature chimique de l'échantillon : les données obtenues sont peu précises mais rendent compte de la composition globale de l'échantillon en lipides, protéines et

---

4. Revêtements internes des colonnes de chromatographie qui permettent la séparation des composés moléculaires en fonction de leur affinité chimique.

5. Ion ayant conservé la structure de la molécule non fragmentée.

polysaccharides, ce qui permet de comparer les échantillons entre eux (Heaton *et al.*, 2009 ; Oudemans et Boon, 1991 ; Oudemans *et al.*, 2007).

#### II.1.4. ANALYSES ISOTOPIQUES

Rapidement, les analyses moléculaires ont montré leurs limites pour l'identification de la matière organique lorsque que celle-ci est mal conservée. D'autres approches ont donc été développées, en s'appuyant sur les analyses déjà utilisées pour différencier l'origine naturelle d'une matière grasse grâce aux isotopes stables du carbone et de l'azote (DeNiro et Epstein, 1978). Le couplage de **la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de rapport isotopique** (*Gas Chromatography Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry* ; GC-C-IRMS) a été utilisé pour l'analyse de matériaux organiques archéologiques dans les années 1980/1990 de façon à mesurer les quantités de  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  de chaque molécule issue de l'analyse séparative (Evershed *et al.*, 1994).

##### II.1.4.1. Origine des substances naturelles et valeurs isotopiques

Les isotopes stables du carbone et de l'azote ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$ ) sont très informatifs car ils ont des cinétiques de réactions légèrement différentes, ce qui engendre des modifications de leur rapport lors de réactions chimiques (DeNiro, 1987 ; Farquhar *et al.*, 1989). Les diverses réactions impliquées dans le métabolisme de la matière organique chez les êtres vivants entraînent ainsi de légères différences de quantité relative des isotopes stables par rapport à leur quantité au sein de la source de carbone ou d'azote : c'est ce qu'on appelle le **fractionnement isotopique** (DeNiro, 1987). De façon à rendre compte de ces mécanismes de fractionnement liés aux processus de métabolisation, on exprime les valeurs isotopiques par rapport à un standard universel : le carbonate de calcium contenu dans des fossiles de bélemnites d'une formation géologique de Caroline du Sud aux Etats-Unis (DeNiro, 1987). Lors de l'étude de matériaux organiques dans les céramiques archéologiques, on s'intéresse essentiellement aux isotopes stables du carbone et beaucoup moins à l'azote, principalement présent dans les protéines qui ne sont que rarement préservées dans la matrice céramique.

Chez les plantes, les valeurs isotopiques du carbone dans les tissus sont principalement liées aux mécanismes de photosynthèse qui permet la métabolisation du  $\text{CO}_2$  et qui diffèrent selon les plantes (plantes en  $\text{C}_3$ , en  $\text{C}_4$  et CAM, voir paragraphe 4.2.5.3), notamment en fonction des écosystèmes auxquels elles sont adaptées (DeNiro, 1987 ; Van Klinken *et al.*, 1994). La Figure 2 présente, par exemple, les valeurs isotopiques de cires et d'huiles issues de plantes en  $\text{C}_4$  (généralement plutôt adaptées aux climats chauds) et en  $\text{C}_3$  (végétaux supérieurs des régions tempérées).

Les tissus animaux sont, de façon générale, plus enrichis en  $^{13}\text{C}$  que leur alimentation, du fait notamment de leur synthèse *de novo* au sein de l'organisme animal à partir des molécules de l'alimentation : c'est le « *trophic level effect* » (DeNiro et Epstein, 1978 ; Van Klinken *et al.*,

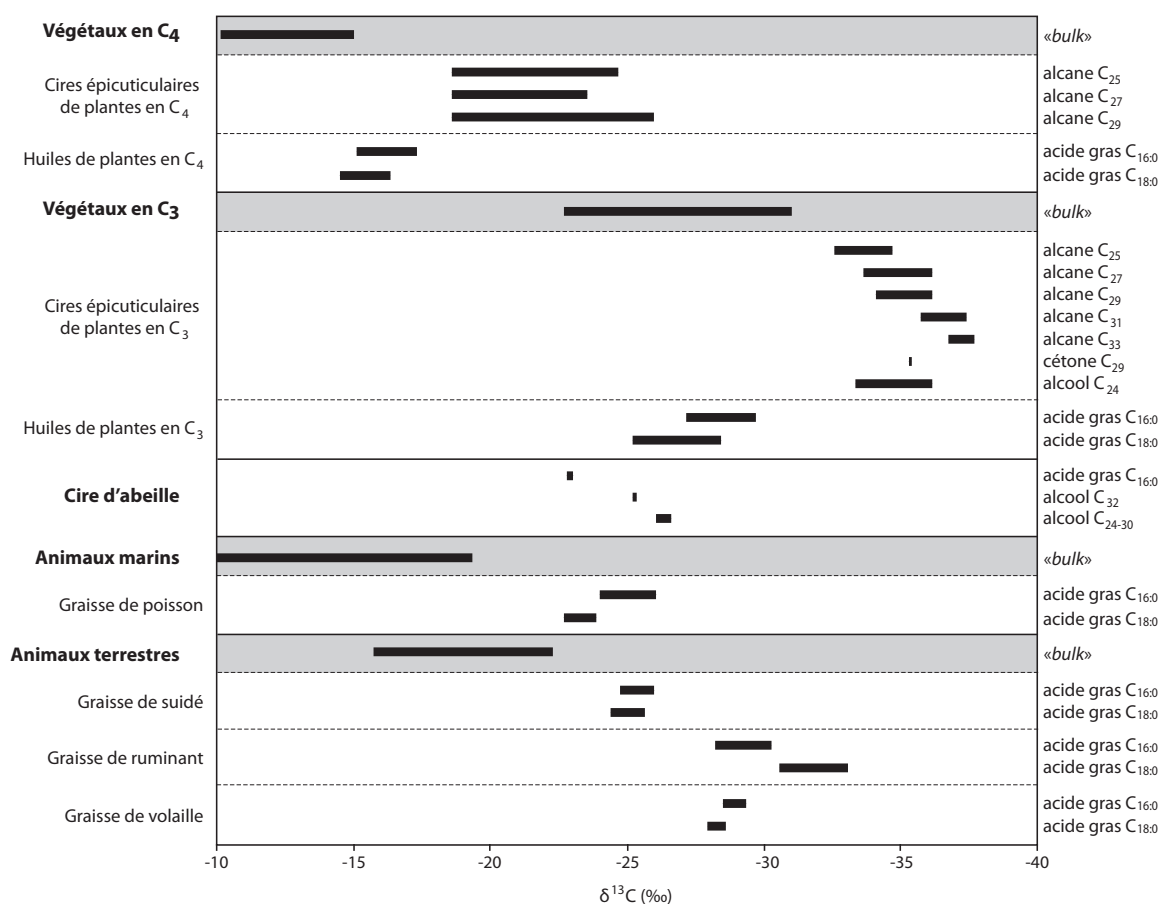


Fig. II.2. Valeurs isotopiques du carbone, du « bulk » (bandes grisées) et de différents composés moléculaires (bandes blanches) constituant des matériaux d'origine naturelle actuels (d'après DeNiro et Epstein, 1978 ; Evershed *et al.*, 1999).

2000). Au sein d'une même espèce, les individus avec un régime alimentaire similaire ont donc des valeurs isotopiques équivalentes (voir Figure 2), bien qu'une certaine variabilité puisse exister dans une gamme allant de 0,2 à 2‰ (DeNiro et Epstein, 1978).

Les valeurs isotopiques peuvent être mesurées **sur l'ensemble du matériau** (analyses en « *bulk* ») ou **sur les molécules individuelles**, préalablement séparées par chromatographie en phase gazeuse, deux types d'analyse qui donnent des résultats très différents (voir Figure 2). A partir des données obtenues, l'origine d'un matériau archéologique peut être déterminée par comparaison avec des référentiels modernes pour lesquels tous les paramètres sont maîtrisés (nature, origine, environnement etc. ; DeNiro, 1987 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed *et al.*, 1994).

#### II.1.4.1.1. Influence de l'environnement sur les plantes

Les valeurs isotopiques d'une substance naturelle sont largement **dépendantes de l'environnement** : l'altitude, la saison, la latitude, l'intensité lumineuse, la proximité de l'océan, le degré d'humidité et de salinité de l'environnement peuvent influencer les

valeurs isotopiques du carbone (Farquhar *et al.*, 1989 ; Heaton, 1999 ; Van Klinken *et al.*, 1994 ; 2000).

Ainsi, une limitation de la lumière reçue par les plantes, par exemple si elles se développent sous un important couvert végétal, engendre un enrichissement en  $^{12}\text{C}$  (Heaton, 1999). En réponse à un stress, les plantes réduisent les interactions avec leur environnement, ce qui favorise l'accumulation de  $^{13}\text{C}$ . Le stress peut, par exemple, se présenter sous la forme d'une forte salinité du sol pour une plante non halophile (Farquhar *et al.*, 1989) ou une limitation des ressources en eau (précipitations réduites, sol peu adapté à la rétention d'eau, racines peu profondes, évaporation rapide en surface des feuilles, etc.) pour une plante non-adaptée à la sécheresse (Farquhar *et al.*, 1989 ; Heaton, 1999). Cet enrichissement en  $^{13}\text{C}$  lié à des conditions climatiques plus sèches est, par exemple, reflété dans les valeurs isotopiques de charbons de bois, de bois et d'ossements archéologiques, qui sont plus élevées dans les zones méditerranéennes que dans le Nord de l'Europe (Van Klinken *et al.*, 1994). En revanche, l'influence de la température sur les valeurs isotopiques des plantes reste difficile à évaluer mais semble minime (Heaton, 1999).

#### II.1.4.1.2. Influence d'une alimentation spécifique

Les valeurs isotopiques des tissus animaux seront donc influencées à la fois par les **processus biosynthétiques**, propres à chaque espèce (et chaque organe ou tissu), mais elles sont aussi liées à l'**environnement** et au **type d'alimentation** (DeNiro et Epstein, 1978 ; Van Klinken *et al.*, 2000).

Ainsi, des animaux avec différents types d'alimentation présenteront des valeurs isotopiques très diverses, même au sein d'une même espèce (voir Figure 3). Par exemple, une alimentation issue de milieux marécageux, ou à base de produits de la mer (algues, déchets de poissons) modifiera considérablement les valeurs isotopiques d'un animal, par

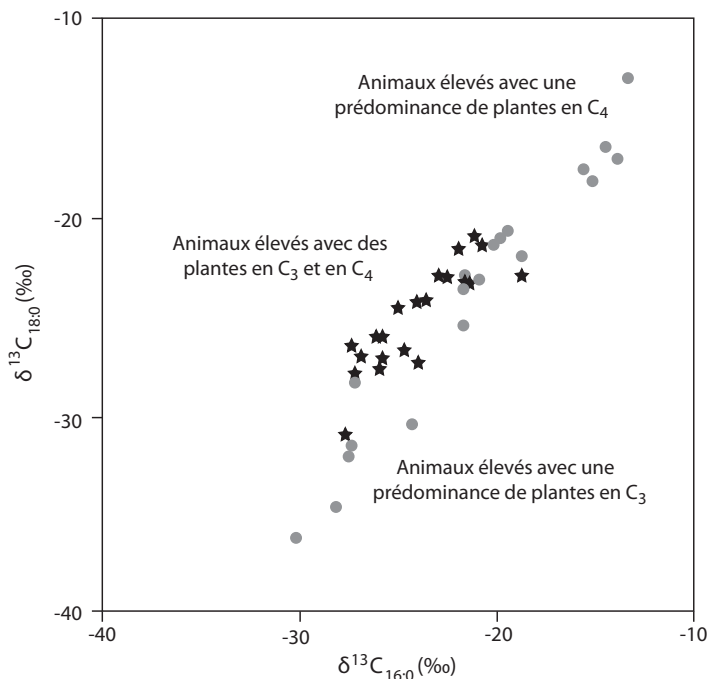


Fig. II.3. Variations des valeurs isotopiques de deux acides gras (acide palmitique en abscisse et acide stéarique en ordonnée) de bovins (ronds gris) et d'ovi-caprins (étoiles noires) en fonction du type d'alimentation (d'après Copley, 2002, p. 76 ; Craig *et al.*, 2005b).

rapport à un individu nourri avec des plantes terrestres (Copley *et al.*, 2003 ; 2005d ; Craig *et al.*, 2005b ; Salque, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014). De même, les jeunes animaux non sevrés, qui ont une alimentation constituée essentiellement de lait, ont des valeurs isotopiques plus proches de celles des suidés que de celles des ruminants (Spangenberg *et al.*, 2006).

La transhumance des animaux peut ainsi avoir un impact important sur les valeurs isotopiques des tissus animaux, car les variations liées aux saisons sont renforcées par les changements d'altitude, de climat et de type d'alimentation (Dunne *et al.*, 2012 ; 2013).

#### II.1.4.1.3. Influence de la pollution

Des mesures du  $^{13}\text{C}$  de l'air emprisonné dans des carottes de glace des pôles terrestres ont démontré que les valeurs isotopiques du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère ont été légèrement modifiées par l'émission de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère due à la combustion des ressources fossiles dans le cadre des activités industrielles (DeNiro, 1987 ; Friedli *et al.*, 1986 ; Heaton, 1999). Le  $\text{CO}_2$  actuellement fixé par les plantes lors de la photosynthèse est de fait moins enrichi en  $^{13}\text{C}$  qu'avant les débuts de l'ère industrielle. De ce fait, les valeurs des référentiels actuels sont généralement corrigées, avec une correction comprise entre -1,2 et 1,6‰ (Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed *et al.*, 1994 ; Spangenberg *et al.*, 2006).

#### II.1.4.2. Référentiels

Les **référentiels** de substances naturelles sont indispensables à la caractérisation des matériaux organiques archéologiques par analyse isotopique. Les premiers référentiels, mis en place au Royaume-Uni à la fin des années 1990, sont principalement basés sur une distinction des graisses animales des principaux animaux domestiques de la fin de la Préhistoire européenne, permettant de distinguer les graisses sous-cutanées de ruminants et de non-ruminants, ainsi que les produits laitiers (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; 2002b). Différencier les produits des différentes sortes de ruminants (chèvres, moutons et vaches) s'est en revanche avéré très délicat (Dudd, 1999, p. 178-183 ; Evershed *et al.*, 2002b).

Des études plus récentes, réalisées sur des échantillons archéologiques dans des régions différentes des îles britanniques, ont montré que ce référentiel était inadéquat pour l'étude de matériel archéologique d'autres régions. En particulier, M. Gregg a montré au cours de son travail de thèse que les valeurs isotopiques des graisses sous-cutanées et des produits laitiers de ruminants élevés au Proche-Orient sont globalement très différentes des celles d'animaux élevés au Royaume-Uni (voir Figure 4 ; Gregg, 2009 ; Gregg *et al.*, 2009 ; Gregg et Slater, 2010). En l'absence de référentiel adéquat, les données issues de sites méditerranéens ont d'abord été comparées au référentiel britannique, en admettant un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  de quelques ‰ lié au climat plus sec : c'est le cas d'études sur les céramiques du Proche-Orient (Evershed *et al.*, 2008b ; Romanus *et al.*, 2007) ou dans le sud et le centre de l'Europe (Ogrinc *et al.*, 2014 ; Salque, 2012).

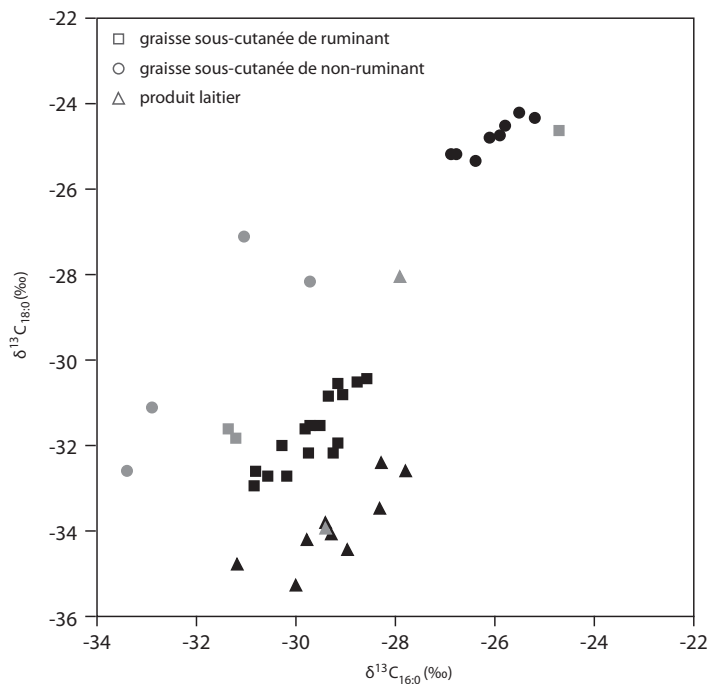


Fig. II.4. Référentiels de graisses d'origine animale, issues d'animaux élevés au Royaume-Uni (en noir) et au Proche-Orient (en gris ; d'après Copley *et al.*, 2003 ; Gregg et Slater, 2010).

Les relations entre les valeurs isotopiques des graisses des animaux et celles de leur alimentation sont difficiles à interpréter, du fait de la complexité des mécanismes physiologiques et métaboliques susceptibles de les modifier (Evershed *et al.*, 2002b). Cette complexité explique qu'aucune courbe théorique n'a pu être tracée pour rendre compte des variations des valeurs isotopiques en fonction de l'alimentation. Il est donc important d'avoir un **référentiel adapté à l'environnement du site** sur lequel on travaille et à l'alimentation que les animaux sont susceptibles d'avoir eue à la période considérée. De façon générale, pour l'étude de sites néolithiques de l'Ouest européen, les animaux doivent avoir une alimentation exclusivement basée sur les plantes en C<sub>3</sub>, caractéristiques des milieux tempérés. Pour les sites de Méditerranée, du Proche-Orient ou d'Afrique, en revanche, il est intéressant d'intégrer au référentiel des animaux dont une partie de l'alimentation (connue et mesurée) est issue de plantes en C<sub>4</sub> (Craig *et al.*, 2005b) car ce type de plantes pouvait se développer dans ces milieux (Dunne *et al.*, 2012 ; 2013 ; Pearson *et al.*, 2007). Un tel référentiel doit aussi être mis en place pour l'étude des sites protohistoriques européens car la culture du millet, une plante en C<sub>4</sub>, est attestée à ces périodes (Lightfoot *et al.*, 2013 ; Tafuri *et al.*, 2009 ; Valamoti, 2016). Il est cependant nécessaire de disposer d'un référentiel où **tous les paramètres sont maîtrisés** pour pouvoir séparer l'influence du type de plante consommé et l'influence du climat de la région. Du fait de la grande quantité de variables influençant les valeurs isotopiques des substances naturelles, tous les paramètres doivent être maîtrisés pour aboutir à des interprétations solides.

Constatant le caractère incomplet du référentiel existant, quelques chercheurs ont essayé de l'enrichir, notamment avec des animaux élevés dans des régions méridionales (Proche-Orient, Afrique et Méditerranée ; Debono Spiteri, 2012, p. 79-127 ; Dunne *et al.*, 2012 ; Gregg *et al.*, 2009), en Europe centrale (Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008) et en Asie continentale (Outram *et al.*, 2009 ; 2011). Toutefois, les données restent peu nombreuses

et pour certaines très peu précises : les référentiels utilisés sont mis en place à partir de produits achetés dans le commerce, l'alimentation des animaux n'est donc pas connue, et parfois aucun paramètre n'est précisé dans les publications. Ce manque de données s'explique notamment par la difficulté à obtenir des animaux avec une alimentation strictement contrôlée.

Dans son travail de thèse, C. Debono-Spiteri (Debono Spiteri, 2012) a cherché à réaliser un référentiel solide, basé principalement sur des animaux (vaches, chèvres, moutons et cochons) élevés dans une ferme expérimentale à Malte, avec une alimentation d'origine exclusivement méditerranéenne, composée de plantes en C<sub>3</sub>. Du fait de la courte période sur laquelle s'est déroulé l'échantillonnage, et pour éviter de prélever des graisses sous-cutanées avec un signal isotopique incertain, ce sont des échantillons de sang qui ont été prélevés, en se basant, d'une part, sur le renouvellement rapide des graisses dans le sang et d'autre part, sur le faible fractionnement isotopique entre les tissus et le sang. Ont été ajoutées à ce référentiel d'autres données, mais issues d'animaux dont l'alimentation n'est pas contrôlée, notamment des poissons. Les données recueillies ont confirmé les conclusions obtenues par M. Gregg : les valeurs isotopiques de graisses d'origine méditerranéenne sont en moyenne plus élevées de 4 à 5,2‰ que leurs équivalents d'Europe du Nord. La gamme de valeurs isotopiques du sang de ruminants et de non-ruminants, ainsi que des produits laitiers et des graisses d'origine marine semblent se distinguer moins nettement que dans le cas des produits d'Europe du nord-ouest (c'est notamment le cas pour le sang de non-ruminants dont les valeurs sont très proches des graisses marines ; Debono Spiteri, 2012, p. 116-117).

Les référentiels ont aussi été enrichis avec des données sur d'autres substances, notamment en lien avec des problématiques précises liées aux sites archéologiques étudiés. On dispose aujourd'hui d'une gamme très large de données :

- Graisses sous-cutanées d'animaux domestiques et produits laitiers (Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2003 ; Debono Spiteri, 2012 ; Dudd, 1999 ; Dunne *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Gregg *et al.*, 2009 ; Spangenberg *et al.*, 2006)
- Graisses sous-cutanées d'animaux sauvages : cerfs (Craig *et al.*, 2012 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002a ; Spangenberg *et al.*, 2006), chevreuils, chamois et bouquetins (Carrer *et al.*, 2016 ; Debono Spiteri, 2012), chevaux (Outram *et al.*, 2009) et sangliers (Debono Spiteri, 2012 ; Gregg *et al.*, 2009)
- Graisses d'origine marine (Craig *et al.*, 2011 ; 2013 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Lucquin *et al.*, 2016b), dont mammifères marins (Craig *et al.*, 2011 ; Heron *et al.*, 2015 ; Taché et Craig, 2015)
- Graisses de poissons d'eau douce (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; 2013 ; Outram *et al.*, 2009 ; Taché et Craig, 2015)
- Produits végétaux : huiles végétales (Copley, 2002 ; Spangenberg et Ogrinc, 2001 ; Steele *et al.*, 2010), mais aussi cires épicuticulaires (Evershed *et al.*, 1994 ; 1999) et céréales (Jacob *et al.*, 2008b)



– Cire d'abeille (Evershed *et al.*, 1997c ; 2003)

Les données obtenues lors de l'ensemble de ces études sont détaillées dans le paragraphe 4.2 de ce chapitre.

La diversification des référentiels, tant au niveau des matériaux que de leur origine géographique, a cependant montré que les valeurs isotopiques de nombreux matériaux se superposent (Craig *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 2002a ; Steele *et al.*, 2010). De plus, on a pu noter la grande variabilité des valeurs pour certains matériaux, notamment pour les graisses sous-cutanées de cerf (Craig *et al.*, 2012 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002a ; Spangenberg *et al.*, 2006) ou de poissons d'eau douce (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; 2013 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Outram *et al.*, 2009 ; 2011 ; Taché et Craig, 2015).

Enfin, aucun référentiel n'a pour l'instant mesuré les valeurs isotopiques dans des **mélanges de substances** de diverses natures. Seuls des calculs statistiques ont permis de travailler sur des simulations de mélanges pour réfléchir sur les associations d'aliments lors d'un seul usage ou des réutilisations des récipients (Copley, 2002, p. 80-82 ; Copley *et al.*, 2005d ; Craig *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2015 ; Dudd, 1999, p. 184 ; Evershed *et al.*, 2002a ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008).

Des expérimentations ont permis de vérifier que les différents **mécanismes de transformation** auxquels sont soumis les matériaux n'altèrent que peu la valeur isotopique des matériaux analysés. Les valeurs isotopiques globales des échantillons peuvent varier avec le chauffage par exemple (DeNiro, 1987 ; Hastorf et DeNiro, 1985) ; mais ce fractionnement isotopique peut ne concerner qu'un type de composés (polysaccharides ou protéines par exemple), puisque les analyses en *bulk* prennent en compte une large gamme de composés aux réactivités très différentes (Evershed *et al.*, 1994). Ainsi, si on considère les molécules principalement analysées dans les céramiques archéologiques (les acides palmitique et stéarique), on constate que leurs valeurs isotopiques sont peu affectées par les dégradations taphonomiques (Aillaud, 2001, p. 104, 120-121 et 126 ; Dudd, 1999, p. 227 et 252 ; Evershed *et al.*, 1999 ; 2002a) et les protocoles de préparation et d'extraction (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Craig *et al.*, 2004). En revanche, différentes expérimentations de chauffage de lait et d'huile d'olive ont donné des résultats contradictoires. Les tests mis en place par O. Craig et ses collaborateurs (Craig *et al.*, 2005b) ont montré que le chauffage du lait n'engendrait pas de fractionnement isotopique important, alors que l'équipe de J. Spangenberg (Spangenberg *et al.*, 1998 ; 2006) a observé un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  des acides oléique et stéarique, expliqué par les multiples réactions liées au chauffage (clivages préférentiels des liaisons  $^{12}\text{C}$ - $^{12}\text{C}$  et perte de fragments peu enrichis en  $^{13}\text{C}$ ). D'autres mécanismes pourraient également être impliqués, puisque les valeurs des acides palmitique et myristique ont des variations isotopiques plus aléatoires en fonction du type de lait et de l'intensité du chauffage impliqué ; ces questions restent donc largement à approfondir (Spangenberg *et al.*, 2006).

Du fait de tous ces biais (influence de l'environnement, superposition des valeurs, mélanges et chauffages potentiels), l'interprétation des données archéologiques, lorsque les valeurs isotopiques ne coïncident pas exactement avec la gamme des référentiels disponibles reste souvent délicate et doit être abordée parallèlement à l'étude des biomarqueurs moléculaires et des données bioarchéologiques (restes fauniques, carpologiques, etc.).

### II.1.4.3. Représentation graphique

Les principales molécules issues d'échantillons archéologiques qui ont fait l'objet d'études isotopiques sont les **acides palmitique et stéarique** (notés généralement  $C_{16:0}$  et  $C_{18:0}$ ), du fait de leur ubiquité chez les êtres vivants et de leur relative stabilité dans le temps. Les premières études (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1994 ; 1997b ; 2002b ; Mottram *et al.*, 1999) ont permis de dresser un cadre interprétatif pour ce type d'analyse, notamment en proposant une représentation des résultats sous la forme d'un graphique avec les valeurs isotopiques de l'acide palmitique et de l'acide stéarique respectivement en abscisse et en ordonnée (voir Figure 5). Des ellipses, construites sur la base de traitements statistiques, ont été associées à ces graphiques pour définir les zones correspondant aux valeurs des matériaux de référence (Copley *et al.*, 2003).

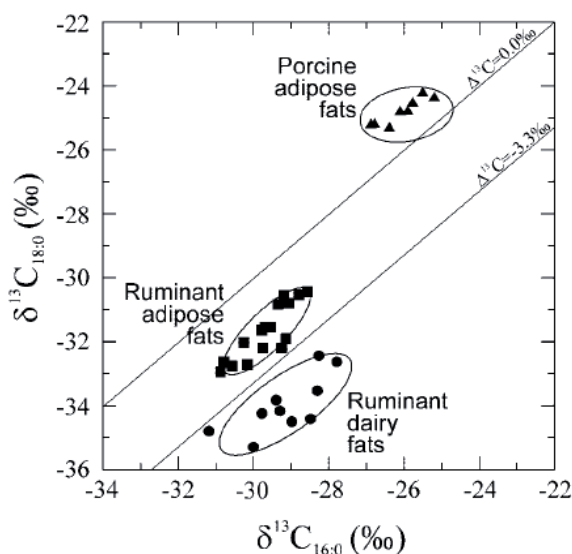


Fig. II.5. Premier référentiel de graisses d'origine animale mis en place au Royaume-Uni (dans Copley *et al.*, 2003).

Ce cadre a été enrichi lors des différentes études successives, avec la diversification du référentiel (voir supra), et des simulations de mélanges théoriques (Copley, 2002, p. 80-82 ; Copley *et al.*, 2005d ; Craig *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2015 ; Dudd, 1999, p. 184 ; Evershed *et al.*, 2002a).

Rapidement, un autre type de graphique a commencé à être utilisé : il trace la valeur  $\Delta^{13}C$  qui représente la différence de valeur isotopique entre les acides stéarique et palmitique de l'échantillon ( $\Delta^{13}C = \delta^{13}C C_{18:0} - \delta^{13}C C_{16:0}$  ; Copley *et al.*, 2003). En effet, le fractionnement isotopique lié à l'alimentation dans les tissus animaux semble être équivalent pour les acides palmitique et stéarique (Craig *et al.*, 2005b). Lorsque l'on soustrait ces deux valeurs, **on s'affranchit donc du facteur environnement / alimentation** : cette valeur restant

stable quelle que soit l'alimentation de l'animal, elle ne reflète que les différences de voies biosynthétiques (Copley, 2002, p. 83 ; Cramp *et al.*, 2015 ; Dunne *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 2002b).

Plusieurs types de graphiques ont été tracés avec le  $\Delta^{13}\text{C}$  en ordonnée : avec le  $\delta^{13}\text{C}_{18:0}$  (Copley *et al.*, 2005b ; 2005d ; Craig *et al.*, 2003), le rapport  $\text{C}_{16:0}/\text{C}_{18:0}$  (Copley, 2002), mais c'est finalement le  $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$  qui a été retenu en abscisse dans la plupart des études (Copley *et al.*, 2005a ; 2005b ; 2005c ; 2005d ; Craig *et al.*, 2015 ; Cramp *et al.*, 2014a ; Cramp *et al.*, 2014b ; Dunne *et al.*, 2012 ; 2013 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Regert, 2011 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2008 ; 2014 ; Steele *et al.*, 2010). Ce nouveau graphique permet d'effacer l'influence des conditions alimentaires et environnementales en ordonnée de façon à identifier plus sûrement le type de substance naturelle (Copley *et al.*, 2003 ; 2005b), alors que l'abscisse permet d'étudier le type d'alimentation (Copley *et al.*, 2003).

#### II.1.4.4. Développement et diversification des analyses isotopiques

##### II.1.4.4.1. Analyses en « bulk »

Les **analyses isotopiques globales**, sur la totalité du matériau organique (analyses en « *bulk* », sur des résidus carbonisés de surface par exemple), ont d'abord été écartées avec le développement de la GC-C-IRMS car elles sont peu spécifiques. En effet, lors de l'analyse des référentiels modernes, des protéines et des polysaccharides sont aussi pris en compte, alors qu'ils sont susceptibles d'avoir été largement dégradés dans les échantillons archéologiques (Evershed *et al.*, 2002b). Ce type d'analyse isotopique de la totalité de la matière organique, sans séparation des constituants moléculaires a été peu à peu utilisée, notamment avec le développement des problématiques liées à la consommation de produits de la mer et d'eau douce (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; 2013 ; Heron et Craig, 2015 ; Heron *et al.*, 2015 ; 2016a ; Horiuchi *et al.*, 2015 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008). Ces analyses permettent de formuler les premières hypothèses sur l'origine du matériau (aquatique, marine, terrestre), mais sont moins précises que les analyses séparatives.

##### II.1.4.4.2. Mesures isotopiques sur des molécules variées

Outre les acides palmitique et stéarique, d'autres molécules ont fait l'objet de mesures isotopiques :

- Des acides gras insaturés comme le  $\text{C}_{18:1}$  (Dudd, 1999 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008). Leur interprétation peut toutefois être compliquée car les acides gras insaturés sont affectés par des mécanismes de dégradation qui ne touchent pas leurs homologues saturés (ruptures de liaisons pendant le chauffage, dégradations taphonomiques impliquant des réductions de longueur de chaîne) et qui favorisent la dégradation des molécules enrichies en  $^{12}\text{C}$  (Spangenberg *et al.*, 2008) ;
- Des acides gras à courte chaîne comme le  $\text{C}_{12:0}$  et  $\text{C}_{14:0}$  (Copley *et al.*, 2001 ; Copley, 2002 ; Dudd, 1999), qui présentent le désavantage de ne pas être présents dans beaucoup de substances naturelles et qui ne sont donc pas toujours retrouvés dans les échantillons archéologiques, car plus solubles dans l'eau ;

- Des alcanes linéaires (Copley, 2002, p. 145-150 ; Dunne *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 1994 ; Evershed *et al.*, 1999 ; 2003) ;
- Des alcools linéaires (Evershed *et al.*, 1997c ; 2003) ;
- Des diacides (Copley *et al.*, 2005e) ;
- Des cétones à longue chaîne<sup>6</sup> (Evershed *et al.*, 1994 ; 1995b ; Raven *et al.*, 1997).

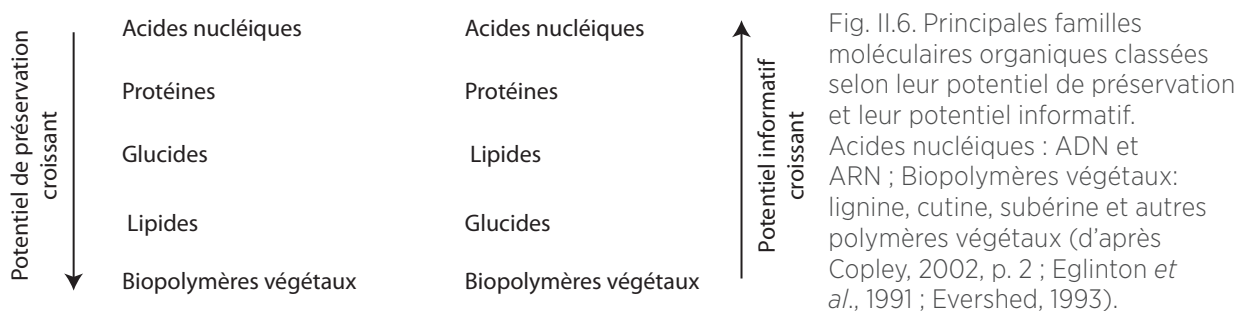
Pour ces deux derniers types de molécules, les analyses isotopiques ont essentiellement servi à déterminer des liens de parenté entre certaines molécules, et ainsi d'identifier des marqueurs de dégradation, notamment liés au chauffage (Evershed *et al.*, 1995b ; voir paragraphes 3.1.2.2 et 3.1.3.2).

#### II.1.4.4.3. Isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène

Des analyses en GC-C-IRMS ont également été effectuées sur les **isotopes de l'hydrogène**, de façon à identifier certains matériaux, comme le lait de jument (Outram *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2012), des produits aquatiques (Cramp et Evershed, 2014) ou des résines (Stern *et al.*, 2008). Les mesures des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène peuvent aussi servir d'indicateur d'origine géographique car ils sont fortement influencés par la latitude et l'altitude auxquelles poussent les plantes (Stern *et al.*, 2008).

### II.1.5. PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS ORGANIQUES

La matière organique amorphe retrouvée en contexte archéologique est susceptible de contenir une large gamme de molécules appartenant à différentes familles de composés et avec des propriétés et donc un potentiel de conservation très variés.



#### II.1.5.1. Acides nucléiques

Les **acides nucléiques (ADN et ARN)** sont composés d'unités de sucres (désoxyriboses pour l'ADN et ribose pour l'ARN) portant des bases nucléiques et assemblés par des groupements phosphate (Eglinton *et al.*, 1991).

6. Cétones dont le groupement carbonyle est positionné au milieu d'une longue chaîne hydrogénocarbonée linéaire à nombre pair ou impair d'atomes de carbone (entre 29 et 35, Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997).

Les études des acides nucléiques en archéologie sont principalement consacrées aux restes osseux (Arndt *et al.*, 2003), mais quelques travaux se sont intéressés à la préservation de ces composés dans les céramiques (Foley *et al.*, 2009 ; 2012 ; Hansson et Foley, 2008). Si ce type d'études est susceptible de fournir des données très précises sur l'origine naturelle des restes organiques (voir Figure 6), elles restent très rares du fait de la fragilité des acides nucléiques, dont la structure est entièrement dépendante des liaisons phosphate (Eglinton *et al.*, 1991).

#### II.1.5.2. Les protéines

Dérivant directement de l'ADN, les **protéines** sont potentiellement des marqueurs très efficaces de l'origine naturelle d'une substance (voir Figure 6 et Barnard *et al.*, 2007b). Elles se distinguent notamment par leurs propriétés hydrophiles et leur nature polymérique et sont très sensibles aux dégradations, même durant l'utilisation des récipients, notamment lorsque celle-ci implique un chauffage (Barnard *et al.*, 2007b), mais aussi du fait de leur solubilité dans l'eau qui favorise leur élimination par lixiviation (Barnard *et al.*, 2007b ; Evershed, 1993). Malgré leur rare conservation en contexte archéologique, la présence de protéines peut parfois être décelée à partir d'analyses élémentaires (Regert *et al.*, 1999 ; 2001b) ou par identification de fragments d'acides aminés après pyrolyse d'échantillons carbonisés de surface (Oudemans et Boon, 1991 ; Oudemans *et al.*, 2007) mais ces analyses ne permettent pas de les caractériser pour remonter à leur origine naturelle.

En effet, l'identification de protéines requiert des méthodes très différentes de l'analyse des lipides, notamment concernant les méthodes d'extraction et de détection. L'extraction des protéines absorbées sur la matrice inorganique est particulièrement sensible : on peut utiliser des méthodes qui détruisent complètement les arrangements d'acides aminés<sup>7</sup> par hydrolyse ou par pyrolyse (Evershed et Tuross, 1996 ; Oudemans et Boon, 1991) ou des méthodes plus douces qui permettent une extraction satisfaisante sans dégrader la structure moléculaire des protéines (Barker *et al.*, 2012 ; Craig et Collins, 2000 ; Dallongeville *et al.*, 2011).

Les premières analyses sur les protéines dans les poteries ont montré que les protéines ne sont pas conservées intactes dans les céramiques, mais qu'on peut en revanche identifier les acides aminés qui les constituent par chromatographie (Evershed et Tuross, 1996). Différentes techniques de détection et d'analyse ont donc été mises en place pour caractériser les fragments de protéines potentiellement conservés.

De manière générale, les quelques sites archéologiques dans lesquels la détection de peptides dans des céramiques a pu permettre une caractérisation d'origine naturelle sont des contextes très favorables à la préservation de la matière organique, arides ou gelés (Buckley *et al.*, 2013 ; Solazzo *et al.*, 2008 ; 2016).

---

7. Constituants élémentaires des protéines, portant une fonction acide et une fonction amine.

### II.1.5.3. Les glucides

Les **glucides** peuvent être répartis selon leur degré de polymérisation, depuis les monosaccharides jusqu'aux polysaccharides constitués de plusieurs unités oses via les groupements hydroxy (Eglinton *et al.*, 1991). Très solubles dans l'eau et rapidement consommés par les microorganismes, ces molécules sont particulièrement rares en contexte archéologique (Buckley *et al.*, 2004 ; Evershed *et al.*, 2004 ; Evershed, 2008a).

### II.1.5.4. Les lipides

Les **lipides** se définissent notamment par leur solubilité dans les solvants organiques tels que le chloroforme, les éthers et les alcools, ce qui les distingue des autres classes de molécules organiques (Christie, 1989, p. 5). Comme tous les matériaux organiques, les lipides sont composés principalement de carbone, hydrogène et oxygène, et dans une moindre proportion, de phosphore, azote et soufre, leur diversité venant principalement des diverses structures selon lesquelles ces éléments sont arrangés (Evershed, 1993). Ces structures, majoritairement composées de fractions hydrogénocarbonées et saturées (comprenant uniquement des liaisons simples carbone-carbone) leur confère leur caractère hydrophobe (Evershed, 1993). Ce sont des composés essentiels des organismes vivants, utilisés notamment comme réserve d'énergie ou comme composants cellulaires (Evershed *et al.*, 1990 ; Evershed, 1993 ; Heron et Evershed, 1993).

Du fait du nombre limité de groupements fonctionnels que possèdent les lipides, ils sont relativement **résistants aux transformations** durant l'utilisation d'une céramique et en particulier durant le chauffage (Oudemans et Boon, 2007), mais aussi aux dégradations liées à des phénomènes naturels (Evershed, 1990 ; 1993). Ainsi, bien que leur potentiel informatif reste limité en comparaison d'autres composés, ils sont les plus susceptibles d'être préservés, avec les biopolymères tels que la lignine (voir Figure 6). En effet, même si les protéines et les polysaccharides peuvent être conservés dans des conditions particulières (Evershed et Tuross, 1996 ; Oudemans et Boon, 1991 ; Oudemans *et al.*, 2007 ; Raemaekers *et al.*, 2013 ; Regert *et al.*, 2001b ; Solazzo *et al.*, 2016), ce sont des composés polaires, susceptibles d'être éliminés dans les eaux de ruissellement. De plus, ils sont plus sensibles à la dégradation, en particulier s'ils portent des atomes d'azote ou de phosphore qui sont des éléments essentiels pour les microorganismes (Evershed, 2008a). Les lipides, par comparaison, se préservent aussi mieux car leur hydrophobicité **limite leur élimination dans les eaux de ruissellement** et les rends **moins disponibles comme substrat pour les microorganismes** (Evershed, 2008a). Ils sont donc majoritaires dans les restes organiques archéologiques, ce qui explique que ce type de composé ait fait l'objet de la majorité des recherches depuis l'émergence de l'archéologie biomoléculaire.

#### II.1.5.4.1. Acides gras

Les **acides gras** issus des substances naturelles sont généralement constitués d'un nombre pair d'atomes de carbone (très souvent entre 14 et 22) arrangés de façon linéaire,

avec un groupement acide carboxylique au bout de la chaîne hydrogénocarbonée (Christie, 1989, p. 6). Des exemples d'acides gras sont présentés en Figure 7, en particulier deux des acides gras les plus largement répandus chez les êtres vivants qui ont une chaîne hydrogénocarbonée avec 16 et 18 atomes de carbone et ne possèdent pas d'insaturation. Ce sont les **acides palmitique et stéarique, respectivement notés  $C_{16:0}$  et  $C_{18:0}$**  ( $C_{x:y}$  avec  $x$  correspondant au nombre de carbones de la chaîne hydrogénocarbonée et  $y$  le nombre d'insaturations). Les acides gras avec des chaînes à nombre impair d'atomes de carbone sont principalement synthétisés par des microorganismes, alors que les acides gras insaturés, possédant une ou plusieurs insaturations situées à diverses positions sur la chaîne hydrogénocarbonée sont plutôt communs chez les plantes et les animaux aquatiques (Christie, 1989, p. 6-8).

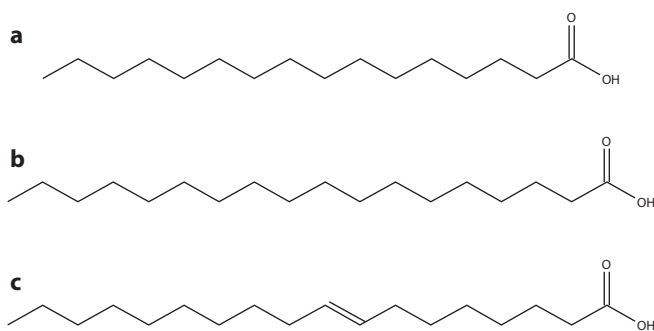


Fig. II.7. Exemples d'acides gras saturés et insaturés. a) acide palmitique,  $C_{16:0}$ ; b) acide stéarique,  $C_{18:0}$  et c) acide oléique,  $C_{18:1}$ .

Les acides gras sont parfois considérés comme des porteurs d'information, notamment à travers des calculs de **rapport de quantités d'acides gras** ( $C_{16:0}/C_{18:0}$  aussi noté P/S,  $C_{18:1}/C_{16:0}$ ,  $C_{16:1}/C_{18:1}$  ou  $C_{16:0}/C_{14:0}$ ). Ces rapports peuvent en effet être efficaces pour discriminer des graisses et des huiles fraîches (Malainey *et al.*, 1999b) mais la dégradation différentielle des acides gras empêche leur utilisation pour des matériaux altérés. Les acides gras insaturés, par exemple, se dégradent plus rapidement que les acides gras saturés, et les acides gras les plus courts plus vite que ceux de plus grande longueur, notamment parce qu'ils sont plus solubles dans l'eau (à titre d'exemple, le  $C_{16:0}$  est 20 fois plus soluble que le  $C_{18:0}$ ; Eerkens, 2007; Evershed *et al.*, 1999; Steele *et al.*, 2010). De plus, dans certains contextes de dégradation, la longueur de chaîne des acides gras peut être diminuée, notamment par action bactérienne. Les interprétations qui reposent uniquement sur des rapports d'acides gras sont donc peu fiables (Heron et Evershed, 1993). La modification du rapport d'acide gras dans le temps a été démontrée par des tests de dégradation de mélanges agneau/chou : au cours des 3 ans d'enfouissement, le rapport P/S passe de presque 1,5 à 0,7 (Dudd, 1999, p 233). De plus, des tests inter laboratoires ont montré que les rapports d'acides gras pouvaient mener à des conclusions contradictoires (Barnard *et al.*, 2007a).

Les acides gras sont des composés importants des matériaux organiques d'origine naturelle mais ils ne sont cependant que rarement présents sous forme libre : on les trouve

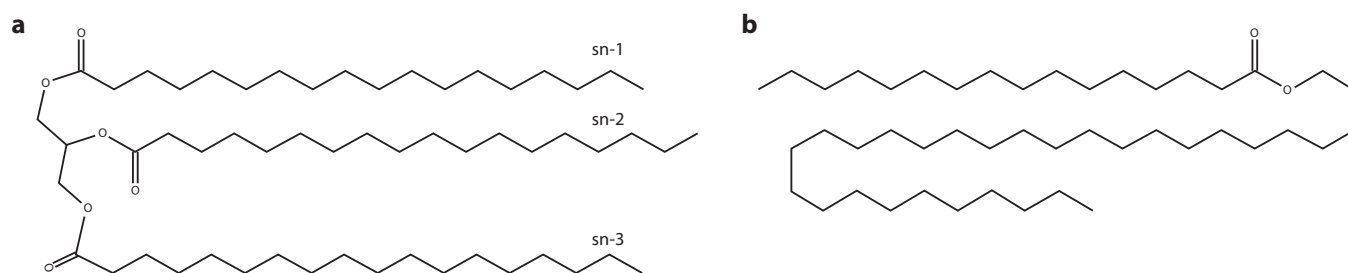


Fig. II.8. Exemples de dérivés d'acides gras : a) la tristéarine, triglycérider constitué de trois acides stéariques ; b) le palmitate de myricyle, ester de cire constitué d'acide palmitique et de triacontanol (alcool linéaire à 30 carbones).

plutôt liés à d'autres molécules sous la forme d'autres composés de poids moléculaire plus important comme les triglycérider ou les esters de cire (voir Figure 8).

#### II.1.5.4.2. Triglycérider

Les **triglycérider** (TAGs, en anglais *triacylglycerols*) sont les composants majoritaires des graisses et des huiles d'origine naturelle. Ils sont composés d'une base glycérol, dont chaque groupement hydroxy est relié à un acide gras via une liaison ester (Christie, 1989, p. 10). Pour différencier la position des acides gras sur le glycérol, on utilise le préfixe « *sn* » (voir Figure 8a) : la position *sn-2* correspond au groupement hydroxy central du glycérol, tandis que les positions *sn-1* et *sn-3* se réfèrent aux positions latérales (Christie, 1989, p. 10). La position de chaque acide gras composant le TAG, ainsi que sa nature (longueur de chaîne, nombre et position des insaturations) résultent du mode de synthèse des TAGs par mécanisme enzymatique au sein des êtres vivants et sont très variables en fonction de l'origine naturelle de la matière grasse. Pour identifier des TAGs et remonter à l'origine naturelle d'une grasse, il faut donc connaître la composition en acides gras, mais également leur répartition sur le squelette glycérol.

Les liaisons esters des TAGs sont sensibles à l'**hydrolyse**<sup>8</sup> : la dégradation des TAGs engendre la perte d'un premier acide gras, rapidement suivie de l'hydrolyse des deux autres (Dudd *et al.*, 1998). Ces réactions, discutées au paragraphe 3.1.1, engendrent des dérivés de TAGs : des diglycérider (DAGs) et les monoglycérider (MAGs), qui ont perdu respectivement un et deux acides gras, et les acides gras eux-mêmes, sous forme libre.

#### II.1.5.4.3. Esters de cire

Les **esters de cire** sont constitués d'acides gras (surtout linéaires et saturés mais parfois ramifiés ou insaturés), liés à des alcools linéaires à longue chaîne par une liaison ester, comme représenté sur la Figure 8b (Christie, 1989, p. 12). La diversité des alcools et des acides gras les constituant sont liées aux diverses origines naturelles des cires : animale, végétale ou microbienne (Christie, 1989, p. 12). De même que les TAGs, les esters de cire peuvent être hydrolysés, libérant ainsi les acides et les alcools qui les composent.

8. Rupture d'une liaison ester, souvent en présence d'eau



#### II.1.5.4.4. Stérols

Les **stérols** sont des molécules avec un squelette stérane et divers groupes fonctionnels (voir Figure 9).

Le cholestérol par exemple, un stérol à 27 atomes de carbone, se retrouve en grande majorité dans les graisses animales (Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993 ; Heron et Evershed, 1993), bien qu'il puisse être identifié dans des végétaux en faible quantité (Christie, 1989, p. 12 ; Stott *et al.*, 1999).

On appelle phytostérols les stérols caractéristiques des plantes, qui sont généralement composés de 29 atomes de carbone, tels que le stigmastérol, le  $\beta$ -sitostérol, le campestérol (Christie, 1989, p. 12 ; Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993).

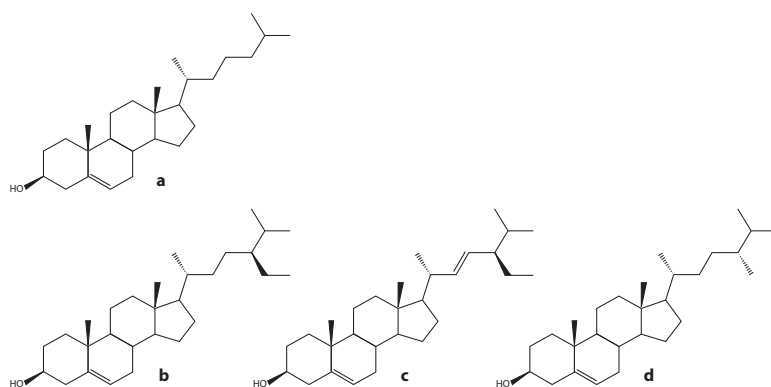


Fig. II.9. Exemples de stérols animaux : a) cholestérol ; et végétaux : b)  $\beta$ -sitostérol ; c) stigmastérol ; d) campestérol.

#### II.1.5.4.5. Alcanes et alcools linéaires

Les **alcanes** sont des composés moléculaires caractérisés par une chaîne hydrogénocarbonée saturée et l'absence de groupement fonctionnel (Killops et Killops, 2009, p. 30). Les alcanes linéaires à nombre impair d'atomes de carbone font partie des principaux composés des cires, qu'elles soient d'origine végétale ou animale (Charters *et al.*, 1995 ; Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1994 ; 1997c ; 2003 ; Evershed et Lockheart, 2007 ; Gülz, 1994 ; Heron *et al.*, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2005 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Tulloch, 1970 ; 1972 ; Tulloch et Hoffman, 1973).

Les **alcools linéaires, parfois appelés alcools gras**, possèdent un groupement hydroxy à l'extrémité de leur chaîne hydrogénocarbonée. Comme les acides gras, ils existent rarement sous forme libre, mais plutôt en combinaison avec d'autres molécules, par exemple sous la forme d'esters de cire (Christie, 1989, p. 149 ; Killops et Killops, 2009, p. 44).

## II.2. APPORTS DE MATÉRIAUX LIPIDIQUES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES

La matière organique qu'on peut extraire des céramiques archéologiques est le résultat des processus d'accumulation et de dégradation qui ont eu lieu, comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre I, au cours des différentes étapes de la fabrication du récipient, de son usage, de son abandon, et de son traitement post-fouille. Dans cette partie, nous passerons en revue l'état des connaissances sur ces processus physico-chimiques, obtenues grâce à l'analyse des lipides dans des récipients archéologiques et expérimentaux.

### II.2.1. LIPIDES DANS LA PÂTE AVANT CUISSON

La présence de **matière organique naturelle dans les terres argileuses** n'est, à notre connaissance, jamais mentionnée dans la littérature d'archéologie biomoléculaire, bien qu'elle constitue dans bien des cas une fraction non négligeable de ces matériaux (voir Chapitre I, paragraphe 2.2.1.1).

La question des ajouts de **dégraissants organiques** et leur apport à la matière organique totale détectée dans les récipients a été parfois envisagée, notamment dans les plus anciennes publications (Copley, 2002, p. 110), mais jamais identifiée dans des récipients archéologiques. C. Heron et R.P. Evershed (Heron et Evershed, 1993) recommandent d'ailleurs de réaliser des expérimentations pour examiner cette question, mais à notre connaissance, aucune n'a jamais été mise en œuvre.

### II.2.2. LIPIDES LIÉS À LA CUISSON

La **carbonisation totale de la matière organique** pendant la **cuisson de la céramique** est un postulat sur lequel sont basées toutes les études de la fonction des récipients par analyses de la matière organique (Eerkens, 2007 ; Evershed *et al.*, 1994), c'est pourquoi la préservation des matériaux organiques au cours de la fabrication du récipient n'a été que peu étudiée par analyse chimique. Pourtant, de nombreuses céramiques préhistoriques, et notamment du Néolithique ancien, sont susceptibles d'avoir été cuites à relativement basse température (Le Mièrre et Picon, 1998 ; Maggetti, 2010 ; Maniatis et Tite, 1981 ; Perlès et Vitelli, 1994).

De la matière organique est, en outre, susceptible de s'absorber dans les parois externes d'un récipient au moment de sa cuisson via la mise en contact avec **la fumée ou le combustible** (Budja, 2014). L'analyse de résidus carbonisés sur les surfaces externes de récipients de la fin de l'Âge du Fer a montré une série d'hydrocarbures polycycliques et polyaromatiques (Kaal *et al.*, 2013), que les auteurs interprètent comme des restes de fumée issus de la combustion du bois. Si, pour les auteurs, il s'agit de restes d'utilisation sur le feu comme récipient de cuisson, de tels dépôts peuvent aussi se former au moment

de la cuisson du récipient lui-même. E. Oras et ses coauteurs suggèrent également que le rêtène détecté dans des récipients mésolithiques d'Estonie pourrait provenir de la cuisson du récipient, ou de la fumée produite par le feu durant son usage (Oras *et al.*, 2017).

## II.2.3. LIPIDES LIÉS AUX MODIFICATIONS DE LA SURFACE

### II.2.3.1. Traitements de surface

Ainsi que nous l'avons développé au Chapitre I (paragraphe 2.2.2 et 2.2.4), de nombreuses substances organiques peuvent être utilisées pour **modifier les propriétés de la surface** d'un récipient (Heron et Evershed, 1993). Ces traitements peuvent être mis en place de façon à sceller la porosité, à améliorer la résistance du récipient ou simplement pour des raisons esthétiques, avant ou après la cuisson.

Les récipients peuvent tout d'abord être enduits d'une substance organique en sortie du four où ils ont été cuits, selon divers procédés de **traitement à chaud** (voir Chapitre I, paragraphe 1.5.1). Cette transformation des surfaces a parfois été prise en compte dans les interprétations (Charters *et al.*, 1993 ; Copley *et al.*, 2005a ; Craig *et al.*, 2005b ; Diallo *et al.*, 1995 ; Heron et Evershed, 1993) mais n'a jamais été identifiée dans des récipients archéologiques, notamment parce que les mécanismes d'absorption et de préservation de la matière organique dans ce type de traitement ne sont pas connus.

La surface d'une céramique peut également être **recouverte à froid** avec des matériaux organiques. Des **substances adhésives d'origine végétale** appliquées sur les surfaces des céramiques, telles que le brai de bouleau et la résine de pin (plus ou moins transformée) ont été identifiées par analyse chimique (Colombini *et al.*, 2005b ; Hayek *et al.*, 1990 ; Rageot, 2015 ; Reber et Hart, 2008 ; Regert *et al.*, 2003b ; Stern *et al.*, 2008 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002b). Lorsque l'on applique de la résine sur une surface, celle-ci s'absorbe effectivement dans les premiers millimètres d'épaisseur de la poterie, comme cela a été démontré par Romanus et ses coauteurs (Romanus *et al.*, 2009). Cependant, ce type de traitement ne permet pas une imperméabilisation totale de la surface : de la matière organique contenue dans la céramique lors de son usage pourra toujours s'absorber dans les premiers millimètres de l'épaisseur de la surface (Romanus *et al.*, 2009). Du **bitume** a également été identifié en fine couches sur des céramiques du Moyen-Orient (Connan *et al.*, 2008). La **cire d'abeille** est aussi envisagée comme matériau imperméabilisant lorsqu'elle est détectée dans des récipients archéologiques (Charters *et al.*, 1995 ; Heron *et al.*, 1994 ; 2015 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Mayyas et Douglas, 2015 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2003a ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Roumpou *et al.*, 2003 ; Salque *et al.*, 2013). Pour identifier ce type de traitement, on peut se baser sur la répartition des résidus visibles (ils sont alors observables sous la forme d'une fine couche homogène sur la surface ; Condamin et Formenti, 1978 ; Heron et Evershed, 1993 ; Regert *et al.*, 2003b), ou sur le profil de concentration constante sur toute la hauteur du profil du vase (Charters *et al.*, 1993 ; Rice, 1987, p. 163-164).

La quasi-exclusivité apparente des exsudats et des brais pour ces usages s'explique en partie car ils sont particulièrement bien conservés en contexte archéologique, mieux que d'autres produits tels que les protéines, les sucres ou les graisses. De plus, ils sont facilement identifiables en tant que procédés techniques, notamment parce que ces substances ne sont pas comestibles (Heron et Evershed, 1993). Il est cependant à noter que ce type de revêtement est également susceptible de se dégrader et de disparaître avec l'usage ou les processus taphonomiques (Skibo, 2013, p. 48 et 50).

Une autre manière de traiter la surface d'une céramique est de **faire bouillir une matière organique une première fois**, l'imperméabilisation qui en résulte réduit considérablement le temps nécessaire pour atteindre l'ébullition lors des utilisations suivantes (Charters *et al.*, 1997). Ce type de traitement sera pourtant très difficile à identifier sur du matériel archéologique, car il n'est pas différent d'une première utilisation du récipient.

#### II.2.3.2. Lipides ajoutés avec les décors

Comme nous l'avons précisé au Chapitre I (paragraphe 1.5.2), des matériaux organiques peuvent aussi être utilisés pour **décorer des céramiques** : des **peintures au bitume** ont par exemple été réalisées sur des céramiques néolithiques du Moyen-Orient (Connan *et al.*, 2004 ; Knappett *et al.*, 2005), des  **décors ont été incrustés ou collés avec du brai de bouleau** (Mirabaud *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015 ; Regert et Mirabaud, 2014).

### II.2.4. LIPIDES ABSORBÉS LORS DE L'UTILISATION DE LA CÉRAMIQUE

#### II.2.4.1. Capacité d'absorption de la matrice organique

Au cours des expérimentations de cuisson dans des récipients céramiques, on constate que le signal moléculaire absorbé dans les parois céramiques reste très semblable à celui du matériau initial : il semble donc qu'il n'y ait pas d'absorption préférentielle de certains composés (Charters *et al.*, 1997 ; Evershed *et al.*, 1995a).

Des expérimentations d'imprégnation de lipides ont montré que la **capacité d'absorption** d'une céramique était de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes de lipides par gramme de tesson broyé<sup>9</sup>, dont un 1% environ se préserve en contexte archéologique (Evershed, 2008b). Au maximum, on a pu obtenir une concentration moyenne de 21,8 mg/g en faisant des cuissons répétées de viande d'agneau (Evershed, 2008b) et une concentration de 133 mg/g en trempant des tessons dans de l'huile d'olive dissoute dans du dichlorométhane, à différentes concentrations (Aillaud, 2001).

La **porosité de surface** d'une céramique a donc un impact important sur l'absorption de la matière organique. Par exemple, on extrait parfois des quantités de lipides différentes

---

9. Cette unité de mesure des lipides, classiquement utilisée dans la littérature en archéologie biomoléculaire, sera réutilisée dans l'ensemble de ce travail sous la forme suivante :  $\mu\text{g}_{(\text{lipides})}/\text{g}_{(\text{tesson broyé})}$  ou  $\text{mg}_{(\text{lipides})}/\text{g}_{(\text{tesson broyé})}$ .

sur un même site et dans des contextes de dégradation similaires, ce qui laisse penser que d'autres facteurs entrent en jeu, notamment la porosité du récipient, elle-même liée à la température de cuisson et aux traitements de surface (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Evershed, 2008a ; Rice, 1987, p. 350-351 ; Stern *et al.*, 2000). Ainsi, dans les céramiques glaçurées de périodes historiques, seules des microcraquelures (imperfections de la surface ou altérations dues à l'usage) ont permis d'absorber la matière organique (Pecci *et al.*, 2015 ; 2016).

La porosité des céramiques est parfois étudiée pour caractériser diverses étapes de la chaîne opératoire (façonnage, cuisson ; Kahl *et al.*, 2012 ; Maniatis et Tsirtsoni, 2002 ; Morariu *et al.*, 1977 ; Sanders, 1973 ; Sobott *et al.*, 2014 ; Volzone et Zagorodny, 2014) ou pour tester les performances mécaniques et techniques des récipients comme leur résistance à l'abrasion, leur poids, leur perméabilité, leur capacité de transfert de chaleur ou leur résistance aux chocs thermiques (Lapp, 2012 ; Moraru et Szendrei, 2010 ; Rice, 1987, p. 350-354). Ces travaux ont permis de comprendre la fonction projetée des récipients à partir de leurs performances (voir Chapitre I, paragraphe 1.6.2.1), les évolutions des techniques céramiques dans le temps (Carvalho *et al.*, 2006) ou les conditions taphonomiques auxquelles ils ont été exposés (Bronitsky, 1986, p. 225-231).

En revanche, seuls quelques travaux ont utilisé la **porosité pour étudier le potentiel d'absorption et de préservation de la matière organique** par les céramiques (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Namdar *et al.*, 2009b). Selon M. Correa-Ascencio et R.P. Evershed (Correa-Ascencio et Evershed, 2013), des céramiques mésoaméricaines brunies ne contiennent que très peu de lipides probablement parce que le brunissage modifie la distribution des pores pour ne laisser que les plus petits, limitant l'absorption de la matière organique. Cet argument est aussi utilisé par C. Debono-Spiteri (Debono Spiteri, 2012) pour expliquer l'absence de matière organique dans les parois de vases du site néolithique de La Marmotta. En effet, les 6 récipients analysés sur ce site n'ont livré aucun lipide, ce qui est surprenant, d'une part parce qu'il s'agit d'un site en conditions anaérobies (site sous-marin, très favorable à la préservation de la matière organique, voir paragraphe 3.2.2.3) et d'autre part parce que les résidus carbonisés de surface correspondant mettent en évidence, au contraire, une très bonne préservation des lipides (Debono Spiteri, 2012, p. 239). La dureté du matériau constituant ces récipients est probablement corrélée à une porosité réduite qui aurait été, ici aussi et selon l'auteur, défavorable à l'absorption des lipides au cours de l'utilisation des récipients. Sur un autre site en conditions anaérobies, le site de romain Piercebridge en Grande Bretagne, la matière organique est très bien conservée dans la majorité des récipients « de cuisson » (82 % des récipients contiennent des lipides) mais beaucoup moins bien dans les *mortaria* (46%, Cramp, 2008, p. 221-222). Ces récipients peuvent bien entendu avoir contenu des aliments moins riches en lipides que les récipients de cuisson. Cependant l'auteur précise aussi qu'un grand nombre d'entre eux sont de type sigillé, avec une porosité réduite du fait d'une cuisson à haute température et/ou de l'application d'un engobe et qu'au sein de ce groupe particulier, aucun récipient n'a livré de lipides.

A contrario, on peut considérer les résultats obtenus par O. Nieuwenhuyse et ses coauteurs (Nieuwenhuyse *et al.*, 2015) : les céramiques dites « DFBW » (*Dark-Faced Burnished Ware*), faites d'une pâte compacte, peu poreuse et brunie, sont les récipients dans lesquels les auteurs obtiennent le plus de contenus interprétables.

Dans la plupart de ces études, cependant, la porosité est estimée à partir de données subjectives ou par simple imagerie ; l'influence des traitements de surface (engobage, brunissage) sur l'absorption de la matière organique n'a, par exemple, pas été étudiée. En l'absence d'étude rigoureuse de la porosité couplée à des analyses de lipides, la corrélation entre porosité et absorption de la matière organique reste à démontrer (Reber, 2007).

#### II.2.4.2. Effet des modes d'utilisation de la céramique

##### II.2.4.2.1. Absorption de lipides lors de l'utilisation de la céramique

On considère généralement que le **chauffage du contenu d'une céramique** facilite l'absorption des lipides dans les parois du récipient au cours de son utilisation. Les procédés de chauffage améliorent en effet le transfert des matières grasses ou cireuses sous forme liquide (dissoute ou en solution colloïdale), notamment en diminuant leur viscosité (Charters *et al.*, 1997 ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Evershed *et al.*, 1991x ; Evershed, 2008b ; Heron et Evershed, 1993). Le **milieu aqueux** dans lequel sont cuites les denrées et les **actions mécaniques**, comme le mélange, favorisent également la libération des lipides (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). Cette remobilisation de la matière organique, et en particulier des lipides, justifie que les céramiques utilisées pour la transformation des denrées contiennent généralement plus de lipides que les céramiques utilisées pour le service ou le stockage (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Kimpe *et al.*, 2004 ; Nieuwenhuyse *et al.*, 2015).

L'absorption de la matière organique ne se fait cependant pas uniquement dans les récipients de cuisson, mais aussi dans les **récipients de service, de stockage ou de transformation non thermique**. En effet, l'étude d'une partie du corpus céramique de Clairvaux XIV (Néolithique moyen, Jura, France) a permis de montrer que des quantités importantes de lipides peuvent également être extraites de céramiques dont les caractéristiques sont difficilement compatibles avec une utilisation comme récipient de cuisson (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert et Mirabaud, 2014). Des résultats similaires ont été obtenus sur le site du Néolithique récent de Tell Sabi Abyad en Syrie, sur lequel peu de différences ont été observées dans la conservation de la matière organique entre les récipients de service et les récipients de cuisson (Nieuwenhuyse *et al.*, 2015).

##### II.2.4.2.2. Profils résultant de l'utilisation du récipient

Il a été très tôt remarqué que la matière organique s'accumulait préférentiellement sur certaines zones de la céramique, notamment grâce à l'observation de la position des résidus carbonisés visibles (Duplaix-Rata, 1995 ; Oudemans et Boon, 1991).

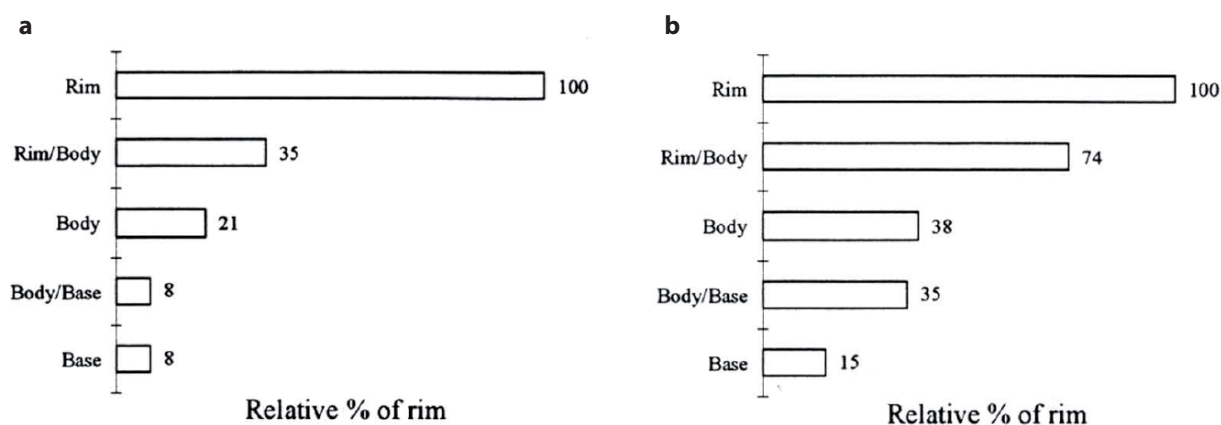


Fig. 10.10. Profils de concentration en lipides dans des récipients expérimentaux ayant servi à : a) bouillir et b) rôtir de la viande d'agneau. Les nombres correspondant aux barres représentent le pourcentage de concentration en lipides par rapport à la concentration dans le bord du récipient (dans Evershed, 2008b).

Des expérimentations ont effectivement permis de démontrer que la cuisson de matériaux lipidiques avec ou sans eau engendrait des **profils de lipides particuliers depuis la base jusqu'au bord du récipient**, comme présenté en Figure 10 (Charters *et al.*, 1993 ; 1997 ; Duplaix-Rata, 1995 ; Evershed, 2008b). Dans les récipients utilisés pour des cuissons par ébullition (Figure 10a), ce type de gradient s'explique par la différence de densité entre l'eau et les graisses et par les mouvements de convection au sein du liquide, qui favorisent l'accumulation des lipides en surface. De ce fait, ceux-ci s'absorbent préférentiellement au maximum de remplissage d'un récipient, donc plutôt dans la partie haute de la céramique (Charters *et al.*, 1993 ; 1997 ; Evershed *et al.*, 1995a). D'autres expérimentations ont été réalisées pour évaluer le profil d'absorption résultant d'une cuisson par rôtissage (Figure 10b), c'est-à-dire sans eau. Le profil résultant est assez similaire à celui obtenu par ébullition, probablement car, en cuisant, la viande rend à la fois de l'eau et des graisses qui se répartissent de la même façon le long de la hauteur de la céramique (Evershed, 2008b). De plus, lorsque le fond du récipient a été directement mis en contact avec une source de chaleur, il est très probable que cela ait conduit à une dégradation plus poussée des lipides absorbés que dans d'autres parties du récipient (Charters *et al.*, 1993 ; Charters *et al.*, 1995 ; Charters *et al.*, 1997). Ces conclusions restent valables quel que soit le type de substance cuit dans le récipient : graisses animales (agneau) ou matériaux végétaux (feuilles de chou ; Evershed *et al.*, 1995a ; Evershed, 2008b).

Les profils identifiés ont permis de mettre en évidence différents modes de fonctionnement des céramiques archéologiques, notamment en distinguant les récipients dont la base a été soumise à un chauffage intense (récipients de cuisson) de ceux utilisés sans transformation thermique (Charters *et al.*, 1995 ; Cramp, 2008, p. 97-99 ; Fanti, 2015, p. 336 ; Šoberl *et al.*, 2014).

La répartition de la matière organique peut aussi être observée **le long de l'épaisseur de la tranche**. Dans le cadre d'une utilisation de la céramique, la matière organique est contenue à l'intérieur du récipient : la matière organique s'absorbe donc à partir de la

surface interne du récipient, et devrait présenter un gradient de lipides décroissant vers la surface externe. Ce présupposé a été utilisé, notamment quand des analyses de sédiments ne sont pas possibles, pour vérifier que la matière organique détectée n'est pas issue d'une contamination, auquel cas elle serait présente dans les mêmes quantités et avec la même composition dans les parois interne et externe (Condamine *et al.*, 1976 ; Condamine et Formenti, 1978 ; Copley *et al.*, 2003 ; 2005d ; Knappett *et al.*, 2005 ; Stern *et al.*, 2000 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2008). Cette hypothèse n'est cependant plus valable lorsque de la matière organique a été mise en contact avec le récipient avant son utilisation :

- par exemple, lorsque la matière organique était présente naturellement dans la terre ou a été ajoutée intentionnellement avant cuisson du récipient et qu'elle a été préservée (voir Chapitre I, paragraphe 2.3.1) : le signal organique devrait être homogène dans toute la paroi du récipient ;
- lorsque la surface externe du récipient a été mise en contact avec un combustible ou de la suie lors de la cuisson du récipient ou la mise sur le feu d'un récipient de cuisson (Kaal *et al.*, 2013 ; Oras *et al.*, 2017) ;
- ou lorsque tout ou partie de la surface du récipient a été traitée avec un matériau organique, pour l'imperméabiliser ou la décorer (Knappett *et al.*, 2005 ; Romanus *et al.*, 2009). Le signal organique devrait être décroissant à partir de la surface sur laquelle le matériau a été appliqué.

#### II.2.4.3. Accumulation de lipides dans les récipients

Des chercheurs ont parfois suggéré que seules la ou les premières utilisations du récipient s'enregistrent dans la porosité (Eerkens, 2005), d'autres, que le signal moléculaire des dernières utilisations a remplacé les premières (Craig *et al.*, 2004). Cependant, les expérimentations menées depuis le début des années 1990 ont montré qu'il n'y a ni saturation des lipides au sein de la matrice céramique au moment de la première utilisation, ni remplacement des lipides absorbés initialement. En effet, **les signaux moléculaires s'additionnent dans les parois lors d'utilisations successives**, ce qui s'observe notamment lorsqu'on utilise le même récipient à plusieurs reprises pour faire cuire différentes substances (Charters *et al.*, 1997 ; Debono Spiteri, 2012, p. 269-270 ; Evershed, 2008b).

Les **résidus carbonisés de surface**, en revanche, sont supposés être le résultat de la **dernière utilisation du récipient**, surtout s'ils ne présentent pas de couches successives quand on observe leur tranche au microscope (Oudemans et Boon, 1991).

Des analyses effectuées sur des récipients ethnographiques ont d'ailleurs confirmé l'ensemble de ces interprétations : accumulation du signal moléculaire dans la paroi des récipients du fait de leurs multiples utilisations et résidus carbonisés de surface témoignant de la dernière utilisation du récipient (Skibo et Deal, 1995).

##### II.2.4.3.1. Intensité d'utilisation

Comme l'absorption de la matière organique se fait par accumulation des usages successifs, c'est surtout l'**intensité d'utilisation** qui va déterminer la quantité de matières



grasses que l'on retrouve dans les céramiques, en plus de la quantité de lipides naturellement présente dans les aliments. Les récipients qui sont amenés à ne contenir une matière grasse que sur un temps très court auront par exemple une absorption de lipide très limitée (Regert, 2007). C'est aussi par l'intensité d'utilisation des récipients que L. Šoberl et ses coauteurs (Šoberl *et al.*, 2014) expliquent les différences de préservation de la matière organique sur les trois sites d'études de leur travail : de très nombreux récipients ont préservé des lipides à Moverna vas (66 %), un site d'occupation permanente, alors que sur deux autres sites (Mala Triglavca, un site de funéraire et Ajdovska jama, une implantation temporaire) on retrouve des lipides dans respectivement 31 et 48 % des récipients.

#### II.2.4.3.2. Mélanges

La **présence conjointe de certaines denrées dans une céramique** peut être très bien identifiée, lorsqu'il s'agit de matériaux très différents (graisses animales et cires d'abeille ou végétales par exemple ; Charters *et al.*, 1995 ; Heron et Evershed, 1993). Par contre, il est beaucoup plus compliqué de démontrer le mélange de matériaux de composition moléculaire proche comme la graisse sous-cutanée de ruminants et les produits laitiers par exemple, même si des analyses isotopiques peuvent fournir de précieux indices. De plus, il est presque impossible de déterminer si le mélange est issu d'une **association intentionnelle** (recette de cuisine, par exemple, ou fabrication d'un adhésif) ou s'ils résultent d'**utilisations successives** de la céramique.

L'utilisation de matériaux organiques dans le cadre de la fabrication du récipient peut également s'additionner au signal résultant de l'utilisation de la céramique (Heron et Evershed, 1993).

#### II.2.5. LIPIDES LIÉS À L'ENTRETIEN DES RÉCIPIENTS

Au cours de l'utilisation d'une céramique, des interventions peuvent être nécessaires pour permettre de prolonger la durée de fonctionnement du récipient et des matériaux organiques peuvent être utilisés à cet effet (voir Chapitre I, paragraphe 1.7.1). Ainsi, des **substances végétales imperméables et adhésives**, comme de la résine ou du brai ont été identifiées dans des récipients archéologiques, utilisées pour **colmater des fissures ou des trous de réparation**, ou parfois **recoller des tessons** (Bosquet *et al.*, 2001 ; Charters *et al.*, 1993 ; DeBoer et Lathrap, 1979, p. 127 ; Mirabaud *et al.*, 2016 ; Peche-Quilichini *et al.*, 2017 ; Rageot, 2015 ; Regert, 2004 ; 2007 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002b). Lors de ces procédés, la matière organique est susceptible d'être partiellement absorbée au sein de la matrice céramique où elle peut être détectée, en plus des résidus visibles dans les fissures et les trous de réparation. Des analyses chimiques de récipients archéologiques réparés au brai de bouleau ont effectivement montré, outre des marqueurs de graisses animales liés à leur utilisation, des cortèges moléculaires typiques du brai de bouleau au sein de la matrice céramique (Mirabaud, 2007, p. 325).

## II.2.6. LIPIDES LIÉS AU RECYCLAGE DES RÉCIPIENTS

Les céramiques, lorsqu'elles sont encore intactes, peuvent être **réutilisées** pour d'autres usages, en tant que récipients (voir Chapitre I, paragraphe 1.7.2). Cette réutilisation est susceptible d'entraîner une absorption de matière organique supplémentaire, qui s'additionnera au signal chimique de l'utilisation initiale. De plus lorsque le récipient est brisé, ses fragments peuvent être réutilisés comme outils (Binder *et al.*, 1994 ; Godon et Lepère, 2006 ; Skibo, 2013, p. 147-151 ; Vieugué, 2015) ou comme élément architectural (Peche-Quilichini *et al.*, 2017 ; Skibo, 2013, p. 147-151 ; Vieugué, 2010). Si la plupart de ces recyclages n'entraînent pas de contacts supplémentaires avec un matériau organique, une modification du signal chimique ne peut être exclue, par exemple dans les zones de foyer et de préparation de la nourriture où les tessons peuvent être recuits ou mis en contact accidentel avec de la matière organique. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a abordé ces questions de recyclage via l'angle de la chimie analytique.

## II.2.7. LIPIDES LIÉS À L'ENFOUISSEMENT

De nombreux tessons de céramique sont découverts dans des **fosses de rejet**, où ils sont en général identifiés avec de nombreux autres vestiges archéologiques. Ces contextes sont susceptibles d'entraîner des absorptions de matière organique, notamment si les zones de rejet ont aussi servi à éliminer des restes alimentaires ou des déjections humaines et animales (Arbogast *et al.*, 1997). En revanche, après enfouissement des tessons, il a été démontré que **la contamination des tessons archéologiques par le sédiment environnant et l'activité des microorganismes restaient minimales** (voir paragraphes 1.2 et 1.3.1.4 dans ce chapitre). En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, de nombreuses analyses de sédiment ont été effectuées en parallèle de l'analyse d'échantillons pour vérifier que les signaux moléculaires résultants étaient, d'une part, très variés, et d'autre part, dans des quantités très différentes (Aillaud, 2001, p. 31-57 ; Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Evershed *et al.*, 1990 ; 1994 ; Evershed et Tuross, 1996 ; Heron *et al.*, 1991 ; Oudemans et Boon, 1991). L'ensemble de ces travaux a permis de montrer que la contamination issue du sédiment était négligeable, probablement du fait du caractère hydrophobe des lipides, ce qui limite leur transfert du sédiment vers la céramique et inversement (Aillaud, 2001, p. 31 ; Heron *et al.*, 1991 ; Stern *et al.*, 2000). Toutefois, et de façon à limiter les erreurs d'interprétations, **la partie superficielle du tesson est ôtée** à l'aide d'un scalpel ou d'une micro-meuleuse avant analyse (Heron *et al.*, 1991) et on considère qu'**en dessous de 5 µg/g de tessons, la matière organique extraite est issue de contaminations** (Evershed *et al.*, 1999 ; Evershed, 2008a ; Heron *et al.*, 1991).

### II.3. PRÉSERVATION ET DÉGRADATION DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES

La matière organique utilisée par les sociétés anciennes pour leur alimentation est par définition **sensible à la dégradation**. En effet, pour que des substances puissent être digérées, elles doivent pouvoir subir des modifications physiques et chimiques pour être métabolisées ; elles sont donc également particulièrement sensibles aux dégradations dans l'environnement naturel (Heron et Evershed, 1993 ; Oudemans et Boon, 1991). Les mécanismes et les conditions qui expliquent la dégradation de la matière organique dans les parois des céramiques ne sont pas encore bien compris, et les connaissances actuelles sont plutôt basées sur des observations empiriques (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). Néanmoins, nous savons que celle-ci dépend de nombreux paramètres, incluant leur résistance structurelle aux dégradations chimiques et microbiennes, mais aussi les conditions d'enfouissement telles que le pH et le potentiel redox du sédiment encaissant, la quantité d'eau et d'oxygène disponibles ainsi que la température (Eerkens, 2007 ; Evershed, 1993 ; Heron et Evershed, 1993). La quantité et le type de nutriments disponibles pour l'activité des microorganismes ont aussi un rôle important (Aillaud, 2001, p. 4-5 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Evershed, 2008a ; Heron *et al.*, 1991). Ces variables physico-chimiques semblent bien plus déterminantes que la durée de l'enfouissement (Stacey, 2009) : en effet, l'essentiel de la dégradation a lieu dans la première année, voire dans les premières semaines d'enfouissement dans des contextes classiques (Aillaud, 2001, p. 61-62 ; Dudd *et al.*, 1998).

#### II.3.1. MÉCANISMES DE DÉGRADATION

La dégradation de la matière organique est généralement due à des mécanismes d'**hydrolyse** et d'**oxydation**, générés par la combinaison de facteurs **biologiques** et **chimiques** (Eglington *et al.*, 1991 ; Evershed, 2008b ; Stacey, 2009), qui se mettent en place à différents stades de l'utilisation et de l'abandon des récipients céramiques (voir Chapitre I, paragraphe 2).

Concernant les **mécanismes d'origine biologique**, ils sont le fait des microorganismes présents à la fois dans la matière organique absorbée et dans le milieu d'enfouissement. La matière organique peut, en effet, se dégrader à l'air libre, puisque des signaux chimiques altérés ont été détectés dans des céramiques ethnographiques (Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Fraser *et al.*, 2012). De plus, même pour des tessons expérimentaux stérilisés avant enfouissement, des mécanismes de dégradation se mettent en place (Dudd, 1999, p. 220-221), ce qui démontre que la grande diversité de microorganismes contenus dans les sols d'enfouissement, est capable, via des mécanismes enzymatiques, de transformer la structure des molécules lipidiques (Evershed *et al.*, 1991a).

En se basant sur des expérimentations de dégradation de lait, d'huile d'olive et de TAGs imprégnés dans des tessons, S. Dudd et ses collaborateurs (Dudd *et al.*, 1998) suggèrent

en outre que les premières étapes de dégradation se font d'abord via des **mécanismes chimiques**, car aucun marqueur d'activité de microorganismes n'est identifié dans les premiers jours d'enfouissement.

### II.3.1.1. Hydrolyse

Les **mécanismes d'hydrolyse** affectent les liaisons esters de molécules telles que les esters de cire et les TAGs, ce qui libère les fragments qui les composent (acides gras et alcools linéaires / glycérol). Ces mécanismes peuvent être liés à une action enzymatique (mécanisme biologique) ou à la présence d'eau (mécanisme chimique ; Dudd *et al.*, 1998 ; Evershed *et al.*, 1991a ; 1995a) et sont probablement influencés par des facteurs environnementaux tels que le pH des eaux du sol (Dudd, 1999, p. 213).

Les **TAGs constitués des acides gras aux chaînes les plus courtes et les plus insaturées subissent préférentiellement ce type de mécanisme** (Dudd *et al.*, 1998 ; Nawar, 1969). Ceci est en partie dû à la position des acides gras les plus courts, souvent à l'extrémité du squelette glycérol (position *sn*-3), où il y a moins de gêne stérique, ce qui favorise l'hydrolyse (Copley *et al.*, 2003). De plus, les acides gras les plus courts sont plus solubles dans l'eau, ils sont donc plus facilement éliminés par lixiviation (Barnard *et al.*, 2007a ; Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd, 1999, p. 129). L'hydrolyse se fait très rapidement dès que le premier acide gras a été éliminé, il n'y a donc pas d'accumulation importante des produits de dégradation (DAGs et MAGs ; Dudd *et al.*, 1998 ; Hita *et al.*, 1996).

#### II.3.1.1.1. Mécanismes chimiques

L'**hydrolyse chimique** se met généralement en place en présence d'eau, et peut être catalysée par un chauffage. Cependant, la libération des acides gras à partir des TAGs et des esters de cire peut aussi se faire seulement par chauffage, même en l'absence d'eau, via la formation d'un intermédiaire cyclique grâce à l'hydrogène en  $\beta$  de la liaison ester (Nawar, 1969). Si un chauffage de courte durée n'a que peu d'incidence sur la composition moléculaire des substances absorbées dans les parois des récipients (Evershed *et al.*, 1995a), l'hydrolyse des TAGs et des esters peut commencer à se mettre en place avec les utilisations répétées d'un récipient céramique pour cuire son contenu (Evershed, 2008b). Les produits de l'hydrolyse des TAGs et d'esters de cire ont par exemple été identifiés dans des céramiques ethnographiques (Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Fraser *et al.*, 2012).

#### II.3.1.1.2. Mécanismes biologiques

Durant l'enfouissement des céramiques, l'hydrolyse est également générée par **des mécanismes biologiques** (Dudd *et al.*, 1998), en particulier par l'action d'enzymes lipases issues de microorganismes (Aillaud, 2001, p. 145 ; Hita *et al.*, 1996). La nature partiellement enzymatique de ce type de réaction a été démontrée grâce à l'identification de **marqueurs d'activité biologique** tels que l'ergostérol et des acides gras ramifiés à nombre impairs d'atomes de carbone ( $C_{15:0}$  et  $C_{17:0}$ ) lors de la dégradation de lait, d'huile d'olive et de tristéarine (Dudd *et al.*, 1998). Les microorganismes responsables de l'hydrolyse sont

particulièrement actifs dans les sols au pH neutre (Aillaud, 2001, p. 145 ; Hita *et al.*, 1996) et ces réactions sont catalysées par la présence d'ions métalliques comme le fer, le manganèse ou le magnésium (Aillaud, 2001, p. 5 et 145).

### II.3.1.2. Oxydation

#### II.3.1.2.1. $\beta$ -oxydation – consommation des acides gras par les microorganismes

Un des principaux mécanismes de dégradation des lipides est la  $\beta$ -oxydation, représentée en Figure 11. Il s'agit d'un mécanisme biologique de métabolisation des acides gras, sous forme de blocs acetyl-CoA et d'énergie par action enzymatique, qui se met en place en conditions aérobies (Evershed *et al.*, 1991a). Ce processus segmente de façon séquentielle la chaîne hydrogencarbonée entraînant une diminution de la longueur des chaînes (Aillaud, 2001, p. 11 ; Evershed *et al.*, 1991a), qui mène en particulier à la transformation de l'acide oléique en acide palmitique (Den Dooren De Jong *et al.*, 1961). Ce mécanisme touche tous les acides gras, qu'ils soient linéaires ou ramifiés (Aillaud, 2001, p. 11 ; Evershed *et al.*, 1991a), bien que les acides gras saturés y soient moins sensibles que les insaturés, en particulier lorsque leur longueur de chaîne est importante (Den Dooren De Jong *et al.*, 1961).

Ce type de dégradation a notamment été mis en évidence par des expérimentations de dégradation, sans circulation d'eau, ce qui montre que même en l'absence de phénomène de

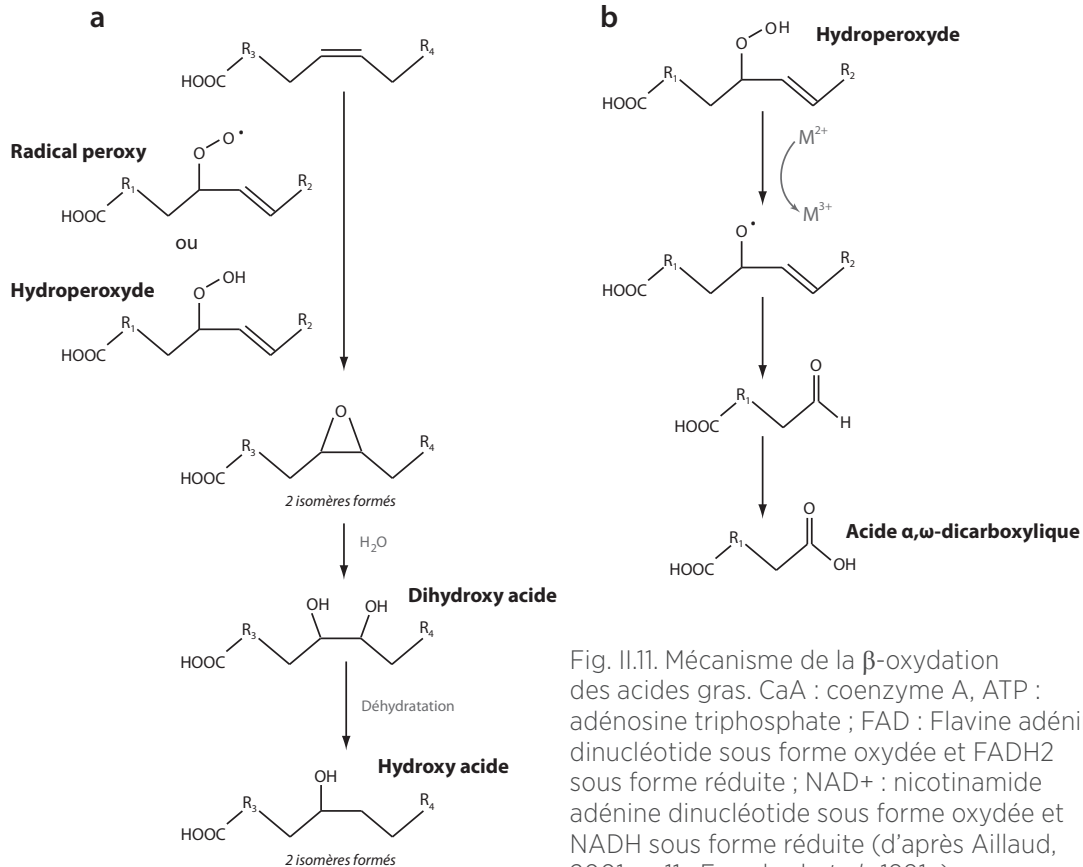


Fig. II.11. Mécanisme de la  $\beta$ -oxydation des acides gras. CaA : coenzyme A, ATP : adénosine triphosphate ; FAD : Flavine adénine dinucléotide sous forme oxydée et FADH2 sous forme réduite ; NAD<sup>+</sup> : nicotinamide adénine dinucléotide sous forme oxydée et NADH sous forme réduite (d'après Aillaud, 2001, p. 11 ; Evershed *et al.*, 1991a).

lixiviation, la quantité de matière organique diminue du fait de la dégradation microbienne (Evershed, 2008b).

### II.3.1.2.2. Auto oxydation des acides gras insaturés

Les mécanismes d'oxydation se font généralement avec une première étape de transformation d'une insaturation en hydroperoxyde par mécanisme radicalaire (Figure 12a), via **auto oxydation** par l'oxygène atmosphérique (Figure 12b) ou par l'action d'enzyme lipoxygénases (Aillaud, 2001, p. 8-9 ; Dudd, 1999, p. 214 ; Evershed *et al.*, 1991a ; Frankel *et al.*, 1977 ; Hansel et Evershed, 2009). Si elle est favorisée par une intense exposition à la lumière, à la chaleur et la présence d'ions métalliques (Aillaud, 2001, p. 8-9 et 145 ; Christie, 1989, p. 16 ; Dudd, 1999, p. 214 ; Solazzo et Erhardt, 2007), l'oxydation des acides gras mono insaturés peut aussi se faire spontanément à température ambiante (Den Dooren De Jong *et al.*, 1961 ; Hansel et Evershed, 2009). Ce type de mécanismes peut donc se mettre en place pendant l'utilisation du récipient (Aillaud, 2001, p. 8 ; Copley *et al.*, 2005e ; Dudd, 1999, p. 214 ; Hansel *et al.*, 2011) ou lors de la dégradation naturelle (Frankel *et al.*, 1977).

Quel que soit le mécanisme initial, l'hydroperoxyde formé, très instable, peut réagir de différentes façons : formation de dimères, polymérisation avec d'autres composés, scission en diacides (acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques) et aldéhydes, dégradation en diacides à courte chaîne ou en hydroxy et dihydroxy acides (Berstan *et al.*, 2004 ; Copley *et al.*, 2005e ; Dudd, 1999, p. 215 ; Evershed *et al.*, 1991a ; Hansel *et al.*, 2011 ; Regert *et al.*, 1998 ; 2001b). La distribution des sous-produits de l'altération des acides gras insaturés est liée aux différents mécanismes impliqués dans la dégradation de l'intermédiaire peroxyde,

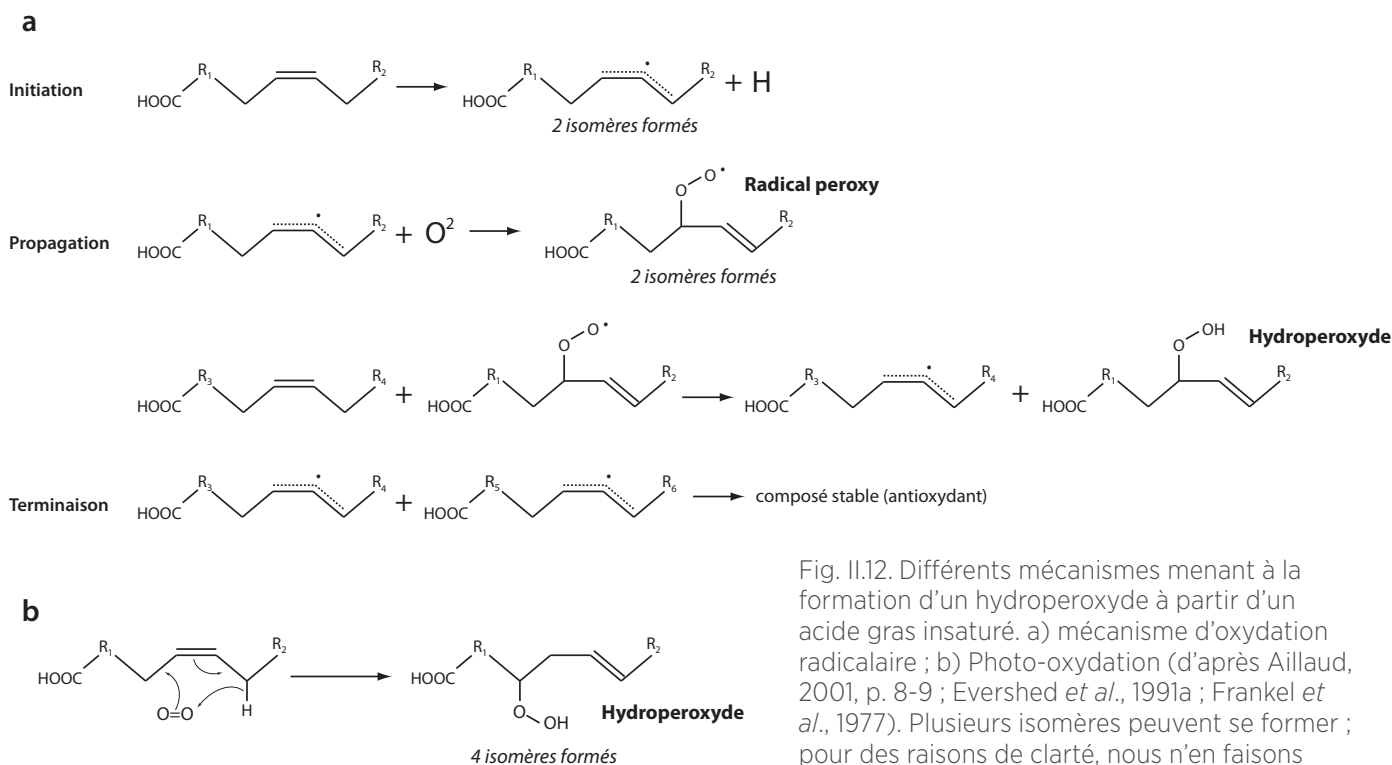


Fig. II.12. Différents mécanismes menant à la formation d'un hydroperoxyde à partir d'un acide gras insaturé. a) mécanisme d'oxydation radicalaire ; b) Photo-oxydation (d'après Aillaud, 2001, p. 8-9 ; Evershed *et al.*, 1991a ; Frankel *et al.*, 1977). Plusieurs isomères peuvent se former ; pour des raisons de clarté, nous n'en faisons figurer qu'un seul pour chaque mécanisme.

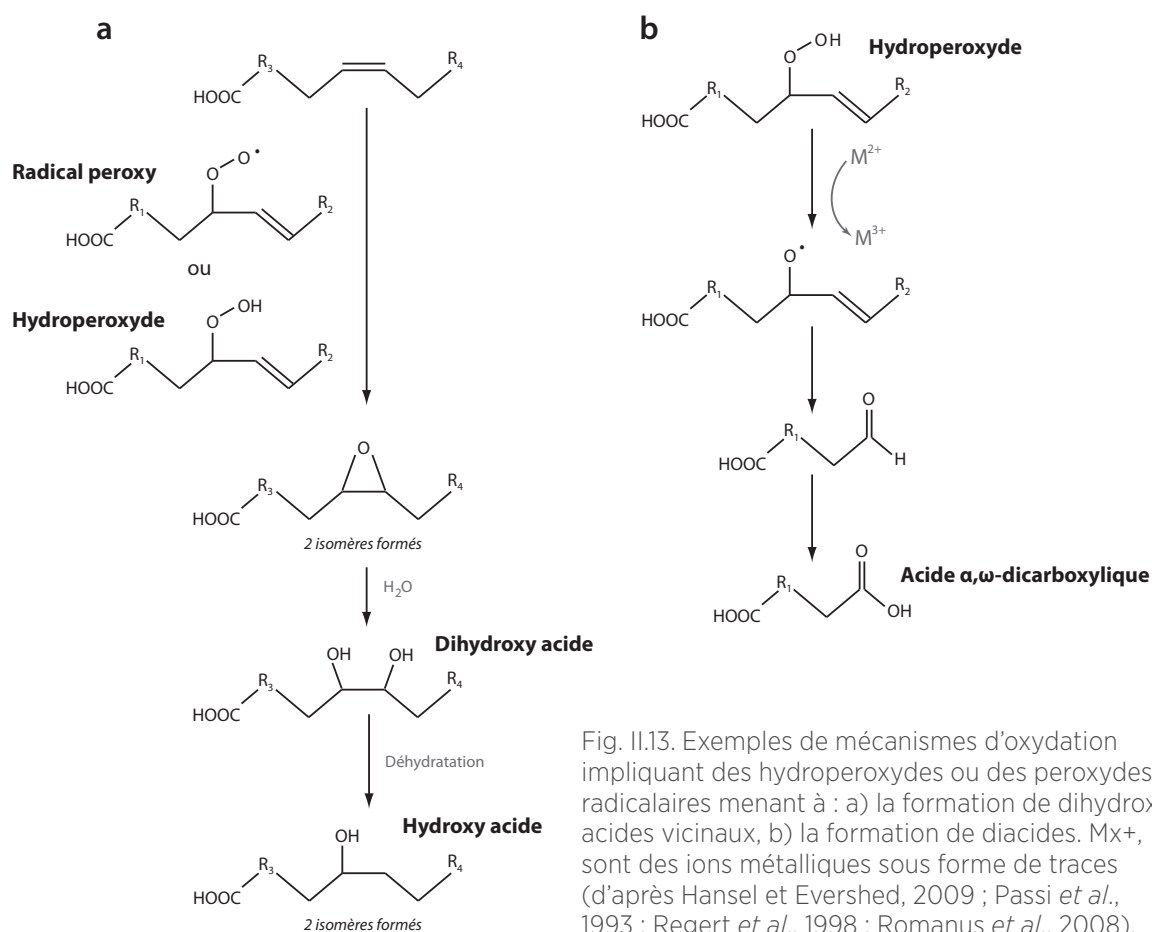


Fig. II.13. Exemples de mécanismes d'oxydation impliquant des hydroperoxydes ou des peroxydes radicalaires menant à : a) la formation de dihydroxyacides vicinaux, b) la formation de diacides. M<sup>x+</sup>, sont des ions métalliques sous forme de traces (d'après Hansel et Evershed, 2009 ; Passi *et al.*, 1993 ; Regert *et al.*, 1998 ; Romanus *et al.*, 2008).

dont certains sont représentés en Figure 13 : réaction avec des acides gras insaturés pour former des époxydes, rupture directe de la double liaison, hydratation suivie d'une coupure oxydante, ω-oxydation entraînant la rupture de la liaison ou combinaison de plusieurs de ces mécanismes (Den Dooren De Jong *et al.*, 1961 ; Regert *et al.*, 1998 ; 2001b).

L'oxydation des acides gras insaturés pouvant mener à la formation de nombreux produits et de leurs isomères, une séparation sur colonne avant l'analyse en GC peut parfois être requise pour les identifier correctement (Hansel *et al.*, 2011).

Les **acides gras les plus polyinsaturés se dégradent beaucoup plus vite** que leurs équivalents mono- ou insaturés, et les molécules à plus longues chaînes s'oxydent légèrement plus rapidement que les composés plus courts (C<sub>18:1</sub> se dégrade plus vite que C<sub>16:1</sub> ; Christie, 1989, p. 16 ; Eerkens, 2005).

La position de l'hydroperoxyde initial a une influence sur la structure des sous-produits de l'oxydation : la longueur de chaîne des diacides ou la position du diol sur les dihydroxyacides reflètent directement la position de la double liaison sur l'acide gras insaturé initial (Copley *et al.*, 2005e ; Hansel et Evershed, 2009 ; Hansel *et al.*, 2011 ; Regert *et al.*, 1998). Ainsi, dans les échantillons archéologiques, les hydroxyacides gras ont généralement une longueur de chaîne comprise entre C<sub>8:0</sub> et C<sub>12:0</sub>, et leur profil est dominé par le C<sub>8:0</sub> (Regert *et*

*al.*, 1998 ; 2001b). Dans les adipocires, ce sont surtout les acides 10-hydroxyoctadécanoïque et 9-hydroxyoctadécanoïque, issus de l'oxydation de l'acide oléique qui sont identifiés (Berstan *et al.*, 2004). Dérivant également de l'acide oléique, l'acide azélaïque (neuf atomes de carbone) est généralement la molécule dominante de la série des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques (Regert, 2011). Le lien de parenté existant entre les acides gras insaturés et les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques dans des céramiques archéologiques a pu notamment être confirmé par la correspondance de leurs valeurs isotopiques respectives (Copley *et al.*, 2005e).

Les mécanismes d'oxydation engendrent une **diminution importante des lipides insaturés**, ce qui explique leur relative absence, en particulier des acides gras polyinsaturés, dans les résidus archéologiques, alors qu'ils sont très communs dans les substances naturelles (Evershed *et al.*, 1991a). De plus, un grand nombre de produits de l'oxydation est soluble dans l'eau ce qui explique qu'ils soient rarement retrouvés en contexte archéologique, sauf dans des contextes arides (Copley *et al.*, 2005e ; Regert *et al.*, 1998) ou lorsqu'ils ont subi des mécanismes de polymérisation (Regert *et al.*, 1998 ; 2001b). Enfin, du fait des divers mécanismes d'oxydation, les rapports d'acides gras qu'on peut utiliser pour caractériser les produits frais ne sont pas préservés lors de l'utilisation des récipients céramiques et après leur abandon (Heron et Evershed, 1993).

Les **stérols**, pour leur part, sont relativement résistants aux réactions de dégradation naturelle mais ils peuvent aussi être transformés par des mécanismes d'oxydo-réduction, par contact avec l'oxygène atmosphérique par exemple, notamment en cas de chauffage (Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993). La dégradation du cholestérol mène à la formation de nombreux sous-produits, notamment par formation d'un hydroperoxyde en position C<sub>7</sub> du squelette, qui se décompose en différents sous-produits (dérivés hydroxy-, oxo- et époxy- ; Evershed *et al.*, 1991a).

### II.3.1.3. Autres réactions

#### II.3.1.3.1. Réduction

La **dégradation par réduction** est rarement mentionnée dans la littérature, notamment car elle a lieu principalement en milieux anaérobies, qui sont des contextes plutôt rares, via des mécanismes d'origine microbienne (Evershed *et al.*, 1991a). Les stérols, par exemple, peuvent subir des mécanismes de réduction (hydrogénation), qui les transforment en stanols (Evershed, 1990 ; Evershed *et al.*, 1991a).

#### II.3.1.3.2. Formation de cétones à longues chaînes

Ayant détecté des quantités importantes de **cétones de milieu de chaîne** de longueurs inhabituelles dans des céramiques archéologiques, l'équipe de R.P. Evershed a réalisé des expérimentations de chauffage d'acides gras, de TAGs et de graisses animale pour élucider leur origine (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997). Ces expérimentations ont démontré que lorsque des graisses animales sont intensément chauffées (plus de 300°C), les acides



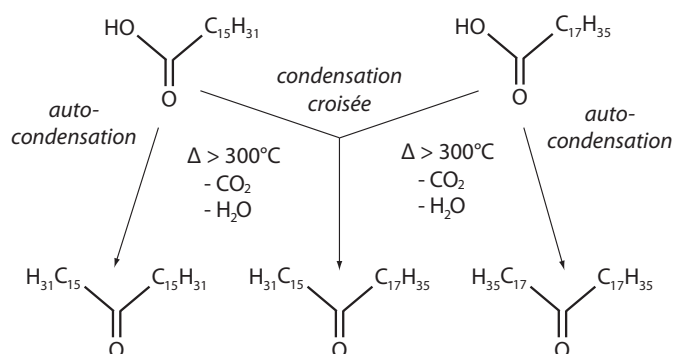


Fig. II.14. Mécanisme de formation des cétones de milieu de chaîne par chauffage intense de graisse animale. Ici, les deux acides représentés sont l'acide palmitique et l'acide stéarique, respectivement  $C_{16:0}$  et  $C_{18:0}$ , parmi les plus courants dans les graisses animales (d'après Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997).

gras qui les composent peuvent subir une déshydratation et une décarboxylation cétonique menant à la formation de cétones à longues chaînes à nombre impair d'atomes de carbone par condensation (Figure 14). Cette réaction est catalysée par la présence de sels ou d'oxydes métalliques (notamment les ions Ca, Fe, Th et Mg) dans la pâte céramique (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997).

Dans les échantillons archéologiques, la formation de ces cétones par chauffage de matière grasse se repère facilement grâce à la présence de **cétones asymétriques** (surtout  $K_{33}$ , cétone asymétrique constituée de 33 atomes de carbone) et à partir de leurs quantités respectives ( $K_{33}$  est souvent majoritaire ; Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997). En effet, si les cétones symétriques ( $K_{31}$  et  $K_{35}$ ) sont courantes dans les cires d'origine végétale (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1995b ; Kolattukudy, 1970), les cétones asymétriques ne peuvent être formées que par combinaison d'acides gras. De plus, elles ont une signature isotopique différente, proche de celle des acides gras d'origine animale (Evershed *et al.*, 1999). D'un point de vue interprétatif, ces marqueurs ne sont pas considérés comme se formant lors d'une unique utilisation, mais **sont utilisés pour caractériser des céramiques qui ont été utilisées comme récipients de cuissons à de nombreuses reprises** (Raven *et al.*, 1997).

#### II.3.1.3.3. Dégradation par chauffage des acides gras mono- et polyinsaturés

Lorsqu'ils sont soumis à des températures importantes (supérieures à 260°C), les **acides gras polyinsaturés** peuvent être transformés en **acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alkanoïques** (Evershed *et al.*, 2008a ; Hansel *et al.*, 2004). Ces composés se forment via des réactions d'isomérisation alcaline, suivies d'un déplacement d'hydrogène pour former un triène et d'une isomérisation trans/cis (Figure 15). Un cycle peut alors se former par une cyclisation intramoléculaire de Diels Alder, rapidement suivie d'une aromatisation lorsque le matériau est chauffé. A la suite de l'isomérisation alcaline, deux déplacements d'atomes d'hydrogènes successifs peuvent aussi avoir lieu, suivis par les mêmes mécanismes de Diels Alder et d'aromatisation (Evershed *et al.*, 2008a ; Hansel *et al.*, 2004), ce qui mène à la formation d'autres sous-produits cyclisés. R.P. Evershed et ses coauteurs (Evershed *et al.*, 2008a) ont montré que ce type de réaction se produit également sur des acides gras monoinsaturés.

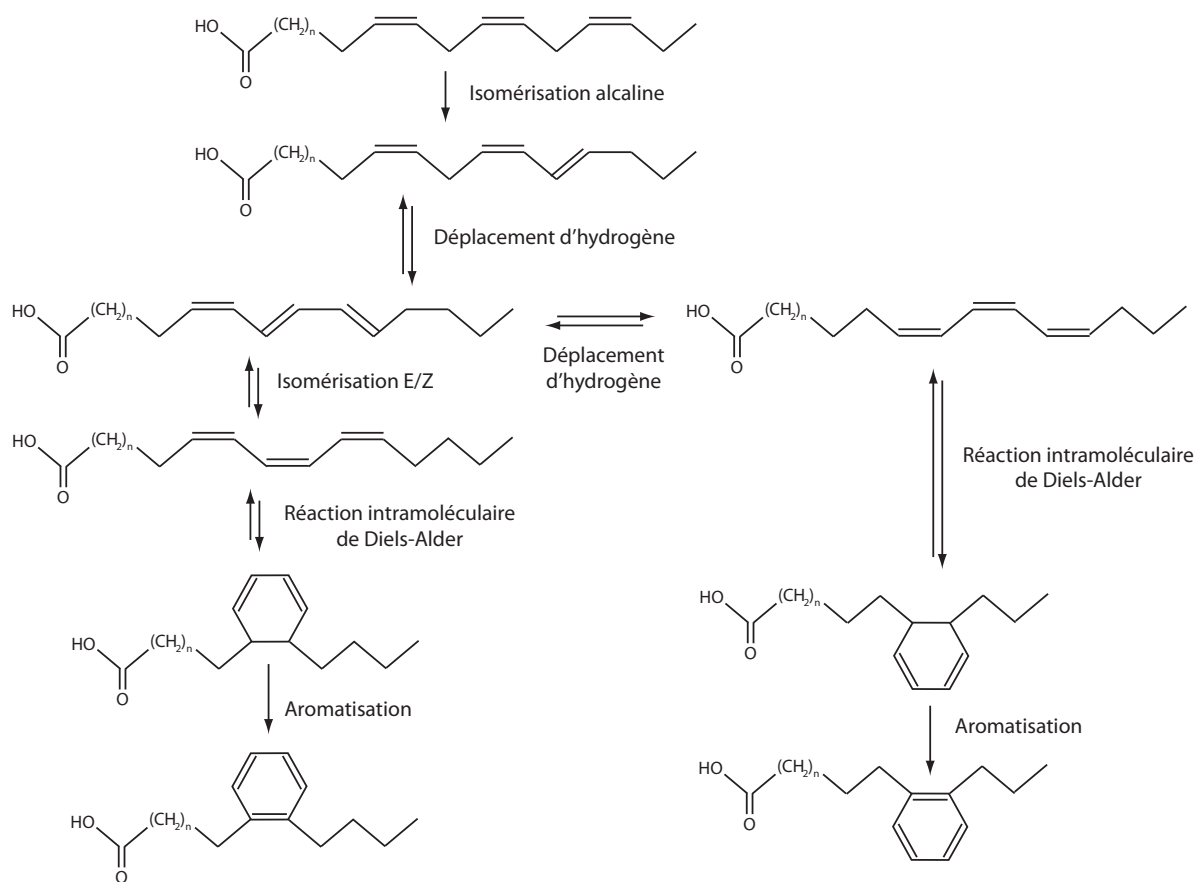


Fig. II.15. Mécanisme de formation des acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alcanoïques (d'après Evershed *et al.*, 2008a ; Hansel *et al.*, 2004).

La réaction est catalysée par la présence d'ions métalliques tels que des oxydes de Ca, K, Mg, Fe et Na ; elle est donc supposée avoir lieu une fois que les acides gras polyinsaturés sont absorbés dans la paroi, ce qui limite aussi l'apport en oxygène susceptible de mener à d'autres types de réaction de dégradation (Evershed *et al.*, 2008a). Plusieurs isomères sont susceptibles de se former en fonction des premières étapes d'isomérisation, du type d'ions métalliques présents dans la pâte céramique et du degré de chauffage du récipient (Evershed *et al.*, 2008a).

## II.3.2. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA DÉGRADATION

### II.3.2.1. Durée de l'enfouissement / âge des échantillons

Les multiples analyses réalisées depuis le début des années 1990 ont montré que la **durée d'enfouissement n'était pas un paramètre clé de la dégradation** de la matière organique (Stacey, 2009). Ceci s'explique notamment car l'essentiel de la dégradation de la matière organique se fait dans les premières années après l'abandon (Aillaud, 2001). Par exemple, des échantillons d'Europe centrale datant du VI<sup>ème</sup> millénaire avant notre ère ont été retrouvés avec des TAGs conservés, ce qui marque une excellente préservation (Craig *et al.*, 2005a). Par ailleurs, si on observe les pourcentages de récipients interprétables tout

au long de la Préhistoire et de la Protohistoire britanniques, une zone géographique sur laquelle on dispose d'une grande quantité de données, on constate seulement une légère augmentation du nombre de récipients ayant préservé des lipides à l'Âge du Bronze (Debono Spiteri, 2012, p. 267).

### II.3.2.2. Contexte d'enfouissement

Le **contexte d'enfouissement** des récipients céramiques joue un rôle majeur dans la préservation de la matière organique. Ainsi, les propriétés du sédiment (pH, conditions redox), la percolation de l'eau, le degré d'exposition à la lumière, la disponibilité de l'oxygène et les conditions climatiques (hygrométrie et température) influencent tous la préservation des lipides (Eerkens, 2007 ; Eglinton *et al.*, 1991 ; Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993 ; Heron et Evershed, 1993). La conservation de la matière organique est notamment excellente dans des climats extrêmes tels que les milieux froids, voire gelés, et les milieux arides (voir Figure 16 ; Eglinton *et al.*, 1991).

Tous ces facteurs ont notamment une grande influence sur l'**activité des microorganismes** qui est un paramètre essentiel dans la dégradation de la matière organique (Aillaud, 2001 ; Evershed *et al.*, 1991a ; Moucawi *et al.*, 1981).

#### II.3.2.2.1. Milieux froids

Même lorsque les contextes ne sont pas **gelés** mais sont simplement caractérisés par un **climat froid**, des analyses de contenus des céramiques ont montré que la matière organique se préserve très bien, car des températures basses limitent l'hydrolyse et l'activité microbienne (Aillaud, 2001, p. 145 ; Eglinton *et al.*, 1991). Étonnamment, très peu d'études se sont intéressées à des céramiques issues de ce type de contexte, à quelques exceptions près au Canada et en Alaska (Malainey *et al.*, 1999b ; Solazzo et Erhardt, 2007 ; Solazzo *et al.*, 2008 ; Taché et Craig, 2015).

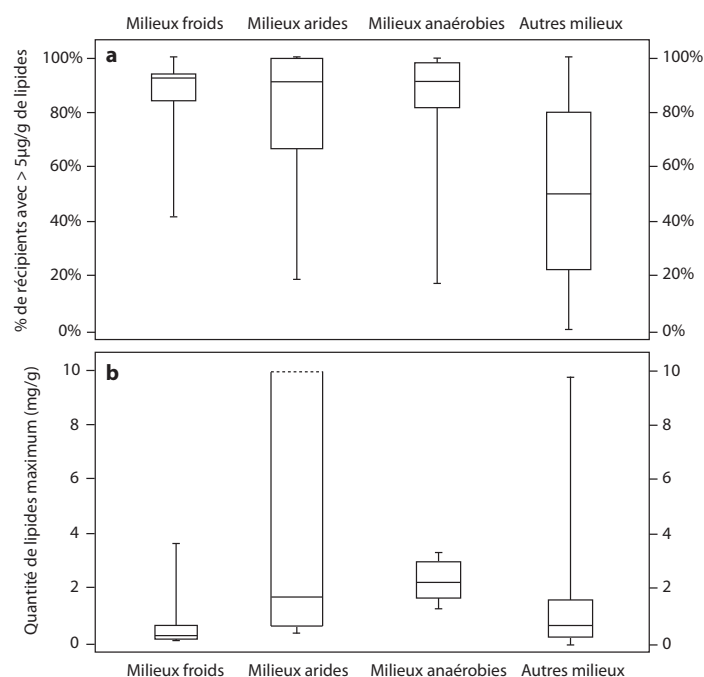


Fig. II.16. Préservation de la matière organique dans les céramiques pré- et protohistoriques issues de sites avec différents contextes d'enfouissement. Pour chaque site avec plus de 4 récipients analysés, le pourcentage de récipient contenant plus de 5µg/g de lipide a été considéré. Le diagramme à moustache représente les sites avec les pourcentages minimum et maximum, ainsi que la médiane et les 1er et 3ème quartiles du jeu de données. a) pourcentages de récipients avec des lipides interprétables (> 5µg/g) et b) quantité de lipide maximum obtenus pour chaque site. L'échelle a été adaptée pour une meilleure lisibilité ; le maximum de lipides retrouvés en milieu aride est de 18 000µg/g. Milieux froids (Malainey *et al.*, 1999b ; Taché et Craig, 2015) ; milieux arides (Colombini *et al.*, 2005a ; Colombini *et al.*, 2005b ; 2005c ; Copley *et al.*, 2001 ; Dunne *et al.*, 2012 ; Gregg et Slater, 2010 ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Mathe *et al.*, 2009 ; Mayyas et Douglas, 2015 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Romanus *et al.*, 2008 ; Stern *et al.*, 2003) ; milieux anaérobies (Heron *et al.*, 2016a ; Mirabaud, 2007 ; Needham et Evans, 1987 ; Oras *et al.*, 2017 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001a ; 2001b ; 2003a ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008). Autres milieux : tous autres contextes, cités ailleurs dans ce manuscrit. Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.

#### II.3.2.2.2. Milieux arides

A l'opposé du spectre climatique, les **milieux arides** sont aussi favorables à la préservation de la matière organique. En effet, du fait de la faible hygrométrie, les réactions d'hydrolyse sont limitées (Copley *et al.*, 2005e ; Eerkens, 2005). De plus, l'absence d'humidité est particulièrement défavorable à l'activité des microorganismes (Eglinton *et al.*, 1991 ; Evershed, 2008a). Des expérimentations de dégradation de lipides dans des céramiques ont d'ailleurs montré qu'aucun marqueur d'activité bactérienne n'est détecté avec un faible taux d'humidité, mais qu'ils apparaissent avec un apport d'eau, même modéré, conjointement à une augmentation importante de la vitesse de dégradation des TAGs (Aillaud, 2001, p. 62-63 et 73). Des produits issus des mécanismes d'oxydation ont été identifiés dans des contextes arides (Copley *et al.*, 2001 ; 2005e ; Eerkens, 2005 ; Regert *et al.*, 1998), démontrant que la matière organique peut, quoiqu'il en soit, subir des altérations dans ce type de contexte. Les produits des mécanismes de dégradation ne sont cependant pas éliminés par la circulation de l'eau, ce qui permet de retrouver des quantités parfois extrêmement importantes de matière organique (jusqu'à 18 mg/g à Qasr Ibrim, en Egypte, voir Figure 16b ; Copley *et al.*, 2005e ; Evershed *et al.*, 1997c ; Regert *et al.*, 1998). Enfin, les contextes arides sont également favorables à la préservation de molécules organiques volatiles (Evershed *et al.*, 1997a).

#### II.3.2.2.3. Contextes anaérobies

Les sites **lacustres et sous-marins**, ainsi que les contextes **de marais et de tourbières**, présentent généralement une très bonne conservation de la matière organique. En effet, malgré la présence d'eau en grande quantité pouvant potentiellement favoriser la dégradation des lipides, la matière organique y est bien conservée du fait de la faible disponibilité en oxygène nécessaire à l'activité des microorganismes (Den Dooren De Jong *et al.*, 1961 ; Eglinton *et al.*, 1991). Ainsi, des expérimentations de dégradation réalisées dans différents contextes ont montré qu'en l'absence d'oxygène, les TAGs se préservent après de longues périodes d'enfouissement, alors qu'ils disparaissent très rapidement en contexte aérobie (Dudd, 1999, 221-222 ; Evershed, 2008b).

Dans ce type de contexte, la dégradation de la matière organique se fait principalement via l'activité de bactéries anaérobies (Killops et Killops, 2009, p. 94). Ainsi, bien que la matière organique reste relativement bien préservée, elle subit quand même des réactions d'hydrolyse et des réactions de réduction (Regert *et al.*, 1999 ; 2001b), ainsi que de  $\beta$ -oxydation (Berstan *et al.*, 2004 ; Den Dooren De Jong *et al.*, 1961 ; Eglinton *et al.*, 1991 ; Evershed *et al.*, 1991a).

Sur ce type de sites, les objets en matériaux périssables (bois, fibres végétales, matière dure animale) sont ainsi souvent retrouvés dans un très bon état de conservation (Regert et Mirabaud, 2014). C'est aussi dans ce type de contextes qu'ont été découverts des adipocires (Berstan *et al.*, 2004 ; Thornton *et al.*, 1970) et des momies de tourbières (Evershed et Connolly, 1988 ; Evershed, 1990).

Etonnamment, on ne compte qu'une dizaine de sites pré- et protohistoriques en contextes anaérobies pour lesquels les céramiques ont fait l'objet d'analyse de la matière organique : Clairvaux XIV (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016), Chalain III et IV (Regert *et al.*, 1998 ; 1999 ; 2001b) et Bercy (Regert *et al.*, 2001a ; 2003a) en France, Arbon Bleiche 3 et Hornstaad-Hörnle IA en Suisse (Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008), Runnymede Bridge et Ergolding Fischergasse au Royaume-Uni (Heron *et al.*, 1994 ; Needham et Evans, 1987), Kääpa et Akali en Estonie (Oras *et al.*, 2017) et Sannai Maruyama au Japon (Heron *et al.*, 2016a).

#### II.3.2.2.4. Autre contextes climatiques

Il a été démontré que l'enfouissement dans un **climat chaud et sec qui alterne avec des périodes de fortes précipitations**, de **type méditerranéen** par exemple, est très défavorable à la préservation de la matière organique, puisqu'il est favorable à la fois aux mécanismes d'hydrolyse et d'oxydation (Cramp, 2008 ; Evershed, 2008a).

#### II.3.2.2.5. Propriétés du sol

Les **propriétés du sol** ont un impact important sur la dégradation de la matière organique (Reber et Evershed, 2004b). Les profils moléculaires de deux tessons ayant absorbé le même matériau mais ayant été enfouis dans des sols différents peuvent en effet se révéler très dissemblables, ce qui démontre la mise place de mécanismes de dégradation différents (Debono Spiteri, 2012, p. 128-188 ; Reber et Evershed, 2004a). Il semblerait également que les quantités de lipides retrouvées dans les céramiques varient en fonction du type de sol.

Plusieurs auteurs suggèrent que les lipides absorbés dans les céramiques **se conserveraient mieux dans les sols acides** (Copley *et al.*, 2005b ; Gregg et Slater, 2010 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Smyth et Evershed, 2015). En effet, des expérimentations de dégradation de matière organique dans le sédiment ont montré qu'en conditions aérobies, l'optimum de dégradation de la matière organique se situe à un pH relativement neutre (pH 6,5 ; DeLaune *et al.*, 1981 ; Moucawi *et al.*, 1981). A pH plus basique (pH 8) et surtout plus acide (pH 5) la matière organique se dégrade beaucoup plus lentement (DeLaune *et al.*, 1981). Cela s'explique partiellement parce que les sols acides sont moins favorables au développement des microorganismes responsables d'une partie des mécanismes de dégradation (Hita *et al.*, 1996 ; Moucawi *et al.*, 1981 ; van Bergen *et al.*, 1998). Dans les expérimentations de C. Debono-Spiteri (Debono Spiteri, 2012, p. 128-188), le contexte d'enfouissement à pH légèrement basique (pH 8) semble plus favorable à la conservation de la matière organique que le contexte légèrement acide (pH 6). Ces résultats, en apparence contradictoires avec les précédents, sont probablement à temporiser en considérant la faible variation de pH entre ces deux sites : il semble qu'un sol beaucoup plus acide (autour de pH 4) soit nécessaire pour favoriser nettement la préservation de la matière organique (Moucawi *et al.*, 1981).

Certains auteurs suggèrent aussi qu'au sein de **sédiments basiques** (en particulier des sols calcaires) les acides existent sous forme de sel solubles et peuvent donc être plus

facilement éliminé par des processus de lixiviation (Cramp, 2008, p. 193 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Oudemans et Boon, 2007).

Si l'acidité d'un sédiment semble favoriser la préservation de la matière organique, cela n'empêche pas pour autant l'altération du signal puisque certains auteurs suggèrent qu'un sédiment acide favorise l'hydrolyse des TAGs (Evershed et Connolly, 1988 ; Evershed, 1990).

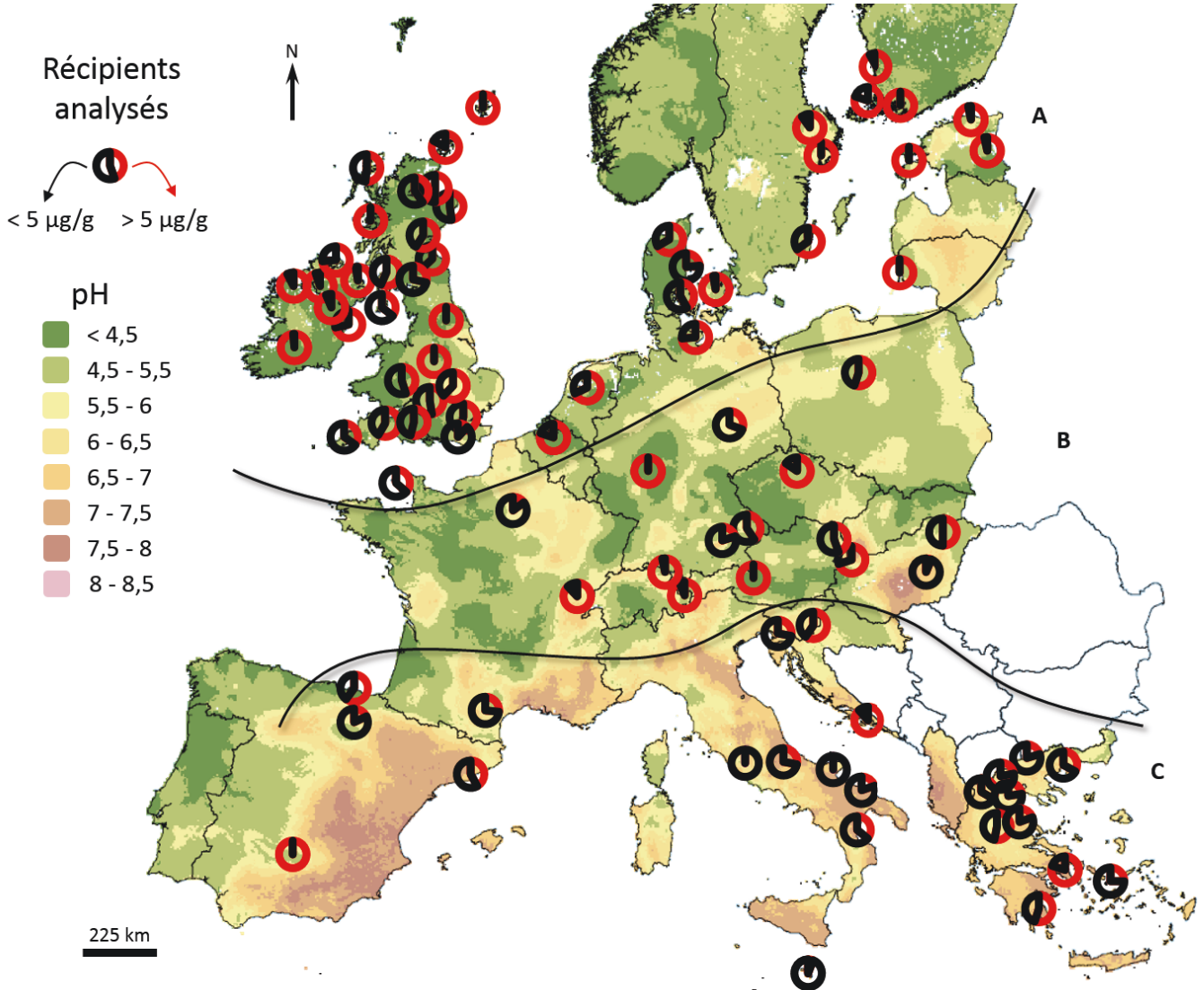


Fig. II.17. Préservation de la matière organique dans les céramiques de sites pré- et protohistoriques en fonction du pH du sol. A : Europe du Nord, B : Europe centrale, C : Europe du Sud. Carte d'après les données disponibles sur le site du service scientifique de la Commission Européenne (<http://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/soil-ph-europe>). Données sur les lipides extraits d'après : Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2005a ; 2003 ; 2005b ; 2005c ; 2005d ; Craig *et al.*, 2003 ; 2004 ; 2005a ; 2007 ; 2011 ; 2015 ; Cramp *et al.*, 2011 ; 2014b ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Decavallas, 2011 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1995b ; 1997c ; 2008b ; Heron *et al.*, 2015 ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Oras *et al.*, 2017 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013 ; Raemaekers *et al.*, 2013 ; Raven *et al.*, 1997 ; Regert *et al.*, 2001b ; 2003a ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 2013 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002a ; 2002b ; Vieugué *et al.*, 2008 ; Vieugué, 2010. Les données brutes qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 2.

Il est rare que les sédiments liés aux tessons archéologiques fassent l'objet d'une étude, et lorsque c'est le cas, on effectue des analyses moléculaires (Condamine *et al.*, 1976 ; Condamine et Formenti, 1978 ; Debono Spiteri, 2012, p. 135-137 ; Evershed et Tuross, 1996 ; Heron *et al.*, 1991 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Mazar *et al.*, 2008) mais rarement des mesures de pH (Aillaud, 2001, p. 25-26 ; Debono Spiteri, 2012, p. 135 ; Heron *et al.*, 1991). **Les informations concernant le substrat géologique** pourraient également fournir des informations sur l'acidité du sol, mais les publications où les contextes d'enfouissements sont mentionnés (types de sols, substrat géologiques) restent rares (Oudemans *et al.*, 2007 ; Smyth et Evershed, 2015).

La Figure 17 présente les pourcentages de récipients pré- et protohistoriques ayant préservé des lipides en fonction de la situation géographique des sites et du pH global du sol, à l'échelle européenne. Pour la réaliser, nous nous sommes basés sur des données compilées par le service scientifique de la Commission Européenne.

Cette carte est, bien entendu, à prendre avec précaution, d'une part parce que des facteurs anthropiques peuvent influencer le pH du sol, en particulier depuis le début de l'ère industrielle (épandages de fertilisants, de pesticides, augmentation de l'acidité des pluies, etc.). D'autre part, les données représentées sont à l'échelle de l'Europe et le pH du sol peut présenter d'importantes variations à l'échelle locale dont cette carte ne peut rendre compte (Fabian *et al.*, 2014).

#### II.3.2.2.6. Le cas des grottes

Il semblerait que les **sites de grotte offrent un contexte beaucoup plus favorable** à la préservation de la matière organique, et ce, quel que soit le type de substrat et de sol (Decavallas, 2011, p. 159). En effet, les sites de grottes sont moins exposés aux variations saisonnières, et subissent moins de processus de lixiviation (Debono Spiteri, 2012, p. 267). Avec 73% de récipients dont le contenu est interprétable, la Grotta San Michele, par exemple, semble être un contexte de conservation bien meilleur que beaucoup d'autres sites néolithiques des Pouilles et de Calabre (entre 4 et 40% de récipients avec des lipides ; Debono Spiteri, 2012). De même, les grottes de Nakovana (Croatie) et Can Sadurní (Espagne) semblent avoir favorisé la préservation de la matière organique, non seulement dans de nombreux récipients (respectivement 88 et 42% de céramiques avec des lipides) mais aussi en quantité (respectivement jusqu'à 247 et 460 µg/g de lipides ; Debono Spiteri, 2012).

#### II.3.2.3. Type de matériaux et de molécules lipidiques

##### II.3.2.3.1. Type de matériaux lipidiques

Grâce à des cuissons de végétaux dans des céramiques expérimentales, S. Charters et ses coauteurs (Charters *et al.*, 1997) ont pu montrer que les mécanismes permettant la mobilisation, le transfert et l'absorption des lipides dans la pâte céramique ne sont pas discriminants selon les différentes classes de lipides car le signal moléculaire absorbé dans les parois céramiques est identique à celui du matériau initial.

En revanche, le **type de matière organique** utilisée aura des conséquences sur la quantité de lipides qu'on détecte lors de l'analyse, en particulier en fonction de leur **teneur en lipides** (Charters *et al.*, 1993). Dans le cas extrême des matériaux qui ne contiennent pas de lipides, il n'y a évidemment pas de lipides absorbés, bien que le récipient ait été utilisé. D'autres denrées, telles que les **végétaux (à l'exception des huiles pures), sont relativement pauvres en lipides**. Leur stockage ou leur transformation dans une céramique engendre donc moins d'absorption de lipides que pour des matériaux d'origine animale (Evershed *et al.*, 1995a). Du fait de cette faible quantité absorbée, ils disparaissent très vite lors de l'enfouissement des céramiques, comme cela a été démontré par des expérimentations impliquant du maïs, des glands, de l'engrain et des orties (Debono Spiteri, 2012, p. 150-151, 160-161 et 171-172 ; Reber et Evershed, 2004b).

De plus, la faible teneur en lipides dans les matériaux végétaux est susceptible d'être masquée par le signal d'autres substances plus riches en lipides. Ainsi, de récipients expérimentaux utilisés pour des cuissons conjointes ou successives de végétaux et de graisses animales, on extrait un profil moléculaire très proche de la graisse animale utilisée – du lait ou de la viande d'agneau, avec peu d'indice de matériaux végétaux (Debono Spiteri, 2012, p. 173-182 ; Evershed, 2008b).

Ces conclusions soulignent la nécessité d'être prudents dans les interprétations : un profil moléculaire dominé par les marqueurs d'origine animale ne signifie pas que les végétaux n'ont pas été contenus en quantité significative dans le récipient (Evershed, 2008b).

De plus, si toutes les classes de lipides sont absorbées de la même façon dans les parois céramiques, **certains composés sont plus rapidement dégradés que d'autres**, en fonction de leur structure moléculaire et en particulier de leurs groupements fonctionnels (Eglinton *et al.*, 1991 ; Evershed, 2008b ; Heron et Evershed, 1993). Il existe donc un certain nombre de marqueurs qu'on ne détecte quasiment jamais car ils sont trop facilement dégradés. Par exemple, les **acides gras polyinsaturés** sont particulièrement peu stables et peuvent être largement dégradés au cours de l'utilisation. Ainsi, des expérimentations reproduisant des lampes fonctionnant avec des huiles végétales ont montré que le C<sub>18:3</sub>, pourtant très abondant dans l'huile de lin fraîche était presque entièrement oxydé au cours de sa combustion dans une lampe (Copley *et al.*, 2005e).

Concernant les **acides gras aux chaînes hydrogénéocarbonées les plus courtes** (moins de 9 atomes de carbone), caractéristiques du lait, ils plus sont facilement éliminés (car plus solubles dans l'eau) que leurs homologues à longue chaîne. Ils sont ainsi très rarement retrouvés dans des contextes avec une humidité importante, comme en Grande-Bretagne, alors qu'on les retrouve dans des contextes arides comme en Egypte (Copley *et al.*, 2001 ; Copley, 2002, p. 92-93).

Les **acides gras et les alcools linéaires** sont souvent plus altérés que leurs équivalents alcanes et cétones de milieu de chaîne, probablement parce qu'ils possèdent un site fonctionnel polaire plus réactif (Dudd, 1999, p. 231-232 ; Evershed, 2008b). Ainsi, les



cires, principalement composées de molécules saturées et possédant des groupements fonctionnels peu réactifs, sont des substances relativement stables (Heron *et al.*, 1994) ce qui explique que la cire d'abeille, par exemple, soit très régulièrement retrouvée en contexte archéologique (Roffet-Salque *et al.*, 2015).

De plus, certains matériaux organiques sont riches en nutriments (azote et phosphore par exemple) et en sucres, ce qui en fait des milieux favorables à la prolifération microbienne. C'est le cas du lait, par exemple, qui est très vite dégradé (Dudd *et al.*, 1998) alors que le beurre, constitué essentiellement de graisses, se conserve mieux (Aillaud, 2001, p. 217 et 147 ; Copley *et al.*, 2005a).

Il est également important de prendre en compte que, selon la nature chimique du matériau, celui-ci se **liera plus ou moins efficacement à la matrice céramique** (Stacey, 2009), et sera donc plus ou moins disponible pour la dégradation. Ainsi, les molécules qui possèdent un ou plusieurs groupements polaires (tels que des groupements hydroxy ou carboxyliques) formeront des interactions plus fortes avec la surface polaire de la matrice organique ou d'autres macromolécules (Drouin *et al.*, 2010). Sous cette forme liée, elles seront donc plus difficiles à extraire pour l'analyse, mais aussi, plus difficilement dégradées par les processus chimiques ou biologiques (Correa-Ascencio et Evershed, 2013).

#### II.3.2.3.2. Type de pâte argileuse

La **composition chimique de la terre** peut avoir un rôle important. Tout d'abord, en fonction de la composition chimique des minéraux argileux et des inclusions non plastiques, la pâte céramique pourra former des **interactions plus ou moins fortes** avec la matière organique (voir paragraphe 3.2.6.1). En fonction de ces propriétés, la paroi céramique peut en effet permettre des interactions avec les lipides telles que des liaisons hydrogène, des interactions dipôle-dipôle, ion-dipôle ou électrostatiques mais également favoriser la polymérisation des lipides (voir paragraphe 3.2.6.3).

De plus, les ions métalliques présents dans la pâte jouent aussi un rôle dans la **formation de composés plus stables dans le temps**, tels que les acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques issus des acides gras polyinsaturés (voir paragraphe 3.1.3.3). Les variations de composition chimique des pâtes entre différents récipients sont donc susceptibles d'engendrer une conservation différentielle du signal moléculaire (Evershed *et al.*, 2008a ; Goldenberg *et al.*, 2014).

Malheureusement, le rôle de la pâte céramique n'est que rarement pris en considération dans l'analyse des extraits lipidiques des récipients archéologiques, en témoigne le peu de publications dans le champ de l'archéologie biomoléculaire qui mentionne la composition minéralogique ou chimique des terres utilisées (Charters *et al.*, 1997 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Gadot *et al.*, 2014 ; Gregg *et al.*, 2009 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ;

Ogrinc *et al.*, 2014 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013), ce qui rend difficile l'évaluation de leur impact effectif sur la préservation de la matière organique.

#### II.3.2.4. Transformations des lipides durant l'usage

L'**utilisation d'un récipient céramique** mène à divers mécanismes de dégradation de la matière organique (voir paragraphe 3.1), entraînant la formation de nouveaux composés qui se préservent ou non dans le temps. Ainsi, l'information dont sont porteurs les acides gras polyinsaturés, très sensibles aux dégradations, peut être préservée par la formation d'acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alkanoïques qui se forment lors d'un **chauffage intense** (voir paragraphe 3.1.3.3). Des réactions de dégradation peuvent aussi avoir lieu **en l'absence de chauffage**, comme par exemple lorsque le récipient est rangé à vide, ou qu'il est utilisé pour la conservation de denrées (Aillaud, 2001, p. 88-93 ; Copley, 2002). L'utilisation régulière d'un récipient sur le feu catalyse ces mécanismes, ce qui accélère l'altération du matériau (Aillaud, 2001, p. 88-93 ; Copley, 2002 ; Eerkens, 2007 ; Evershed, 2008b). D'autres usages des céramiques peuvent aussi précipiter la dégradation des molécules organiques : c'est le cas, par exemple, de la fermentation (Copley, 2002, p. 157).

#### II.3.2.5. Encapsulation dans une couche carbonisée

Lors de l'utilisation d'un récipient sur le feu, des **résidus carbonisés visibles** peuvent se former sur sa surface et encapsuler des substances organiques non carbonisées (Needham et Evans, 1987 ; Oudemans et Boon, 1991 ; 2007). On considère que la couche carbonisée ainsi formée préserve la matière organique en limitant les attaques microbiennes et la circulation de l'eau au sein du résidu de surface (Oudemans et Boon, 1991). Des polysaccharides et des restes de protéines (acides aminés) ont ainsi été identifiés dans les résidus carbonisés de surface (Oudemans et Kubiak-Martens, 2012 ; Oudemans et Boon, 1991 ; Pastorova *et al.*, 1993 ; Raemaekers *et al.*, 2013), démontrant leur grand potentiel de conservation de la matière organique.

Afin de mieux comprendre les mécanismes soutenant la formation de tels résidus, d'identifier l'influence des paramètres (température de formation, type de matériaux) et d'expliquer leur composition chimique, l'équipe de T. Oudemans a étudié des résidus carbonisés sur les surfaces de récipients archéologiques et expérimentaux grâce à une batterie d'analyse associant Py GC-MS (pyrolyse couplé à la GC-MS), spectroscopie infrarouge (FTIR), résonance magnétique nucléaire (RMN du  $^{13}\text{C}$ ), spectrométrie de masse (DT-MS) et analyses élémentaires carbone, hydrogène, azote (CHN ; Oudemans et Boon, 1991 ; Oudemans *et al.*, 2007 ; Pastorova *et al.*, 1993).

Comme il est généralement considéré que les résidus carbonisés de surface sont représentatifs du ou des derniers usages du récipient (Oudemans et Boon, 1991), certains auteurs considèrent que la matière organique y est mieux conservée que dans les parois car elle n'a pas subi de multiples épisodes de chauffage susceptibles d'accentuer sa dégradation (Oudemans et Boon, 2007). De plus, d'après ses expérimentations, C. Debono-Spiteri

(Debono Spiteri, 2012, p. 140-141), considère que la préservation de la matière organique dans les résidus carbonisés de surface est en partie liée au contact réduit de celle-ci avec les ions métalliques de la pâte céramique, susceptibles de catalyser les réactions d'altération.

Cependant, au sein des résidus carbonisés de surface les lipides ont aussi été exposés à un chauffage très intense ; ils seront donc plus ou moins préservés en fonction de la durée et de la température à laquelle ils ont été exposés durant la formation du résidu (Campbell *et al.*, 2004 ; Craig *et al.*, 2007). Lors de l'enfouissement, leur contact avec le sédiment est aussi plus direct que celui des lipides absorbés dans les parois, entraînant une altération potentiellement plus importante, ainsi que des risques de contamination (Campbell *et al.*, 2004 ; Craig *et al.*, 2007). Enfin, pour certains auteurs, la matrice céramique offre une protection plus efficace de la matière organique que la couche carbonisée des résidus de surface (Heron et Craig, 2015 ; Stacey, 2009).

Il est difficile de déterminer quelle matrice est la plus favorable à la préservation de la matière organique (Mukherjee *et al.*, 2008 ; Oudemans et Boon, 1991), probablement car une multiplicité de paramètres entre en jeu. La diversité de ces variables explique probablement que les lipides soient mieux préservés tantôt dans les résidus carbonisés de surface (Debono Spiteri, 2012, p. 239-240 ; Heron et Craig, 2015) ou absorbés dans les parois des récipients (Mukherjee *et al.*, 2008 ; Taché et Craig, 2015).

#### 11.3.2.6. Interactions physico-chimiques entre céramique et lipides

Si les interactions entre les protéines et les surfaces minérales archéologiques ont fait l'objet de quelques recherches dans le but d'améliorer les méthodes d'extraction (Craig et Collins, 2002), en revanche, les modalités exactes d'**interaction des lipides avec la céramique** sont encore mal comprises (Charters *et al.*, 1993).

De nombreuses publications se sont intéressées aux interactions entre la matière organique et les matériaux argileux (crus), pour la compréhension du cycle du carbone dans les océans, l'étude de la formation des pétroles, mais aussi dans le cadre de problématiques de dépollution (Drouin *et al.*, 2010 ; Lagaly *et al.*, 1984 ; Meyers et Quinn, 1973, par exemple). Cependant, un traitement thermique de la pâte argileuse, même limité (400°C), est susceptible de modifier considérablement les propriétés de surface du matériau, ce qui limiterait potentiellement la quantité de matière organique susceptible d'être absorbée (Arnarson et Keil, 2000 ; Drouin *et al.*, 2010). Les interactions des lipides avec la céramique (cuite) font aussi l'objet de recherche pour des applications industrielles (Studt, 1989), mais les matériaux étudiés sont très différents de ceux des poteries archéologiques.

Ces interactions sont probablement dépendantes de la surface spécifique de céramique (Drouin *et al.*, 2010), de sa composition chimique et des propriétés du matériau organique qui s'imprègne, comme sa viscosité ou sa composition moléculaire (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Goldenberg *et al.*, 2014), mais également des modalités d'utilisation du récipient (chauffage, présence d'eau, etc.).

### II.3.2.6.1. Adsorption et interactions chimiques

De façon générale, l'**adsorption des lipides** dans la céramique est favorisée par leur caractère hydrophobe qui limite leur solubilité dans l'eau (Hedges, 1977 ; Lahann et Campbell, 1980 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Meyers et Quinn, 1973), mais la diversité des méthodes requises pour les extraire en totalité suggère que les **liaisons chimiques** impliquées dans leur adsorption sur la céramique sont de natures diverses.

La présence sur les molécules lipidiques de **groupements fonctionnels** susceptibles d'interagir avec la matrice minérale est ainsi déterminante pour leurs propriétés d'adsorption (Matlova *et al.*, 2017). Des expérimentations ont par exemple montré que les alcanes, des molécules non fonctionnalisées, ne sont liées que très faiblement avec la paroi céramique (Craig *et al.*, 2004). De même, les TAGs sont peu adsorbés, contrairement à leurs produits de dégradation (acides gras, DAGs et MAGs), qui disposent de groupements acides libres pour interagir avec la céramique. Ceux-ci peuvent par exemple s'adsorber sur la surface céramique via des **liaisons hydrogène** entre leur groupement acide et les oxydes d'aluminium (Goldenberg *et al.*, 2014 ; Kipling et Wright, 1964 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Studt, 1989). Leur chaîne hydrogénéocarbonée se positionne alors perpendiculairement à la surface, ce qui forme une monocouche compacte et stable sur la surface (Kipling et Wright, 1964 ; Studt, 1989 ; Thomas *et al.*, 1993). Certains auteurs suggèrent également que des **liaisons plus fortes** existent entre la matière organique et la surface céramique. Par exemple, il pourrait y avoir des interactions fortes de type acide / base entre les groupements carboxyliques polaires des acides gras et les sites basiques de la céramique (Garnier et Valamoti, 2016 ; Goldenberg *et al.*, 2014). Des interactions fortes entre les fonctions acide carboxylique et des cations métalliques ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) sont aussi susceptibles de se mettre en place (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Craig *et al.*, 2004 ; Matlova *et al.*, 2017). Ces cations peuvent être présents au sein de la matrice céramique (minéraux argileux, inclusions non plastiques) ou exister sous forme de dépôts carbonatés liés à l'utilisation du récipient (eau pour la cuisson) ou à des processus taphonomiques.

Les molécules organiques sont aussi susceptibles de s'adsorber sur la surface céramique via des interactions plus faibles de type dipôle-dipôle (Aillaud, 2001, p. 77 ; Evershed, 2008b) ou hydrophobes, mais celles-ci sont probablement moins importantes (Goldenberg *et al.*, 2014).

L'adsorption de la matière organique sur la surface des céramiques est supposée être l'un des principaux facteurs permettant sa préservation dans le temps (Evershed, 2008b ; Kang et Xing, 2007). En effet, l'adsorption des molécules organiques sur la surface de la céramique **diminue leur mobilité, et donc leur disponibilité comme substrat pour le développement des microorganismes** (Evershed, 1993 ; 2008b ; Heron *et al.*, 1991).

La **composition de la pâte céramique** peut donc jouer un rôle très important dans la préservation des lipides dans les récipients archéologiques. R. Stacey (Stacey, 2009) en

déduit que les quantités de lipides extraits de récipients archéologiques ne doivent pas être utilisées pour différencier la fonction des récipients lorsque ceux-ci sont fabriqués avec des pâtes différentes. Pourtant, la composition des pâtes est très rarement prise en compte ou même mentionnée dans la littérature concernant les analyses de lipides adsorbés sur les parois, malgré quelques exceptions (Evershed *et al.*, 1997c ; Gregg *et al.*, 2009 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Ogrinc *et al.*, 2014 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013).

Une seule étude a cherché à observer la **répartition de la matière organique adsorbée en fonction de la composition de la matrice céramique** (Goldenberg *et al.*, 2014). Ce travail est basé sur la réactivité de la vapeur d'iode qui se lie aux insaturations de la matière lipidique, pour détecter la présence de matière organique sur la surface de la céramique. Cette étude a notamment permis de montrer que les acides gras insaturés sont très peu adsorbés sur les grains de quartz, mais beaucoup plus sur les grains de calcite et les minéraux argileux riches en aluminium. En revanche, elle n'a pas permis de dresser une « liste » des pâtes argileuses les plus susceptibles de conserver la matière organique, car il ne prend pas en compte l'adsorption des composés saturés, les plus susceptibles d'être retrouvés en archéologie. Elle a, en revanche, souligné l'influence potentielle de la nature du dégraissant dans l'adsorption de la matière organique.

#### II.3.2.6.2. Piégeage dans les pores

Les interactions avec le matériau céramique ne sont pas seules responsables de la préservation de la matière organique dans les objets archéologiques. En effet, on retrouve de la matière organique bien préservée dans toutes sortes de **matrices archéologiques poreuses** (sols plâtrés, en terre cuite ou en terre battue, outils en os, récipients en pierre ; Middleton *et al.*, 2010 ; Namdar *et al.*, 2009b ; Pecci *et al.*, 2013a ; 2013b ; Solazzo et Erhardt, 2007 ; Spangenberg *et al.*, 2014), alors que dans des matrices non-poreuses les résultats sont souvent insatisfaisants (Evershed, 2008a).

L'insertion des molécules organiques au sein d'une matrice poreuse protectrice est donc un facteur important de préservation, notamment parce qu'elle **limite leur disponibilité comme substrat pour les enzymes des microorganismes** (Eglinton *et al.*, 1991 ; Heron et Evershed, 1993). En effet, lorsque la matière organique est piégée dans les pores, elle n'est pas en contact direct avec le sédiment : la quantité de nutriments (tels que l'azote et le phosphore), le pH, la quantité d'eau et d'oxygène disponible sont très différents et généralement peu favorables à la croissance microbienne (Aillaud, 2001, p. 4-5 ; Evershed, 1993 ; Evershed *et al.*, 2008a). De plus, une partie des lipides est piégée dans des pores de taille microscopique ou moléculaire, ce qui **contraint fortement leur accès pour la microflore et les champignons** (Evershed, 1993 ; 2008a ; Heron *et al.*, 1991 ; Heron et Evershed, 1993). Enfin, E. Reber et R.P. Evershed (Reber et Evershed, 2004b) suggèrent que **les pores sont scellés par plusieurs usages successifs** du récipient, ce qui protégerait la matière organique de l'oxygène et des microorganismes. Par ailleurs, la matière organique peut être tellement encapsulée dans les pores qu'il faut parfois envisager une extraction

acide attaquant en partie la structure même de la matrice céramique pour pouvoir l'extraire (Correa-Ascencio et Evershed, 2013).

L'absorption de la matière organique dépend donc probablement fortement de la taille et de la forme des pores, elles-mêmes corrélées aux traitements de surface appliqués et aux conditions de cuisson du récipient (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Evershed, 2008a ; Rice, 1987, p. 350-351).

Il est intéressant de signaler ici les considérations de V. Ard et O. Weller (Ard et Weller, 2012), relatives à la porosité et à la préservation du chlore dans des moules à sel du Néolithique récent. Il semble en effet que, dans ce cas, une porosité importante est corrélée à une plus faible préservation du chlore issu du sel, probablement parce que celui-ci est éliminé plus facilement par des processus taphonomiques et des traitements des tessons post-fouille du fait de la facilité de circulation de l'eau.

#### II.3.2.6.3. Formation d'une fraction insoluble / polymérisation

Une partie des lipides est facilement extraite par des solvants organiques, après le broyage de l'échantillon céramique mis en place pour augmenter la surface de contact. Cependant, **une autre partie des lipides reste insoluble** dans ces solvants, du fait de liaisons fortes ou de polymérisation entre molécules organiques, entre les molécules organiques et la paroi céramique, ou par une combinaison des deux types d'interaction (Aillaud, 2001, p. 64 ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Craig *et al.*, 2004 ; Regert *et al.*, 2001b).

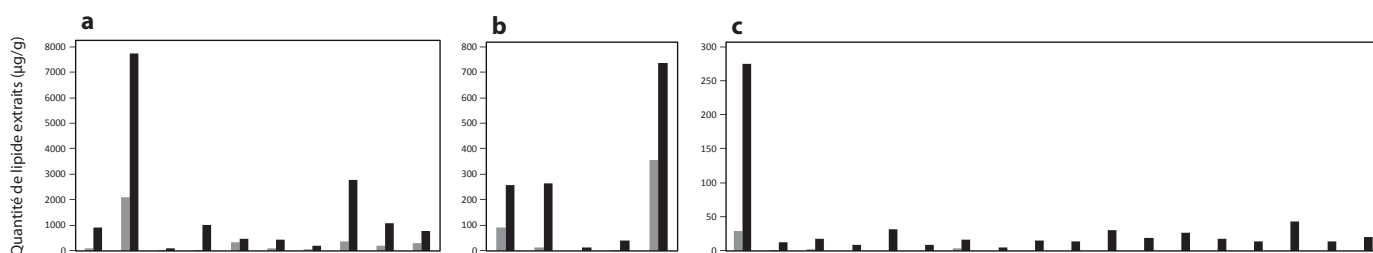


Fig. II.18. Quantité de lipides extraits par extraction classique (chloroforme/méthanol) en gris et par extraction acide en noir, dans des récipients archéologiques a) du Royaume-Uni (Néolithique et médiéval) ; b) d'Europe et d'Afrique du Nord (Néolithique) ; c) d'Amérique centrale (période classique). D'après Correa-Ascencio et Evershed, 2013.

Plusieurs méthodes alternatives à l'extraction classique au chloroforme / méthanol ont été développées pour augmenter le rendement d'extraction des lipides d'une céramique : extraction assistée par microonde (Gregg *et al.*, 2009 ; Gregg et Slater, 2010), extraction par hydrolyse (Craig *et al.*, 2004), extraction au TMTFTH (Stern *et al.*, 2000), mais l'**hydrolyse alcaline** (Aillaud, 2001 ; Copley *et al.*, 2005e ; Craig *et al.*, 2004 ; Regert *et al.*, 1998 ; 2001b ; Stern *et al.*, 2000) et l'**extraction acide** (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Goldenberg *et al.*, 2014 ; Heron *et al.*, 2015 ; Papakosta *et al.*, 2015 ; Stern *et al.*, 2000) restent les méthodes les plus utilisées afin de récupérer la plus grande quantité de molécules

possible. La quantité de matière grasse obtenue par des méthodes d'extraction plus dures est jusqu'à 20 fois plus importante que la partie soluble (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; voir Figure 18).

Pour caractériser le contenu de la fraction polymérisée sans extraction de la matière organique, on peut aussi utiliser la pyrolyse couplée à la GC ou la GC-MS (Oudemans et Boon, 1991 ; Regert *et al.*, 2001b). La pyrolyse générant un clivage thermique des macromolécules et des polymères, la matière organique insoluble est identifiée sous forme fragmentée : composés aliphatiques comme des alcanes et des alcènes, mais aussi dérivés phénoliques et molécules cycliques azotées lorsque le résidu contient des peptides ou des acides aminés (Colombini *et al.*, 2012 ; Regert *et al.*, 2001b).

Les **mécanismes de polymérisation** impliquent donc des lipides, mais aussi des polysaccharides et des protéines (Oudemans *et al.*, 2007 ; Pastorova *et al.*, 1993), via la formation de liaisons peroxydes, des réactions de Diels Alder ou des mécanismes radicalaires (Aillaud, 2001, p. 10 ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013). L'efficacité de l'hydrolyse alcaline pour extraire la fraction insoluble met également en évidence l'existence de liaisons esters au sein de la matière polymérisée (Aillaud, 2001 ; Copley *et al.*, 2005e ; Craig *et al.*, 2004 ; Hansel *et al.*, 2011 ; Regert *et al.*, 1998 ; 2001b). Comme les composés sous forme libre, la fraction insoluble est susceptible d'être également liée à la matrice argileuse via des interactions fortes ou des liaisons hydrogène (voir paragraphe 3.2.6.1 ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Craig *et al.*, 2004 ; Regert *et al.*, 1998).

La **fraction polymérisée peut potentiellement conserver des molécules très sensibles** à la dégradation telles que les protéines (Oudemans et Boon, 1991 ; Regert *et al.*, 2001b), des polysaccharides (Oudemans et Boon, 1991 ; Pastorova *et al.*, 1993 ; Regert *et al.*, 2001b) ou les lipides les plus polaires tels que des diacides, des hydroxy- et dihydroxy-acides (Copley *et al.*, 2005e ; Regert *et al.*, 1998), dans des contextes peu favorables à leur préservation.

La formation de la fraction insoluble et sa résistance à l'extraction semblent liées à la fois aux usages répétés du récipient et aux processus de diagénèse (Copley, 2002, p. 151 ; Craig *et al.*, 2004 ; Killops et Killops, 2009, p. 166). En effet, lors de tests d'extractions, une partie restait impossible à extraire de céramiques archéologiques malgré les procédés durs auxquels les échantillons étaient soumis, alors que la quasi-totalité de la matière organique a été extraite d'un récipient expérimental utilisé pour trois cuissons successives de lait (Craig *et al.*, 2004).

## II.4. MATÉRIAUX LIPIDIQUES IDENTIFIÉS DANS LES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES EUROPÉENS : UN ÉTAT DE LA QUESTION

Mise en place depuis plus de 30 ans, la caractérisation du contenu organique des poteries a alimenté une littérature foisonnante. Nous nous intéresserons ici aux études qui concernent les récipients céramiques du Mésolithique, Néolithique et de la Protohistoire. Bien que des études aient concerné d'autres parties du globe (Amérique du Nord et du Sud, Afrique du Sud, Japon), on se concentrera ici sur l'Europe pour entrer dans le cadre de ce travail, ainsi que sur le Proche-Orient, compte tenu des liens étroits entre ces régions via le processus de néolithisation. De même, bien que certains travaux aient pu caractériser les matériaux absorbés dans les céramiques à partir d'études de protéines (Craig *et al.*, 2000 ; Craig et Collins, 2000), nous nous attacherons ici à dresser une synthèse concernant uniquement les analyses des lipides, pour entrer dans le cadre de ce travail de thèse.

### II.4.1. PRÉSERVATION DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES

#### II.4.1.1. Préservation des lipides dans les céramiques archéologiques d'Europe du Nord, du Mésolithique à l'Âge du Fer

Dans les céramiques mésolithiques du Nord de l'Europe (Belgique, Pays-Bas, Danemark, Nord de l'Allemagne et Lituanie ; voir Figure 17A) la **préservation des lipides est très importante** : sur la plupart des sites étudiés, entre 40 et 100% des céramiques analysées ont pu être interprétées en termes de contenu organique (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; Heron *et al.*, 2015 ; Raemaekers *et al.*, 2013). Sur ces sites, la **préservation des résidus visibles en surface** est notable : présents en couche épaisse sur de nombreux récipients, ils contiennent presque toujours des lipides.

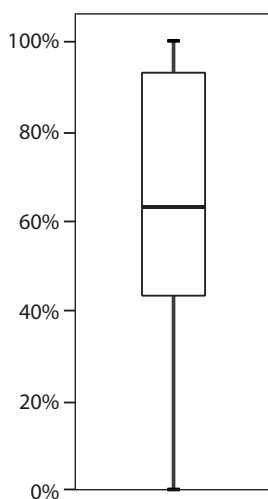


Fig. II.19. Préservation de la matière organique dans les céramiques archéologiques en Europe du Nord (Irlande, Royaume-Uni, Belgique, Pays-Bas, Danemark, Suède, Finlande, Estonie, Lituanie, Nord de l'Allemagne). Pour chaque site avec plus de 4 récipients analysés, le pourcentage de récipients contenant plus de 5µg/g de lipide a été considéré. Le diagramme à moustache représente les sites avec les pourcentages minimum et maximum, ainsi que la médiane et les 1er et 3ème quartiles du jeu de données. D'après Bosquet *et al.*, 2001 ; Copley *et al.*, 2003 ; 2005c ; Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; 2015 ; Cramp *et al.*, 2014a ; 2014b ; Dudd, 1999 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; 2002b ; Heron *et al.*, 2013 ; 2015 ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Oras *et al.*, 2017 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013 ; Raemaekers *et al.*, 2013 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008. Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.



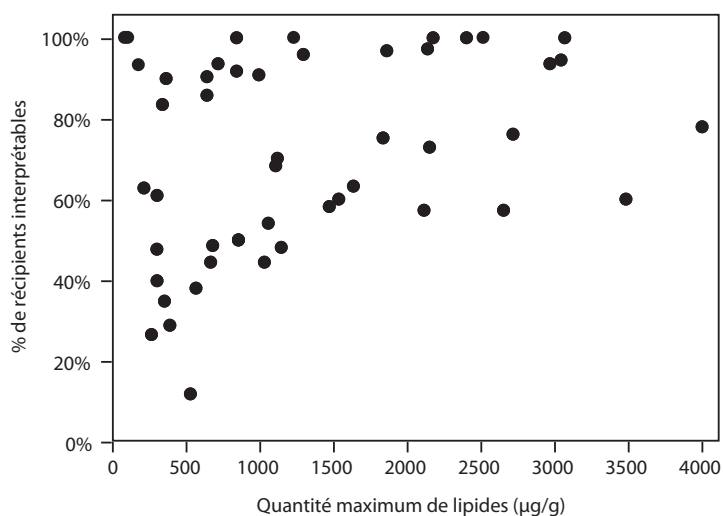


Fig. II.20. Quantité maximum de lipides retrouvée dans les céramiques mésolithiques, néolithiques et protohistoriques d'Europe du Nord comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides. Seuls les sites avec plus de 4 récipients analysés ont été considérés.

L'échelle des abscisses a été choisie pour faciliter la comparaison avec les autres régions européennes, 3 points ne sont donc pas représentés sur ce graphique. D'après Bosquet *et al.*, 2001 ; Copley *et al.*, 2003 ; Copley *et al.*, 2005c ; Craig *et al.*, 2007 ; Craig *et al.*, 2011 ; Craig *et al.*, 2015 ; Cramp *et al.*, 2014a ; Cramp *et al.*, 2014b ; Dudd, 1999 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Evershed *et al.*, 2002b ; Heron *et al.*, 2013 ; Heron *et al.*, 2015 ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Oras *et al.*, 2017 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013 ; Raemaekers *et al.*, 2013 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008. Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.

Cette tendance persiste avec le Néolithique, sur un corpus qui s'étend des îles britanniques à la Baltique, via la Scandinavie. Le nombre de récipients contenant de la matière organique reste très important, avec des quantités de lipides atteignant parfois presque 10 mg/g (voir les Figures 19 et 20).

La préservation exceptionnelle de la matière organique dans les céramiques d'Europe du Nord s'explique surtout par les **propriétés des sols de ces régions**. Bien que l'acidité d'un sol soit influencé par de multiples paramètres, les sols les plus acides sont souvent liés à un substrat de type granite ou gneiss, riches en SiO<sub>2</sub> et pauvres en calcium (Fabian *et al.*, 2014 ; Rice, 1987, p. 33-34). Les sols qui se développent sur ce type de substrat ne sont donc pas tamponnés par les ions Ca<sup>2+</sup>, ce qui favorise leur acidification (Fabian *et al.*, 2014). Du fait de la géologie, **les sols acides sont donc largement présents en Scandinavie et sur toutes les îles britanniques** (Fabian *et al.*, 2014 et Figure 17). De plus, l'acidité des sols peut être influencée par le climat : **les conditions humides et froides limitant la dégradation de la matière organique**, celle-ci s'accumule donc pour former un humus très épais, contribuant à l'acidification du sol par l'apport d'acides organiques, notamment avec le ruissellement de l'eau (Fabian *et al.*, 2014).

Les sols acides, comme nous l'avons déjà mentionné, favorisent la préservation de la matière organique dans les céramiques, notamment car l'activité des microorganismes y est réduite (voir paragraphe 3.2.2.5 et 3.2.2.4). J. Smyth et R.P. Evershed (Smyth et Evershed,

2015), par exemple, mentionnent l'acidité du sol irlandais pour expliquer l'excellente préservation de la matière organique dans des céramiques issues de sept sites du Néolithique ancien de l'île.

#### II.4.1.2. Préservation des lipides dans les céramiques archéologiques d'Europe centrale du Néolithique à l'Âge du Fer

La préservation de la matière organique dans les sites d'Europe centrale, depuis la France jusqu'à l'Ukraine (voir Figure 17B) est **plus aléatoire**, avec un quart des sites sur lesquels moins de 30% de récipients ont préservé de la matière organique et un autre quart des sites avec plus de 85% des récipients interprétables (voir Figure 21). Par ailleurs, les quantités

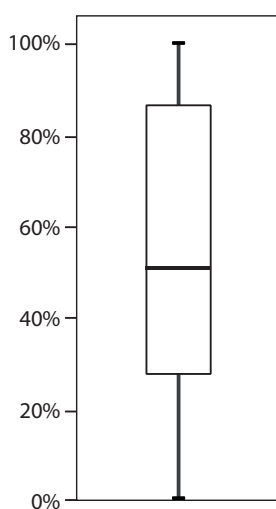


Fig. II.21. Préservation de la matière organique dans les céramiques archéologiques en Europe centrale (France, Allemagne, Suisse, Serbie, Autriche, Hongrie, République Tchèque, Pologne, Roumanie, Bulgarie, Ukraine). Pour chaque site avec plus de 4 récipients analysés, le pourcentage de récipients contenant plus de 5 µg/g de lipide a été considéré. Le diagramme à moustache représente les sites avec les pourcentages minimum et maximum, ainsi que la médiane et les 1er et 3ème quartiles du jeu de données. D'après Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2003 ; 2005a ; 2011 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001b ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 ; 2013 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008 ; Vieugué *et al.*, 2008 ; Vieugué, 2010. Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.

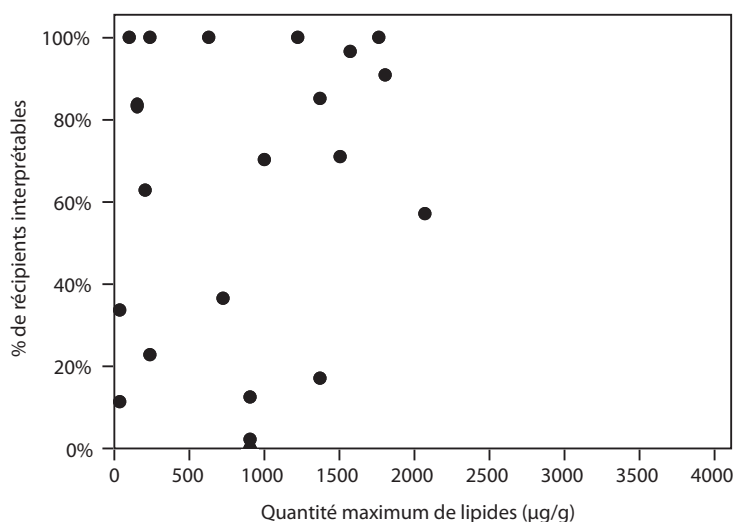


Fig. II.22. Quantité maximum de lipides retrouvée dans les céramiques néolithiques et protohistoriques d'Europe centrale comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides. Seuls les sites avec plus de 4 récipients analysés ont été considérés. D'après Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2003 ; 2005a ; 2011 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001b ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 ; 2013 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008 ; Vieugué *et al.*, 2008 ; Vieugué, 2010. Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.

maximum de lipides extraits sont aussi **très variables**, moins de 50 µg/g de lipides sur les sites allemands de Wang et Niederhummel (Salque *et al.*, 2012) jusqu'à plus de 2000 µg/g sur le site polonais de Ludwinowo 7 (Salque *et al.*, 2013 et Figure 22).

La préservation variable des matériaux lipidiques dans les céramiques archéologiques d'Europe centrale s'explique par la **diversité des contextes considérés**. En effet, dans ce corpus, ont été pris en compte des sites archéologiques situés dans des contextes géologiques très différents, avec une **acidité de sol très variable** (voir Figure 17). Les sites de Wangels et de Neustadt, situés dans le Nord de l'Allemagne (Craig *et al.*, 2011), avec des sols similaires à ceux du Danemark, ainsi que les sites des Alpes du Nord, situés dans des massifs granitiques (Carrer *et al.*, 2016) sont particulièrement bien préservés du fait de l'acidité du sol. Les sites hongrois, à l'opposé sont relativement mal conservés (Evershed *et al.*, 2008b), ce qui est cohérent avec le pH du sol dans la plaine de Hongrie, compris entre 6 et 8. Enfin, un certain nombre des sites considérés sont des **sites lacustres**, avec une très bonne préservation de la matière organique du fait de leur environnement anaérobie : plus de 85% des récipients y ont permis l'extraction de lipides, avec des quantités de lipides maximum entre 1300 et 1800 µg/g (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001b ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008).

#### II.4.1.3. Préservation des lipides dans les céramiques archéologiques de l'Europe méditerranéenne du Néolithique

Au sein des céramiques néolithiques issues de sites du pourtour méditerranéen (voir Figure 17C), la **préservation de la matière organique est clairement moins importante** que dans les autres régions de l'Europe, avec la moitié des sites pour lesquels moins de 30% des céramiques ont préservé de la matière organique (voir Figures 23 et 24). Ces résultats sont à rapprocher des données obtenues au Proche-Orient où la matière organique est également très mal conservée (Evershed *et al.*, 2008b ; Gregg *et al.*, 2009 ; Gregg et Slater, 2010 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Quye et Ritson, 1998 ; Thissen *et al.*, 2010).

Cette différence de préservation peut s'expliquer en partie par les **propriétés des sols méditerranéens, globalement très peu acides**. M. Gregg (Gregg *et al.*, 2009, p. 56 ; Gregg et Slater, 2010) suggère que la mauvaise conservation de la matière organique dans les céramiques néolithiques du Proche-Orient est en partie due à la nature calcaire du sol de nombreux sites. Les substrats rocheux carbonatés, tels que les craies, les marnes, le calcaire et les dolomites sont fortement chargés en calcium. Les sols reposant sur ce type de substrat sont donc enrichis en ions Ca<sup>2+</sup>, ce qui a pour effet de tamponner le pH au-dessus de 6,5 (Fabian *et al.*, 2014). L'activité microbienne est optimale dans ces conditions de pH (DeLaune *et al.*, 1981 ; Moucawi *et al.*, 1981) et les acides gras présents sous forme de sels solubles sont plus facilement éliminés par lixiviation (Evershed *et al.*, 1997c), ce qui peut expliquer en partie la mauvaise préservation de la matière organique.

On constate, par ailleurs, qu'un **climat méditerranéen**, souvent chaud et sec qui alterne avec des périodes de fortes précipitations, est **très défavorable à la préservation de la**

**matière organique**, car il associe des conditions favorables à la fois à l'oxydation (chaud et sec) et à l'hydrolyse (humide et froid ou tempéré ; Aillaud, 2001, p. 145-146 ; Gregg *et al.*, 2009, p. 56).

Il existe des exceptions, où la matière organique est particulièrement bien conservée. C'est le cas des sites de Nakovana Cave ou de la Grotta San Michele (Figure 24, respectivement d et e), qui sont tous les deux des **sites de grottes**, ce qui peut expliquer la très bonne préservation de la matière organique (voir paragraphe 3.2.2.6). Sur d'autres sites, la matière organique est également particulièrement bien préservée alors que les conditions environnementales ne semblent pas favorables. C'est le cas du site de Fondo Azzollini (Figure 24a), dans le sud de l'Italie (Debono Spiteri, 2012, p. 205-211) de Moverna vas et de Hočevarica, en Slovénie (Figure 24b et c ; Ogrinc *et al.*, 2014 ; Šoberl *et al.*, 2014). Ces

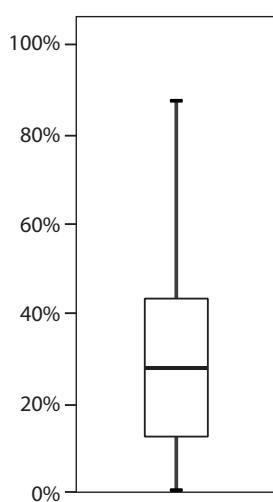


Fig. II.23. Préservation de la matière organique dans les céramiques néolithiques archéologiques en Europe méridionale (Espagne, Italie, Slovénie, Croatie, Malte, Grèce). Pour chaque site avec plus de 4 récipients analysés, le pourcentage de récipients contenant plus de 5 µg/g de lipide a été considéré. Le diagramme à moustache représente les sites avec les pourcentages minimum et maximum, ainsi que la médiane et les 1er et 3ème quartiles du jeu de données. D'après Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Decavallas, 2011 ; Evershed *et al.*, 1997c ; 2008b ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2008 ; 2014 ; Faraco *et al.*, 2016 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Ogrinc *et al.*, 2014 ; Roumpou *et al.*, 2003 ; Sánchez *et al.*, 1998. Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.

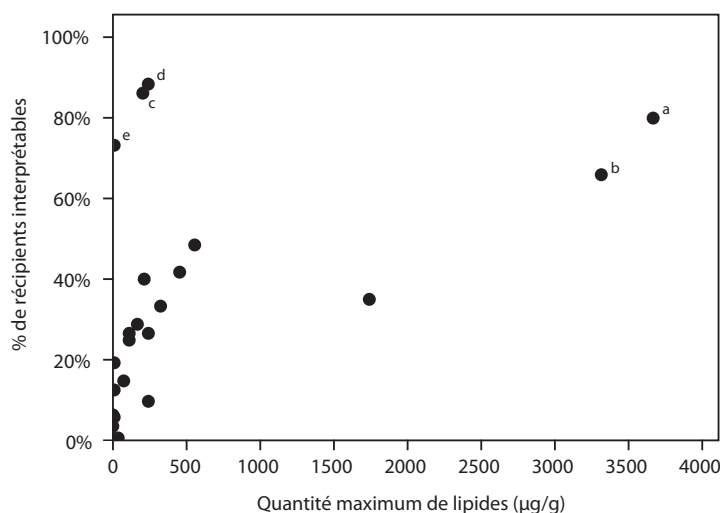


Fig. II.24. Quantité maximum de lipides retrouvée dans les céramiques néolithiques d'Europe méridionale comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides. Seuls les sites avec plus de 4 récipients analysés ont été considérés. D'après Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Decavallas, 2011 ; Evershed *et al.*, 1997c ; 2008b ; Faraco *et al.*, 2016 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Ogrinc *et al.*, 2014 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Roumpou *et al.*, 2003 ; Sánchez *et al.*, 1998 ; Šoberl *et al.*, 2008 ; 2014. a) Fondo Azzollini ; b) Moverna vas ; c) Hočevarica ; d) Nakovana Cave ; e) Grotta San Michele.

Les données brutes qui ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 1.

exceptions indiquent que d'autres paramètres (porosité de la paroi, modalités d'utilisation) peuvent entrer en compte dans la préservation de la matière organique.

Il est par exemple important de considérer l'**utilisation des récipients céramiques** par ces populations du pourtour méditerranéen pour discuter de la préservation de la matière organique. En effet, l'absence de lipides dans un récipient peut signifier que celui-ci a été utilisé pour **contenir des matériaux non-gras ou faiblement concentrés en matières grasses** (Copley *et al.*, 2005b ; Cramp, 2008, p. 194 et 196). C'est notamment l'un des arguments utilisés par C. Debono-Spiteri (Debono Spiteri, 2012) pour expliquer la mauvaise préservation de la matière organique dans les récipients Impresso-cardial du Sud de l'Italie : les récipients ont pu servir notamment comme vases de stockage ou de service pour des produits pauvres en lipides (Debono Spiteri, 2012, p. 268). De même, les premières céramiques grecques n'avaient peut-être pas une fonction culinaire mais plutôt de l'ordre de la représentation sociale et symbolique (Perlès et Vitelli, 1994 ; Perlès, 2009). Ce type de fonction pourrait être confirmé par les analyses chimiques qui n'ont mis en évidence que de très faibles quantités de matière organique (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b). La fonction des récipients n'est cependant pas le seul paramètre à considérer puisqu'on a obtenu des résultats encore plus faibles lors de l'extraction de matière organique sur le site de Kovačevo (Vieugué *et al.*, 2008 ; Vieugué, 2010) alors que la céramique analysée est clairement associée à la sphère domestique du fait de sa diversité de morphologie, de pâte et de traitements de surface (Perlès, 2009).

Un autre paramètre à prendre en considération est la **porosité de la surface des récipients** (voir paragraphe 2.3.1). Ainsi, dans les céramiques du site sous-marin de La Marmotta en Italie (Néolithique ancien), les six récipients analysés n'ont livré aucun lipide, ce qui est surprenant car les résidus carbonisés de surface correspondants ont très bien préservé la matière organique (Debono Spiteri, 2012, p. 239). Il est suggéré que la céramique n'était pas assez poreuse pour absorber la matière organique, en particulier en se basant sur la dureté des tessons lors du broyage, et donc de la compaction de la pâte. De plus, le brunissage est attesté sur de nombreuses céramiques des débuts du Néolithique, notamment du complexe Impresso-cardial qui ont également livré de faibles quantités de matières grasses (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016).

#### II.4.2. SYNTHÈSE DES SUBSTANCES NATURELLES IDENTIFIÉES DANS LES CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES

Pour entrer dans le cadre chronologique de ce travail, nous nous sommes intéressée dans cette partie aux matériaux d'origine naturelle retrouvés dans les céramiques pré- et protohistoriques européennes. Des données sur le Néolithique au Proche-Orient et le Mésolithique scandinave ont également été incluses, afin de présenter une chronologie complète de l'exploitation des substances naturelles dans les céramiques.

### II.4.2.1. Graisses animales sous-cutanées

#### II.4.2.1.1. Biomarqueurs moléculaires

Les animaux disposent de quantités importantes de graisses dans les tissus adipeux, mais aussi dans les muscles, les os, etc. Cette grande proportion de graisses engendre une absorption très importante de lipides quand des produits d'origine animale sont transformés dans des céramiques, ce qui explique pourquoi **ce type de produit est le plus représenté dans les poteries archéologiques** (Evershed, 2008b).

Les graisses animales sous-cutanées sont **principalement constituées de TAGs**, dont la distribution, lorsqu'elle est bien conservée, permet d'identifier leur origine naturelle : graisses sous-cutanées de ruminants et de non-ruminants peuvent ainsi être identifiées et distinguées des produits laitiers (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Kimpe *et al.*, 2002 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; Regert *et al.*, 1999). En effet, les graisses sous-cutanées de ruminants ont un profil de TAGs plutôt centré autour de  $T_{50}$  ou  $T_{52}$  mais sans prédominance importante d'un TAG en particulier (Dudd, 1999, p. 139 et Figure 25). A l'inverse, les profils de TAGs des graisses sous-cutanées de non-ruminants ont un profil beaucoup plus étroit, largement dominé par un ou deux TAGs particuliers ( $T_{52}$  pour le porc,  $T_{50}$  et  $T_{48}$  pour les volailles ; Dudd, 1999, p. 140 et Figure 25). La distinction entre différentes graisses sous-cutanées de ruminants (vache, mouton, chèvre, cerf) est pour sa part plus complexe, et dépend de l'état de dégradation des TAGs, notamment les insaturés (Dudd,

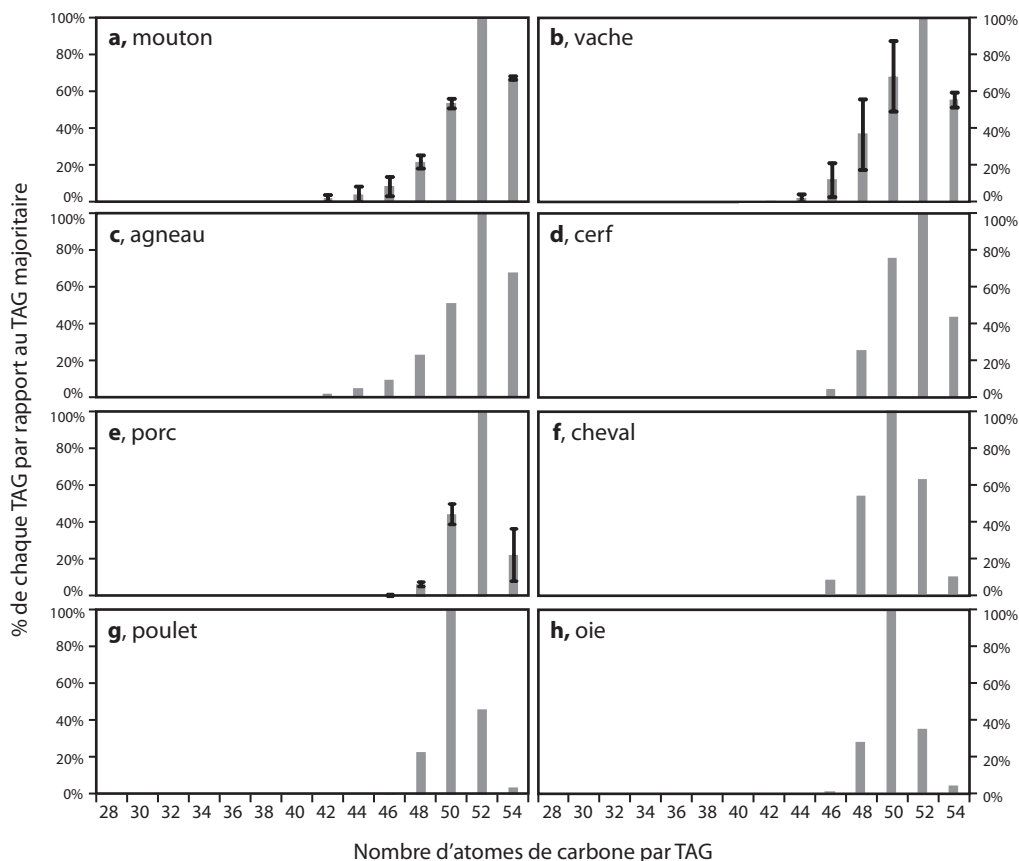


Fig. II.25. Profils de TAGs de graisses de ruminants et de non-ruminants. Des barres d'erreur à  $1\sigma$  ont été insérées pour les graisses animales pour lesquelles on dispose de plusieurs référentiels (d'après Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b). Les données qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 3.

1999 ; Kimpe *et al.*, 2002). La lanoline, une graisse qu'on retrouve dans la laine de mouton, semble également avoir une distribution de TAGs particulière, avec un T<sub>54</sub> majoritaire, mais l'unique étude sur ce matériau ne contient que le spectre de masse obtenu par nanoESI MS (Garnier *et al.*, 2009) ; des analyses en GC et GC-MS pourraient permettre d'obtenir des profils comparables aux autres types de graisses.

Une étude plus approfondie que la simple chromatographie en phase gazeuse peut être menée pour distinguer les graisses de ruminants grâce à une méthode d'analyse en nano ESI-MSxMS développée par S. Mirabaud permettant de travailler sur la position des acides gras sur le squelette glycérol des TAGs (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007).

La caractérisation d'une graisse animale à partir du seul profil de TAGs est néanmoins à prendre avec précaution. En effet, en cas de dégradation de la matière organique, **celui-ci peut être altéré** : le profil en TAGs du lait tend par exemple à ressembler à celui d'une graisse sous cutanée du fait de l'hydrolyse plus rapide des TAGs composés de plus petits acides gras (Dudd et Evershed, 1998). Il est de plus nécessaire d'être attentif à la présence de **TAGs insaturés**, qui souvent sont coélués avec leurs homologues saturés lors d'une analyse classique en GC et dont la présence peut considérablement modifier le profil global (Dudd, 1999, p. 139-140). Enfin, différentes graisses animales peuvent avoir été utilisées dans le même récipient simultanément ou successivement, altérant la distribution des TAGs (Regert, 2011).

Le **cholestérol, un stérol d'origine animale**, peut servir à caractériser une graisse sous-cutanée animale ou des produits laitiers (Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993). Etant cependant présent en faible quantité dans les graisses animales (moins de 1% du total ; Heron et Evershed, 1993), il n'est pas toujours détecté dans les échantillons archéologiques (Manzano *et al.*, 2016).

Des **acides gras ramifiés à nombre impair d'atomes de carbone (C<sub>15:0</sub> et C<sub>17:0</sub>)**, présents sous la forme de plusieurs isomères peuvent permettre de confirmer la présence de matières grasses issues de ruminants, car ils sont synthétisés par l'activité bactérienne dans le rumen de ces animaux (Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed, 1993). Les isomères ramifiés du C<sub>17:0</sub> sont également présents dans les graisses sous-cutanées des équidés (Mileto *et al.*, 2017). Il est en outre nécessaire de noter qu'on retrouve parfois ces acides gras à nombre impair d'atomes de carbone dans des échantillons contenant des graisses de suidés, soit parce que ces animaux ont consommé des produits laitiers, soit du fait de l'activité microbienne dans les sols (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; 1999 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008).

#### II.4.2.1.2. Marqueurs de dégradation

Les TAGs des graisses animales sont **principalement constitués d'acides à 16 et 18 atomes de carbone (acides palmitique, C<sub>16:0</sub> et stéarique, C<sub>18:0</sub>)**. Ce sont donc ces acides gras que l'on retrouve majoritairement lorsque les TAGs ont été hydrolysés dans une graisse dégradée naturellement ou du fait d'une action anthropique (Craig *et al.*, 2007 ; Evershed *et al.*, 1997b). Après hydrolyse des TAGs, le rapport d'acides gras P/S (C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub>)

sera généralement inférieur à 1 pour les graisses sous-cutanées de ruminants, et supérieur à 1 pour les produits laitiers et les graisses de non-ruminants.

On retrouve aussi très souvent des **acides gras mono insaturés, notamment du C<sub>18:1</sub>** (Copley *et al.*, 2005a ; Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 1990 ; Spangenberg *et al.*, 2006), dont les isomères peuvent être diagnostiques en fonction de la position de l'insaturation : les porcs synthétisent un seul isomère avec une insaturation en position 9 sur la chaîne hydrogénocarbonée alors que plusieurs isomères du C<sub>18:1</sub> existent dans les graisses de ruminants (insaturation en position 9, 10, 11, 13, 14, 15 et 16 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Mottram *et al.*, 1999). Ces différences de positions des insaturations sont liées au métabolisme des animaux : chez les ruminants, l'hydrogénation des acides gras est liée à des mécanismes biologiques dans le rumen, ce qui produit une multiplicité d'isomères (Evershed *et al.*, 1997b). Une méthode de dérivation des acides gras au diméthylsulfide (DMDS) a été développée pour étudier spécifiquement ces isomères (Evershed *et al.*, 1997b ; Mottram *et al.*, 1999).

Récemment, l'équipe de O. Craig a étudié la composition des graisses de volailles : outre les acides gras classiques (C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> et C<sub>18:1</sub>), d'autres ont également été détectés en plus faible quantité : des acides gras saturés (C<sub>12:0</sub> à C<sub>24:0</sub>), monoinsaturés (C<sub>14:1</sub> et C<sub>17:1</sub>), et polyinsaturés (C<sub>18:2</sub>, C<sub>20:2</sub>, C<sub>20:3</sub>, C<sub>20:4</sub> et C<sub>20:5</sub> ; Colonese *et al.*, 2017).

Il faut noter que l'ensemble de ces méthodes de discrimination des graisses animales à partir des acides gras doivent être considérées avec prudence : dans le cas de multiples utilisations ou d'utilisations pour différents types de graisses animales, le signal obtenu sera constitué du mélange des cortèges moléculaires correspondant (Heron et Evershed, 1993 ; Mottram *et al.*, 1999 ; Steele *et al.*, 2010). De plus, la solubilité et la vitesse de dégradation microbienne sont différentes en fonction de la longueur des chaînes hydrogénocarbonées ; la dégradation de la matière organique est notamment susceptible de modifier les rapports d'acides gras (voir paragraphe 1.5.4.1). Ceux-ci ne doivent donc être utilisés qu'en association avec d'autres indices d'indentification (Evershed *et al.*, 1991a ; Regert, 2011).

Lorsque des graisses animales sont chauffées à plus de 300°C, les acides gras qui les composent peuvent subir des réactions de condensation menant à la formation de **cétones linéaires à nombre impair d'atomes de carbone** (voir paragraphe 3.1.3.2). D'un point de vue interprétatif, ces marqueurs ne sont pas considérés comme se formant lors d'une unique utilisation, mais sont utilisés pour caractériser des récipients qui ont été utilisés pour des cuissons à de nombreuses reprises (Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2005a ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Raven *et al.*, 1997 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014).

#### II.4.2.1.3. Isotopie

La mesure des **valeurs isotopiques du C<sub>16:0</sub> et du C<sub>18:0</sub>** permet surtout d'identifier l'origine naturelle des graisses animales et notamment de **distinguer les graisses sous-cutanées de ruminants et de non-ruminants** (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed *et al.*, 1997b ; 2002b ; Mottram *et al.*, 1999 ; Mukherjee *et al.*, 2007).



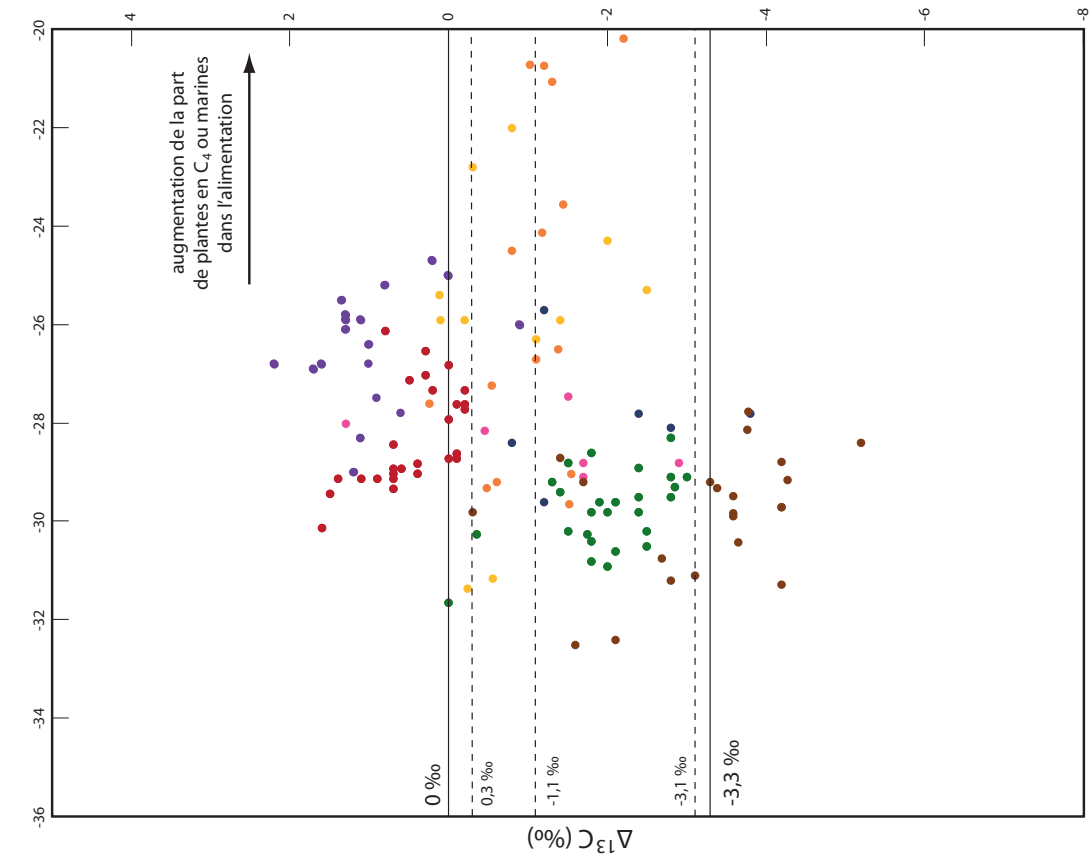
Les non-ruminants, comme les cochons, synthétisent une très grande partie de leurs graisses sous-cutanées par synthèse *de novo* à partir des acétates (issus des carbohydrates) et du glucose de leur alimentation (Dudd, 1999, p. 17 ; Spangenberg *et al.*, 2006). Or le glucose des plantes est plus enrichi en  $^{13}\text{C}$  que les acétates (Spangenberg *et al.*, 2006). Une fraction moins importante des acides gras est issue directement de l'alimentation par hydrolyse des TAGs dans l'intestin, ce qui entraîne peu de modifications isotopiques (Spangenberg *et al.*, 2006). De plus, l'alimentation des suidés est plus diversifiée que celle des ruminants, ce qui explique en partie la différence de valeurs isotopiques, notamment celles du  $\text{C}_{16:0}$  (Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed *et al.*, 2002b ; Taché et Craig, 2015).

Chez les ruminants, la synthèse *de novo* des acides gras représente l'essentiel de la construction des graisses sous-cutanées, du fait du faible apport en matière grasse de leur alimentation (Dudd, 1999, p. 16). Pour cette synthèse, les ruminants utilisent uniquement le carbone issu des acétates de leur alimentation, qui sont peu enrichis en  $^{13}\text{C}$ , les valeurs isotopiques de leurs graisses sont donc significativement inférieures à celles des non-ruminants (voir Figure 26 ; Dudd, 1999, p. 16 ; Spangenberg *et al.*, 2006).

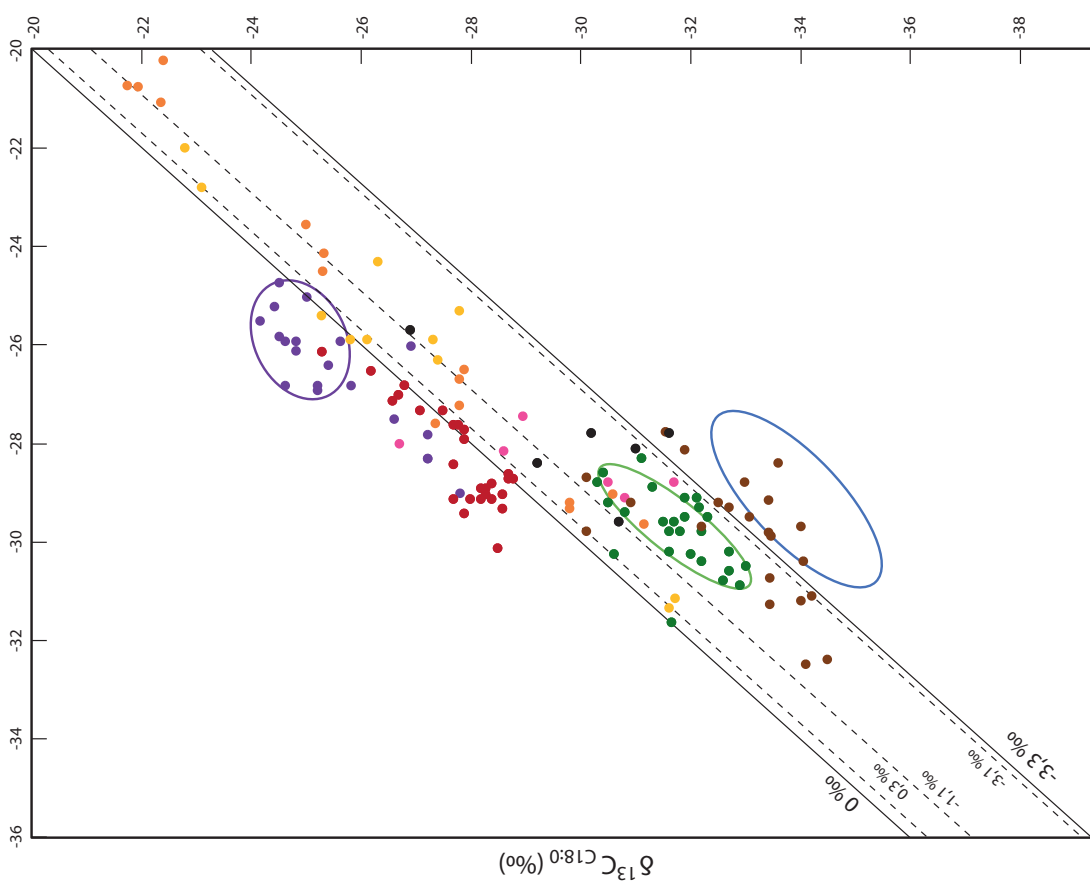
Les **mélanges de graisses de ruminants et de non-ruminants, sont identifiés par une courbe de mélange théorique** (Copley, 2002, p. 80-82 ; Copley *et al.*, 2005d ; Dudd, 1999, p. 184 ; Evershed *et al.*, 2002a). Le pourcentage de graisse de non-ruminants dans le mélange a également été utilisé pour identifier les récipients pour lesquels la contribution de ce type de graisse dépasse les 75% (Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008).

Le référentiel isotopique est **bien développé pour les animaux domestiques mais beaucoup plus réduit concernant les espèces sauvages** (Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 2002b ; Gregg *et al.*, 2009 ; Taché et Craig, 2015). Parmi ces animaux, seul le cerf a fait l'objet d'un véritable référentiel (Craig *et al.*, 2012 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002b). On constate sur la Figure 26 que les valeurs isotopiques des graisses de cerf se superposent partiellement à celles des graisses sous cutanées de ruminants domestiques et de produits laitiers, ce qui rend leur identification difficile (Craig *et al.*, 2012 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002b). La faible quantité de mesures qui ont été effectuées sur d'autres ruminants sauvages (chevreuil, chamois, bouquetin, sanglier) ne permet pas de repérer des gammes de valeurs particulières car, en l'état des connaissances actuelles, elles semblent très dispersées.

Un premier référentiel, mis en place pour **les volailles** au début des années 2000 (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002b), a été complété récemment, afin de distinguer leurs graisses de celles des autres non-ruminants tels que les porcs (Colonese *et al.*, 2017). Ces travaux ont notamment pu mettre en évidence le fractionnement isotopique important chez les volailles selon le type d'alimentation (voir la dispersion des valeurs des volailles sur la Figure 26), et donc la non-pertinence d'un référentiel moderne pour caractériser les graisses de volailles dans les céramiques archéologiques. Cependant, l'étude isotopique des lipides d'os de volailles modernes a montré la grande proximité de leurs valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  avec celles des graisses sous-cutanées, confirmant que les os archéologiques



- Ruminants domestiques d'Europe du Nord et de l'Ouest
- Ruminants domestiques du bassin méditerranéen
- Ruminants domestiques d'Afrique
- Jeunes ruminants domestiques
- Non-ruminants domestiques et sauvages d'Europe du Nord et de l'Ouest
- Volailles
- Cerfs
- Autres ruminants sauvages



$\delta^{13}\text{C}_{\text{C16:0}}$  (‰)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{C16:0}}$  (‰)

Fig. II.26. Vue d'ensemble des référentiels de valeurs isotopiques disponibles pour les graisses animales sous-cutanées (d'après Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2005b ; 2012 ; Debono Spiteri, 2012 ; Dudd, 1999 ; Dunne *et al.*, 2012 ; Evershed *et al.*, 1997b ; 1999 ; Gregg *et al.*, 2009 ; Spangenberg *et al.*, 2006). Les zones représentées correspondent aux ellipses de confiances calculées à partir du premier référentiel du Royaume-Uni (Copley *et al.*, 2003) ; bleu : produits laitiers ; vert : graisses sous-cutanées de ruminants ; violet : graisses sous-cutanées de non-ruminants. Les données représentées ont été corrigées pour prendre en compte le fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique depuis la Révolution industrielle. Les données qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 4.

d'un site peuvent servir de référentiel isotopique pour la caractérisation des lipides issus des céramiques (Colonese *et al.*, 2017). A partir de ces observations, des courbes de mélange théorique ont été tracées entre les graisses de volailles et d'autres substances (graisses sous-cutanées de non-ruminants, de ruminants et produits laitiers). Les valeurs isotopiques obtenues pour les poules et les oies étant mesurées sur les os archéologiques, ces courbes ne sont cependant utilisables que dans le cadre de l'étude de ce site spécifique.

Le **cheval** a aussi fait l'objet d'un référentiel, en particulier dans le cadre d'un travail sur sa domestication au Kazakhstan (Outram *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2012). Les valeurs isotopiques de la graisse de cheval sont moins enrichies en  $^{13}\text{C}$  que celles des autres non-ruminants comme les suidés (Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002b ; Mileto *et al.*, 2017 ; Outram *et al.*, 2009).

On notera aussi la **large variabilité qui existe entre les valeurs isotopiques des graisses de jeunes animaux selon leur âge et leur degré de sevrage** (voir Figure 26). En effet, leur régime plus ou moins basé sur le lait (et donc plus ou moins « carnivore ») entraîne un enrichissement différent en  $^{13}\text{C}$ . Les animaux non sevrés utilisent le glucose contenu dans le lait maternel pour synthétiser les acides gras nécessaires à la construction de leurs tissus, ce qui explique leurs valeurs isotopiques proches de celles des animaux monogastriques (Spangenberg *et al.*, 2006). Cependant, ce référentiel nécessiterait d'être étoffé pour confirmer ces premières observations (Regert, 2011).

Sur la Figure 26, on note également un **fort fractionnement isotopique entre les animaux élevés dans des climats humides et les animaux élevés dans des climats plus secs** de type méditerranéen notamment pour ceux qui ont eu une alimentation basée exclusivement sur les plantes en  $\text{C}_3$  (Debono Spiteri, 2012). Les **animaux dont l'alimentation est basée sur des plantes en  $\text{C}_4$**  (Debono Spiteri, 2012) ont des valeurs très différentes et notamment un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{16:0}}$  supérieur à  $-24\text{‰}$ . Chez les animaux dont l'alimentation est inconnue, les valeurs isotopiques sont nettement plus variables : des ruminants élevés au Kenya et en Palestine (Dunne *et al.*, 2012 ; Gregg *et al.*, 2009) ont des valeurs isotopiques très proches de celles des ruminants élevés en Europe occidentale et centrale alors que d'autres sont très différentes. Les  $\Delta^{13}\text{C}$  de l'ensemble des ruminants restent très proches, la distinction se fait surtout sur la base de leur alimentation, avec une gamme allant des plantes en  $\text{C}_4$  aux plantes en  $\text{C}_3$  qui ont poussé en climat tempéré.

On notera, en outre, que la valeur de  $\Delta^{13}\text{C} = 1,1\text{‰}$ , utilisée par certains auteurs pour distinguer graisses de ruminants et de non ruminants (Mukherjee *et al.*, 2008 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2008) est peu adaptée pour les animaux élevés en climats méditerranéens et africains. La valeur de  $\Delta^{13}\text{C} = 0,3\text{‰}$  **est plus adaptée** et elle a d'ailleurs été utilisée par la suite pour ce type de contexte (Dunne *et al.*, 2012 ; 2013 ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014).

#### II.4.2.1.4. Identification de graisses animales dans des céramiques pré- et protohistoriques

Les graisses animales sous-cutanées sont **attestées dans les céramiques dès le début du Néolithique au Proche-Orient** (Iran, Syrie, Turquie ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Gregg et Slater, 2010 ; Nieuwenhuyse *et al.*, 2015), puis **tout au long de la diffusion du Néolithique à travers l'Europe** :

- au Sud-Est : Grèce (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b), Bulgarie (Vieugé *et al.*, 2008), Hongrie (Evershed *et al.*, 2008b), Roumanie (Craig *et al.*, 2005a) ;
- au Sud : Italie (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Salque *et al.*, 2012), Croatie (Debono Spiteri *et al.*, 2016), Malte (Debono Spiteri *et al.*, 2016), Slovénie (Šoberl *et al.*, 2008 ; 2014) ;
- en Europe centrale : Allemagne (Salque *et al.*, 2012), République Tchèque (Matlova *et al.*, 2017), Pologne (Salque *et al.*, 2013).

Au cours du Néolithique moyen et récent, les graisses sous-cutanées animales restent une constante dans toute l'Europe : Suisse (Carrer *et al.*, 2016 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008), France (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001b ; 2003a), Espagne (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Sánchez *et al.*, 1998), Italie (Fanti, 2015), îles britanniques (Copley *et al.*, 2003 ; 2005c ; Craig *et al.*, 2015 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008), Pays-Bas (Raemaekers *et al.*, 2013) ; Danemark, Suède et Finlande (Craig *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2014a ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013), Hongrie (Craig *et al.*, 2003). La présence de ces matériaux persiste également au cours de la Protohistoire (Bui Thi *et al.*, 2011 ; Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2005b ; Craig *et al.*, 2005b ; Cramp *et al.*, 2014a ; Evershed *et al.*, 1995b ; Manzano *et al.*, 2015).

L'ubiquité de ces substances témoigne d'une **intense consommation des matériaux d'origine animale au Néolithique et à la Protohistoire** (Regert *et al.*, 1999 ; 2003a), notamment dans des céramiques, soit qu'elles aient été utilisées pour cuire la viande, soit pour extraire la moelle des os (Gregg, 2009, p. 40). Cette prédominance n'est cependant peut-être qu'apparente, du fait de la **très bonne conservation des graisses animales par rapport à d'autres matériaux** (Evershed, 1993 ; Regert *et al.*, 2001b ; 2003a).

**Ruminants et non-ruminants semblent avoir été autant exploités dans les céramiques au début de la Néolithisation** au Proche-Orient, en Grèce et dans les Balkans (Craig *et al.*, 2005a ; Evershed *et al.*, 2008b). Le signal chimique caractéristique des non-ruminants semble par ailleurs très bien corrélé avec la présence de ces animaux sur les sites étudiés (Evershed *et al.*, 2008b). L'utilisation de céramiques pour la transformation et la consommation des graisses de suidés **semble ensuite se restreindre avec la diffusion du Néolithique vers l'Europe de l'Ouest au profit des graisses sous-cutanées de ruminants et des produits laitiers** (Copley *et al.*, 2005a ; Cramp *et al.*, 2014b ; Debono Spiteri, 2012 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008). Dans les régions de Méditerranée occidentale, l'utilisation des céramiques pourrait être liée à la

nette dominance des ovi-caprinés dans les assemblages fauniques (Manning *et al.*, 2013 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013). En revanche, pour l'Europe centrale et septentrionale, la faible représentation des graisses de suidés dans les céramiques alors que les non-ruminants sont bien attestés dans les assemblages fauniques (Manning *et al.*, 2013 ; Schibler, 2013) pourrait relever d'un usage de la poterie spécifique aux produits laitiers et aux graisses sous-cutanées de ruminants (Mukherjee *et al.*, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2014). Sur certains sites seulement, les graisses de non-ruminants restent importantes dans les céramiques, comme par exemple dans des récipients du Néolithique ancien en Italie centrale, en Allemagne (Salque *et al.*, 2012) et en République Tchèque (Matlova *et al.*, 2017). Au cours du Néolithique moyen et récent britannique, les graisses sous-cutanées de non-ruminants sont majoritaires dans des récipients de type « *Grooved wares* » (Copley *et al.*, 2005c ; Craig *et al.*, 2015 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008) qui semblent avoir été utilisés dans des contextes sociaux ou cérémoniels (Craig *et al.*, 2015 ; Mukherjee *et al.*, 2008). La raréfaction globale des graisses sous-cutanées de non-ruminants dans les céramiques semble se confirmer au cours de l'Âge du Bronze et l'Âge du Fer en Grande-Bretagne (Craig *et al.*, 2005b ; Mukherjee *et al.*, 2007), parallèlement à de faibles proportions de suidés dans les assemblages fauniques (Copley *et al.*, 2005b ; 2005d). Cependant, d'après la position théorique des valeurs isotopiques d'un mélange comprenant 75% de graisse de suidés, la proportion de graisses de non-ruminants dans les assemblages céramiques **est peut-être sous-estimée lorsqu'elle est en mélange avec d'autres graisses** (Regert, 2011).

Lorsque les résultats obtenus par ces deux approches archéozoologiques et moléculaires et isotopiques ne sont pas corrélés, on peut supposer qu'il existait des modes de préparation spécifiques pour certains animaux, comme le rôtissage, le salage ou le séchage (Copley *et al.*, 2005a ; Debono Spiteri, 2012).

Parmi le peu de travaux qui ont pu établir un lien entre contenu des récipients et fonction, des récipients utilisés plus particulièrement pour la cuisson des graisses animales ont été identifiés (Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014). De la graisse sous-cutanée de ruminant a également été retrouvée dans une céramique dont la morphologie indique probablement un récipient de stockage ou de transport de liquides : elle a alors été interprétée comme un imperméabilisant du récipient (Salque *et al.*, 2013). Une publication récente témoigne également de l'utilisation de graisses d'origine animales comme combustible de lampes de l'Âge du Fer issues d'un site de Jordanie, mais l'absence d'analyse isotopique n'a pas permis d'identifier le type de graisse utilisée (Mayyas *et al.*, 2017).

#### II.4.2.2. Produits laitiers

##### II.4.2.2.1. Biomarqueurs moléculaires

La **distribution en TAGs du lait frais est très large** ( $T_{26}$ - $T_{54}$  ; Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mottram et Evershed, 2001), ce qui peut permettre d'identifier facilement des produits laitiers, lorsqu'ils sont peu dégradés (voir Figure 27). En revanche, dans des contextes moins favorables à la préservation de la matière organique, **leur**

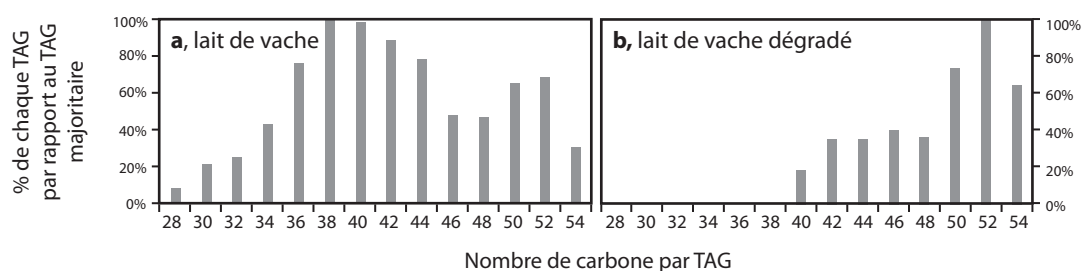


Fig. II.27. Profils de TAGs de produits laitiers frais et dégradés. Dans le profil b), le lait a été dégradé 90 jours (d'après Dudd et Evershed, 1998).

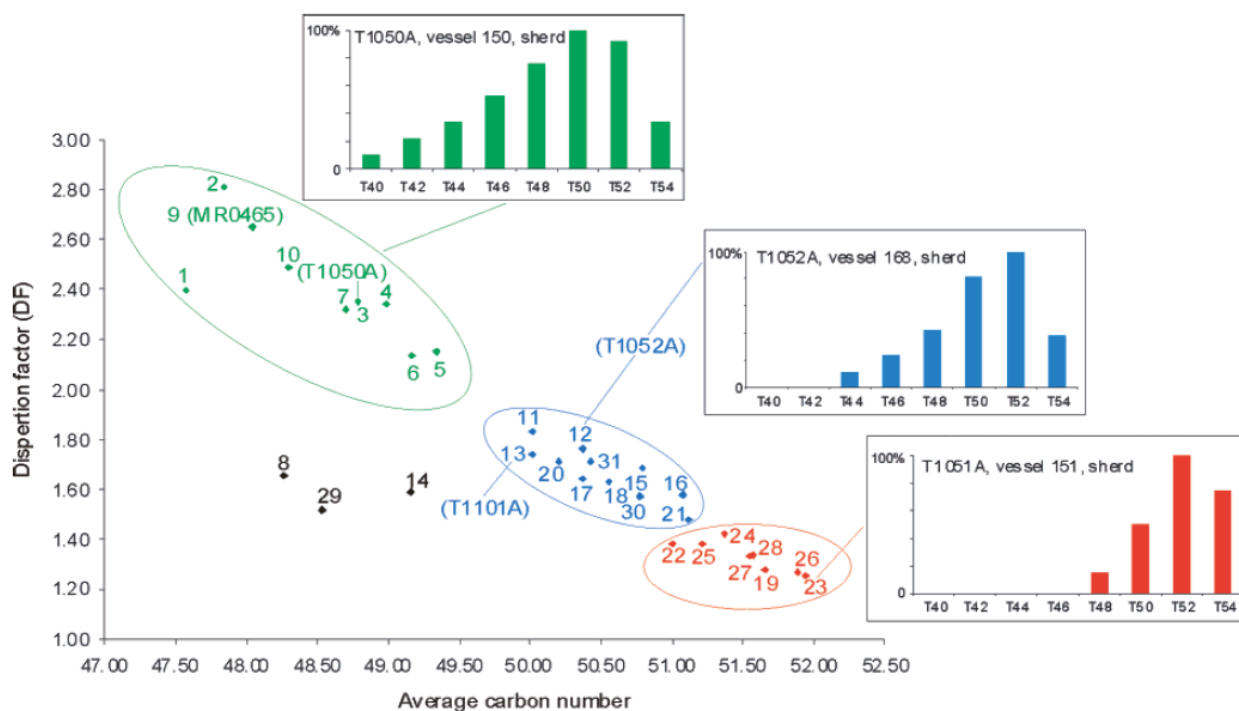


Fig. II.28. Exemple de représentation graphique de la distribution des TAGs d'échantillons archéologiques : nombre moyen de carbone des TAGs et indice de dispersion dans les céramiques du site de Clairvaux XIV (dans Mirabaud *et al.*, 2007).

**profil tend à ressembler à celui des graisses animales sous-cutanées**, car les TAGs les moins lourds sont hydrolysés préférentiellement, ce qui rend impossible l'identification de produits laitiers par simple analyse moléculaire (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998).

On peut représenter la distribution en TAGs sur un graphe en traçant le nombre moyen de carbone constituant les TAGs et un indice de dispersion des TAGs (Figure 28), ce qui permet de distinguer les graisses animales sous cutanées et les produits laitiers peu ou vraiment dégradés (Mirabaud *et al.*, 2007).

Grâce à des référentiels modernes (Garnier *et al.*, 2009 ; Romanus *et al.*, 2007), la composition en acides gras sur le squelette glycérol des TAGs peut permettre de préciser l'origine naturelle des produits laitiers (Mirabaud *et al.*, 2007).

D'autres travaux, dans des contextes extra-européens, ont également constitué des référentiels sur le lait de jument (Outram *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2012) et le lait de chamelle (Barnard *et al.*, 2007a ; Garnier *et al.*, 2009).

#### II.4.2.2.2. Marqueurs de dégradation

Du fait de la présence de TAGs légers, les produits laitiers partiellement dégradés peuvent aussi être identifiés grâce à la présence d'**acides gras à courtes chaînes** (moins de 12 atomes de carbone), dans des contextes relativement bien préservés (Evershed *et al.*, 1991a).

#### II.4.2.2.3. Isotopie

Les acides gras les plus courts ( $C_{4:0}$  à  $C_{16:0}$ ) du lait sont principalement synthétisés *de novo* dans les glandes mammaires à partir de l'acétate, issu des carbohydrates de l'alimentation (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd, 1999, p. 26). Les glandes mammaires ne pouvant pas produire d'acides gras à plus longues chaînes hydrogénocarbonées, l'acide stéarique est en partie issu de la réduction bactérienne dans le rumen (biohydrogénation) des acides gras insaturés ( $C_{18:2}$  et  $C_{18:3}$ ) tirés de l'alimentation (Dudd et Evershed, 1998 ; Spangenberg *et al.*, 2006). Une autre partie des acides stéariques est issue de la remobilisation d'acide stéarique présent dans les graisses sous-cutanées (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998).

Les valeurs de l'acide stéarique du lait sont alors très proches de celles des acides gras de l'alimentation (autour de -35‰), alors que celles du  $C_{16:0}$  sont plus proches des valeurs des carbohydrates, plus enrichis en  $^{13}C$ . Le  $C_{18:0}$  du lait et des graisses sous-cutanées des ruminants étant donc produit selon différentes voies biosynthétiques, ces deux matériaux peuvent être discriminés sur la base de leurs valeurs isotopiques.

Le lait de jument est un cas particulier puisqu'il peut être différencié des graisses sous-cutanées de cheval grâce à la mesure des valeurs isotopiques de l'hydrogène, ce que ne permet pas la mesure du  $\delta^{13}C$  (Outram *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2012). En effet, l'eau et les plantes ont des valeurs isotopiques du deutérium variables en fonction des saisons et des précipitations. Le lait de jument étant produit seulement en été, il a une valeur isotopique différente de celle des graisses sous-cutanées qui sont une moyenne de l'alimentation sur l'ensemble de l'année.

Les référentiels disponibles combinent des données isotopiques issues de différentes régions géographiques, ce qui engendre une **grande variabilité dans les données isotopiques** (voir Figure 29), puisque, comme les graisses sous-cutanées, les valeurs isotopiques du lait peuvent être influencées par l'alimentation et donc l'environnement de l'animal (voir paragraphes 1.4.1.1 et 1.4.1.2). Ainsi, les produits laitiers issus d'animaux élevés dans des régions méridionales (Malte, Kenya, Lybie), même avec un régime strict de plantes en  $C_3$ , sont plus enrichis en  $^{13}C$  que pour les animaux élevés en milieu plus septentrional et continental (Kazakhstan, Allemagne, Suisse), eux-mêmes globalement plus enrichis que pour les animaux élevés dans une zone d'influence atlantique (Royaume-Uni).

D'autre part, si on observe une grande variabilité entre les produits laitiers d'Europe centrale, c'est probablement en partie due aux **différences d'alimentation au moment**

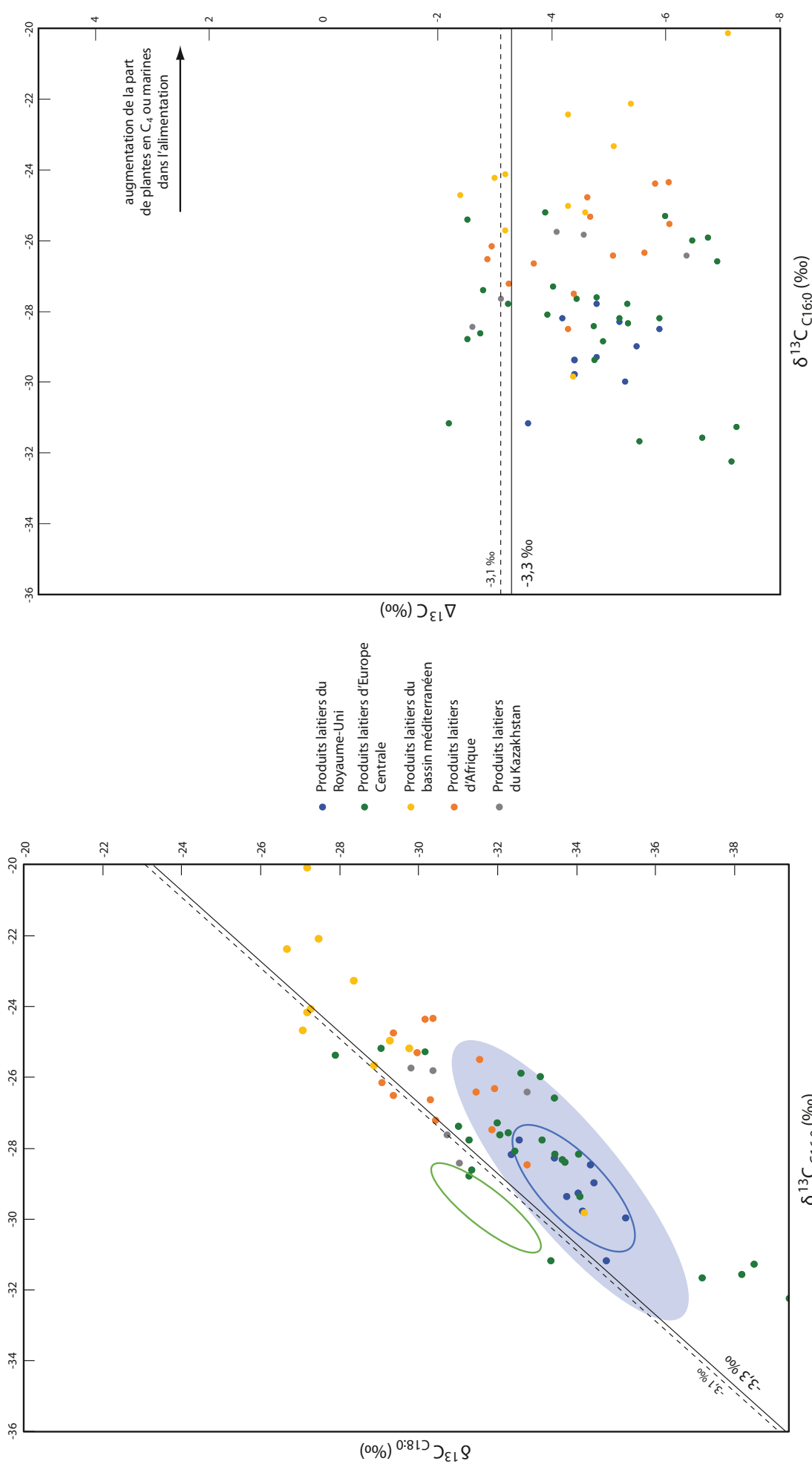


Fig. II.29. Vue d'ensemble des référentiels de valeurs isotopiques disponibles pour les produits laitiers (d'après Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2005b ; 2012 ; Debono Spiteri, 2012 ; Dudd, 1999 ; Dunne *et al.*, 2012 ; Spangenberg *et al.*, 2006). Les zones représentées par des ellipses non remplies correspondent aux ellipses de confiance calculées à partir du premier référentiel du Royaume-Uni (Copley *et al.*, 2003), l'ellipse remplie correspond au référentiel étendu (Craig *et al.*, 2011) ; bleu : produits laitiers ; vert : graisses sous-cutanées de ruminants. Les données représentées ont été corrigées pour prendre en compte le fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique depuis la Révolution industrielle. Les données qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 4.



**de la lactation** (saison, apport particulier en un type de fourrage, Dudd, 1999, p. 201-203), potentiellement liés à de la transhumance des animaux (Dunne *et al.*, 2012 ; 2013), notamment en Suisse. Enfin, la transformation du lait en sous-produits tels que le fromage pourrait modifier les valeurs isotopiques, selon les transformations chimiques ou biologiques que le lait a subi lors des différentes étapes de sa transformation (Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008). Si on peut expliquer un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du  $\text{C}_{16:0}$  et  $\text{C}_{18:0}$  par des ruptures de liaisons carbone-carbone durant le chauffage ou par dégradation bactérienne et la perte préférentielle de fragments plus riches en  $^{12}\text{C}$  (Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008), l'étude de ces transformations reste à approfondir pour prendre en compte la totalité des mécanismes impliqués dans la transformation des produits laitiers et le fractionnement isotopique associé (Spangenberg *et al.*, 2008).

Enfin, on notera que si la majorité des  $\Delta^{13}\text{C}$  de produits laitiers sont situés en dessous de la barre traditionnelle des  $-3,3\text{‰}$ , il existe des exceptions pour des produits laitiers suisses (Spangenberg *et al.*, 2006) et de régions méridionales (Malte, Libye et Kenya, Debono Spiteri, 2012 ; Dunne *et al.*, 2012). Certains auteurs utilisent plus volontiers la valeur de  $\Delta^{13}\text{C} = -3,1\text{‰}$  (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Dunne *et al.*, 2012 ; 2013 ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuyse *et al.*, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014), mais même cette correction ne permet pas d'inclure la totalité du référentiel.

#### II.4.2.2.4. Identification de graisses animales dans des céramiques pré- et protohistoriques

Les **produits laitiers ont été identifiés dans de très nombreux récipients**, depuis les débuts du Néolithique au Proche-Orient, jusqu'à son plein développement (voir Figure 30) et leur présence perdure au cours des Âges des Métaux (Berstan *et al.*, 2004 ; Bui Thi *et al.*, 2011 ; Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2005b ; 2005d ; Craig *et al.*, 2005b ; Cramp *et al.*, 2011 ; 2014a).

La détection de produits laitiers est une question centrale dans les céramiques néolithiques, en particulier pour le Néolithique ancien, car elle est **corrélée aux problématiques de l'émergence de la domestication animale** (Bogucki, 1984 ; Craig et Collins, 2002 ; Craig *et al.*, 2005a ; 2005b ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Sherratt, 1983 ; Vigne et Helmer, 2007).

La chronologie du processus de néolithisation a longtemps fait l'objet de débats. Dans les années 1980, A. Sherratt a proposé le scénario de la « révolution des produits secondaires », pour discuter de l'évolution de l'exploitation des animaux domestiques (Sherratt, 1983). Il y développe l'idée que les produits secondaires, obtenus sans abattre l'animal (lait, laine et force de traction) n'ont été exploités qu'à partir de la fin du IV<sup>ème</sup> millénaire avant notre ère, soit 4000 ans après les débuts de la domestication des animaux ruminants au Proche-Orient et 2000 ans après les débuts de la Néolithisation en Europe (Sherratt, 1983). En se basant sur les assemblages fauniques et la morphologie de la céramique de sites danubiens, une autre hypothèse situait l'émergence de l'exploitation des produits laitiers dès les débuts de

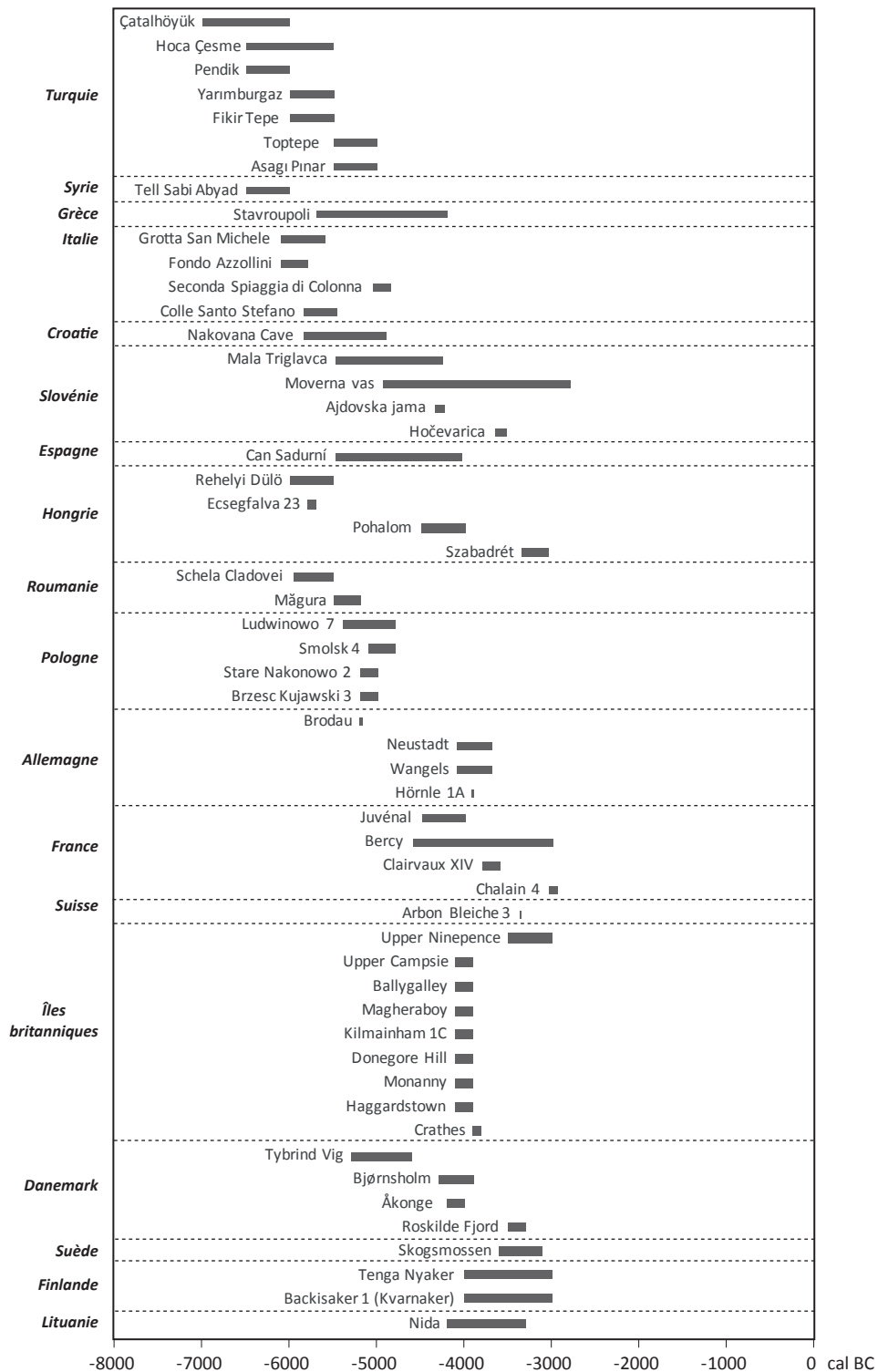


Fig. II.30. Sites néolithiques où des produits laitiers ont été détectés dans les céramiques. Seuls les sites qui sont situés dans le temps avec une datation précise, un siècle ou un millénaire ont été pris en compte. D'après Craig *et al.*, 2003 ; 2005a ; 2007 ; 2011 ; 2015 ; Cramp *et al.*, 2014a ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed *et al.*, 2002b ; 2008b ; Heron *et al.*, 2013 ; 2015 ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Ogrinc *et al.*, 2014 ; Regert *et al.*, 2001b ; 2003a ; Salque *et al.*, 2012 ; 2013 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2008 ; 2014 ; Spangenberg *et al.*, 2006.

la domestication, en tant que composante importante de l'économie néolithique (Bogucki, 1984 ; 1986 ). Le couplage de nouveaux résultats en archéozoologie et en archéologie biomoléculaire sur des sites proche-orientaux a permis de démontrer que **les produits laitiers ont été exploités dès les premières phases du Néolithique** (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Vigne et Helmer, 2007). C'est en particulier le cas dans le nord-ouest de l'Anatolie où les résultats obtenus sur les céramiques par l'équipe de R.P. Evershed (Evershed *et al.*, 2008b) corroborent les profils d'abattage, démontrant une exploitation des animaux domestiques quasi-exclusivement dédiée à l'exploitation des produits laitiers.

Les analyses de céramiques néolithiques dans toute l'Europe (voir Figure 30) ont par ailleurs démontré que l'exploitation des produits laitiers a accompagné la diffusion du Néolithique, bien qu'avec des **intensités variables selon les régions** (Craig *et al.*, 2005a ; 2011 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2012 ; 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014).

La digestion du lait, nécessite l'hydrolyse de son principal sucre, le lactose, rendue possible par la lactase, une enzyme spécifique qui est naturellement produite chez les enfants, mais disparaît chez la plupart des adultes (Gerbault *et al.*, 2013). Certaines populations ont développé une persistance de cette enzyme, un phénomène attribué à un gène (l'allèle -13.910\*T), qui permet à l'adulte de continuer à consommer du lait (Gerbault *et al.*, 2013 ; Sherratt, 1983). L'absence de cet allèle chez les premières populations néolithiques ne semble avoir eu aucune incidence sur la consommation de produits laitiers, probablement car le lactose est en partie dégradé par l'activité bactérienne au cours de la fermentation. De plus, lors de la fabrication du fromage, la phase liquide qui est éliminée entraîne la majorité du lactose résiduel (Pollard et Heron, 2008, p. 391). Les produits laitiers, comme le beurre, le fromage ou le yaourt étaient donc plus faciles à digérer pour les premiers néolithiques (Pollard et Heron, 2008, p. 391 ; Sherratt, 1983).

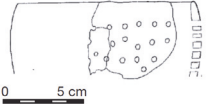
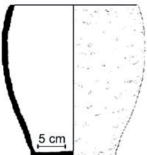
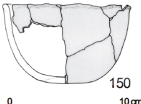
Récipients percés	Récipients de cuisson	Petits récipients
Fabrication de produits laitiers	Fabrication de produits laitiers Préparation alimentaire	Conservation (courte durée ou petite quantité) Consommation de produits laitiers Fabrication de produits laitiers
		
- Smólsk, Brześć Kujawski, Stare Nakonowo et Ludwinowo, Pologne	- Néolithique écossais - Néolithique alpin	- Clairvaux XIV, France - Néolithique britannique

Fig. II.31. Types de récipients néolithiques dans lesquels des produits laitiers ont été identifiés (d'après Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2005a ; Craig *et al.*, 2005a ; 2005b ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Salque *et al.*, 2013).

Des produits laitiers ont d'ailleurs été identifiés dans des récipients présentant des traces de contact avec le feu, comme des traces de suies et des encroûtements carbonisés de surface mais aussi des cétones à longue chaîne au sein des mélanges moléculaires (voir les récipients de cuissons de la Figure 31 et Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2005a ; 2005b ; Regert, 2011). La fabrication de produits laitiers comme le yaourt ou le fromage requiert un chauffage (Evershed *et al.*, 2008b ; Thissen *et al.*, 2010) pour lequel l'usage de récipient en céramique est particulièrement bien adapté car il permet d'en contrôler la température sur une longue durée (Thissen *et al.*, 2010).

Parmi les catégories de récipients dont on a identifié la fonction en partie grâce aux analyses de matière organique, le cas de récipients percés de sites du Rubané en Pologne, représentés en Figure 31 (Salque *et al.*, 2013), est particulièrement intéressant. En effet, les analyses moléculaires et isotopiques dans ces céramiques ont confirmé le qualificatif de faisselles, attribué par comparaison typologique avec des récipients modernes et ethnographiques, grâce à l'identification de produits laitiers préservés dans leurs parois. Ces récipients étaient probablement utilisés lors de la fabrication de fromage pour filtrer le petit lait, qui était peut-être recueilli dans des bols où le même type de substance a été détecté. Certaines de ces faisselles ont peut-être été imperméabilisées à la cire d'abeille pour faciliter le démoulage des fromages.

Les données expérimentales obtenues par des dégradations de matières grasses ont montré que le lait frais se dégrade très vite, du fait de sa faible teneur en graisse et de sa forte concentration en sucres et en nutriments, qui favorise la croissance microbienne (Dudd *et al.*, 1998). Ce constat amène certains auteurs à suggérer que les produits laitiers retrouvés dans les céramiques sont plutôt des produits de la transformation du lait, plus riches en gras, comme le beurre (Aillaud, 2001 ; Copley *et al.*, 2005a ; 2005c ; Spangenberg *et al.*, 2006).

De nombreuses études de matière organique dans les céramiques ont été corrélées avec des études archéozoologiques des profils d'abattage (Copley *et al.*, 2005a ; 2005b ; 2005c ; 2005d ; Craig *et al.*, 2005b ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015), et l'ensemble de ces données atteste de **l'importance des produits laitiers pour les populations pré- et protohistoriques**. Par exemple, 25% des récipients néolithiques anglais contiennent des produits laitiers, un pourcentage qui reste relativement stable à l'Âge du Bronze et monte à 33% pour l'Âge du Fer (Copley *et al.*, 2005a).

Pour ces populations, le lait était probablement très intéressant d'un point de vue nutritionnel, car il est énergétique et permet un apport en protéines, en sucres, en calcium et en vitamines (Gouin, 1994 ; Pollard et Heron, 2008, p. 390). C'est, de plus, un aliment qu'on peut obtenir sans tuer l'animal, contrairement à la viande qui nécessite un abattage, et qui peut donc être exploité sur du plus long terme (Vigne et Helmer, 2007). De plus, si le lait frais est rapidement dégradé (Dudd et Evershed, 1998), il se transforme aussi facilement

en différents produits permettant d'augmenter sa durée de conservation et de différer sa consommation (Copley *et al.*, 2005c ; Gouin, 1990 ; 1994).

Le lait peut aussi être utilisé **dans le cadre d'activités techniques, comme pour sceller la porosité des céramiques**. Cette pratique, attestée en ethnographie, est parfois mentionnée comme hypothèse d'interprétation des résidus analysés en archéologie (Copley *et al.*, 2005a ; Heron *et al.*, 2015). Cependant, ces auteurs ont rejeté cette hypothèse d'interprétation pour les traces de produits laitiers dans les céramiques archéologiques, du fait de la dégradation rapide du lait.

La large représentation des produits laitiers dans les céramiques archéologiques pourrait simplement **réfléter des différences en termes de modalités de transformation des produits laitiers et des graisses sous-cutanées animales ou marines** : ces dernières ont pu être préparées et consommées autrement, après avoir été rôties, séchées ou salées, par exemple (Craig *et al.*, 2005b ; Cramp *et al.*, 2014b ; Smyth et Evershed, 2015). De plus, cette forte représentation, bien que probablement liée à des avantages nutritionnels et économiques, peut aussi être partiellement due à un biais engendré par la meilleure conservation des graisses d'origine animale par rapport aux produits végétaux et aquatiques (Regert *et al.*, 1999 ; 2001b).

#### II.4.2.3. Produits de la ruche

##### II.4.2.3.1. Biomarqueurs moléculaires

Parmi les produits de la ruche, le **miel** est principalement composé de sucres (monosaccharides), solubles dans l'eau et très rapidement consommés par les microorganismes. Il n'est donc jamais retrouvé en contexte archéologique, bien qu'il ait été certainement largement consommé par les populations pré- et protohistoriques, notamment comme source de sucre (McGovern *et al.*, 2004 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015).

La **cire d'abeille fraîche**, quant à elle, est essentiellement composée de *n*-alcane à nombre impair d'atomes de carbone, d'esters palmitiques à nombre pair d'atomes de carbone et d'acides gras (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; 2003 ; Garnier *et al.*, 2002 ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2005 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Tulloch, 1970 ; 1971 ; 1972). Les esters de cire se distribuent en monoesters, diesters, hydroxymonoesters et hydroxydiesters, possédant entre 40 et 52 atomes de carbone, avec une dominance du  $W_{46}$ . Les *n*-alcane ont des longueurs de chaînes variant entre  $C_{21}$  et  $C_{33}$ , avec  $C_{27}$  comme alcane majoritaire, alors que les acides gras libres de la cire fraîche sont composés d'acides gras à longue chaîne ( $C_{24:0}$ - $C_{30:0}$ ), avec une majorité de  $C_{24:0}$ . Les esters d'hydroxy acide palmitique sont présents dans la cire d'abeille fraîche (ils éluent juste après leur équivalent non hydroxy). La cire contient également des alcènes mais ces composés sont rarement retrouvés en contexte archéologique du fait leur grande sensibilité à la dégradation (Charters *et al.*, 1995).

#### II.4.2.3.2. Marqueurs de dégradation

Les marqueurs de la cire d'abeille peuvent être modifiés par des transformations anthropiques telles que le chauffage, ou par des processus naturels qui se mettent en place après enfouissement au cours du temps. C. Heron et ses collaborateurs (Heron *et al.*, 1994) ont montré qu'un chauffage soutenu (contact direct avec la flamme d'un bec bunsen) pouvait mener à la **disparition totale des alcanes**. Des expérimentations ont été menées pour comprendre les mécanismes mis en jeu et identifier les transformations qui en résultent. De la cire d'abeille a été chauffée à température modérée (60 et 100°C), ce qui a permis d'identifier des cinétiques de vaporisation croissantes avec la diminution de la longueur de la chaîne hydrogénéocarbonée des alcanes et des acides gras (Regert *et al.*, 2001a). La dégradation plus favorable des alcanes les plus courts pourrait également se mettre en place sur des échelles de temps de l'ordre du siècle ou du millénaire dans les climats chauds comme en Egypte (Regert *et al.*, 2001a). La modification du profil des alcanes ne serait donc pas toujours un marqueur de dégradation anthropique mais aussi naturelle, dans certains contextes.

Ces mêmes expérimentations ont aussi montré la formation de **composés phénoliques** par chauffage, par dégradation des flavonoïdes de la cire d'abeille (Regert *et al.*, 2001a).

L'**hydrolyse des esters** peut aussi entraîner une légère modification de leur distribution, avec une dégradation préférentielle des esters les plus légers, mais leur profil reste la plupart du temps identifiable (Regert *et al.*, 2001a). Les **alcools linéaires à longue chaîne hydrogénéocarbonée**, issus de l'hydrolyse des esters de cire sont considérés comme des marqueurs de dégradation de la cire d'abeille (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c). Issu de ce même type de réaction de dégradation, l'**acide palmitique (C<sub>16:0</sub>)** qui, contrairement aux acides tétracosanoïque (C<sub>24:0</sub>) et hexacosanoïque (C<sub>26:0</sub>), n'est pas présent dans la cire d'abeille fraîche, est parfois retrouvé en contexte archéologique du fait de l'hydrolyse des esters (Charters *et al.*, 1995). Cependant, il peut être absent de certains échantillons archéologiques, dans le cas où la cire d'abeille a subi un chauffage (le C<sub>16:0</sub> a température d'évaporation relativement basse ; Evershed *et al.*, 1997c ; Regert *et al.*, 2001a) ou parce qu'il a été éliminé du fait de l'activité microbienne ou par lixiviation (le C<sub>16:0</sub> est plus soluble dans l'eau que les acides gras les plus longs ; Evershed *et al.*, 2003).

D. Namdar et ses coauteurs (Namdar *et al.*, 2009a) ont réalisé des tests de chauffage de cire d'abeille à 400°C et ont montré que les alcanes sont très dégradés par une exposition à de telles températures. Il semblerait que ceux-ci subissent des **diminutions de longueurs de chaînes** menant à la formation d'**alcanes pairs**, selon un mécanisme non spécifié par les auteurs. Cependant, les conditions d'expérimentations sont peu précises et les données primaires ne sont pas disponibles ; les conclusions auxquelles parviennent les auteurs restent donc à confirmer.

#### II.4.2.3.3. Isotopie

Les valeurs isotopiques des alcools, des alcanes et de l'acide palmitique présents dans de la cire d'abeille moderne ont été mesurées (voir Tableau 1 et Evershed *et al.*, 1997c ; 2003), mais peu d'études ont repris ce référentiel car la cire d'abeille est très bien caractérisée par sa signature moléculaire (Evershed, 1993).

Molécule	Valeur isotopique	Molécule	Valeur isotopique
Acide palmitique	-22,8 ‰	Alcane C <sub>23</sub>	-25,1 ‰
Alcool C <sub>24</sub>	-26,3 ‰	Alcane C <sub>25</sub>	-25,8 ‰
Alcool C <sub>26</sub>	-26,0 ‰	Alcane C <sub>27</sub>	-26,1 ‰
Alcool C <sub>28</sub>	-26,2 ‰	Alcane C <sub>29</sub>	-26,4 ‰
Alcool C <sub>30</sub>	-26,2 ‰	Alcane C <sub>31</sub>	-26,6 ‰
Alcool C <sub>32</sub>	-25,2 ‰	Alcane C <sub>33</sub>	-26,7 ‰

Tab. II.1. Valeurs isotopiques des différents composés moléculaires de la cire d'abeille fraîche (d'après Evershed *et al.*, 1997c ; 2003).

#### II.4.2.3.4. Identification de cire d'abeille dans des céramiques pré- et protohistoriques

L'exploitation des produits de la ruche est **attestée tout au long du Néolithique au Proche-Orient et en Europe** (voir Figure 32), via des analyses de matière organique dans les céramiques, notamment grâce aux propriétés de la cire d'abeille, relativement bien résistante aux dégradations (Roffet-Salque *et al.*, 2015).

**Aucune trace de cire d'abeille n'a été identifiée dans les céramiques du Levant**, ce qui peut être lié à la faible préservation de la matière organique dans ces régions (moins de 9% des céramiques analysées ont montré la présence de lipides ; Roffet-Salque *et al.*, 2015). Les plus vieilles attestations de cire d'abeille dans des céramiques datent du VII<sup>ème</sup> millénaire avant notre ère dans des céramiques de sites néolithiques d'Anatolie, avec notamment des récipients issus des sites de Çayönü Tepesi et de Çatalhöyük dans lesquels les profils moléculaires sont plus ou moins bien préservés (Roffet-Salque *et al.*, 2015).

Au VI<sup>ème</sup> millénaire BC, de la cire d'abeille est toujours attestée dans des céramiques anatoliennes (sites d'Aşağı Pinar et Toptepe), mais également dans les Balkans, dans des récipients de morphologies diverses : bols, plats et passoirs ont contenu de la cire d'abeille sur les sites du Néolithique final (entre 5500 et 4500 BC) de Paliambela en Grèce, Măgura en Roumanie et Drenovac Turska Česma en Serbie (Roffet-Salque *et al.*, 2015). L'exploitation de ces produits est bien ancrée dans cette région puisqu'on retrouve de la cire d'abeille dans diverses régions de Grèce jusqu'à 3000 cal BC, et que le pourcentage de récipients contenant de la cire d'abeille (5,5%) est plus élevé que dans les autres régions d'Europe et du Proche-Orient (Roffet-Salque *et al.*, 2015).

De la cire d'abeille a également été identifiée **en Europe centrale sur des sites rubanés**, dès la deuxième moitié du VI<sup>ème</sup> millénaire (Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 ;

2013). Elle a en particulier été identifiée comme imperméabilisant de faisselles à fromage et de récipients de stockage ou le transport de liquides, sur des sites polonais de la fin du VI<sup>ème</sup> millénaire (Salque *et al.*, 2013).

**En Europe méridionale et occidentale, les premières attestations de cire d'abeille datent de la seconde moitié du V<sup>ème</sup> millénaire, sur les sites chasséens de Font-Juvénal,**

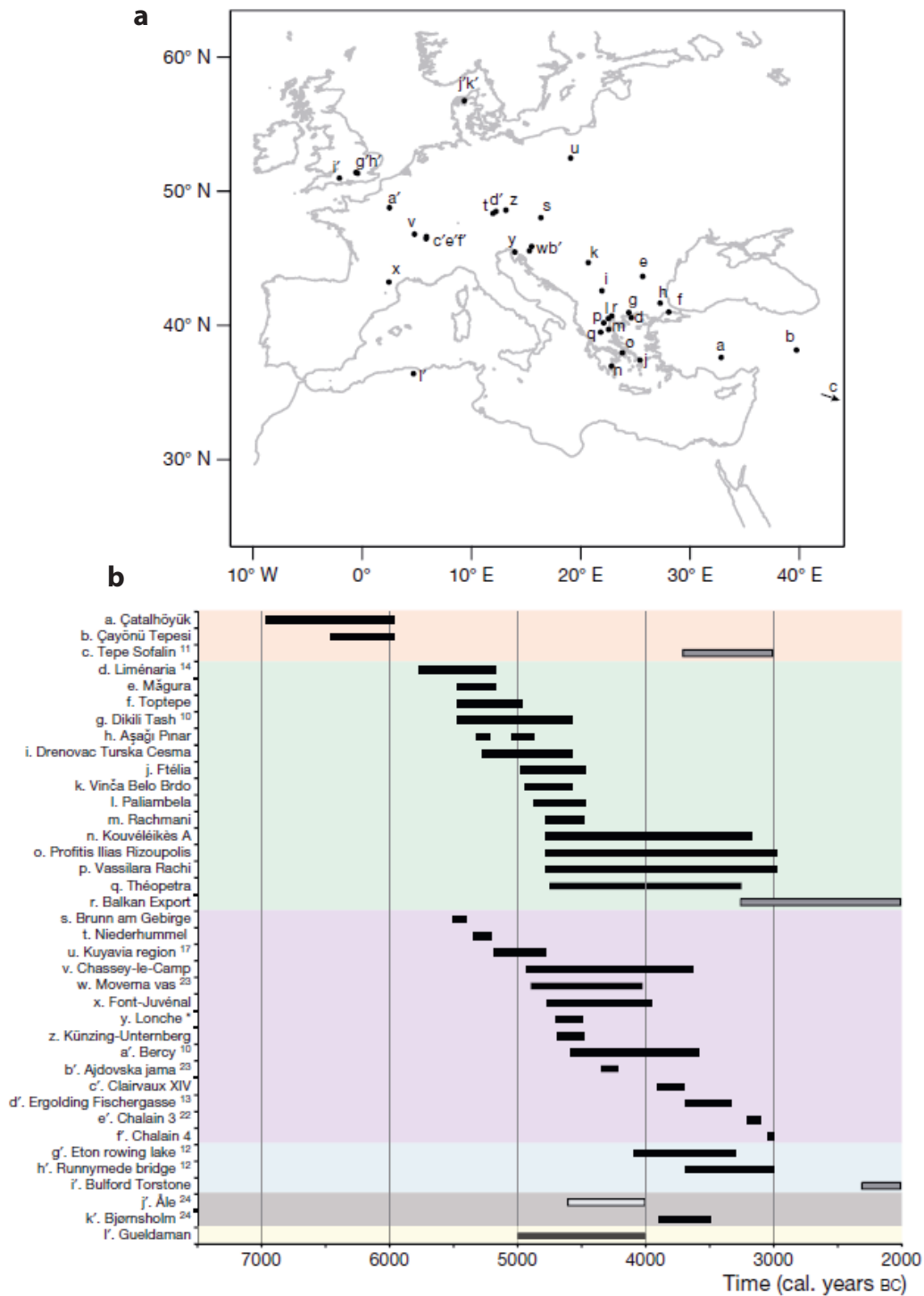


Fig. II.32. Sites archéologiques néolithiques où de la cire d'abeille a été détectée dans les céramiques (dans Roffet-Salque *et al.*, 2015).



Chassey-le Camp et Bercy (France) et sur les sites de Ajdovska jama et Moverna vas en Slovénie, où on en retrouve en quantités particulièrement importantes (15% des céramiques dont le contenu est interprétable ; Regert *et al.*, 2001a ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014). Au cours des millénaires suivants, on en retrouve sur les sites lacustres de Clairvaux-les-Lacs et Chalain 3 (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001b). Il n'y a **aucune attestation de cire d'abeille en Méditerranée occidentale**, mais cela est peut-être dû à la mauvaise préservation de la matière organique dans ces régions (Roffet-Salque *et al.*, 2015), et/ou au peu d'études qui y a été mené. Il semble que la présence de cire d'abeille soit rapidement **limitée en Europe du Nord**, avec seulement quelques attestations ponctuelles en Grande-Bretagne, au Danemark et en Lituanie et ce malgré l'excellente préservation de la matière organique dans ces contextes (Copley *et al.*, 2005c ; Heron *et al.*, 2015 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008). Dans ces contextes, la rareté de ce matériau pourrait être due aux limites écologiques de l'abeille à miel (*Apis mellifera*) en lien avec le climat (Roffet-Salque *et al.*, 2015).

**L'exploitation des produits de la ruche perdue à la Protohistoire** au Proche-Orient (Knappett *et al.*, 2005 ; Mayyas et Douglas, 2015), dans les Balkans (Roumpou *et al.*, 2003), en France (Bui Thi *et al.*, 2011), au Royaume-Uni (Copley *et al.*, 2005b ; Evershed *et al.*, 2002b) et en Scandinavie (McGovern *et al.*, 2013).

Les produits de la ruche (miel, cire d'abeille et propolis) ont pu être utilisés dans **des activités culinaires mais aussi médicinales, techniques ou symboliques** (Regert *et al.*, 2001a). En effet, le miel était, avec les fruits, l'un des rares produits sucrés disponibles pendant la Préhistoire (Crane, 2011, p. 502 ; McGovern *et al.*, 2004 ; Mirabaud, 2007, p. 76 ; Regert, 2007) et a pu être transformé pour fabriquer des boissons alcoolisées (Crane, 2011, p. 513 ; Heron *et al.*, 1994 ; McGovern *et al.*, 2004 ; 2013). Il a pu également être utilisé pour ses propriétés thérapeutiques et notamment antibactériennes et antifongiques (Crane, 2011, p. 507 ; Molan, 1992).

La cire d'abeille, quant à elle, est un matériau particulièrement intéressant, possédant des propriétés uniques : plastique, hydrophobe, inflammable mais aussi odorante, la cire d'abeille a pu être utilisée dans de nombreux domaines.

Ses propriétés hydrophobes en ont fait un matériau utilisé pour **imperméabiliser les poteries** (voir Figure 33 ; Charters *et al.*, 1995 ; Heron *et al.*, 1994 ; 2015 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Mayyas et Douglas, 2015 ; Regert *et al.*, 2001a ; Roumpou *et al.*, 2003 ; Salque *et al.*, 2013). L'hypothèse de l'utilisation de cire d'abeille comme agent imperméabilisant des surfaces céramiques est plus probable quand il n'y a pas de trace de chauffage sur les récipients et que le signal de cire d'abeille (en particulier des alcanes) est peu dégradé (Mirabaud et Regert, 2016). Une fois imperméabilisés avec ce produit, les récipients n'étaient probablement pas utilisés comme récipients de cuisson parce que le point de fusion de la cire est assez bas (60°C ; Regert *et al.*, 2001a) et parce que la cire est soluble dans les graisses à l'état liquide (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c). Cela étant, un chauffage modéré de la cire peut permettre de la ramollir pour faciliter son application sur la surface (Heron *et al.*, 1994).

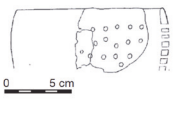
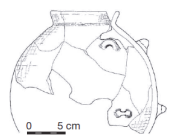


Récipients percés	Vases à col/vases profonds	Récipients de cuisson	Petits récipients
Imperméabilisation Filtrage	Imperméabilisation Conservation à long terme	Imperméabilisation Préparation alimentaire Fonctions multiples du récipient ?	Imperméabilisation Conservation (courte durée ou petite quantité) Préparation alimentaire/médicinale
			
- Limenaria et Dikili Tash, Grèce - Wolica Nowa et Ludwinowo, Pologne	- Ludwinowo, Pologne - Clairvaux XIV, France	- Ludwinowo, Pologne - Bercy et Chalain 3, France	- Clairvaux XIV, France - Eton Rowing Lake, Royaume-Uni

Fig. II.33. Types de récipients néolithiques dans lesquels de la cire d'abeille a été identifiée (modifié d'après Fanti, 2015, figure 3.33 et Bosquet *et al.*, 2001 ; Copley *et al.*, 2005b ; Decavallas, 2011 ; Heron *et al.*, 1994 ; Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001a)

Du fait de sa plasticité, la cire d'abeille a également été utilisée pour **le modelage**, en particulier pour fabriquer des objets métalliques par la technique de la cire perdue (Baron *et al.*, 2016 ; Crane, 2011, p. 529-530 ; Regert *et al.*, 2001a), ou comme **adjuvant pour modifier les propriétés d'autres matériaux** comme des résines, pour fabriquer des adhésifs (Rageot, 2015 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2003b). Du fait de son odeur et de sa texture, la cire d'abeille entre également dans la composition de **produits médicaux et cosmétiques** (Baeten *et al.*, 2010 ; Crane, 2011, p. 537 ; Regert *et al.*, 2001a ; Ribechini *et al.*, 2011), parfois liés au **domaine symbolique**, ou comme ingrédient des matériaux d'embaumement (Buckley et Evershed, 2001 ; Buckley *et al.*, 2004 ; Clark *et al.*, 2013 ; Crane, 2011, p. 538 ; Tchaplá *et al.*, 2004).

De la cire d'abeille a été identifiée sur le site Néolithique de Dikili Tash dans une céramique percée de multiples trous (Regert *et al.*, 2001a). Ce récipient a peut-être été utilisé pour séparer le miel de la cire d'abeille (voir Figure 33), ce qui est intéressant car ce type de récipient est généralement interprété comme étant une faisselle, et donc plutôt associé à des produits laitiers.

Lorsque le signal moléculaire de la cire d'abeille a été modifié par un chauffage, cela peut signifier qu'elle a servi de **combustible** (Decavallas, 2011, p. 231 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Namdar *et al.*, 2009a ; Roffet-Salque *et al.*, 2015), car elle donne des flammes très lumineuses et brûle sans produire de fumée (Frith *et al.*, 2004).

La cire d'abeille peut être identifiée conjointement à des graisses animales ou végétales. Il peut s'agir dans ce cas de **deux utilisations distinctes** du récipient ou bien de traces d'un **mélange de miel avec d'autres aliments** (Mirabaud et Regert, 2016 ; Regert *et al.*, 2001a ; Roffet-Salque *et al.*, 2015). En effet, les techniques disponibles durant la Préhistoire ne devaient pas permettre une séparation parfaite du miel et de la cire (McGovern *et al.*, 2004 ; Mirabaud, 2007, p. 76 ; Regert, 2007).

#### II.4.2.4. Produits aquatiques

##### II.4.2.4.1. Biomarqueurs moléculaires

Les **graisses d'origine aquatique (eau douce et milieu marin)** sont caractérisées par des **acides gras à longue chaîne (plus de 20 atomes de carbone) mono-** et

**polyinsaturées**, une prédominance de l'acide palmitique par rapport à l'acide stéarique, et des **acides gras isoprénoïdes** spécifiques (Ackman et Hooper, 1968 ; Copley *et al.*, 2004 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Evershed *et al.*, 2008a ; Hansel *et al.*, 2004). Les acides gras très insaturés sont particulièrement mal conservés dans les échantillons archéologiques du fait de leur sensibilité aux dégradations chimiques et biologiques (Evershed *et al.*, 2008a ; Heron et Evershed, 1993), les **acides isoprénoïdes** sont donc les biomarqueurs les plus utilisés pour identifier ces substances. Ces molécules, que sont l'acide phytanique (acide 3,7,11,15-tetraméthylhexadécanoïque), l'acide pristanique (acide 2,6,10,14-tetraméthylpentadécanoïque) et l'acide 4,8,12-triméthyltridécanoïque (TMTD), sont des acides gras ramifiés issus de la dégradation du phytol des algues marines dont se nourrissent les poissons (Ackman et Hooper, 1968 ; Copley *et al.*, 2004 ; Craig *et al.*, 2007 ; Hansel *et al.*, 2004). Les acides phytanique et pristanique existent aussi dans les graisses d'animaux terrestres via la métabolisation de la chlorophylle des plantes (Ackman et Hooper, 1968 ; Colonese *et al.*, 2017 ; Lucquin *et al.*, 2016a ; Vetter *et al.*, 2007) ; seule leur présence conjointe avec le TMTD peut donc être considérée comme un marqueur de graisses aquatiques (Cramp et Evershed, 2014). Des analyses GC-MS sur des colonnes chromatographiques longues (60 m) peuvent aussi être effectuées, de manière à séparer les deux diastéréoisomères de l'acide phytanique qui sont présents en proportions différentes selon qu'ils proviennent d'une source marine ou terrestre (Lucquin *et al.*, 2016a). Cependant, l'identification de ces molécules seules ne suffit pas à identifier une graisse aquatique ; il est donc nécessaire de coupler ces résultats avec la caractérisation d'autres molécules issues de la dégradation anthropique (chauffage) et/ou avec une analyse isotopique des acides palmitique et stéarique (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; Cramp et Evershed, 2014).

#### II.4.2.4.2. Marqueurs de dégradation

Si les acides gras mono- et polyinsaturés des produits aquatiques sont susceptibles d'être rapidement dégradés via des modifications anthropiques ou des dégradations taphonomiques, ils sont aussi susceptibles de former des **acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alcanoïques** lorsqu'ils sont soumis à un chauffage intense (voir paragraphe 3.1.3.3). D'un point de vue moléculaire c'est d'ailleurs principalement à partir de ces marqueurs de dégradation qu'on identifie des substances marines ou d'eau douce (Copley *et al.*, 2004 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel *et al.*, 2004 ; 2011 ; Hansel et Evershed, 2009). Des acides gras polyinsaturés existant aussi dans certaines huiles végétales, il faut cependant prendre en compte la longueur de chaîne de ces marqueurs pour caractériser leur origine naturelle : pour identifier une graisse aquatique, il est nécessaire de détecter des acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alcanoïques à plus de 18 atomes de carbone (20 voire 22 atomes de carbone ; Evershed *et al.*, 2008a ; Hansel et Evershed, 2009).

Les acides gras insaturés des graisses aquatiques peuvent aussi subir des oxydations qui mènent à la formation d'**hydroxy et dihydroxy acides**, qui sont souvent détectés lorsqu'ils sont libérés par hydrolyse alcaline de la fraction insoluble absorbée dans les céramiques

(Aillaud, 2001, p. 136-138 ; Cramp *et al.*, 2014b ; Evershed *et al.*, 2008b ; Hansel et Evershed, 2009 ; Hansel *et al.*, 2011 ; Solazzo et Erhardt, 2007). La position de la double liaison de l'acide gras originel peut, de plus, être déduite de la position des groupes hydroxyles sur la chaîne hydrogénocarbonée (voir paragraphe 3.1.2.2). Comme la formation de dihydroxy acides peut avoir lieu à température ambiante, ces marqueurs sont plutôt considérés comme des marqueurs de dégradation naturelle et devraient potentiellement être plus régulièrement retrouvés que les  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques (Hansel *et al.*, 2011).

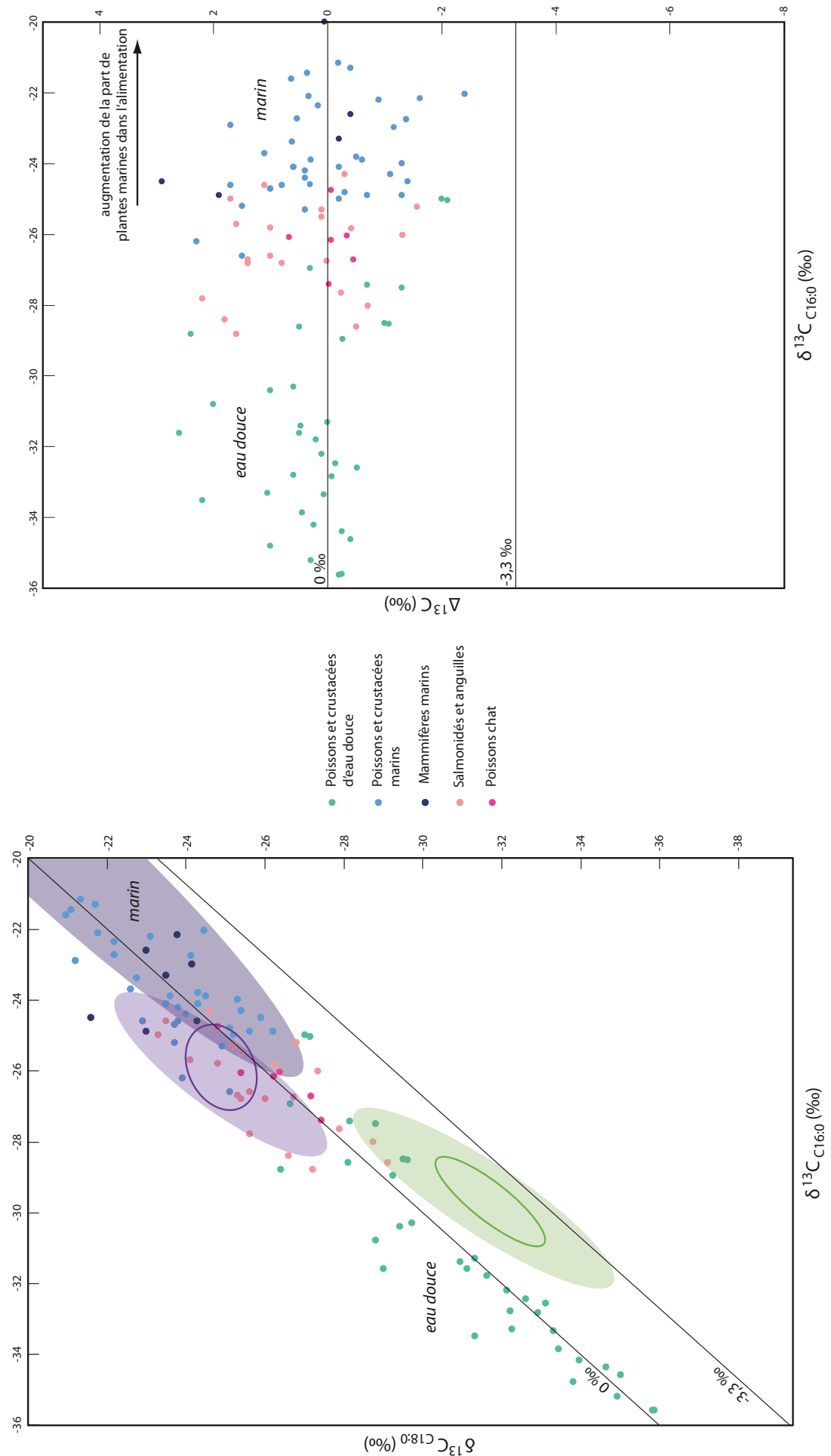
#### II.4.2.4.3. Isotopie

Un référentiel isotopique sur les substances aquatiques a été constitué depuis les années 2000 (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; 2013 ; Heron *et al.*, 2015 ; Outram *et al.*, 2009 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; Taché et Craig, 2015).

Les produits d'origine aquatique se distinguent bien des graisses d'origine terrestre (voir Figure 34), car les **ressources marines ont généralement des valeurs isotopiques enrichies en  $^{13}\text{C}$** , et les **ressources d'eau douce appauvries en  $^{13}\text{C}$  par rapport aux ressources terrestres** (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Evershed *et al.*, 2002a ; 2002b ; Outram *et al.*, 2009 ; 2011). En effet, contrairement aux plantes terrestres, les plantes marines ont recours au bicarbonate dissous dans l'eau comme source de carbone, qui est plus enrichi en  $^{13}\text{C}$  de 8,5‰ que le  $\text{CO}_2$  atmosphérique (DeNiro, 1987). Concrètement, les graisses d'origine marine dans les échantillons archéologiques sont principalement identifiées grâce aux valeurs isotopiques du  $\text{C}_{16:0}$ , qui sont fortement influencées par l'environnement marin. Les ressources d'eau douce, en revanche, posent plus de problème à identifier car les référentiels sont moins complets. De plus, il semble qu'il existe une grande diversité dans la gamme isotopique, notamment en fonction du milieu dans lequel vivent les espèces (estuariens, alternance de milieux marins et d'eau douce) et de leur position dans la chaîne trophique (Cramp et Evershed, 2014 ; Taché et Craig, 2015). Un troisième cas concerne les salmonidés (saumons et truites) et les anguilles dont les valeurs isotopiques sont variables (voir Figure 34) en fonction des milieux aquatiques (eau douce / lagunaire / marin) dans lesquels ils ont été pêchés (Heron et Craig, 2015). Dans la même zone se placent les poissons chat, probablement du fait de leur régime alimentaire diversifié, qui comporte parfois des animaux terrestres.

Une **courbe théorique de mélange** entre graisses animales (produits laitiers et graisses sous-cutanées) et graisses d'origine marine (Craig *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2015) a été tracée à partir de calculs statistiques. Du fait de la différence de composition chimique entre les graisses d'animaux terrestres (graisses sous-cutanées et produits laitiers) et les graisses d'origine aquatique (qui contiennent très peu de  $\text{C}_{18:0}$ ), même un faible ajout de graisse animale à une graisse marine modifie considérablement les valeurs isotopiques (Cramp et Evershed, 2014 ; Cramp *et al.*, 2015).

Fig. II.34. Vue d'ensemble des référentiels de valeurs isotopiques disponibles pour les graisses aquatiques. Les zones représentées par des ellipses non remplies correspondent aux ellipses de confiance calculées à partir du premier référentiel du Royaume-Uni (Copley *et al.*, 2003), l'ellipse remplie correspond au référentiel étendu (Craig *et al.*, 2011) ; bleu : produits de la mer ; vert : graisses sous-cutanées de ruminants ; violet : graisses sous-cutanées de non-ruminants. Les données représentées ont été corrigées pour prendre en compte le fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique depuis la Révolution industrielle. D'après Craig *et al.*, 2005b ; 2007 ; 2011 ; Debono Spiteri, 2012 ; Dudd, 1999 ; Heron *et al.*, 2015 ; Horiuchi *et al.*, 2015 ; Lucquin *et al.*, 2016b ; Outram *et al.*, 2009 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; Taché et Craig, 2015. Les données qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 4.



Les valeurs isotopiques du zoo- et phytoplancton, fondement de la chaîne alimentaire en milieu marin, **dépendent de nombreux paramètres** incluant le pH et la température (influant sur la disponibilité en CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau), les apports fluviaux et les pollutions d'origine anthropique (Deuser *et al.*, 1968). La variété des environnements dans lesquels ont été prélevés les substances de référence explique la dispersion des valeurs isotopiques disponibles comme référentiel (voir Figure 34) et l'absence de nette distinction entre les valeurs isotopiques mesurées sur des poissons de la Baltique et de la Méditerranée (Debono Spiteri, 2012, p. 120-121).

#### II.4.2.4.4. Identification de produits aquatiques dans des céramiques pré- et protohistoriques

Identifier des contenus d'origine aquatique dans les céramiques a notamment servi à étudier **l'usage des poteries chez des populations de chasseurs-cueilleurs**, à la fois parmi les plus anciennes céramiques de la culture Jōmon au Japon (Craig *et al.*, 2013 ; Heron *et al.*, 2016a ; Horiuchi *et al.*, 2015 ; Lucquin *et al.*, 2016a ; 2016b) et dans les céramiques mésolithiques d'Europe septentrionale (Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; Heron *et al.*, 2013 ; 2015 ; Oras *et al.*, 2017). Ces produits ont été utilisés à des fins alimentaires (Craig *et al.*, 2011 ; Heron *et al.*, 2015), mais aussi comme combustible pour des lampes (Heron *et al.*, 2013 ; Oras *et al.*, 2017). Ce sont surtout des produits de la mer qui ont été exploités, en particulier sur les sites côtiers de Scandinavie (Craig *et al.*, 2011) mais également des produits d'eau douce, en Belgique (Craig *et al.*, 2007) et dans les pays baltes (Heron *et al.*, 2015 ; Oras *et al.*, 2017).

L'identification quasi-systématique de ce type de produit dans les céramiques du Mésolithique a amené l'équipe d'O. Craig à les utiliser comme marqueur pour discuter de la transition néolithique dans le Nord de l'Europe (Craig *et al.*, 2007 ; 2011). Lors de ce travail, une continuité d'utilisation des céramiques entre le V<sup>ème</sup> et le IV<sup>ème</sup> millénaire a été mise en évidence dans ces régions, et ce malgré l'introduction des pratiques d'élevage et d'agriculture autour de 4000 BC. Ces résultats ont, par la suite, été confirmés par des travaux ultérieurs en Suède et en Finlande (Cramp *et al.*, 2014a ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Pappmehl-Dufay *et al.*, 2013). Les récipients ont pu notamment être utilisés pour extraire la graisse ou l'huile des poissons et des mammifères marins par ébullition (Gallay, 2012 ; Hayden, 2009).

Il s'avère en revanche que les produits aquatiques (de milieux marins ou d'eau douce) ont été **très peu exploités dans les céramiques au Néolithique dans le reste de l'Europe**, et en particulier sur le pourtour méditerranéen (Debono Spiteri, 2012, p. 288-291). Ces résultats sont bien corrélés avec les analyses isotopiques réalisées sur les ossements humains qui montrent une absence de ces produits dans les régimes alimentaires néolithiques (Le Bras-Goude *et al.*, 2006 ; Le Bras-Goude et Claustre, 2009 ; Lelli *et al.*, 2012 ; Lightfoot *et al.*, 2011 ; Richards et Hedges, 1999 ; Van Klinken *et al.*, 2000). Dans les îles britanniques, l'exploitation des produits de la mer semble cependant réapparaître au cours des Âges des métaux (Cramp *et al.*, 2014b ; 2015).

#### II.4.2.5. Huiles et cires végétales

Les **plantes** contiennent une très vaste gamme de molécules, mobilisées pour diverses fonctions biologiques telles que des fonctions structurales, protectrices ou liées au stockage d'énergie (Evershed et Lockheart, 2007). Les **huiles** sont présentes en grandes quantités dans certaines graines et fruits où elles sont principalement utilisées comme ressources d'énergie (Evershed et Lockheart, 2007 ; Marinval, 2005). Les **cires végétales** sont essentiellement des cires épicuticulaires, c'est-à-dire qu'elles recouvrent les parties aériennes des végétaux (Gülz, 1994), telles que les feuilles et les tiges, mais aussi certains fruits et graines. Ces matériaux servent d'interface entre l'air et la plante, créant notamment une barrière imperméable et protectrice (Gülz, 1994).

##### II.4.2.5.1. Biomarqueurs moléculaires

Les principaux composants des huiles végétales sont des **TAGs constitués d'acides gras insaturés** (Dubois *et al.*, 2007) qui sont très sensibles aux phénomènes d'oxydation (Dudd *et al.*, 1998). Les **huiles végétales sont de ce fait assez rarement identifiées en contexte archéologique**, sauf dans des conditions taphonomiques particulières (Colombini *et al.*, 2005c ; Copley *et al.*, 2001 ; 2005e ; Romanus *et al.*, 2009). Concernant les céramiques pré- et protohistoriques, les TAGs des huiles végétales n'ont été identifiés, à notre connaissance, que dans des céramiques grecques du Néolithique et des Âges des métaux (Decavallas, 2011, p. 176-177 ; Evershed *et al.*, 1997c).

Dans les huiles végétales, on trouve aussi des **alcools linéaires et des alcanes**, à nombre d'atomes de carbone respectivement pair et impair (Evershed, 1993 ; Lanuzza *et al.*, 1996).

Les cires végétales sont constituées d'une grande diversité de molécules (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1994 ; Evershed et Lockheart, 2007 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973) dont principalement :

- Des **alcanes linéaires** : majoritairement à nombre impair d'atomes de carbone, entre C<sub>25</sub> et C<sub>35</sub> avec souvent un maximum à C<sub>29</sub> ou C<sub>31</sub>
- Des **cétones à longue chaîne** avec le groupement carbonyle positionné en milieu de chaîne et un nombre impair d'atomes de carbone. Celles-ci doivent être étudiées avec attention, car elles peuvent également résulter du chauffage intense de graisses animales (voir paragraphe 3.1.3.2). La distinction entre les cétones d'origine végétale et celles d'origine anthropique repose principalement sur la position du groupement carboxylique (cétones symétriques et asymétriques) et la distribution des longueurs de chaînes.
- Des **esters de cires**, constitués d'une partie acide gras et d'une autre, alcool linéaire, sont généralement à nombre pair d'atomes de carbone, entre W<sub>38</sub> et W<sub>54</sub>. Ces esters se distinguent de ceux de la cire d'abeille par leur composante en acide gras (C<sub>16:0</sub> est quasi-exclusif dans la cire d'abeille, alors que la distribution en acides gras est beaucoup plus large pour les cires végétales) mais aussi par l'absence d'hydroxy esters de cire (Ribechini *et al.*, 2008).

– D'autres composants comme des **aldéhydes** existent dans ce type de matériaux mais ils sont très sensibles à la dégradation et, de ce fait, rarement retrouvés en archéologie.

Les premiers marqueurs moléculaires de cires végétales qui ont été identifiés dans les céramiques archéologiques sont le nonacosane, nonacosan-15-one et le nonacosan-15-ol, qui sont caractéristiques des cires épicuticulaires du chou sauvage (Charters *et al.*, 1997 ; Evershed, 1993 ; Evershed *et al.*, 1991a ; 1991b ; 1994). La cétone hentricontan-16one, caractéristique du poireau (*Allium porrum*) a également été identifiée dans des céramiques médiévales (Evershed *et al.*, 1991a). **Des cires végétales indéterminées ont été identifiées grâce à des profils d'alcane, d'alcools et d'esters différents de ceux de la cire d'abeille** (Dunne *et al.*, 2012 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Ribechini *et al.*, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2014). Il reste cependant **difficile d'identifier précisément une espèce végétale**, car toutes ces familles moléculaires sont représentées dans les cires épicuticulaires, avec peu de variations, souvent de simples différences de proportions relatives. La possibilité que divers matériaux végétaux aient été mélangés rend d'autant plus compliquée la caractérisation de ce type de matériaux (Cramp et Evershed, 2015).

D'autres molécules, telles que des **terpénoïdes**, ont également été utilisées comme biomarqueurs végétaux. C'est le cas de la miliacine, un ester méthylique de triterpène pentacyclique, tout d'abord détectée dans des sédiments lacustres (Jacob *et al.*, 2008a ; Motuzaitė-Matuzevičiūtė *et al.*, 2016) et plus récemment dans des céramiques archéologiques (Heron *et al.*, 2016b). Cette molécule peut être utilisée comme un marqueur de millet puisqu'elle est présente en très grande quantité dans le millet commun (*Panicum miliaceum*) alors qu'elle n'existe qu'à l'état de trace dans la majorité des céréales (Bossard *et al.*, 2013).

Les composés d'origine végétale peuvent aussi être identifiés grâce à la présence de **stéroïdes végétaux** : le  $\beta$ -sitostérol, le campestérol et le stigmastérol sont par exemple présents dans les plantes (Evershed, 1993).

#### II.4.2.5.2. Marqueurs de dégradation

Les huiles végétales peuvent être classées en fonction du profil d'acide gras résultant de l'hydrolyse de leurs TAGs :

- Les huiles oléiques essentiellement composées de  $C_{18:1}$  : olive, colza, sésame
- Les huiles linoléiques dominées par le  $C_{18:2}$  : coton, soja, pépins de raisin, sésame
- les huiles linoléiques avec principalement du  $C_{18:3}$  : lin

Cependant, du fait de la grande sensibilité des acides gras polyinsaturés (voir paragraphe 3.1.2) la diversité de profil moléculaire des huiles végétales a souvent disparu dans les échantillons archéologiques. Les huiles végétales sont généralement identifiées grâce à une **quantité d'acide palmitique plus grande que celle de l'acide stéarique et à une concentration en acide oléique importante**, dominant parfois le profil, mais les acides linoléique et linoléique ont souvent disparu (Kimpe *et al.*, 2001 ; Mirabaud, 2007, p. 74 ; Regert *et al.*, 2001b ; Salvini *et al.*, 2008).



Quelques huiles peuvent néanmoins être identifiées avec précision grâce à des biomarqueurs spécifiques :

- l'huile de ricin (issue du fruit de l'arbrisseau *Ricinus communis*) contient de l'acide ricinoléique, un acide gras hydroxylé monoinsaturé (12-hydroxy- $\Delta^9$  C<sub>18:1</sub> ; Copley *et al.*, 2005e ; Steele *et al.*, 2010 ; Tchaplal *et al.*, 2004)
- les lipides des graines de la famille de crucifères (*Brassicaceae*, huile de radis et huile de moutarde, par exemple) sont riches en acides gras monoinsaturés ( $\Delta^{11}$ C<sub>20:1</sub>,  $\Delta^{13}$ C<sub>22:1</sub> et  $\Delta^{15}$ C<sub>24:1</sub> ; Colombini *et al.*, 2005a ; 2005c ; Copley *et al.*, 2005e)
- l'huile de palme se distingue par sa grande quantité d'acides laurique (C<sub>12:0</sub>) et myristique (C<sub>14:0</sub>), et ses faibles teneurs en acides palmitique et stéarique (Copley, 2002 ; Copley *et al.*, 2001).
- les graisses extraites de fruits de plusieurs espèces d'arbres (chênes, noyers, hêtre, noisetier) ont une composition largement dominée par l'acide palmitique (P/S autour de 4,5 ; Debono Spiteri, 2012, p. 139-140 ; Taché et Craig, 2015).

Comme les graisses aquatiques, la nature très insaturée des lipides des huiles végétales les rend très sensibles aux oxydations radicalaires : dans ces substances, les acides gras insaturés se transforment rapidement en divers composés tels que les **hydroxy et dihydroxy acides gras ou les acides dicarboxyliques** (Aillaud, 2001, p. 67 ; Copley *et al.*, 2005e ; Regert, 2011). La formation de ce type de composé est favorisée dans des contextes de dégradation de type « oxydant », avec un faible apport d'eau, la présence d'oxygène et une température importante (Aillaud, 2001, p. 85). Ces molécules, plus polaires que leurs précurseurs, sont susceptibles d'être éliminées par des phénomènes de lixiviation, sauf dans des contextes arides (Copley *et al.*, 2001 ; 2005e ; Knappett *et al.*, 2005) ou bien s'ils ont subi des phénomènes de polymérisation (Copley *et al.*, 2005e ; Regert *et al.*, 1998).

Enfin, et également de façon similaire aux huiles d'origine aquatique, les huiles végétales qui ont été exposées à de fortes températures sont susceptibles de former des acides  $\omega$ -(**o-alkylphényl**) **alkanoïques** (Evershed *et al.*, 2008a ; Matikainen *et al.*, 2003 ; Michael, 1966a ; b) du fait de la présence d'acides gras mono- et polyinsaturés. Cependant, contrairement aux produits aquatiques, les acides gras insaturés des végétaux ont des chaînes carbonées d'une longueur inférieure à 20 atomes de carbone, les **acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alkanoïques seront donc des C<sub>16</sub> ou C<sub>18</sub>** (Hansel *et al.*, 2004). Des acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alkanoïques à 18 atomes de carbone ont par exemple été identifiés dans des résidus carbonisés issus du chauffage expérimental d'engrain (Debono Spiteri, 2012, p. 169-170).

A l'image des esters de cire d'abeille (voir paragraphe 4.2.3.2), lorsque les esters de cires végétales sont hydrolysés, ils libèrent des **acides gras pairs (de C<sub>16:0</sub> à C<sub>36:0</sub>) et des alcools linéaires** (C<sub>22</sub>-C<sub>34</sub> ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970), qui peuvent être interprétés comme des marqueurs de dégradation de cires végétales (Evershed et Lockheart, 2007).

#### II.4.2.5.3. Isotopie

On peut distinguer les plantes en fonction de leurs mécanismes biosynthétiques, et notamment des mécanismes de fixation du CO<sub>2</sub>. Deux grandes catégories de végétaux se distinguent : les **plantes en C<sub>3</sub>** et les **plantes en C<sub>4</sub>**, notamment, car ce sont des enzymes différentes qui sont impliquées dans les mécanismes de photosynthèse (Farquhar *et al.*, 1989). Une troisième catégorie existe aussi, appelée **Crassulacean acid metabolism (CAM)** et principalement composée de plantes adaptées aux conditions désertiques, qui utilisent les deux mécanismes de biosynthèse en fonction du jour et de la nuit. Le mécanisme de photosynthèse C<sub>3</sub>, appelé cycle de Calvin-Benson et majoritaire parmi les végétaux supérieurs des climats tempérés, implique un fractionnement isotopique qui favorise l'absorption du <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> par rapport au <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Au contraire, les plantes en C<sub>4</sub>, souvent originaires des climats chauds utilisent un autre mécanisme (cycle de Hatch-Slack) et sont plus enrichies en <sup>13</sup>C (Farquhar *et al.*, 1989 ; O'Leary, 1981).

Au sein de chaque groupe de plante (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, et CAM), les réactions de biosynthèse des différents acides gras, bien qu'impliquant divers complexes enzymatiques, sont très similaires, notamment pour les acides palmitique et stéarique, ce qui explique que leur Δ<sup>13</sup>C soit proche de 0‰ (Spangenberg *et al.*, 2006).

Comme nous l'avons déjà mentionné, **l'environnement de la plante peut fortement influencer les valeurs isotopiques du carbone** ; c'est le cas de l'altitude, la latitude, la saison, la proximité de la mer et le degré d'humidité (voir paragraphe 1.4.1.1).

En cas de mélange d'huile végétale avec des graisses animales, la valeur du C<sub>16:0</sub> sera moins modifiée que la valeur du C<sub>18:0</sub> car ce dernier est présent en beaucoup plus faible quantité dans les huiles végétales (Cramp, 2008, p. 204).

Les études des valeurs isotopiques d'huiles végétales modernes, qui sont généralement menées pour vérifier d'éventuelles adultérations (Spangenberg *et al.*, 1998 ; Spangenberg et Ogrinc, 2001 ; Woodbury *et al.*, 1995), utilisent plus volontiers les valeurs isotopiques du C<sub>18:1</sub>, présent dans les plantes en bien plus grande quantité que le C<sub>18:0</sub> (Steele *et al.*, 2010). Cette valeur est cependant plus difficile à mesurer en archéologie du fait de la plus grande sensibilité à la dégradation des acides gras insaturés et son utilisation complique la comparaison avec les graisses animales (Steele *et al.*, 2010).

Lorsque l'on s'intéresse aux valeurs isotopiques des acides gras classiques (palmitique et stéarique), on constate que les huiles végétales se positionnent dans des zones qui sont difficiles à interpréter (voir Figure 35). En effet, **une partie d'entre-elles ont des valeurs isotopiques similaires à un mélange de graisses sous-cutanées de ruminants et de non-ruminants** (Steele *et al.*, 2010). De plus, on constate qu'une autre partie des données est située dans la **gamme des poissons d'eau douce**. Ces observations soulignent la nécessité de prendre en compte les données moléculaires en parallèle des mesures isotopiques. C'est notamment un point fondamental pour différencier huiles végétales et graisses de poissons d'eau douce, en recherchant des marqueurs spécifiques des plantes (phytostérols, alcanes et

Fabrication et usages des poteries durant le Néolithique  
et la Protohistoire en Europe – LÉA DRIEU

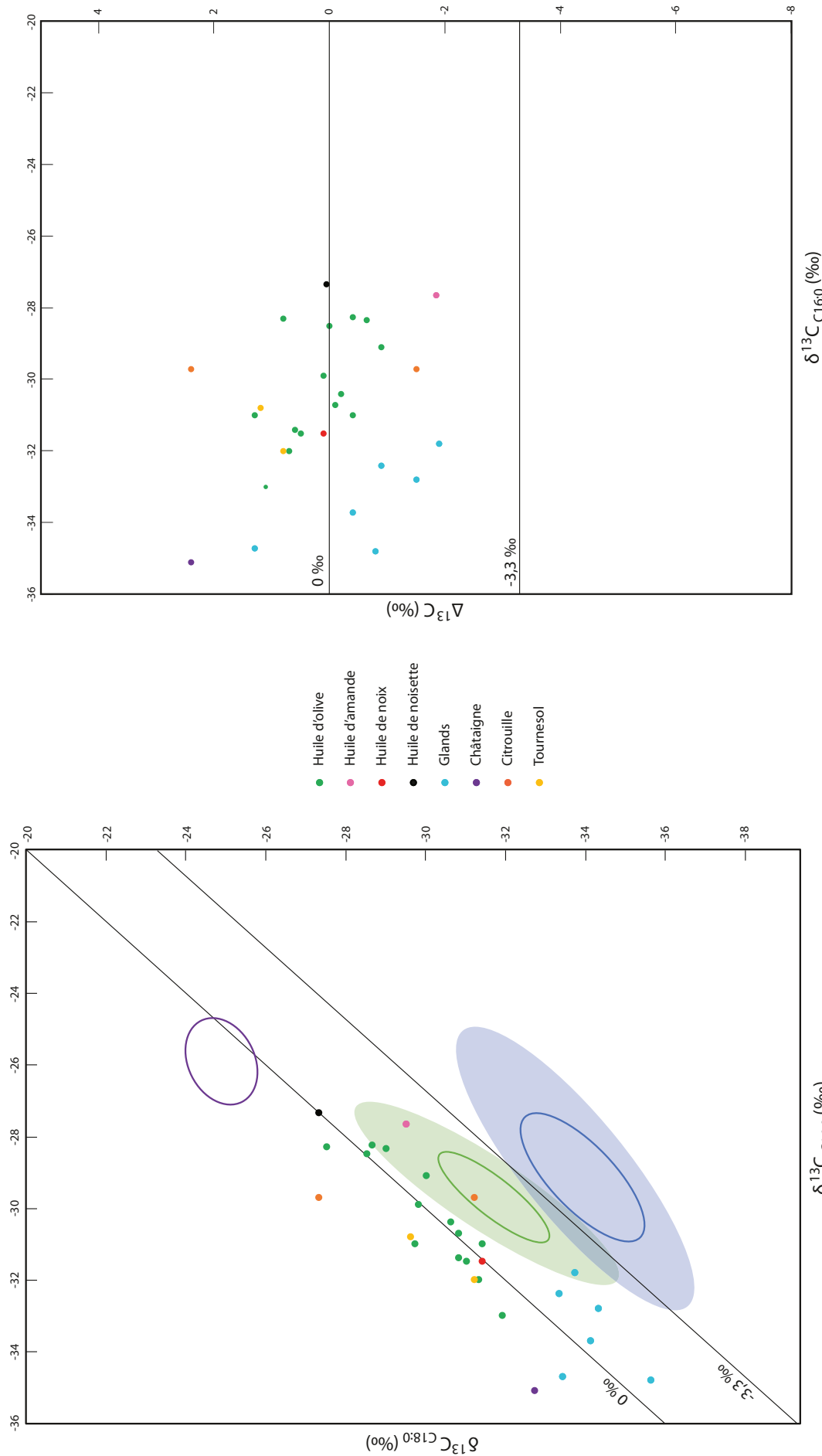


Fig. II.35. Valeurs isotopiques de références d'huiles végétales de plantes en C3 (d'après Dudd, 1999 ; Horiuchi *et al.*, 2015 ; Lucquin *et al.*, 2016b ; Spangenberg et Ogrinc, 2001 ; Steele *et al.*, 2010). Les zones représentées par des ellipses non remplies correspondent aux ellipses de confiances calculées à partir du premier référentiel du Royaume-Uni (Copley *et al.*, 2003), l'ellipse remplie correspond au référentiel étendu (Craig *et al.*, 2011) ; bleu : produits laitiers ; vert : graisses sous-cutanées de ruminants ; violet : graisses sous-cutanées de non-ruminants. Les données représentées ont été corrigées pour prendre en compte le fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> atmosphérique depuis la Révolution industrielle. Les données qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 4.

alcools) ou des espèces aquatiques (TMTD et acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alcanoïques de plus de 18 atomes de carbone). Par ailleurs, les valeurs isotopiques obtenues ne permettent pas de différencier des groupes d'huiles végétales, et donc de caractériser leur origine naturelle, ce qui s'explique par des mécanismes de métabolisation similaires pour ces plantes, toutes en C<sub>3</sub>. La différence importante de valeur isotopique entre les glands de chêne et les autres végétaux (notamment l'huile d'olive) sont probablement à tempérer du fait des différences d'origine géographique des plantes de référence (Japon et bassin méditerranéen respectivement).

Des mesures isotopiques sur les diacides ont également été réalisées (Bastien, 2011, p. 248 ; Copley *et al.*, 2005e) mais l'interprétation de ces données ne permet pas pour l'instant de remonter à une interprétation d'origine naturelle car le fractionnement isotopique induit par la formation des diacides n'a pas été étudié. Des données isotopiques sont également disponibles pour des acides gras plus courts comme le C<sub>12:0</sub> et le C<sub>14:0</sub> (Copley *et al.*, 2001) mais le référentiel est limité à quelques espèces végétales et donc rarement utilisé.

En ce qui concerne les cires végétales, les analyses isotopiques ont essentiellement été effectuées dans le but de différencier les cétones d'origine naturelle végétale et celles issues de la chauffe de graisses animales (Evershed *et al.*, 1995b). Ces mesures ont porté sur les alcanes et les cétones dans des échantillons archéologiques et dans des référentiels de feuilles de chou commun (*Brassica oleracea* L.) et de poireau (*Allium porrum* ; Evershed *et al.*, 1994 ; 1995b) mais ce référentiel n'a pas été exploité ni développé par la suite.

Molécule		Valeur isotopique
Alcane C <sub>29</sub>	<i>Brassica oleracea</i> (chou)	-26,4 ‰
Alcane C <sub>31</sub>	<i>Brassica oleracea</i> (chou)	-26,6 ‰
nonacosan-15-one (C <sub>29</sub> )	<i>Brassica oleracea</i> (chou)	-35,4 ‰
hentriacontan-16-one (C <sub>31</sub> )	<i>Allium porrum</i> (poireau)	-35,2 ‰

Tab. II.2. Valeurs isotopiques des différents composés moléculaires de cires épicuticulaires fraîches (d'après Evershed *et al.*, 1994 ; 1995b).

#### II.4.2.5.4. Identification de substances végétales dans des céramiques pré- et protohistoriques

Les huiles végétales peuvent être consommées sous la forme de **graines ou de fruits**, tels quels, ou bien avoir fait l'objet d'une **extraction** (Marinval, 2005). Une méthode très simple consiste par exemple à faire bouillir des végétaux oléifères et à récupérer l'huile qui surnage (Amouretti, 2005 ; Ertuğ, 2000 ; Hally, 1986 ; Marinval, 2005). D'autres techniques peuvent être utilisées, comme le pressage ou la technique du double pot, également utilisée pour la fabrication du brai de bouleau (Brun, 2005 ; Ertuğ, 2000).

Les huiles végétales peuvent aussi être utilisée pour des fonctions techniques : combustibles pour l'éclairage (Copley *et al.*, 2005e ; Ertuğ, 2000 ; Garnier *et al.*, 2009 ; Kimpe *et al.*, 2001 ; Regert *et al.*, 2003a), ou imperméabilisant pour les récipients (Ertuğ, 2000). Elles peuvent aussi entrer dans la composition de produits cosmétiques ou médicinaux (Colombini *et al.*, 2005a ; Knappett *et al.*, 2005 ; Regert *et al.*, 2003a ; Tchaplà *et al.*, 2004).

Les plus vieilles céramiques dans lesquelles des huiles végétales sont mentionnées **datent du VII<sup>ème</sup> millénaire en Iran** (Gregg et Slater, 2010) mais leur présence n'est identifiée qu'à partir du calcul du rapport P/S (acide palmitique/acide stéarique), ce qui ne permet pas d'identifier formellement ce type de matériaux. Toujours essentiellement basées sur des rapports d'acides gras, des identifications d'**huiles végétales ont aussi été réalisées dans des céramiques du Néolithique méditerranéen**, en Grèce (Decavallas, 2011, p. 201-202), dans le sud de l'Italie, sur la côte orientale de l'Espagne (Debono Spiteri, 2012) et en Slovénie (Šoberl *et al.*, 2014). Sur des sites contemporains situés en **Europe continentale, notamment de la culture Rubané, aucune trace d'huile végétale n'a été détectée** (Salque *et al.*, 2012 ; 2013), alors que la culture de plantes oléifères y est attestée par les données archéobotaniques (Marinval, 2005). **L'absence d'huile végétale dans les céramiques se retrouve aussi dans le Néolithique des îles britanniques** (Copley *et al.*, 2005b ; 2005c ; 2005d ; Smyth et Evershed, 2015). Ces observations peuvent s'expliquer par des modalités de consommation de ces substances différentes de celles des populations méditerranéennes, et notamment une grande consommation de graisses d'origine animale, qui masquerait le signal végétal. Cette absence peut aussi se comprendre parce que les recherches qui ont été effectuées dans ces régions sont principalement centrées sur la caractérisation de substances d'origine animale comme les produits laitiers : rares sont les auteurs, par exemple, qui réalisent systématiquement une extraction de la matière insoluble pour détecter les marqueurs de dégradation des acides gras insaturés. **Des huiles végétales sont en revanche identifiées en Europe de l'Ouest** dans des céramiques du Néolithique moyen, sur les sites de Clairvaux XIV (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016) et de Bercy (Regert *et al.*, 2003a), et au cours de la **Protohistoire grecque** (Decavallas, 2011, p. 176-177 ; Evershed *et al.*, 2003).

A l'image des huiles végétales, les cires épicuticulaires ont été rarement identifiées dans les céramiques pré- et protohistoriques, confirmant l'hypothèse de ressources végétales peu exploitées dans les céramiques ou d'un signal moléculaire masqué par celui des graisses animales. De plus, **leur présence est peut-être sous-estimée car leur profil moléculaire peut être très proche de celui de la cire d'abeille dégradée**. L'étude du profil des acides gras composant la série d'esters de cire, potentiellement discriminant (Ribechini *et al.*, 2008), est en effet rarement entreprise.

Ces substances sont toutefois plus souvent attestées dans les céramiques archéologiques que leurs équivalents huileux, probablement parce que les molécules qui les composent sont très différentes de celles des graisses animales et donc plus facilement identifiables.

On en trouve, par exemple, **dès le début du VI<sup>ème</sup> millénaire sur des sites du Sud de l'Italie** (Debono Spiteri, 2012). Des cires végétales sont attestées par la suite dans des **réipients néolithiques du bassin méditerranéen** en Slovénie et dans la péninsule ibérique (Debono Spiteri, 2012 ; Ogrinc *et al.*, 2014 ; Šoberl *et al.*, 2014) ainsi que sur les îles britanniques (Copley *et al.*, 2005c ; Craig *et al.*, 2015 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008). Cette présence de matériaux végétaux se

**confirme pour la Protohistoire** et semble même augmenter légèrement (Copley *et al.*, 2005b ; 2005d ; Manzano *et al.*, 2015).

Du fait de leur faible teneur en lipides, les céréales n'ont été détectées que très exceptionnellement dans des céramiques archéologiques. **Des traces de millet commun ont été retrouvées très récemment dans des céramiques d'un site protohistorique polonais** (Heron *et al.*, 2016b).

Comme nous l'avons déjà mentionné, à quelques exceptions près, **l'origine naturelle exacte des huiles et des cires végétales est difficile à déterminer**, tant d'un point de vue moléculaire qu'isotopique. En revanche, des hypothèses peuvent être posées au regard des données archéobotaniques.

Des plantes oléifères sont cultivées dès le début du Néolithique. Il s'agit en particulier du lin, domestiqué au Proche-Orient dès 9000 BC et identifié dans les plus anciens horizons du Rubané, mais qui semble plus tardif dans les sites de néolithisation méditerranéenne (Marinval, 2005). Cette huile, malgré son odeur et son goût très marqués, est parfaitement consommable mais peut aussi avoir servi dans un cadre technique (Ertuğ, 2000). Le pavot est probablement domestiqué dans l'Ouest de la Méditerranée : il est attesté sur les sites du Néolithique ancien de la Marmotta et de La Draga, mais aussi dans le Néolithique ancien rubané (Allemagne et en Belgique) puis dans toute l'Europe du Néolithique final aux Âges des métaux (Marinval, 2005). L'olivier semble avoir fait l'objet d'un début de domestication au Néolithique, avec une véritable mise en culture à l'Âge du Bronze (Breton *et al.*, 2009 ; Terral *et al.*, 2004 ; 2005) : l'huile végétale détectée dans des céramiques de la fin de l'Âge du Fer en Jordanie pourraient donc être de l'huile d'olive (Mayyas et Douglas, 2015). Enfin la culture de la cameline, vraisemblablement initiée au Néolithique moyen, va se développer jusqu'à devenir une des principales sources d'huile végétale en Europe pendant les Âges des métaux (Marinval, 2005). D'autres plantes oléifères ont pu être consommées sans avoir été cultivées pour autant : ainsi, le pistachier lentisque, le chêne, le noisetier sauvage, le chou sauvage, le hêtre, le pin cembro, le noyer sauvage, l'ortie, la sagesse-des-chirurgiens et le myrte ont été attestés sur des sites pré- et protohistoriques et où ils pu faire l'objet de cueillette pour compléter la gamme des végétaux cultivés (Marinval, 2005). Il faut notamment prendre en compte le gland de chêne qui est attesté, sous forme de fruits carbonisés sur de très nombreux sites pré- et protohistoriques européens (Aurenche, 1997 ; Deforce *et al.*, 2009). Ceux-ci peuvent être rôtis, trempés dans l'eau ou bouillis pour adoucir leur amertume et éliminer leurs tannins toxique, permettant une consommation sans danger (Hally, 1986 ; Mason et Nesbitt, 2009 ; Pignone et Laghetti, 2010).

#### II.4.2.6. Goudrons, brais et exsudats végétaux

##### II.4.2.6.1. Biomarqueurs moléculaires

Les matériaux hydrophobes issus des végétaux tels que **les exsudats, les goudrons et les brais** sont principalement constitués de molécules appartenant à la famille des **terpénoïdes**

**ou des stéroïdes.** En fonction du type de végétaux, celles-ci peuvent appartenir à divers groupes moléculaires telles que les sesqui-, di- ou triterpènes, selon les mécanismes de biosynthèse de chaque plante qui mettent en jeu plus ou moins d'unités isoprène (Evershed, 1993). En archéologie, on s'intéresse essentiellement aux **di- et triterpènes** qui constituent la fraction non-volatile de ces matériaux et qui présentent l'avantage de ne pas être synthétisés conjointement au sein des mêmes végétaux (Evershed, 1993).

Le **brai de bouleau**, un produit issu du traitement thermique de l'écorce de bouleau, est par exemple très facilement identifiable car l'écorce de bouleau possède des biomarqueurs triterpéniques bien caractérisés : l'acide bétulinique, la bétuline, le lupéol, la bétulone et la lupénone (Binder *et al.*, 1990 ; Hayek *et al.*, 1990 ; Regert, 2004). Les **résines du genre *Pistacia*** sont aussi identifiées par les biomarqueurs triterpéniques, tels que l'acide moronique, l'acide oléanoïque, l'acide masticadienoïque, l'acide isomasticadienoïque et leurs dérivés (Colombini *et al.*, 2009 ; Modugno *et al.*, 2006 ; Stern *et al.*, 2003).

Les **résines de conifères**, pour leur part, ont une fraction non volatile constituée principalement de composés **diterpéniques**. Les résines de la famille des *Pinaceae*, par exemple, sont très bien caractérisées par la combinaison de molécules de la famille de l'acide abiétique, l'acide pimarique et l'acide isopimarique (Colombini *et al.*, 2005a ; 2005b ; Reber et Hart, 2008 ; Regert et Rolando, 2002 ; Ribechini *et al.*, 2008).

#### II.4.2.6.2. Marqueurs de dégradation

Les biomarqueurs de l'écorce de bouleau (notamment la bétuline et le lupéol) peuvent être transformés, notamment au cours de la transformation de l'écorce en brai par chauffage (Regert, 2004). Les mécanismes d'oxydation qui ont alors lieu donnent naissance à des marqueurs de transformation anthropique, tels que lupa-2,20(29)-dien-28-ol et le lupa-2,20(29)-diène. La dégradation naturelle du brai de bouleau peut aussi entraîner la formation de l'allobétul-2-ène (Regert, 2004).

Les acides diterpéniques de la résine de pin sont aussi sujets à des mécanismes d'oxydation (formation d'acide 7-oxo-déhydroabiétique) et de déshydrogénation (formation d'acide déhydroabiétique ; Colombini *et al.*, 2005b ; Regert et Rolando, 2002) qui sont liés à des phénomènes de dégradation naturelle se mettant en place notamment après le dépôt. L'acide déhydroabiétique peut aussi se former lors du chauffage de la résine de pin, qui entraîne, lorsqu'il est prolongé, un grand nombre de réactions de déshydrogénation, décarboxylation, méthylation, avec la formation de composés tels que le déhydroabiétate de méthyle, l'acide 15-hydroxy-7-oxodéhydroabietique et l'acide 15-hydroxydéhydroabietique, le rétène, les norabiétatriènes et les norabiétatétraènes (Colombini *et al.*, 2005a ; 2005b). Récemment, une étude a mis évidence la formation d'autres marqueurs moléculaires de goudrons de conifères, par estérification de l'acide déhydroabiétique et d'alkyles de gäiacols (Bailly *et al.*, 2016).

Lors du chauffage d'une résine ou d'un brai avec des graisses animales, pour en modifier les propriétés par exemple, des réactions de condensation ou d'estérification entre les

terpènes végétaux et les acides gras issus des graisses animales peuvent également se mettre en place (Charrié-Duhaut *et al.*, 2007 ; Dudd et Evershed, 1999).

#### II.4.2.6.3. Isotopie

Du fait des processus impliqués dans la biosynthèse des résines, les terpènes qui les constituent sont censés être enrichis en  $^{12}\text{C}$ , mais la **diversité des mécanismes** menant à la synthèse de ces différents composés implique des **fractionnements isotopiques variés** (Murray *et al.*, 1998). Les valeurs isotopiques du  $^{13}\text{C}$ , D ( $^2\text{H}$ ) et  $^{18}\text{O}$  ont été mesurées sur des échantillons de résines modernes et archéologiques, ce qui a mis en évidence la grande variabilité des valeurs isotopiques de ces substances, même intra-espèce, voire pour un même arbre (Bailly, 2015 ; Stern *et al.*, 2008). L'altitude à laquelle pousse les arbres semble en particulier se refléter clairement dans les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D}$ . La comparaison des valeurs isotopiques des différents éléments chimiques peut permettre, en outre, d'identifier le genre du conifère dont est issue la résine (*Pinus* ou *Pistacia* ; Bailly, 2015 ; Stern *et al.*, 2008).

#### II.4.2.6.4. Identification de goudrons, brais et exsudats végétaux dans des céramiques pré- et protohistoriques

Si **l'usage du brai de bouleau semble être fréquent dès le Paléolithique**, il semble que les exsudats et les goudrons de conifères comme le pin apparaissent de façon plus ponctuelle, **avant de se généraliser au cours des Âges des métaux et des périodes antiques** (voir infra). Dans les céramiques, les goudrons, brais et résines peuvent avoir été utilisés pour différentes fonctions, pour exploiter notamment leurs propriétés adhésives et hydrophobes.

Ces propriétés adhésives ont permis de les utiliser pour **réparer des récipients brisés ou abimés** ou pour **encoller des décors** sur leur surface. Pour modifier ses propriétés dans le cadre de ce type d'usage (plasticité ou adhésivité), le brai de bouleau a parfois fait l'objet de mélanges avec d'autres matériaux organiques ou inorganiques (Rageot, 2015 ; Regert *et al.*, 2003a). Ces adhésifs sont très souvent visibles à l'œil nu, en quantité variable (Regert et Mirabaud, 2014).

Peu d'adhésifs ont été retrouvés sur les céramiques du Néolithique ancien, mais le nombre de récipients réparés avec des résines ou des brais semble augmenter avec le temps (Rageot, 2015), p. 255), puisque **le brai de bouleau est l'un des matériaux qui a été le plus retrouvé comme adhésif de réparation des céramiques néolithiques** : en Belgique (Bosquet *et al.*, 2001), en Italie (Rageot, 2015), en France (Mirabaud *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015), et en Grèce (Urem-Kotsou *et al.*, 2002b). Il est alors souvent utilisé pur (Bosquet *et al.*, 2001 ; Mirabaud *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015), mais à partir du IV<sup>ème</sup> millénaire, il semble être régulièrement mélangé avec d'autres matériaux comme la résine de pin, les graisses animales ou la cire d'abeille, notamment dans le Sud de la France (Rageot, 2015). Alors que la **résine de pin** a été très peu identifiée comme adhésif de réparation au Néolithique (Mitkidou *et al.*, 2008), **son usage semble s'intensifier durant la Protohistoire**, en particulier dans le bassin méditerranéen (Rageot, 2015, p. 260 ; Stern *et al.*, 2008), bien que le brai de bouleau soit toujours utilisé, notamment en Corse (Rageot, 2015). L'usage du brai



de bouleau pour la réparation des récipients semble, par ailleurs, persister pendant cette période au nord des Alpes et des Balkans (Hayek *et al.*, 1991 ; Rageot, 2015).

Les propriétés adhésives et hydrophobes de ces matériaux justifient aussi leur utilisation comme **agent d'imperméabilisation des surfaces**. La résistance de ce type de revêtement de surface lorsque le récipient est destiné à contenir des matières grasses (les résines seraient susceptibles de se dissoudre dans les huiles végétales) est encore débattue (Cramp, 2008, p. 211 ; Romanus *et al.*, 2009). Le type de matériau utilisé pour le revêtement des céramiques ne semble pas dépendre de la géographie puisqu'on retrouve du **brai de bouleau dans des céramiques des îles britanniques** (Heron *et al.*, 1994) **et du Sud de la France**, pur ou en mélange avec d'autres matériaux, notamment de la résine de pin (Rageot, 2015). **Des résines de conifères ont été utilisées pour imperméabiliser les surfaces de céramiques dès le Néolithique** en Grèce (Garnier et Valamoti, 2016 ; Mitkidou *et al.*, 2008), dans le Sud de la France (Rageot, 2015), mais aussi en Lituanie (Heron *et al.*, 2015) et peut-être en Estonie (Oras *et al.*, 2017). Le brai de bouleau continue à être utilisé pour enduire les surfaces céramiques à la Protohistoire en Autriche (Hayek *et al.*, 1991) et en France (Regert *et al.*, 2003b) alors que dans les régions méditerranéennes, c'est la résine de pin, plus ou moins chauffée, qui semble s'imposer pour ce genre d'usage, à l'exception toujours de la Corse (Rageot, 2015).

Par ailleurs, l'utilisation de ce type de substances pour couvrir la surface des céramiques pourrait être motivée par la conservation ou l'aromatisation du contenu (Garnier *et al.*, 2003), puisqu'un certain nombre de ces substances possède des **propriétés aromatiques et antiseptiques**. Ces propriétés ont également pu être utilisées à des fins médicinales ou cosmétiques ou dans des contextes symboliques. Un exsudat de conifère (peut-être de cèdre) a été identifié dans céramiques du Néolithique final grec, probablement utilisées comme lampes ou pour faire brûler des substances aromatiques (Marangou et Stern, 2009). Cette caractérisation est cependant basée uniquement sur la détection de sesquiterpènes, des molécules volatiles qui pourraient aussi être issues de contaminations récentes des céramiques. Du brai de bouleau a été identifié dans une coupe à socle sur un site normand du Néolithique moyen, suggérant qu'il ait pu être brûlé et utilisé pour ses propriétés odorantes (Lucquin *et al.*, 2007). Le même type d'usage est proposé pour des récipients de morphologie similaire au cours du néolithique slovène (Šoberl *et al.*, 2014).

Si l'utilisation des exsudats et des brais végétaux a pu être mise en évidence dans de nombreuses céramiques, **aucune analyse en archéologie biomoléculaire n'a permis, à notre connaissance, d'identifier des céramiques utilisées pour la fabrication du brai de bouleau** (Mirabaud *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015, p. 235).

#### II.4.2.7. Matériaux bitumineux

##### II.4.2.7.1. Biomarqueurs moléculaires

Les **matériaux bitumineux** sont constitués de mélanges moléculaires complexes et très variables en fonction de leur âge, de leur localisation géographique et de leur mode de formation. L'étude de ces matériaux peut se faire globalement par grands groupes de molécules (hydrocarbures saturés et aromatiques, résines, asphaltènes ; Connan *et al.*, 2008 ; Connan *et al.*, 2013) ou plus spécifiquement molécule par molécule (Gregg *et al.*, 2007). Parmi ces composés moléculaires, on identifie très clairement un **profil d'alcane linéaires très caractéristique associant des chaînes à nombre pair et impair d'atomes de carbone** dans des proportions équivalentes, avec un profil variable (notamment l'alcane majoritaire) selon le gisement exploité (Knappett *et al.*, 2005). D'autres alcanes, **polycycliques et appartenant à la famille des stéranes et des terpanes sont aussi identifiés** (Connan *et al.*, 2004 ; 2008 ; 2013 ; Gregg *et al.*, 2007 ; Knappett *et al.*, 2005). Le calcul de certains rapports de composés (notamment stéranes / terpanes) peut permettre d'identifier l'origine géographique d'un pétrole par comparaison avec des gisements modernes (Connan *et al.*, 2004 ; 2008 ; 2013).

##### II.4.2.7.2. Isotopie

Des études isotopiques sont parfois réalisées sur des matériaux bitumineux, notamment pour la recherche de l'origine géographique du gisement via la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  de certaines familles de molécules, et parfois du  $\delta\text{D}$  (Connan *et al.*, 2008 ; 2013 ; Gregg *et al.*, 2007). Cette méthode n'est cependant pas toujours utilisée car les calculs de rapports de molécules donnent des informations plus précises sur l'origine d'un bitume (Connan *et al.*, 2006).

##### II.4.2.7.3. Identification de matériaux fossiles dans des céramiques pré- et protohistoriques

Les **matériaux bitumineux ont été largement utilisés au Proche-Orient**, du fait de leur abondance naturelle, pour décorer des céramiques, les imperméabiliser ou les réparer (Connan *et al.*, 2004 ; 2006 ; 2008 ; 2013 ; Gregg *et al.*, 2007 ; Knappett *et al.*, 2005).

En Europe, l'identification de **tels matériaux dans les céramiques est beaucoup plus rare**. Du bitume a peut-être été utilisé comme combustible dans des lampes de la fin du Néolithique grec (Marangou et Stern, 2009). Dans la péninsule italienne, ce matériau a servi à imperméabiliser les surfaces internes et externes de récipients en céramique, parfois en mélange avec des graisses animales et du brai de bouleau (Faraco *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015).

## II.5. SYNTHÈSE : ÉTUDE DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES : QUELLE CONTRIBUTION À LA COMPRÉHENSION DES SOCIÉTÉS PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES ?

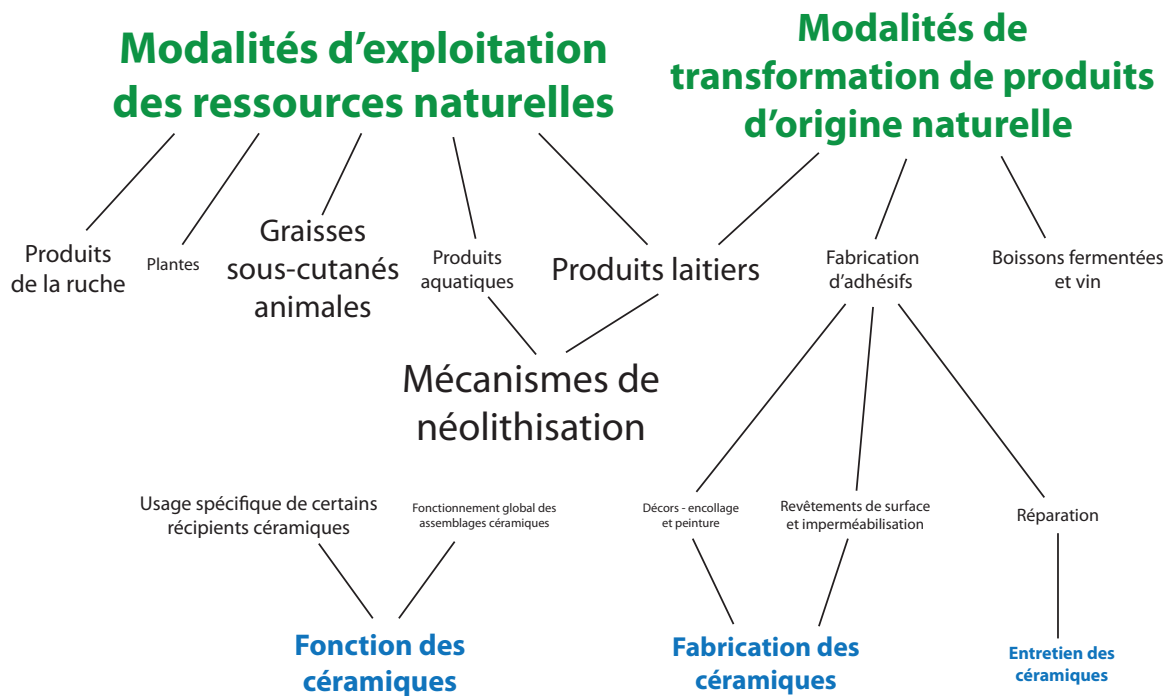


Fig. II.36. Synthèse des apports de l'archéologie biomoléculaire pour l'étude des populations pré- et protohistoriques. En vert, les données relatives à l'exploitation des substances naturelles et en bleu les données relatives au système céramique. La taille de la police a été choisie relativement au nombre d'études traitant de chaque problématique. D'après l'ensemble de la bibliographie citée dans ce chapitre.

L'étude de la matière organique dans les céramiques pré- et protohistoriques a permis depuis une trentaine d'années de faire des progrès considérables dans la compréhension de ces sociétés.

Elle a notamment permis d'affiner notre connaissance des relations Homme-environnement, permettant une compréhension plus claire des **modalités d'exploitation des ressources naturelles** (Copley *et al.*, 2005a ; Craig *et al.*, 2011 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Heron *et al.*, 2015 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015). L'apport le plus notable est certainement la contribution à l'étude des **mécanismes de domestication et donc plus largement du processus de Néolithisation**, avec la détection de produits laitiers dans des céramiques (voir Figure 36) dès les premières phases du Néolithique au Proche-Orient et en Europe (Copley *et al.*, 2005a ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2013). L'archéologie biomoléculaire fournit ainsi des données à même de compléter les approches archéozoologiques, pour la compréhension des modalités de gestion des animaux domestiques (Copley *et al.*, 2005a ; 2005b ; 2005c ;

2005d ; Evershed *et al.*, 2008b ; Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008 ; Smyth et Evershed, 2015).

Grâce à ces méthodes, l'exploitation des produits de la ruche a également pu être évaluée à l'échelle du Néolithique proche-oriental et européen, alors que ce type d'exploitation ne laisse que peu de traces archéologiques (Roffet-Salque *et al.*, 2015).

Les savoir-faire des populations préhistoriques dans la **transformation de produits d'origine naturelle** peuvent également être appréhendés via les méthodes de l'archéologie biomoléculaire : préparation d'adhésifs (Rageot, 2015 ; Regert *et al.*, 2003a), transformation du lait en produits laitiers (Salque *et al.*, 2013) ou fabrication de vin (Garnier *et al.*, 2003 ; Garnier et Valamoti, 2016 ; Guasch-Jané *et al.*, 2004 ; 2006b), par exemple.

De plus, les récents développements d'analyses fonctionnelles intégrées ont permis d'identifier, grâce aux analyses de lipides, l'**usage spécifique de certains récipients céramiques** (Salque *et al.*, 2013), voire le **fonctionnement global des assemblages céramiques** (Craig *et al.*, 2015 ; Fanti, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014), mais ces approches restent peu développées.

Enfin, à l'exception des revêtements de surface à base de résines et de brais, l'**usage de matériaux organiques lors de la fabrication des récipients céramiques reste peu étudié** (voir Figure 36).



# chapitre III

## MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE ARCHÉOLOGIQUE ET EXPÉRIMENTALE

---

Dans le cadre de ce travail, nous avons mis en place des analyses à plusieurs niveaux. Les lipides absorbés dans différents échantillons expérimentaux (éprouvettes) et **tessons archéologiques**, ainsi que les **résidus carbonisés de surface** associés ont tout d'abord fait l'objet d'extraction et d'**analyses structurale et isotopique**, suivant l'abondante littérature disponible dans ce domaine. Les récipients céramiques archéologiques ont également fait l'objet d'une **mesure de leur volume**, de manière à fournir des informations supplémentaires dans le cadre d'une étude fonctionnelle. Afin de comprendre l'absorption et la préservation des substances lipidiques au sein de la matrice céramique, la **porosité** du matériau céramique a également fait l'objet d'investigations. Enfin, les **sédiments** issus des contextes d'enfouissement des céramiques archéologiques ont été analysés pour étudier leurs propriétés chimiques et leur composition en lipides. L'ensemble des méthodes d'analyses utilisées seront décrites dans la première partie de ce chapitre.

Dans la seconde partie, nous décrirons les **protocoles expérimentaux** que nous avons mis en place afin de mieux comprendre les interactions entre la matière organique et la matrice céramique à plusieurs étapes de la chaîne opératoire (choix des terres argileuses, transformation de la pâte et cuisson, traitement de surface à chaud, utilisation des récipients et modalités de dégradation).

Enfin, nous présenterons les différents **sites archéologiques** sur lesquels nous avons travaillé au cours de cette étude, en nous attachant en particulier à décrire les corpus céramiques en termes de morphologie, de pâtes, de méthodes de fabrication et de décors, lorsque les informations sont disponibles, ainsi que les données relatives à l'économie de subsistance.

### III.1. MÉTHODES D'ANALYSES UTILISÉES

#### III.1.1. PROTOCOLE D'ÉTUDE DES LIPIDES

Ce travail étant basé sur la détection et l'interprétation des **lipides présents dans les céramiques archéologiques**, l'analyse de ces derniers a constitué l'essentiel de cette étude, suivant les méthodes développées en archéologie biomoléculaire depuis une trentaine d'années (Charters *et al.*, 1993 ; Evershed, 1993 ; 2008a ; Evershed *et al.*, 1990 ; 1991a ; 1994 ; 1995a ; 1999 ; Heron et Evershed, 1993 ; Regert, 2011).

### III.1.1.1. Extraction de la matière organique

De manière générale, nous avons suivi le protocole mis en place par l'équipe de R.P. Evershed et classiquement utilisé dans la littérature, avec quelques adaptations (Charters *et al.*, 1993 ; 1995 ; Evershed *et al.*, 1990).

#### III.1.1.1.1. Prélèvements

Les échantillons ont été prélevés, dans la mesure du possible (lorsque le profil du récipient avait été reconstitué), au niveau du **haut de la panse des récipients** de façon à maximiser à la fois la quantité de lipides extractibles et leur bonne préservation. En effet, comme nous l'avons discuté au Chapitre II (paragraphe 2.4.2.2), les lipides s'accumulent généralement en haut du récipient, notamment lorsque celui-ci a été utilisé pour des cuissons à l'eau. Cependant, en raison de la proximité avec l'air lors de l'utilisation des récipients, les lipides absorbés près du bord, bien que présents en plus grande concentration, sont plus fortement dégradés (Regert *et al.*, 1999 ; Regert et Mirabaud, 2014) ; nous avons donc choisi de ne pas échantillonner trop près de la lèvre des récipients.

Lorsqu'ils étaient présents en quantité suffisante sur les récipients archéologiques, les **résidus carbonisés de surface** ont été prélevés avec un scalpel stérile et stockés dans des tubes de verre pour une meilleure conservation avant leur analyse. Le prélèvement sur les **tessons** a été effectué à l'aide d'un marteau et d'un burin, de façon à obtenir un fragment

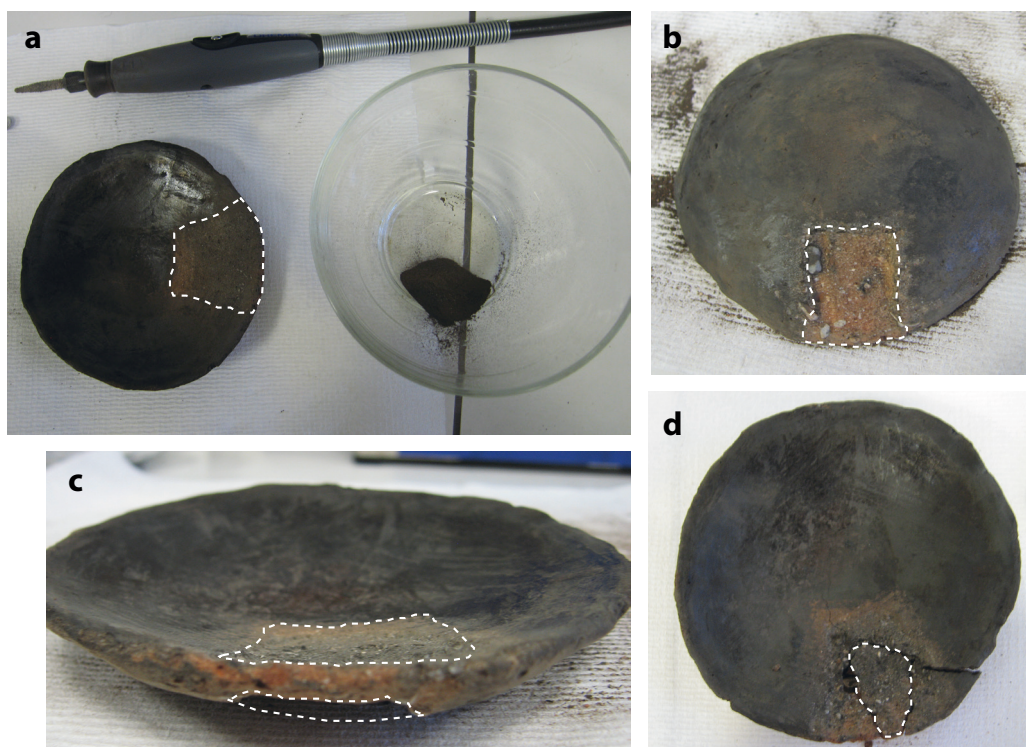


Fig. III.1. Prélèvement différencié du cœur et des surfaces internes et externes d'un vase expérimental. a) Prélèvement de la surface interne à la micro-meuleuse ; b) prélèvement de la surface externe à la micro-meuleuse ; c) vue latérale du récipient dont les deux surfaces ont été prélevées ; d) prélèvement du cœur au burin. Les pointillés indiquent les zones de prélèvement. Photos L. Drieu.

d'environ 2 grammes. Les surfaces de l'échantillon ont ensuite été nettoyées avec un scalpel propre, afin d'enlever les couches superficielles de céramiques qui ont été en contact avec le sédiment, mais aussi avec les mains, lors de la fouille et de l'étude des corpus céramiques (Charters *et al.*, 1993). L'ensemble des manipulations de tessons a été effectué avec des gants pour éviter la contamination par les lipides présents naturellement sur la peau (Barnard *et al.*, 2007a ; Evershed *et al.*, 1991a).

Un type de prélèvement particulier a été mis en place pour l'étude d'une partie du matériel expérimental, de façon à **prélever séparément le cœur et les surfaces internes et externes des récipients**. A l'aide d'une micro-meuleuse (Dremel 4000), environ 10 cm<sup>2</sup> de chaque surface (interne et externe) de vase ont été meulées et la poudre obtenue récupérée (voir Figure 1a, b et c). Le cœur, débarrassé de ses surfaces, a ensuite été simplement prélevé au marteau et au burin (voir Figure 1d).

#### III.1.1.1.2. Broyage

Les échantillons prélevés ont ensuite fait l'objet d'un **broyage** à l'aide d'un mortier et d'un pilon propres, de façon à maximiser la surface de contact entre le solvant d'extraction et la céramique (Colombini *et al.*, 2012). Un **standard interne** (20 µL d'une solution de tétratriacontane *n*-C<sub>34</sub> dans l'hexane à 1 mg/mL) a été ajouté à la poudre de tesson ou de résidu de surface, de façon à pouvoir évaluer la quantité de lipides présents dans l'extrait au moment de l'analyse.

#### III.1.1.1.3. Extraction classique

Les solvants qui ont été utilisés sont tous de grade HPLC (Sigma-Aldrich, St Quentin-Fallavier, France) et la verrerie a été systématiquement nettoyée en utilisant le solvant d'extraction avant chaque utilisation, de façon à limiter les contaminations.

Les lipides contenus dans la poudre de chaque tesson ont été **extraits** dans 10 mL d'une solution de dichlorométhane / méthanol (DCM:MeOH ; 2:1, v/v), grâce à deux passages de 15 minutes aux ultrasons. La solution a ensuite été centrifugée (15 minutes à 3000 tours/minute) et le liquide surnageant a été récupéré. Celui-ci a ensuite été évaporé sous flux d'azote, avec un léger chauffage (40°C) puis dissous dans 500 µL de solution de dichlorométhane / méthanol. Cet extrait, contenant les lipides issus du tesson, est généralement appelé le **TLE** (pour *Total Lipid Extract*).

Bien que plusieurs publications mentionnent l'utilisation d'un Soxhlet pour l'**extraction de la matière organique des sédiments** (Aillaud, 2001, p. 22 ; Evershed *et al.*, 1994), nous avons choisi, pour simplifier le protocole, d'utiliser la même méthode que pour l'extraction de matière organique des céramiques archéologiques (Craig *et al.*, 2005a ; Debono Spiteri, 2012).



#### III.1.1.1.4. Extraction acide / méthylation

Comme nous l'avons développé au Chapitre II (paragraphe 3.2.6.3), il a été démontré dans de nombreux travaux que la matière organique absorbée dans la matrice céramique n'est pas complètement extraite par les techniques classiques (DCM:MeOH ou CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Goldenberg *et al.*, 2014 ; Gregg *et al.*, 2009 ; Gregg et Slater, 2010 ; Papakosta *et al.*, 2015 ; Regert *et al.*, 1998 ; 2001b ; Stern *et al.*, 2000).

Ces observations ont entraîné la mise au point de méthodes d'extraction alternatives, notamment **en conditions acides**, récemment développées (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Goldenberg *et al.*, 2014 ; Papakosta *et al.*, 2015). Nous avons choisi de tester ce protocole sur des échantillons archéologiques dont la matière organique avait été extraite en très petite quantité, qu'elle ait été piégée par une polymérisation importante, par des liaisons chimiques avec la matrice céramique ou à cause de concrétions calcaires d'origine taphonomique (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). Ce type d'extraction présente, de plus, l'avantage de réaliser l'extraction et la dérivation en une unique étape. Cette technique entraînant cependant une perte d'information sur la préservation et la nature des TAGs et esters potentiels, elle n'a été utilisée que dans un deuxième temps, uniquement sur des échantillons pour lesquels les résultats de l'extraction classique démontraient une mauvaise conservation de la matière organique.

Pour cette méthode, un deuxième fragment a été prélevé sur les tessons concernés puis broyé, dans les conditions classiques décrites ci-dessus. Suivant le protocole développé par M. Correa-Ascencio et R.P. Evershed (Correa-Ascencio et Evershed, 2013), les lipides présents dans la poudre obtenue ont ensuite été extraits dans une solution d'acide sulfurique et de méthanol (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:MeOH à 2%, v/v, 5 mL) par chauffage à 70°C, pendant une heure. Les flacons contenant la poudre en solution ont fait l'objet d'une agitation régulière au cours de l'extraction. Après vérification du pH, toujours inférieur à 3, la solution obtenue a été centrifugée et le surnageant a été transféré dans un nouveau flacon. Les lipides restant dans la poudre de céramique ont été extraits deux nouvelles fois dans du cyclohexane (3 mL) et tous les extraits ont été rassemblés dans la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:MeOH. Deux millilitres d'eau distillée ont alors été ajoutés et la fraction de cyclohexane surnageant a été récupérée. Les lipides résiduels de la solution ont été à nouveau extraits dans le cyclohexane (2 fois 2 mL). Les solutions de cyclohexane surnageant à chaque extraction ont été rassemblées, puis évaporées, avant d'être dissoutes dans 1 mL d'hexane de façon à constituer un nouveau TLE.

#### III.1.1.2. Dérivation

Dans le cadre de ce travail, l'ensemble des échantillons a été analysé en chromatographie en phase gazeuse (GC), couplée ou non à la spectrométrie de masse. De façon à obtenir une meilleure séparation des composés dans la colonne chromatographique et donc à améliorer la précision des résultats obtenus, les composés peu volatils ou trop polaires ont subi une étape de dérivation (Barnard *et al.*, 2007).

#### III.1.1.2.1. BSTFA

Une fraction du TLE de chaque échantillon (100 µL) a été prélevée puis évaporée à sec sous flux d'azote et léger chauffage (40°C). Elle a ensuite fait l'objet d'un ajout de 50 µL d'un agent de dérivation, le BSTFA (N,Obis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide, contenant 1 % de triméthylchlorosilane), avant d'être chauffée pendant une heure à 70°C.

Après refroidissement, le BSTFA a été évaporé sous flux d'azote et les échantillons ont été dissous dans du cyclohexane, dans des volumes variables (entre 20 µL et 2mL), en fonction de la quantité de lipides potentiellement présents dans l'échantillon.

#### III.1.1.2.2. Saponification / méthylation

Plusieurs méthodes de méthylation en conditions acide ou basique existent dans la littérature (Dudd *et al.*, 1999 ; Kimpe *et al.*, 2001 ; Malainey *et al.*, 1999b). Le protocole d'extraction acide et de méthylation directe décrit plus haut (paragraphe 1.1.1.4) a été adapté pour la préparation des acides gras méthylés avant injection en GC-C-IRMS, à partir, non de la poudre broyée, mais d'une fraction de TLE. Ce protocole a été choisi car il s'effectue en condition acide, ce qui limite les contaminations liées à l'ajustement du pH, un avantage dans le cadre de notre travail au cours duquel ce sont surtout des échantillons peu concentrés en lipides qui ont été analysés.

Une fraction du TLE a été prélevée (100 µL), à laquelle 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MeOH (2%, v/v) ont été ajoutés, avant d'être chauffés à 70°C pendant 1 heure. Après refroidissement, 2 mL d'eau distillée ont été ajoutés à la solution et les lipides ont été extraits dans le cyclohexane (3 mL puis 2 fois 2 mL). Les extraits ont été rassemblés et évaporés sous un flux d'azote avant d'être dissous dans le cyclohexane, dans des volumes variables selon la concentration en lipides dans l'échantillon.

Ce mode opératoire gagnerait à être optimisé, notamment concernant les volumes de réactif et de solvants d'extraction, mais ceci n'a pas été possible dans le temps imparti pour ce travail.

#### III.1.1.3. Analyses

Comme nous l'avons discuté au Chapitre II (paragraphe 1.3.2), la **chromatographie en phase gazeuse** est la technique la mieux adaptée à l'analyse des mélanges complexes que constituent les matériaux organiques amorphes archéologiques. Dans une première phase d'analyse, nous avons donc utilisé la **GC-FID** de façon à évaluer la préservation de la matière organique et à formuler des hypothèses sur la composition du mélange moléculaire et sur son origine naturelle. Les échantillons ont ensuite été analysés en **GC-MS**, de manière à identifier précisément la structure de chaque molécule grâce à la spectrométrie de masse et, pour certains, en **GC-C-IRMS** pour mesurer la valeur des isotopes stables du carbone de composés moléculaires spécifiques.

### III.1.1.3.1. GC

#### III.1.1.3.1.1. Instrumentation

Les analyses en GC ont été effectuées sur un chromatographe Agilent 7890A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID, *flamme ionisation detector*). L'injection d'un microlitre d'échantillon a été réalisée via un injecteur *on-column*, de façon à maximiser la quantité de matière injectée dans le chromatographe et à éviter la contamination par des composés du septum lors de l'analyse à haute température. Les composés moléculaires ont été séparés dans une colonne capillaire apolaire DB-5MS (Agilent) de 15 m, avec un diamètre interne de 0,32 mm et une épaisseur de phase de 0,1 µm. L'hydrogène a été utilisé comme gaz vecteur avec une augmentation progressive de son flux au cours de l'analyse, un programme adapté à l'analyse de mélanges moléculaires avec une large gamme de masse (Regert *et al.*, 2005) :

— 2 mL/min pendant 22 minutes

— Montée à 4 mL/min pendant 4 minutes

— Montée à 6 mL/min pendant 16 minutes

Le programme de température du four a été paramétré comme suit :

— Augmentation de la température de 50 à 100°C à une vitesse de 15°C/min

— Augmentation de la température de 100 à 375°C à une vitesse de 10°C/min

— La température du détecteur était fixée à 375°C.

#### III.1.1.3.1.2. Quantification et identification des molécules

La quantification a été effectuée grâce à l'intégration automatique des pics par le logiciel Chemstation (Agilent), puis par comparaison des aires des pics d'intérêt avec celle du pic du standard interne ajouté à l'échantillon ( $n\text{-C}_{34}$ ).

Les molécules détectées ont été identifiées globalement par comparaison des temps de rétention avec un mélange standard composé de molécules commerciales (acides gras, monoglycérides, stérols, diglycérides et triglycérides) et grâce à l'ordre d'éluion des séries homologues de molécules. Cette première analyse a permis d'évaluer le type de matériaux présent dans l'échantillon (matière grasse ou matière cireuse notamment) mais l'identification proprement dite des composés moléculaires a été réalisée grâce à l'analyse en GC-MS.

### III.1.1.3.2. GC-MS

#### III.1.1.3.2.1. Instrumentation

Les analyses en GC-MS ont été mises en place grâce à l'utilisation d'un chromatographe Shimadzu GC2010PLUS équipé d'un injecteur utilisé en mode *splitless* à 280°C et d'une colonne capillaire apolaire DB-5HT de 15 m de long (15 m × 0,32 mm, diamètre interne : 0,1 µm). De façon générale, c'est le programme de montée en température suivant a été utilisé :

— Palier d'1 min à 50°C

— 50° à 100°C à 15°C/min

— 100 à 240°C à 10°C/min

— 240 à 380°C à 20°C/min, suivi de 7 min de palier

Le débit de gaz vecteur (hélium) en tête de colonne a été fixé à 3 mL/min.

Les molécules éluées ont été détectées dans un spectromètre de masse QP2010ULTRA équipé d'un analyseur quadripolaire et d'une source à impact électronique (EI, *Electron ionisation*) à 70 eV. La température de la source a été fixée à 200°C et celle de l'interface à 280°C. Le spectromètre de masse fonctionnait en mode *full scan* avec un balayage en masse de 50 à 950 *m/z*.

Sur le même type de colonne, une seconde méthode a également été utilisée avec une température d'injection plus élevée (350°C), de façon volatiliser les composés moléculaires les plus lourds (TAGs et esters de cire). Le gradient de température a alors suivi le programme suivant :

- Palier d'1 min à 50°C
- 50 à 150 °C à 20°C/min
- 150 à 250°C à 10°C/min, suivi de 4 min de palier
- 150 à 350°C à 20°C/min, suivi de 5 min de palier

Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'entraîner la rupture de la dérivation des composés les plus légers (notamment des acides gras) du fait de la température d'injection élevée. Elle n'a donc été utilisée qu'en deuxième analyse, lorsque la première étude en GC avait mis en évidence la présence d'esters de cire ou de TAGs particuliers.

#### III.1.1.3.2. *Identification des molécules*

Les spectres de masse obtenus pour chaque molécule ont été comparés à une banque de spectres commerciale (NIST), mais également à des spectres issus, d'une part, de la littérature et d'autre part, de matériaux modernes de référence analysés au laboratoire.

#### III.1.1.3.3. GC-C-IRMS

L'ensemble des analyses en GC-C-IRMS ont été mises en place en collaboration avec T. Blasco, sur la Plateforme d'analyse spectrochimique du Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer (LOV, UMR 7093 - CNRS/UPMC).

##### III.1.1.3.3.1. *Instrumentation*

Les analyses isotopiques ont été réalisées sur un chromatographe Agilent 7890 équipé d'un injecteur utilisé en mode *splitless* à 250°C. La séparation des molécules a été effectuée grâce à une colonne capillaire DB5-MS (Agilent) de 30 m avec un diamètre interne de 0,25 mm et une épaisseur de phase de 0,25 µm. L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, à un flux constant de 1 mL/min. La montée en température suivait le programme suivant :

- Palier d'une minute à 60°C
- Montée à 170°C à 20°C/min
- Montée à 280°C à 10°C/min

En sortie de la colonne chromatographique, l'éluant a été divisé en deux fractions. L'une d'elle a été soumise à une combustion, dans une interface Isoprime GC5 équipée d'une colonne de quartz remplie de CuO et d'un tampon de laine d'argent, chauffée à 850°C.

L'eau issue de la combustion était piégée par passage dans un tube Nafion<sup>1</sup>. Les molécules de CO<sub>2</sub> produites par la combustion ont été analysées dans un spectromètre de rapport isotopique Isoprime 100. Les abondances des ions *m/z* 44, 45 et 46 ont été mesurées grâce à leur détection simultanée par des cylindres de Faraday. Les pics correspondant à chaque isotopomère ont été intégrés, permettant le calcul du rapport <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, puis de la valeur de δ<sup>13</sup>C, calculée par rapport à celle d'un standard universel, le V-PDB selon la formule suivante :

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}} \right) \times 1000$$

La calibration de l'appareil a été réalisée grâce à l'analyse d'un gaz de référence (CO<sub>2</sub>) de valeur isotopique connue, avant et après chaque injection d'échantillon. Ce gaz de référence a lui-même été calibré par rapport à un standard certifié (AIEA-600), via une analyse élémentaire couplée à la spectrométrie de rapport isotopique (EA-IRMS, *Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry* ; avec un analyseur élémentaire à pyrolyse Elementar Vario Pyrocube couplé au spectromètre de rapport isotopique décrit plus haut).

La seconde fraction d'éluant en sortie de la colonne chromatographique a été analysée dans un spectromètre de masse Agilent 5975C MSD équipé d'un analyseur quadripolaire (EI), de façon à vérifier la structure du composé analysé (scan entre 50 et 550 *m/z*).

Pour obtenir des résultats précis et reproductibles, chaque échantillon a été analysé trois fois.

#### III.1.1.3.3.2. Corrections

La **répétabilité et la précision** de la mesure, liées aux performances de la séparation par chromatographie et de la combustion, ont été vérifiées régulièrement par injection de divers **standards de référence** de valeur isotopique certifiée : esters méthylés et éthylés d'acides gras, alcanes linéaires, caféine et naphthalène.

En utilisant la caféine et le naphthalène, c'est une correction mono point qui a été utilisée (voir Annexe 5), selon la formule suivante (Paul *et al.*, 2007) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{archéo corrigée}} = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{archéo mesurée}} + 1000)(\delta^{13}\text{C}_{\text{ nominale référence}} + 1000)}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{ moyenne mesurée référence}} + 1000)} - 1000$$

Avec les esters d'acides gras et les alcanes, présents en solution sous forme de séries homologues, une correction multi point a été appliquée en utilisant les valeurs isotopiques obtenues tout au long des séries d'analyse. Une droite de régression linéaire a été tracée entre les valeurs mesurées et les valeurs nominales des échantillons (Paul *et al.*, 2007). Lorsque le coefficient de détermination de la droite était proche de 1, sa pente a permis de corriger les valeurs isotopiques mesurées sur les échantillons archéologiques (voir Annexe 5).

1. Membrane échangeuse d'ions, perméable à l'eau mais pas au CO<sub>2</sub>, elle permet d'éviter la formation d'ions HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> ayant la même masse nominale que le <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> et donc de limiter les interférences isobariques.

Une dernière correction a été effectuée pour prendre en compte **l'ajout d'un atome de carbone** modifiant la valeur isotopique initiale de l'acide gras lors de sa méthylation. De façon à obtenir le  $\delta^{13}\text{C}$  du méthyle, des standards commerciaux d'acide palmitique et d'acide stéarique ont été analysés en analyse élémentaire couplée à la spectrométrie de rapport isotopique (EA-IRMS). Les acides gras de référence ont ensuite été dérivés selon le même protocole que les échantillons archéologiques puis analysés en GC-C-IRMS. La valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  du méthyle a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\delta^{13}\text{C}_{Me} = (n + 1)\delta^{13}\text{C}_{FAMe} - n\delta^{13}\text{C}_{FA}$$

avec  $n$ , le nombre d'atomes de carbone de l'acide gras,  $FAMe$ , l'acide gras méthylié,  $FA$ , l'acide gras à dériver et  $Me$ , le méthyle à ajouter lors de la dérivation (voir Annexe 5 ; Rieley, 1994 ; Woodbury *et al.*, 1995).

La même formule a été utilisée pour corriger la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  des acides gras issus des céramiques archéologiques, à partir du  $\delta^{13}\text{C}$  du méthyle ajouté par la dérivation (voir Annexe 5).

Une erreur d'intégration des pics, ou une intégration partielle pouvant compromettre la justesse d'une mesure isotopique (Meier-Augenstein, 1999), les paramètres de détection et d'intégration des pics ont été ajustés de façon à limiter les erreurs et les chromatogrammes des échantillons livrant des valeurs aberrantes ont été réintégrés à la main. De même, lorsque les pics étaient de trop faible intensité, les échantillons ont été écartés, ainsi que les échantillons pour lesquels une coélution de plusieurs composés a été identifiée en GC-MS.

#### III.1.1.3.3. *Interprétation des données (mise en graphique, comparaison avec les références)*

Les valeurs isotopiques des acides palmitique et stéarique obtenues sur les échantillons archéologiques ont été comparées aux données de référence issues de la littérature, notamment à celles correspondant aux zones géographiques concernées dans le cadre de ce travail (zones méditerranéennes mais aussi alpines et jurassiennes ; voir Chapitre II, paragraphe 4.2).

### III.1.2. MÉTHODE D'ÉTUDE DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

L'étude des récipients céramiques s'est déroulée en deux temps. Tout d'abord, les récipients ont fait l'objet d'une **mesure de capacité volumique** de façon à fournir des données pour l'analyse fonctionnelle. Ce type de mesure n'a pu être mis en œuvre à grande échelle que sur le site de Clairvaux XIV, où la grande majorité des profils des récipients était bien restituée.

D'autre part, nous avons également cherché à évaluer la **porosité** des récipients archéologiques afin de mieux comprendre les interactions entre les parois des poteries et la matière organique. Ce type d'analyse a également été mis en place sur du référentiel expérimental de façon à construire un cadre interprétatif pour les échantillons archéologiques.

### III.1.2.1. Evaluation du volume

#### III.1.2.1.1. Principes théoriques

La mesure de la **capacité d'un récipient** n'est pas toujours possible, notamment parce que les vases archéologiques entiers sont assez rares et que les tessons retrouvés ne permettent pas toujours d'en rendre compte. Lorsque les récipients sont complets, leur capacité peut être obtenue en les remplissant avec un matériau dont on mesure le volume (Dzbynski, 2006 ; Rigoir, 1981). Pour les récipients fragmentés mais pour lesquels on dispose du profil, l'une des méthodes consiste à le décomposer en forme

de révolution simples : cylindres, tronc de cônes, calotte sphérique, demi-sphère, demi-ellipsoïde de révolution (Echallier et Courtin, 1994 ; Ericson et de Atley, 1976 ; Rice, 1987, p. 200-222). Dans le cadre de notre travail, de façon à pouvoir travailler sur des récipients de formes variées et complexes, nous avons choisi la **méthode des « troncs de cône »** (Rigoir, 1981), déjà utilisée pour le calcul de volume de récipients néolithiques (Fanti, 2015, p. 276 ; van Berg, 1989 ; Vieugué, 2010). Comme représenté sur la Figure 2, cette méthode consiste à découper les profils des récipients en trapèzes de même hauteur, correspondant, en trois dimensions, à des troncs de cônes du récipient.

Le volume d'une céramique peut donc être obtenu grâce à l'addition de leurs volumes respectifs, calculé à partir de la formule suivante :

$$V = \frac{1}{3}\pi h(R_1^2 + R_2^2 + R_1R_2),$$

avec  $h$  la hauteur du tronc de cône et  $R_1$  et  $R_2$  les rayons respectifs de ses deux faces circulaires (Fanti, 2015, p. 276 ; Rigoir, 1981 ; van Berg, 1989 ; Vieugué *et al.*, 2008). Moins les troncs de cônes sont haut, plus la mesure du volume est précise (Rigoir, 1981).

#### III.1.2.1.2. Mise en pratique dans le cadre de ce travail

De façon à accélérer l'étude des volumes des récipients archéologiques, nous avons eu recours au **logiciel de calcul de capacité des récipients** du Centre de Recherches en Archéologie et Patrimoine (Université libre de Bruxelles), utilisant la méthode des troncs de cône et disponible en ligne (<http://capacity.ulb.ac.be/index.php?langue=en> ; Engels *et al.*, 2009). Lorsque les profils des récipients étaient incomplets, seule une estimation du volume minimum du récipient a été réalisée.

Au cours de ce travail, nous avons pu constater que le logiciel ne parvenait pas à travailler sur certaines morphologies de récipients. La mesure du volume de ces catégories de récipients a donc été réalisée manuellement.

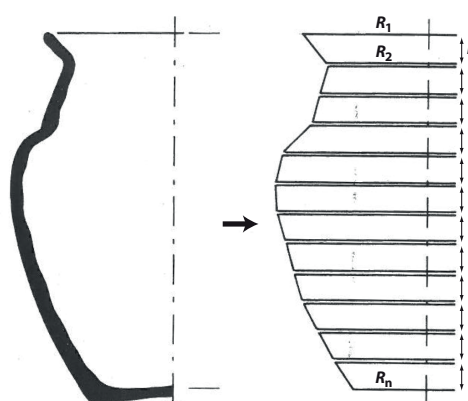


Fig. III.2. Découpage en trapèzes du profil 2D des récipients céramiques, dans le cadre de la méthode des « troncs de cône » (d'après Rigoir, 1981).

### III.1.2.2. Evaluation de la porosité

#### III.1.2.2.1. Principes théoriques

La **porosité** est définie par le volume d'air entre les particules solide d'un matériau ; les pores pouvant par ailleurs être également caractérisés par leur forme (Bronitsky, 1986, p. 225 ; Sobott *et al.*, 2014). La gamme de taille de pores dans les matériaux céramiques classiques s'étend des micropores, liée à la destruction des structures argileuses (entre 1 et 2 nm, généralement ouverts et interconnectés) aux macropores (entre 50 nm et 1 mm), principalement créés par les bulles d'air dans la pâte (porosité fermée ; Echallier, 1984 ; Sobott *et al.*, 2014). Comme nous l'avons développé au Chapitre I (paragraphe 2.1.2.2), de nombreux facteurs peuvent influencer la porosité d'une céramique (tels que le type de matériau argileux, la nature, la quantité et les dimensions du dégraissant, le malaxage de la pâte, les différents types de traitements de surface et la température de cuisson du récipient), mais la microporosité semble exister dans toutes les pâtes céramiques, même les plus fines (Echallier, 1984).

La **porosité vraie** (« *true porosity* ») désigne la totalité de la porosité (ouverte et fermée) alors que la **porosité apparente** désigne uniquement les pores ouverts sur la surface (Bronitsky, 1986, p. 225 ; Shepard, 1956, p. 126). Ces notions sont à distinguer de la **perméabilité** d'un récipient, définie au Chapitre I (paragraphe 1.6.2.1.1). Celle-ci est caractérisée par la quantité de volume de gaz ou de liquide qui peut passer à travers les parois céramiques, et donc par le caractère à la fois ouvert et interconnecté de la porosité (Bronitsky, 1986, p. 225 ; Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 230-231 ; Rye, 1981, p. 26 ; Shepard, 1956, p. 125-126).

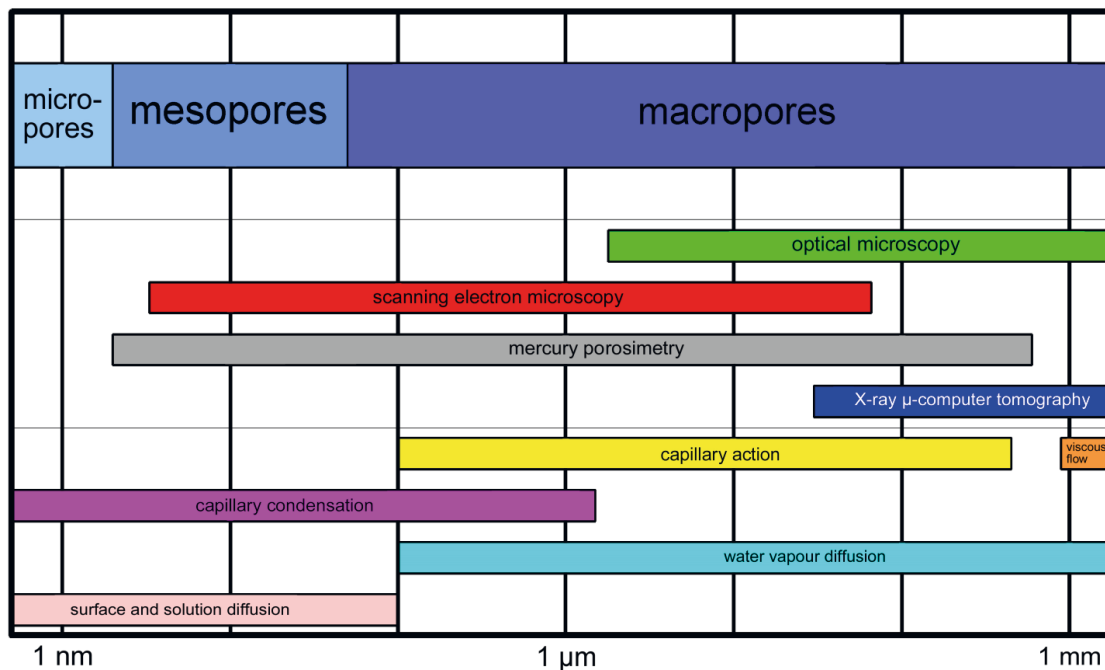


Fig. III.3. Techniques pouvant être utilisées pour l'analyse de la porosité de récipients céramiques, en fonction de la gamme de taille de pores (dans Sobott *et al.*, 2014).



Dans le cadre de notre travail concernant les interactions entre la matière organique et la matrice céramique, c'est donc principalement la **porosité apparente**, conditionnant les mécanismes d'absorption, qui est au cœur de nos investigations.

**Différentes techniques d'analyse de la porosité** existent et sont plus ou moins adaptées selon la taille des pores que l'on souhaite mesurer (voir Figure 3 et Bronitsky, 1986 ; Sobott *et al.*, 2014). Peu de littérature étant disponible pour guider notre protocole d'étude de la porosité des céramiques en lien avec l'absorption de la matière organique, nous avons choisi de comparer les résultats obtenus par plusieurs techniques d'analyse.

#### III.1.2.2.2. Evaluation de l'imperméabilité

L'**imperméabilité de récipients céramiques** (expérimentaux) a été globalement évaluée en les remplissant avec 40 mL d'eau distillée, une méthode utilisée par les potiers pour évaluer la porosité d'un récipient et son degré de cuisson (communication personnelle L. Gomart). Les récipients ont été déposés sur une plaque en bois, de façon à mieux visualiser l'eau qui pourrait traverser les parois (voir Figure 4). Après une heure, le volume d'eau contenu dans chacun des récipients a été mesuré puis a été vidé. Les récipients ont été pesés immédiatement après avoir été vidés, puis après un séchage d'une nuit. Le pourcentage d'eau absorbée a ensuite été calculé avec la formule suivante (Bronitsky, 1986) :

$$\%_{\text{eau absorbée}} = \frac{m_{\text{récipient humide}} - m_{\text{récipient sec}}}{m_{\text{récipient sec}}} \times 100$$



Fig. III.4. Tests d'imperméabilité de céramiques expérimentales. Photos L. Drieu.

#### III.1.2.2.3. Imagerie MEB

L'**imagerie MEB** peut permettre d'estimer la totalité de la porosité (à la fois ouverte et fermée) par la production d'une image en 2D du système poreux (Moraru et Szendrei, 2010 ; Sobott *et al.*, 2014). Cette technique d'imagerie repose sur l'interaction entre l'échantillon et un faisceau d'électrons, qui produit de la fluorescence X, ainsi que des électrons secondaires et rétrodiffusés. Lorsque l'on utilise la détection des électrons secondaires (*Secondary Electrons*, SE), on obtient une image de haute résolution qui souligne la topographie (Moraru et Szendrei, 2010). Les images obtenues grâce au mode de détection des électrons rétrodiffusés (*Backscattered Electrons*, BSE) rendent compte pour leur part des différences de composition chimique, mais lissent la topographie (Moraru et Szendrei, 2010).

Cette technique n'a été que **rarement utilisée pour étudier la porosité des céramiques archéologiques** (Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Maniatis et Tsirtsoni, 2002 ; Moraru et Szendrei, 2010). S'il semble que ces études de porosité aient généralement été effectuées sur des fractures fraîches (Maniatis et Tsirtsoni, 2002), l'imagerie au MEB peut également se faire sur des surfaces polies ou sur des lames minces (Freestone et Middleton, 1987).

Dans le cadre de notre étude, nous avons travaillé au Centre Commun de Microscopie Appliquée (CMMA, plateforme technique universitaire de l'Université de Nice-Sophia-Antipolis) en collaboration avec F. Orange, sur un MEB à canon à effet de champ JEOL 6700F. Les images ont été acquises en mode *Low Vacuum* (25 Pa), évitant ainsi d'avoir à métalliser les échantillons. Au cours de l'acquisition des images, nous avons utilisé les modes électrons rétrodiffusés et électrons secondaires sur chaque tessou, de manière à maximiser les informations obtenues.

Les échantillons ont été sélectionnés de façon à pouvoir comparer le potentiel informatif des cassures fraîches et celui des sections<sup>2</sup> de tessous.

#### III.1.2.2.4. Tomographie (CT scan)

L'étude par radiographie aux rayons X est tout à fait adaptée pour étudier la porosité d'un matériau céramique car celle-ci apparaît en couleur foncée sur les images (Beck *et al.*, 2002). La **microtomographie** peut donc permettre d'estimer la totalité de la porosité (ouverte et fermée) par la production d'une image en 3D du système poreux tout en présentant l'avantage d'être non destructive (Sobott *et al.*, 2014).

Deux types d'acquisitions ont été effectués. Tout d'abord, certains échantillons ont été scannés en microtomographie à l'Institut de Biologie de Valrose (iBV – UMR 7277, CNRS,

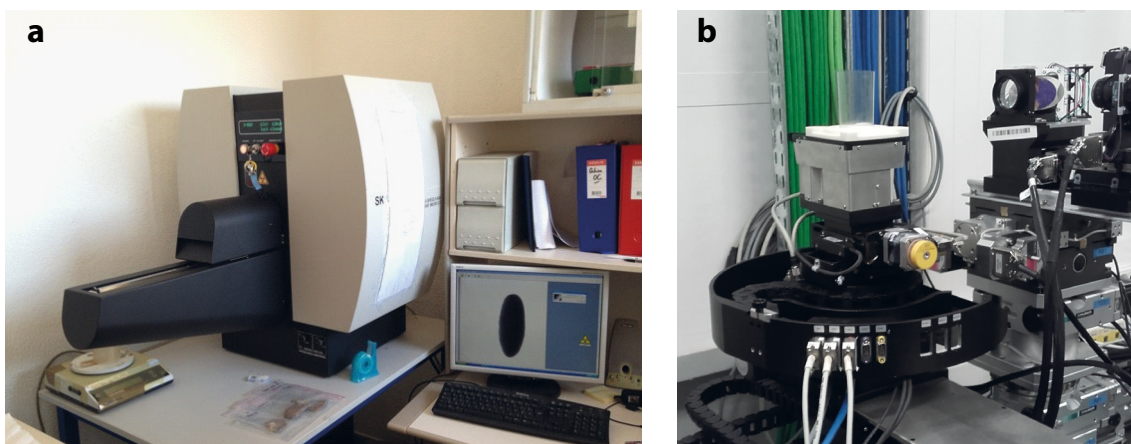


Fig. III.5. Instruments utilisés pour l'analyse en microtomographie : a) équipement SkyScan-1178 de l'iBV ; b) module de support de l'échantillon (au centre) et caméra rayons X (à droite) montés par S. Cohen (IPANEMA) pour l'analyse sur la ligne Metrology du synchrotron Soleil. Photos L. Gomart et L. Drieu.

2. Ces sections étaient présentes sur des reliquats de lames minces réalisées pour des analyses pétrographiques dans le cadre de l'ANR CIMO par M. Gabriele (GeoAzur) et G. Durrenmath (CEPAM).

Inserm U1091, UNS), en collaboration avec D. Pisani, sur une machine d'inspection avec tomographie à rayons X SkyScan-1178 (Bruker, voir Figure 5a). Un faisceau de 65 kV a été utilisé, avec un filtre en aluminium de 0,5 mm d'épaisseur. Le pas de rotation était de 0,9 degré et la résolution de 104  $\mu\text{m}$ .

De façon à obtenir une meilleure résolution et à visualiser les plus petites gammes de pores, quelques échantillons ont également fait l'objet d'une analyse en microtomographie au synchrotron Soleil, sur la ligne Metrology, en collaboration avec S. Cohen et P. Gueriau du laboratoire IPANEMA. Les scans ont été effectués avec un rayon blanc filtré avec une large ouverture de fente horizontale, permettant d'obtenir à la fois un faisceau incident de haute énergie (environ 50 keV) et un large champ de vision. L'acquisition a été réalisée en haute définition (30 Mpx) grâce à une caméra rayon X développée par S. Cohen, permettant de récupérer les données à 360°C autour de l'échantillon (voir Figure 5b). Ces mesures ont été réalisées dans le cadre du projet synchrotron Soleil (dir. L. Gomart, nov.-déc. 2016), en lien avec l'ANR CIMO.

#### III.1.2.2.5. Porosimétrie au mercure

Le principe de la **porosimétrie au mercure** repose sur l'immersion d'un échantillon dans le mercure sous différentes pressions (Bronitsky, 1986, p. 230). Le remplissage des pores par le mercure dépend de la pression appliquée, qui est inversement proportionnelle à leurs dimensions : plus la pression est forte, plus le mercure pourra pénétrer dans les pores les plus petits (Bronitsky, 1986, p. 230 ; Giesche, 2006 ; Sobott *et al.*, 2014). Cette méthode permet de mesurer le volume total de la porosité ouverte, mais également d'estimer la distribution de taille des pores sur une large gamme, depuis les macropores jusqu'aux mésopores (voir Figure 3 et Giesche, 2006 ; Sobott *et al.*, 2014). La taille des pores est calculée à partir de l'équation de Washburn (Giesche, 2006 ; Sanders, 1973) :

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{P},$$

avec  $D$ , le diamètre d'entrée des pores (m),  $\gamma$ , la tension de surface du mercure ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\theta$ , l'angle de contact entre le mercure et l'échantillon (degrés) et  $P$  la pression (Pa).

Les analyses en porosimétrie mercure ont été réalisées dans le cadre de l'ANR CIMO, grâce à la collaboration de M. Horgnies (LafargeHolcim R&D, St Quentin-Fallavier, Isère). Elles ont été réalisées grâce à un microporosimètre Autopore IV (Micromeritics), généralement utilisé pour étudier la porosité et microstructure des bétons. L'appareil fonctionne avec une gamme de pression s'étendant en dessous de la pression atmosphérique jusqu'à 400 MPa, ce qui permet de caractériser des pores entre 0,02 et 100  $\mu\text{m}$  de diamètre d'entrée. Les tessons archéologiques et expérimentaux ont été cassés en fragments d'un volume compris entre 0,5 et 1  $\text{cm}^3$ , puis ont été introduits seuls ou par paire dans la cellule d'analyse. Lors des calculs du diamètre d'entrée des pores, la valeur de 130° a été utilisée pour l'angle de contact entre le mercure et l'échantillon ( $\theta$ ). Cette valeur, qui correspond au

mouillage sur mortier (Horgnies *et al.*, 2014), a également déjà été utilisée pour l'analyse de la porosité de céramiques archéologiques (Sanders, 1973).

L'application d'une résine sur les bords fracturés des tessons a été testée, dans le but d'analyser uniquement la surface réelle du vase. Malheureusement, la viscosité de la résine utilisée n'a pas permis de recouvrir correctement les échantillons-tests du fait de leurs petites dimensions. Les échantillons expérimentaux et archéologiques ont donc été analysés sans traitement préalable, ce qui a seulement permis d'évaluer la **porosité générale des tessons, sans prendre en compte les traitements de surface**, par exemple.

### III.1.3. MÉTHODE D'ÉTUDE DES SÉDIMENTS ISSUS DES CONTEXTES D'ENFOUISSEMENT DES CÉRAMIQUES

Des **sédiments** provenant de deux de nos sites d'étude, l'Abri Pendimoun et Cuciurpula (voir partie 3 de ce chapitre), ont fait l'objet d'une série d'analyses réalisée en collaboration avec L. Purdue (CEPAM), de façon à caractériser leurs propriétés. Nous avons ainsi pu évaluer **leur acidité** (mesure de calcaire total et de pH) ainsi que **leur salinité**, liée au degré de dégradation de la matière organique par les microorganismes (mesures de conductivité).

#### III.1.3.1. Mesure du calcaire total

Pour la mesure du **calcaire total**, nous avons utilisé un calcimètre Bernard (voir Figure 6). Le calcimètre a été rempli avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le niveau dans l'ampoule en verre soit le même que le niveau dans la partie éprouvette, à 0 mL. Dix millilitres d'acide chlorhydrique à 6M ont été introduits dans l'erlenmeyer.

Une première étape d'étalonnage a été effectuée : une masse connue de  $\text{CaCO}_3$  pur a été déposée à l'intérieur d'un tube en plastique ouvert qui a été à son tour introduit dans l'erlenmeyer contenant l'acide chlorhydrique. Ce dernier a alors été fermé avec le bouchon relié à l'éprouvette. L'erlenmeyer a été agité pour faire basculer le tube et mettre en contact le  $\text{CaCO}_3$  avec l'acide chlorhydrique. A mesure que la réaction entre ces deux composés produisait du  $\text{CO}_2$ , le niveau d'eau dans l'éprouvette diminuait. L'erlenmeyer a été agité jusqu'à réaction totale et stabilisation du niveau. La position de l'ampoule en verre a été ajustée de façon à faire coïncider son niveau d'eau avec celui de l'éprouvette graduée (voir Figure 6e): ce niveau, correspondant au volume de  $\text{CO}_2$  dégagé, a alors été relevé. Les mesures d'étalonnage ont été effectuées pour deux masses de  $\text{CaCO}_3$  :  $m_{100} = 100$  mg et  $m_{200} = 200$  mg. Les volumes de  $\text{CO}_2$  dégagés lors des deux étalonnages sont donnés dans le Tableau 1.

	$m_{100}$	$m_{200}$
Masse (g)	0,1	0,2
Volume de $\text{CO}_2$ (mL)	24,2	42,5

Tab. III.1. Volumes de  $\text{CO}_2$  dégagés lors de l'étalonnage du calcimètre Bernard avec deux masses différentes de  $\text{CaCO}_3$ .

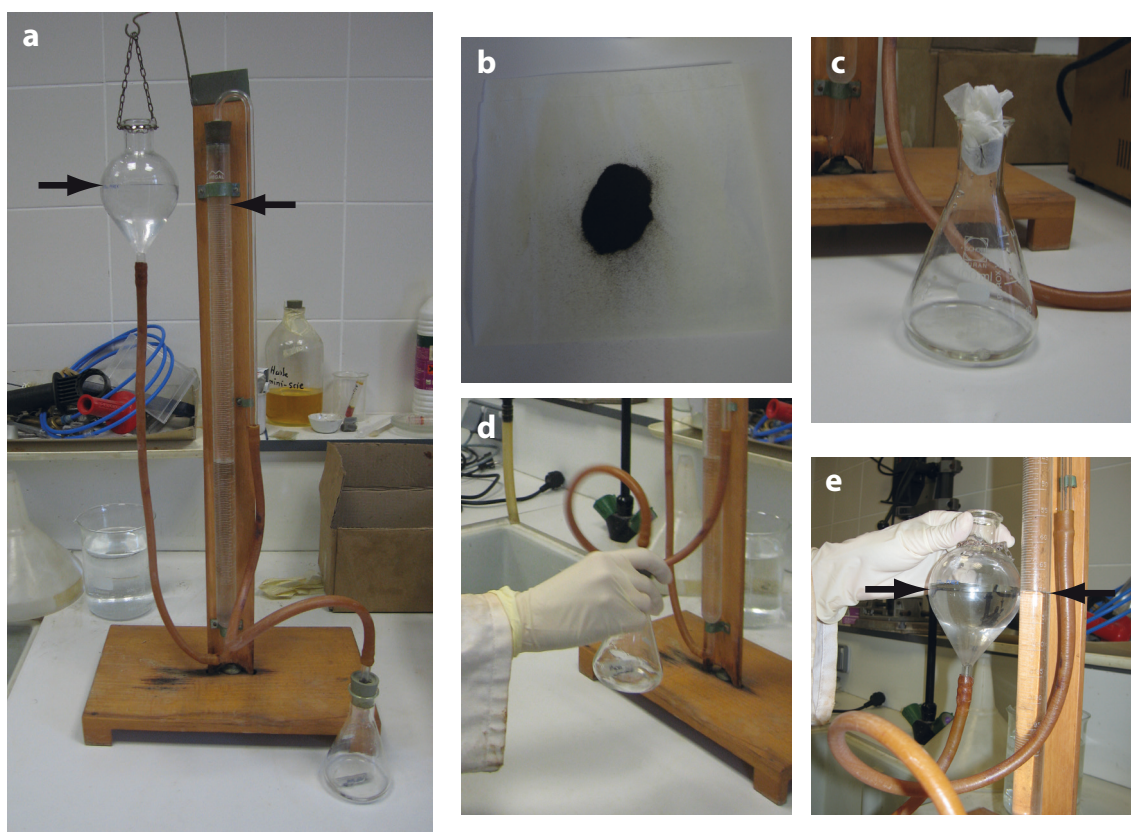


Fig. III.6. Protocole de mesure du calcaire total dans les sédiments. a) calculimètre Bernard ; b) préparation de l'échantillon dans une papillote en papier filtre ; c) introduction de l'échantillon dans l'erenmeyer contenant de l'acide chlorhydrique ; d) agitation ; e) mesure du volume de CO<sub>2</sub> dégagé. Les flèches indiquent les niveaux à ajuster lors du remplissage de l'éprouvette graduée et de la mesure du volume. Photos L. Purdue.

Pour la mesure du calcaire total dans les sédiments archéologiques, la même procédure a été appliquée. Les échantillons étant plus lourds, ceux-ci ont cependant été introduits dans l'erenmeyer dans une papillote de papier filtre (voir Figure 6b). Les masses de sédiments prélevés vont de 300 mg à 1 g en fonction de la nature du substrat géologique où ils ont été prélevés. Lorsque le volume de CO<sub>2</sub> dégagé était inférieur à 50 mL, le pourcentage de calcaire total a été calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{CaCO}_3 \text{ total (\%)} = \frac{m_{100} \times V_{\text{mesuré}}}{m_{\text{pesée}} \times V_{m_{100}}} \times 100$$

La même formule a été utilisée pour les échantillons dégageant plus de 50 mL de CO<sub>2</sub>, mais en utilisant la masse et le volume correspondant à m<sub>200</sub>.

### III.1.3.2. Mesure du pH

Pour chaque analyse de **l'acidité des sédiments**, 2 g ont été tamisés à 2 mm puis introduits dans un bécher de 50 mL, avant l'ajout de 25 mL d'eau distillée. Après une agitation magnétique de quelques minutes, la solution a été laissée à reposer une demi-heure.

Le pH-mètre (Eutech PC 450, Thermo Scientific) a été étalonné avec 3 solutions tampons : une valeur neutre (pH 7) et deux valeurs encadrant les mesures effectuées (pH 4 et 9,81). Le pH des solutions de sédiments a ensuite été mesuré sous agitation magnétique.

### III.1.3.3. Mesure de la conductivité

Les solutions de sédiments réalisées pour les mesures de pH ont été à nouveau diluées dans 25 mL d'eau distillée pour les **mesures de conductivité**. Les solutions ont ensuite été filtrées sur papier filtre et le filtrat obtenu a fait l'objet d'une mesure de conductimétrie, après étalonnage du conductimètre (Eutech PC 450, Thermo Scientific) avec deux solutions de référence (12,88 et 14,13 mS/cm).

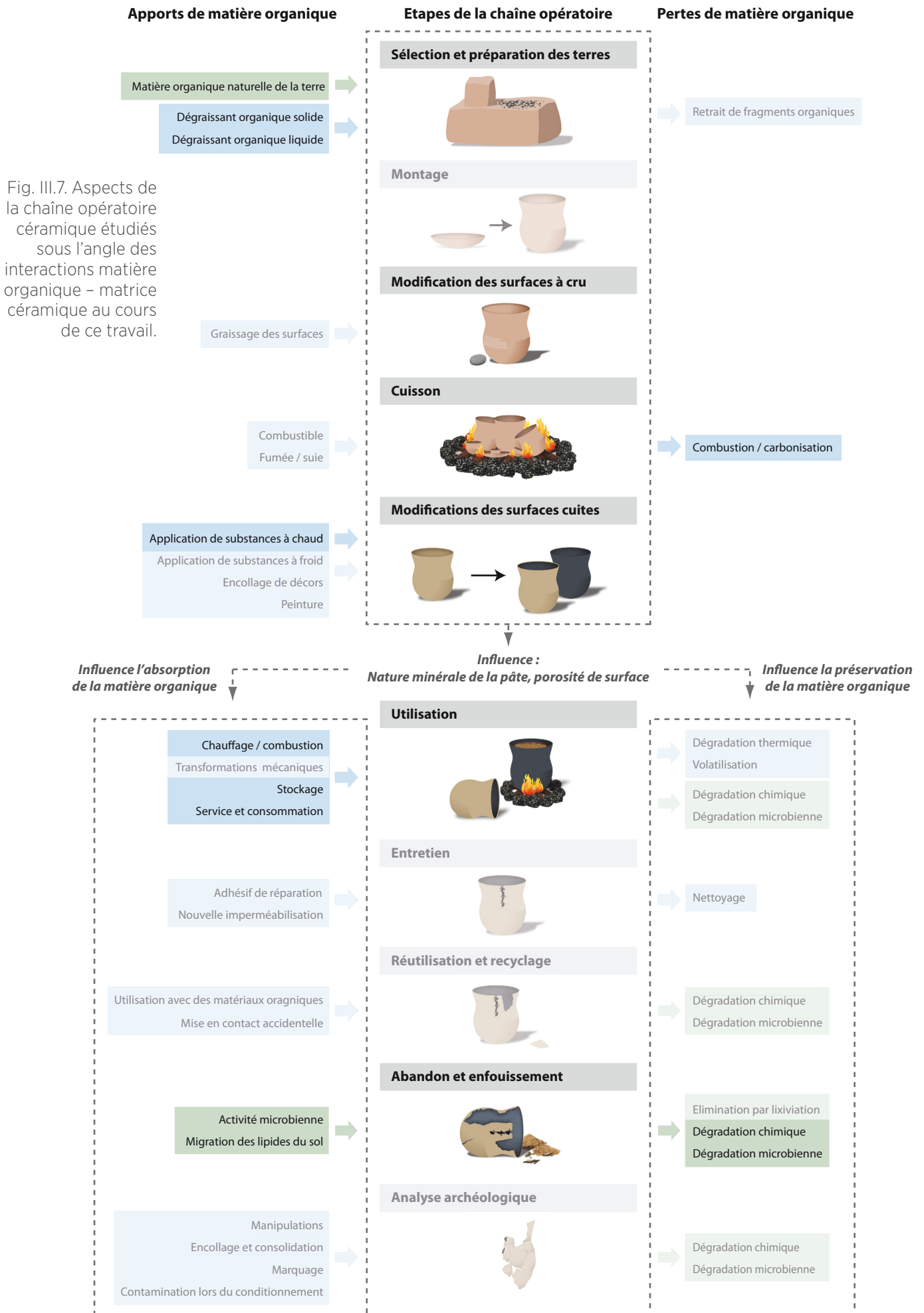
## III.2. **TESTER LES APPORTS ET LES PERTES DE MATIÈRE ORGANIQUE AU COURS DE LA CHAÎNE OPÉRATOIRE CÉRAMIQUE**

Comme nous l'avons développé au Chapitre I, des matériaux organiques sont susceptibles d'interagir tout au long de la chaîne opératoire céramique avec la pâte argileuse non cuite ou avec le récipient céramique. Dans le cadre de ce travail, nous avons donc mis en place diverses expérimentations pour étudier les apports et la dégradation de la matière organique au cours de l'ensemble de la chaîne opératoire céramique (voir Figure 7).

Nous avons tout d'abord fait **varier différents paramètres de la chaîne opératoire de fabrication** des poteries, de façon à étudier leur effet sur **l'absorption et la dégradation de la matière organique**. Notre première expérimentation consistait à étudier la conservation de la matière organique présente naturellement ou ajoutée volontairement dans la pâte argileuse crue, à travers des analyses d'éprouvettes de terres argileuses crues et cuites à différentes températures. Dans un deuxième temps, le façonnage d'éprouvettes avec différentes intensités de travail de la pâte et de traitement de surface nous a permis d'examiner **l'effet de la porosité** sur l'absorption et la dégradation de la matière organique dans les parois des céramiques. Enfin, un protocole de fabrication de récipients, avec et sans traitement de surface post-cuisson, a donné lieu à une analyse du signal moléculaire résultant de **l'application d'une substance organique à chaud**, comparé à celui de récipients non traités mais utilisés pour la cuisson du même matériau. Cette expérimentation nous a également permis d'estimer l'effet d'un tel traitement sur l'absorption et la dégradation du signal organique lié à l'usage du récipient.

Nous avons également mis en place des expérimentations pour étudier **l'usage d'un récipient céramique**, en simulant différents modes d'utilisation (stockage, cuisson) à différentes intensités (en durée et en répétitions).

La **fabrication des différents échantillons expérimentaux** (éprouvettes) suivant généralement des étapes similaires et mettant en jeu les mêmes matériaux et les mêmes équipements, ceux-ci seront décrit de manière générale dans une première partie. Les **modalités propres à chaque expérimentation** seront présentées dans un deuxième temps, dans le cadre de la présentation spécifique de chaque protocole.



### III.2.1. FABRICATION D'ÉPROUVETTES EXPÉRIMENTALES EN CÉRAMIQUE

#### III.2.1.1. Terres argileuses : sélection et traitement

En plus d'une **argile industrielle** (pâte FT244B Faïence DESAE, Ceradel, Limoges, France), plusieurs **terres argileuses d'origine naturelle** ont été utilisées dans le cadre de nos expérimentations :

- Une argile de grotte, issue du réseau karstique de la Baume Robert (Le Rouret, Alpes Maritimes)<sup>3</sup>, dégraissée au quartz pilé.
- Quatre terres argileuses de type granitique (principalement composées de quartz, mica et feldspaths) originaires de dépôts dans le massif de l'Argentera-Mercantour<sup>4</sup> (ARG10, ARG11, ARG15, ARG29)
- Trois terres glauconieuses, collectées dans le massif de l'Orméa<sup>4</sup> (ORMEA2, ORMEA3b et ORMEA4)

Le choix de l'argile industrielle s'est fait d'une part pour disposer d'un référentiel neutre, constitués **uniquement de minéraux argileux sans inclusion non plastique**, et d'autre part pour travailler sur un matériau **le plus homogène possible** (malaxé de manière automatique, de façon beaucoup plus efficace que par travail manuel). Nous avons en outre choisi de travailler aussi sur une terre naturelle, l'argile de grotte, dégraissée manuellement, afin de disposer d'un matériau **plus proche des matériaux céramiques archéologiques**.

Les **terres granitiques et glauconieuses** ont été sélectionnées pour répondre à des **problématiques spécifiques dans le cadre de l'ANR CIMO**, car leur composition minéralogique était proche de celles des céramiques archéologiques de l'Abri Pendimoun. En effet, comme nous le verrons par la suite (Chapitre IV et Chapitre V), le choix et la préparation des pâtes argileuses à l'Abri Pendimoun soulèvent de nombreuses interrogations, et il était nécessaire de travailler sur des pâtes de compositions minéralogiques similaires. Le choix des terres a été effectué à partir d'analyses préliminaires des terres crues en spectroscopie infrarouge, réalisées dans le cadre de l'ANR CIMO<sup>5</sup>, en sélectionnant des terres chargées en matière organique et d'autres d'où elle semblait absente.

Les terres argileuses d'origine naturelle ont été nettoyées au tamis ou à la main, de façon à en éliminer les inclusions les plus grossières. La pâte obtenue a été humidifiée puis homogénéisée par battage et malaxage ou par trempage prolongé (une semaine). Une fois la pâte suffisamment maniable, elle a été stockée dans un mini grip de façon à conserver le bon degré d'humidité.

---

3. Terres collectées par L. Drieu et C. Lepère (Eveha, CEPAM).

4. Terres collectées par M. Gabriele (GéoAzur) et G. Durrenmath (CEPAM) dans le cadre de l'ANR CIMO.

5. Analyses réalisées par A. Mazuy, L. Gomart (CEPAM) et M. Gabriele (GéoAzur).



### III.2.1.2. Façonnage

Deux types d'éprouvettes expérimentales ont été fabriqués, selon les problématiques développées. Le format de **petites plaquettes céramiques rectangulaires** (environ 8 x 12 cm, voir Figure 8a) a permis de réaliser un grand nombre d'éprouvettes en un temps réduit. L'utilisation de ce type d'échantillon a notamment été utile lorsque chaque expérimentation a été répétée trois fois.

Dans le cas des tests d'enduction à chaud (voir paragraphe 2.2.2, ce chapitre), de **petits vases ont été réalisés** (voir Figure 8b) de manière à observer les différences d'absorption de la matière organique dans l'épaisseur de la tranche, selon le mode d'utilisation des récipients.

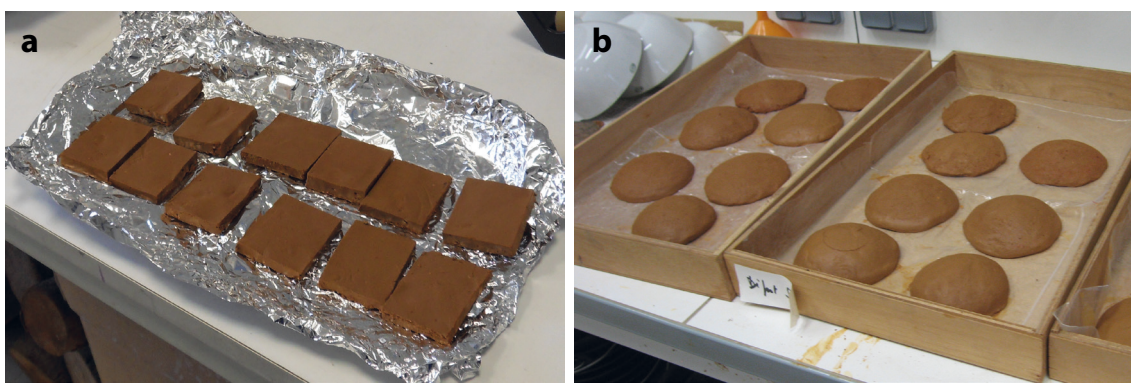


Fig. III.8. Types d'éprouvettes en céramique utilisées dans le cadre des expérimentations : a) plaquettes rectangulaires ; b) petits vases. Photos L. Drieu.

Les éprouvettes (plaquettes rectangulaires ou petits vases) ont parfois fait l'objet d'un **traitement de la surface crue**. Dans ce cas, les surfaces humides étaient dans un premier temps lissées au doigt ou avec un outil souple (peau de poisson par exemple), puis brunies à l'aide d'un galet après un temps de séchage, sur pâte à consistance cuir.

### III.2.1.3. Cuisson

La majorité des cuissons a été effectuée au laboratoire du CEPAM dans un four à moufle (Nabertherm S27, Lilienthal, Allemagne). Chaque cuisson a nécessité une montée en température progressive (entre 30 minutes et 1 heure, selon la température à atteindre), avant de pouvoir programmer un palier de température (entre 30 min et 6 heures selon les expérimentations).

Quelques cuissons ont été réalisées dans le cadre de l'ANR CIMO : des médaillons ont été formés dans des moules en silicone, puis cuits au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF - Mines ParisTech)<sup>6</sup>.

6. Cuissons réalisées par A. Burr (CEMEF) dans le cadre de la caractérisation des géomatériaux de référence de l'ANR CIMO.

### III.2.1.4. Simuler l'utilisation des poteries

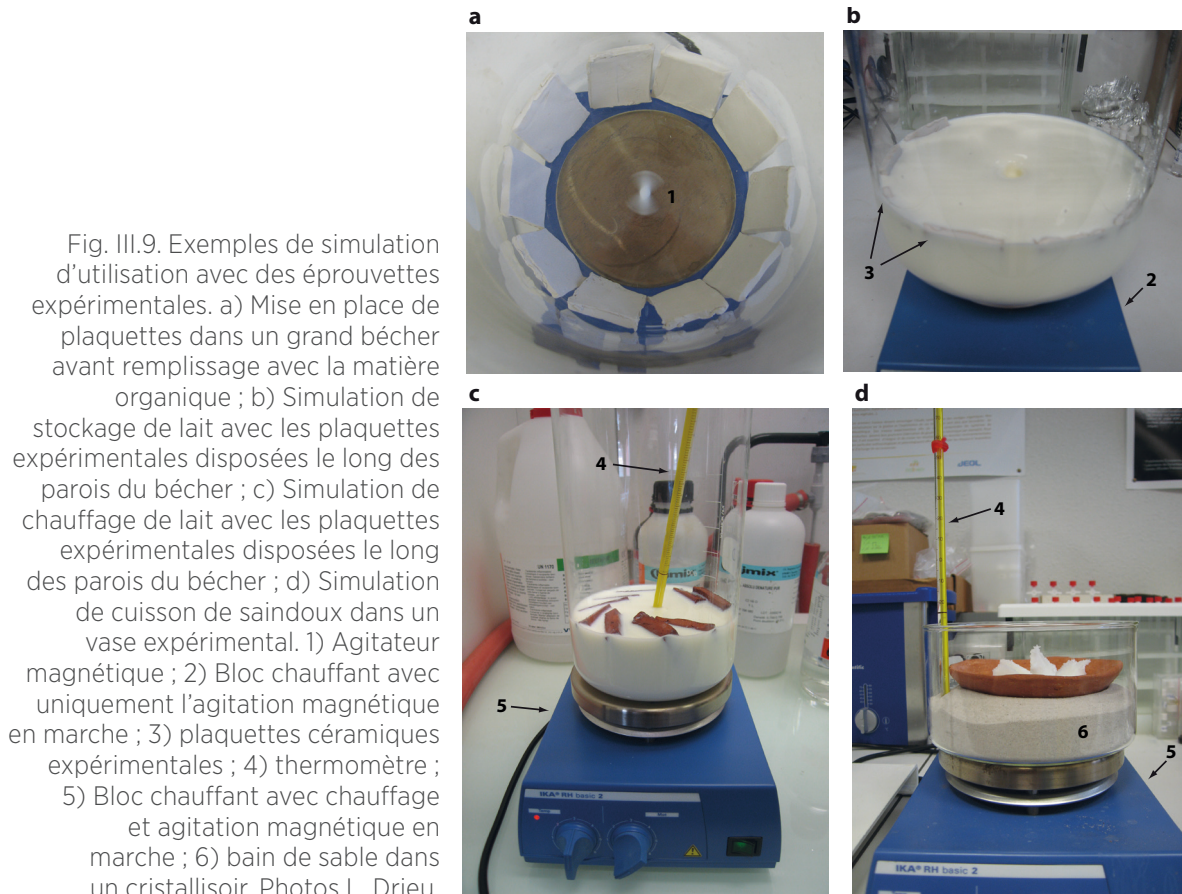
**Diverses substances organiques** ont été utilisées dans le cadre de la fabrication d'éprouvettes expérimentales. L'ensemble de ces substances est détaillé dans le Tableau 2.

Substance organique		Origine	Informations complémentaires
Produits de la ruche	Cire d'abeille	Commerciale	
Produits laitiers	Lait de vache	Commerciale, marque Carrefour Bio Origine France.	Lait frais entier, biologique et micro filtré.
Graisse animales	Saindoux	Commerciale, Celys Origine France.	Lardina, saindoux pur porc extra.
Végétaux	Huile d'olive	Commerciale, marque Carrefour Bio Origine Tunisie	Huile d'olive vierge extra, biologique, extraite à froid.

Tab. III.2. Substances organiques utilisées dans le cadre de la fabrication d'éprouvettes expérimentales.

De la **cire d'abeille** a été utilisée dans le cadre des expérimentations relatives à un ajout de matière organique dans des terres argileuses crues. En effet, les analyses des lipides dans les échantillons de deux sites archéologiques (Abri Pendimoun et Grotte Lombard) suggéraient que des matériaux de type cireux pouvaient avoir fait l'objet d'un ajout intentionnel à la pâte avant la cuisson des récipients (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1).

De façon à simuler l'absorption de matière organique lors de l'usage d'une poterie, plusieurs types d'expérimentations ont été mis en place, avec du **lait**, du **saindoux** (graisse



sous-cutanée de non-ruminant) et de **l'huile d'olive**, des matières grasses d'origine et de composition moléculaire différentes, toutes susceptibles d'être retrouvées dans des céramiques archéologiques.

Dans le cas où les éprouvettes expérimentales étaient sous la forme de plaquettes de céramique, elles ont été disposées à la verticale le long des parois d'un grand béccher (voir Figure 9a). Un agitateur magnétique a été mis en place au centre du béccher, lui-même posé sur une plaque chauffante, permettant de **simuler l'usage d'une céramique pour la cuisson**. Le béccher a alors été rempli de lait et la température a été directement mesurée dans le contenu du béccher (voir Figure 9c). De façon à **simuler le stockage ou le service** d'une substance organique dans une céramique, des plaquettes expérimentales ont été disposées dans un béccher avec du lait sous agitation magnétique, de la même façon que pour simuler une cuisson, mais sans mettre en place de chauffage (voir Figure 9b).

Lorsque les éprouvettes expérimentales avaient la forme de récipients (petits vases), ils ont été **remplis de substances organiques** (saindoux ou huile d'olive). La cuisson de leur contenu a été effectuée en déposant les récipients remplis sur un bain de sable, lui-même posé sur une plaque chauffante (voir Figure 9d). L'évolution de la température a été contrôlée à l'aide d'un thermomètre dans le bain de sable.

A la fin de chaque expérimentation, les vases ont été vidés de leur contenu et les plaquettes sorties du béccher. Ils ont alors été essuyés et ont été passés à l'étuve (40-60°C) pendant quelques heures, de manière à accélérer le séchage et éviter le développement de moisissures. Les éprouvettes expérimentales ont ensuite été stockées à -40°C en attendant l'échantillonnage pour l'analyse.

### III.2.1.5. Vieillessement artificiel

Dans le cadre de certains protocoles expérimentaux, les éprouvettes ont été **dégradées artificiellement** dans une enceinte climatique WEISS WKL 150/40 avec contrôle de la température et de l'humidité (voir Figure 10).

Un **premier test a été effectué pour mettre en place les conditions d'analyse** et évaluer la vitesse de dégradation de la matière organique dans ce type de contexte. Neuf plaquettes en argile industrielle ont été cuites dans un four à moufle à 650°C (1h30 de montée en température, 45 minutes de palier), puis sept d'entre elles ont été imprégnées de lait pendant une heure, avec agitation magnétique, avant d'être séchées à l'étuve (5h, 60°C). Les plaquettes ont ensuite été cassées en plusieurs morceaux et chacun d'entre eux a subi une dégradation à 40°C et 50% d'humidité, mais sur une durée et dans un substrat différents :

- Trois plaquettes imprégnées de lait ont subi une dégradation dans le terreau ; un morceau de chacune a été prélevé au bout d'une, deux et trois semaines.
- Une plaquette imprégnée de lait a subi une dégradation hors du terreau ; un morceau a été prélevé au bout d'une, deux et trois semaines.
- Une plaquette non imprégnée a subi une dégradation dans le terreau ; un morceau de chacune a été prélevé au bout d'une, deux et trois semaines.

Fig. III.10. a) Enceinte climatique utilisée pour la dégradation artificielle de la matière organique absorbée dans les éprouvettes expérimentales ; b) Disposition des cristallisoirs et des béchers remplis de terreau dans la chambre de l'enceinte climatique.

— Enfin, trois plaquettes imprégnées de lait et l'une sans imprégnation n'ont pas fait l'objet de dégradation et ont été conservées à -40°C avant d'être analysées.

Ces analyses ont permis de confirmer que l'enfouissement dans du terreau **n'engendrait pas de contamination par les lipides du substrat**. Conformément aux résultats déjà publiés dans la littérature (Aillaud, 2001, p. 106-107 ; Dudd *et al.*, 1998), **la dégradation des lipides du lait s'est avérée être relativement rapide** : dès la première semaine, il restait moins d'un tiers de la concentration initiale en lipides. Celle-ci semblait se stabiliser dans les semaines suivantes, peut-être du fait de la faible quantité restante (moins de 20 µg/g). Ces premiers tests ont permis d'évaluer la cinétique des mécanismes de dégradation dans l'enceinte climatique et de choisir les paramètres pour les expérimentations. Ils ont par ailleurs montré que le terreau devenait rapidement très sec, défavorisant donc le développement des microorganismes.

A partir de ces résultats préliminaires, nous avons choisi, dans le cadre de nos expérimentations, de **dégrader les échantillons modernes à 40°C et 80% d'humidité, dans le terreau, sur une durée d'un mois**, avec des prélèvements intermédiaires.

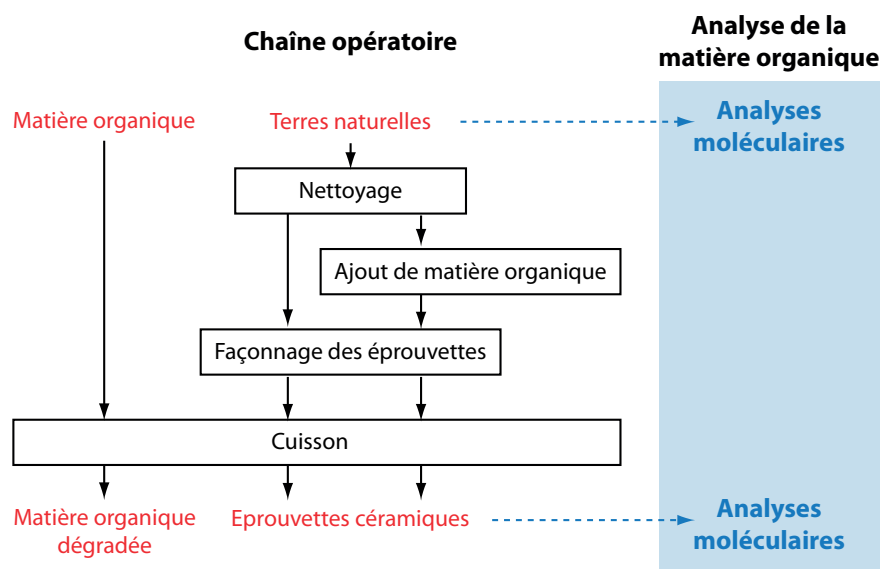


### III.2.2. LES PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX MIS EN PLACE

#### III.2.2.1. Conservation post-cuisson de la matière organique d'origine naturelle ou anthropique présente dans la pâte argileuse crue

A partir de l'analyse des tessons archéologiques de l'Abri Pendimoun et de la Grotte Lombard, nous avons suggéré que de **la matière organique présente dans la pâte argileuse crue était susceptible de se préserver malgré la cuisson du récipient céramique** (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1). Une expérimentation a donc été mise en place de façon à étudier cette question (voir Figure 11).

Fig. III.11. Protocole d'expérimentation sur la conservation de la matière organique d'origine naturelle ou anthropique présente dans la pâte argileuse crue. En rouge les objets d'analyse, en bleu le type d'analyses effectuées.



### III.2.2.1.1. Terres utilisées et traitement

Les **quatre terres argileuses de type granitique** et les **trois terres glauconieuse**, caractérisées par des concentrations variables en matière organique (évaluées par spectroscopie infrarouge) ont été utilisées dans le cadre de ces expérimentations (voir Tableau 3). Les terres sélectionnées n'ont pas fait l'objet d'un traitement poussé : elles ont simplement été nettoyées à la main ou au tamis.

Nom	Nature minérale	Matière organique supposée
ARG11	granitique	oui
ARG15	granitique	oui
ARG29	granitique	non
ARG10	granitique	oui
ORMEA2	glauconieuse	non
ORMEA3b	glauconieuse	non
ORMEA4	glauconieuse	non

Tab. III.3. Terres naturelles sélectionnées pour réaliser des éprouvettes expérimentales

### III.2.2.1.2. Ajout de matière organique

De façon à tester l'effet d'un ajout de matière organique, plusieurs de ces terres de référence **ont fait l'objet d'un mélange avec de la cire d'abeille** (voir Tableau 4). Le choix de ce matériau s'est fait pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous avons sélectionné un **matériau cireux**, riche en alcanes linéaires puisque ce type de composé a été identifié dans de nombreux tessons issus de deux de nos sites archéologiques d'étude (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1). La cire d'abeille pouvait également être ajoutée à une pâte argileuse en quantités importantes, contrairement aux cires épicuticulaires végétales. Enfin, des ajouts de cire d'abeille dans la pâte argileuse sont attestés, tant dans des exemples ethnographiques (Vellard, 1939) qu'industriels (Elarde *et al.*, 1968 ; Elarde, 1970 ; Scott, 1934).

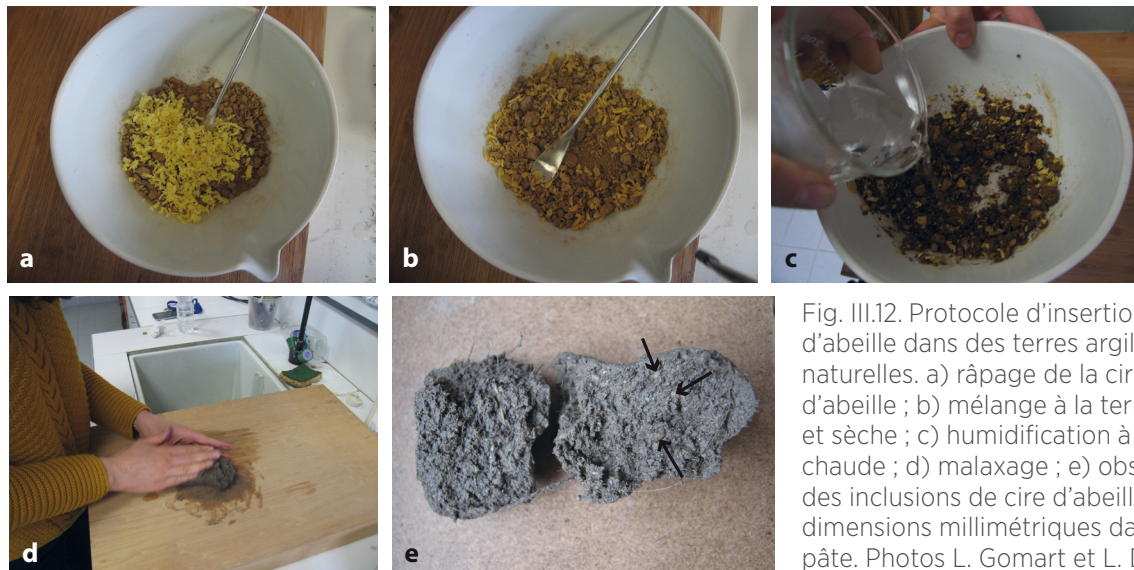


Fig. III.12. Protocole d'insertion de cire d'abeille dans des terres argileuses naturelles. a) râpage de la cire d'abeille ; b) mélange à la terre crue et sèche ; c) humidification à l'eau chaude ; d) malaxage ; e) observation des inclusions de cire d'abeille de dimensions millimétriques dans la pâte. Photos L. Gomart et L. Drieu.

Un premier test a été effectué, en mélangeant de la cire d'abeille à la terre humidifiée. La cire d'abeille, ramollie à l'étuve pendant environ deux heures (60°C), se figeait presque instantanément lorsqu'elle était mélangée à la terre humide, rendant l'homogénéisation impossible. Un autre essai, avec chauffage de la terre humide à l'étuve s'est avéré aussi peu concluant. Un autre protocole a donc été mis en place (voir Figure 12) : la cire d'abeille a été **râpée et mélangée à la terre sèche**, avant d'être **humidifiée à l'eau chaude** (environ 50°C). Le malaxage de la pâte était alors possible et les inclusions de cire d'abeille semblaient se déformer et se fondre partiellement dans la pâte argileuse.

Différents pourcentages massiques de cire d'abeille ont été testés : 1%, 10% et 20% (voir Tableau 4). A 20% de cire d'abeille, la cire était plus difficile à inclure dans la pâte, qui semblait alors plus granuleuse. De plus, la formation d'un colombin s'est avérée impossible avec ce type de pâte.

#### III.2.2.1.3. Cuisson

Les échantillons de terre, avec ou sans ajout de cire d'abeille, ont été façonnés sous la forme de patch spirals, de petites galettes ou de médaillons dans des moules en silicone<sup>7</sup>. Ils ont ensuite fait l'objet d'une cuisson au laboratoire du CEPAM ou au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF - Mines ParisTech)<sup>8</sup>. Dans le cadre de ce travail préliminaire, de larges gammes de température et de durée de cuisson ont été choisies (de 300 à 900°C et de 3 à 6 heures, voir Tableau 4) de façon à évaluer globalement le comportement de la matière organique durant la cuisson.

7. Travail réalisé par M. Gabriele (GéoAzur) et L. Gomart (CEPAM) dans le cadre de la caractérisation des géomatériaux de référence de l'ANR CIMO.

8. Cuissons réalisées par A. Burr (CEMEF) dans le cadre de la caractérisation des géomatériaux de référence de l'ANR CIMO.

### III.2.2.1.4. Chauffage de cire d'abeille pure

Nous avons également souhaité évaluer la **préservation de la cire d'abeille soumise à haute température sans la présence de terre**. Si l'effet d'un chauffage modéré sur la cire d'abeille a déjà fait l'objet d'expérimentations (Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a), les conséquences d'une exposition à de plus hautes températures ont été moins explorées. Dans le cadre de nos expérimentations, nous avons **tenté de reproduire les résultats obtenus par D. Namdar et ses collaborateurs** (Namdar *et al.*, 2009a) et d'élargir la gamme de durées et de températures testées. Quelques dizaines de grammes de cire d'abeille dans des creusets en porcelaines ont été chauffés à deux températures différentes, sur des durées variables, dans un four à moufle (voir Tableau 5).

### III.2.2.1.5. Synthèse de l'expérimentation

Les échantillons analysés dans le cadre de cette expérimentation sont listés dans les deux tableaux suivants (Tableau 4 et Tableau 5). Un unique échantillon a été analysé en GC-MS pour chaque condition d'analyse.

Terre	Ajout de cire d'abeille (% massique)	Remarques complémentaires	Conditions de cuisson
ARG11	-		-
		Moule silicone	300°C, 3h
		Moule silicone	500°C, 3h
		Moule silicone	900°C, 3h
ARG29	-		-
		Moule silicone	300°C, 3h
		Moule silicone	500°C, 3h
		Moule silicone	900°C, 3h
ARG15	-		-
		Moule silicone	300°C, 3h
		Moule silicone	500°C, 3h
		900°C, 3h	
	Oui (10%)		400°C, 3h
Oui (20%)		400°C, 3h	
ARG10	-		-
			300°C, 3h
			500°C, 3h
			900°C, 3h
	Oui (10%)		-
			400°C, 3h
			400°C, 6h
		600°C, 3h	
ORMEA2	-		-
			300°C, 3h
			500°C, 3h
		700°C, 3h	
ORMEA3b	-		-
			300°C, 3h
			500°C, 3h
		700°C, 3h	
ORMEA4	-		-
			300°C, 3h
			500°C, 3h
			700°C, 3h

	Température initiale	Montée en température	Température de palier	Durée du palier
Test 1 <sup>9</sup>	300 °C	30 min	400 °C	2 h
Test 2	20 °C	30 min	200°C	1 h

Tab. III.5. Tests de chauffage de cire d'abeille réalisés dans le cadre de l'analyse de la matière organique d'origine anthropique présente dans la pâte argileuse crue, après cuisson.

Tab. III.4. Epruvettes réalisées dans le cadre de l'analyse de la matière organique d'origine naturelle ou anthropique présente dans la pâte argileuse crue, avant et après cuisson.

9. Conditions expérimentales développées par D. Namdar et ses collaborateurs (Namdar *et al.*, 2009a).

### III.2.2.2. Traitement des surface à chaud : enduction à chaud

Plusieurs des échantillons archéologiques du corpus présentant des surfaces sombres avec le cœur des tranches restées claires, nous avons supposé que les récipients correspondant avaient peut-être subi un **traitement à chaud post-cuisson**. Des expérimentations ont été mises en place de façon à étudier l'absorption de la matière organique lors de tels traitements et les potentiels **marqueurs moléculaires** susceptibles d'en découler et de se préserver dans le temps (voir Figure 13). Nous avons également cherché à étudier les **propriétés d'imperméabilisation** liées à cette technique. L'ensemble de cette expérimentation a été mise en place en collaboration avec C. Lepère (Eveha, CEPAM).

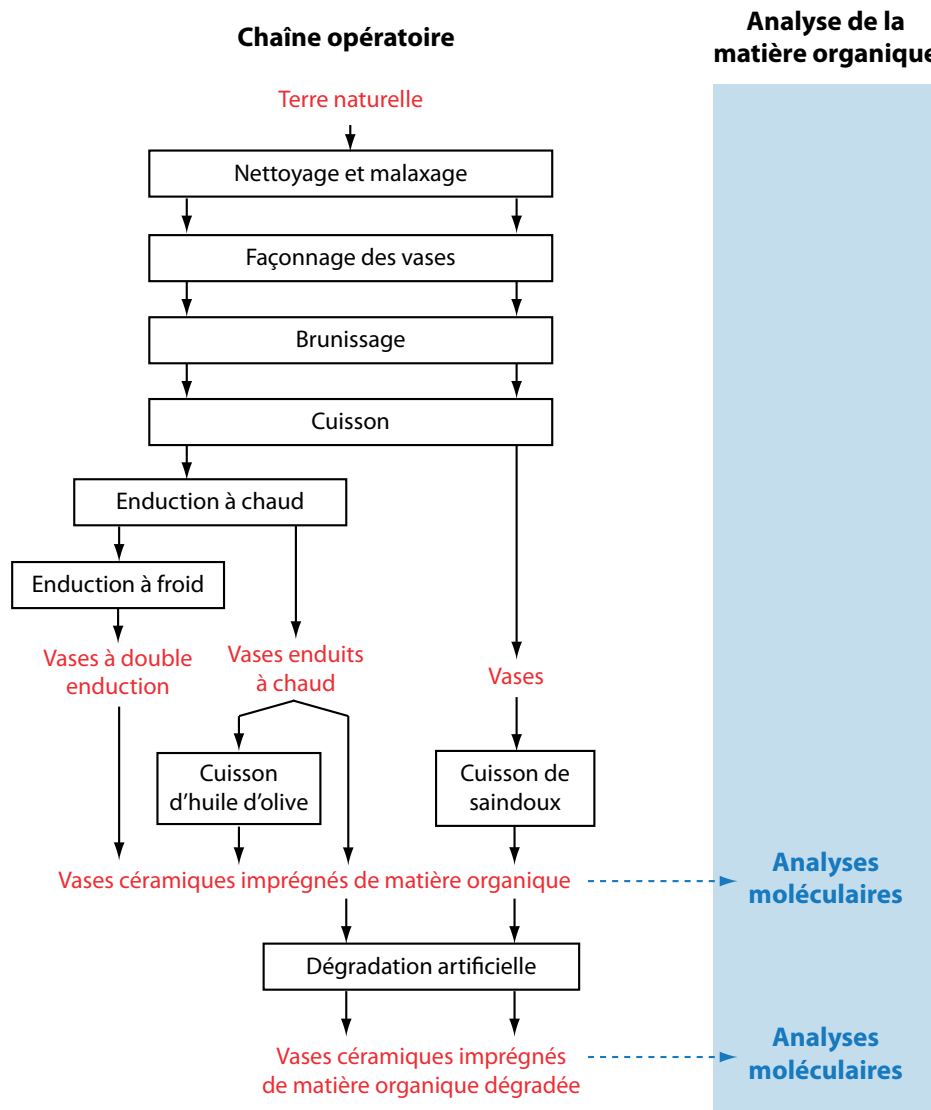


Fig. III.13. Protocole d'expérimentation sur l'enduction à chaud de récipients céramiques. En rouge les objets d'analyse, en bleu le type d'analyses effectuées.



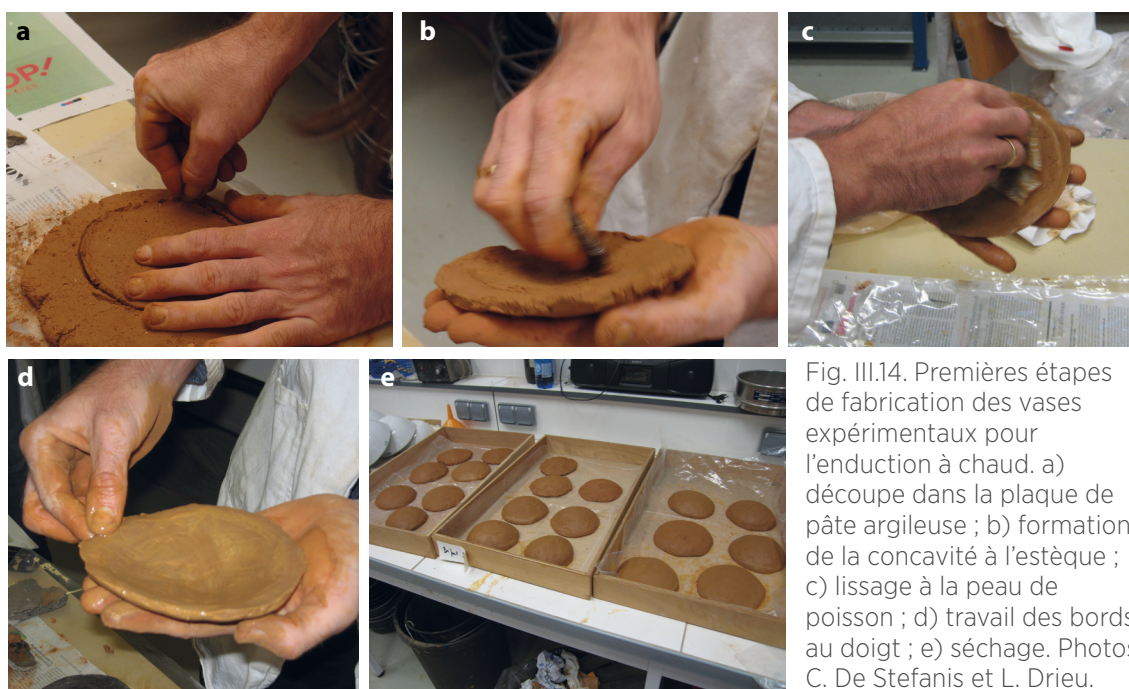


Fig. III.14. Premières étapes de fabrication des vases expérimentaux pour l'enduction à chaud. a) découpe dans la plaque de pâte argileuse ; b) formation de la concavité à l'estèque ; c) lissage à la peau de poisson ; d) travail des bords au doigt ; e) séchage. Photos C. De Stefanis et L. Drieu.

#### III.2.2.2.1. Fabrication des vases

Dans le cadre de cette expérimentation, nous avons fabriqué des petits vases en **argile de grotte dégraissée au quartz pilé**. Pour cela, des plaques de pâte argileuse d'un ou deux centimètres d'épaisseur ont été formées par battage avec le plat de la main ou avec un rouleau à pâtisserie. Des cercles (entre 10 et 12 cm de diamètre) ont été découpés dans cette plaque et travaillés dans la paume de la main avec une estèque et un peu d'eau de façon à former une concavité (voir Figure 14). Les parois des récipients obtenus ont été affinées par battage sur l'extérieur et les surfaces ont été lissées avec une peau de poisson avant d'être laissées à sécher une demi-journée.

Après un séchage partiel, les surfaces ont été homogénéisées par raclage avec un outil en os. Les bords ont été retravaillés en pinçant avec les doigts et en coupant éventuellement le surplus avec un outil en silex. Après cinq jours de séchage, les surfaces de tous les récipients ont été réhumidifiées puis brunies avec un galet.

#### III.2.2.2.2. Paramètres de cuisson et enduction à chaud

Le choix de la substance organique s'est porté sur les graisses animales car les expérimentations de C. Lepère, dans le cadre de son travail de thèse, ont été moins

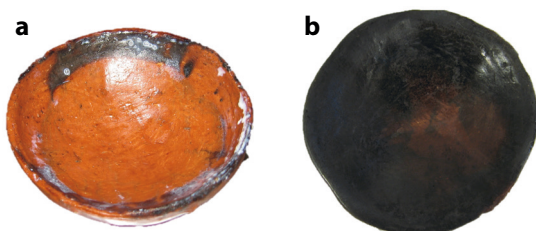


Fig. III.15. Effet des enductions expérimentales : a) au lait ; b) au saindoux.

concluantes avec des produits d'origine végétale (Lepère, 2009, p. 447). De plus, la composition moléculaire des produits laitiers et des graisses sous-cutanées d'animaux domestiques est bien caractérisée (voir Chapitre II, paragraphe 4.2). De **premiers tests d'enduction**,

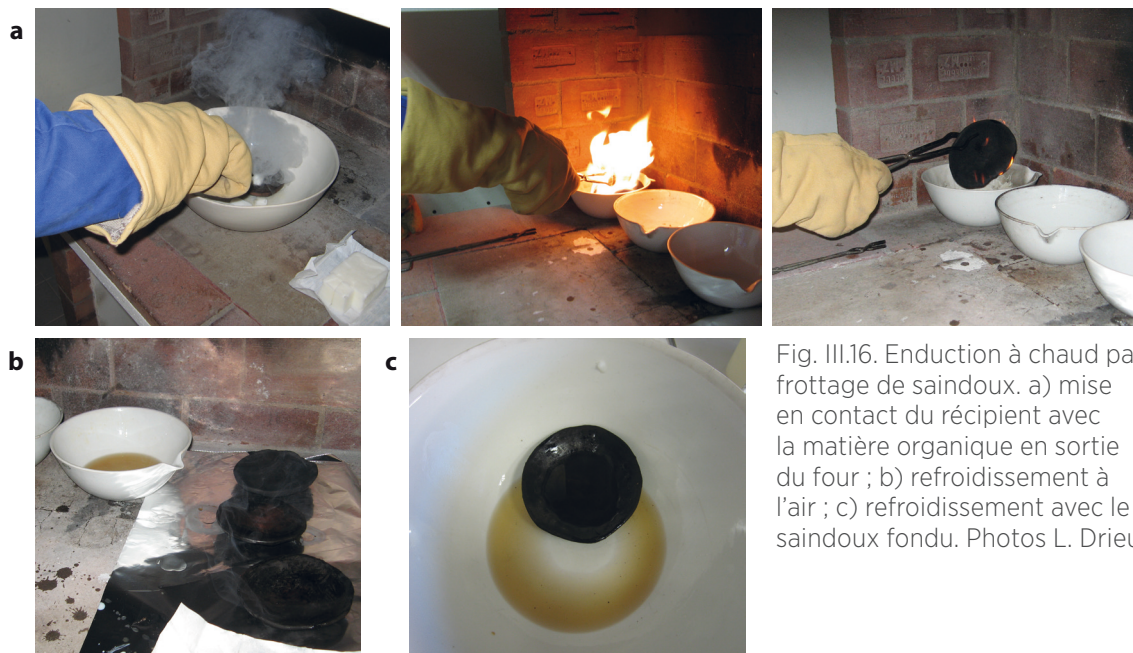


Fig. III.16. Enduction à chaud par frottement de saindoux. a) mise en contact du récipient avec la matière organique en sortie du four ; b) refroidissement à l'air ; c) refroidissement avec le saindoux fondu. Photos L. Drieu.

**effectués avec du lait de vache, se sont avérés non concluants** : seules quelques taches noircies apparaissaient sur la surface des récipients (voir Figure 15a). L'utilisation de **saindoux s'étant en revanche révélée suffisamment efficace** pour noircir intégralement les surfaces des récipients (voir Figure 15b), c'est ce matériau que nous avons utilisé pour l'ensemble des expérimentations. Suivant les observations de C. Lepère (Lepère, 2009, p. 447), nous avons renouvelé le saindoux utilisé après chaque traitement, pour conserver l'efficacité de l'enduction.

Les vases ont été cuits à 650°C (montée en température pendant 1h30 et palier de 45 min), de façon à être au-dessus de la température limite de fonctionnement de l'enduction à chaud (Lepère, 2009, p. 451). En sortie de cuisson, neufs récipients ont été placés dans un creuset en porcelaine et **frottés successivement avec plusieurs morceaux de saindoux jusqu'à noircissement complet** de toutes les surfaces (voir Figure 16). Six de ces récipients ont ensuite été laissés à **refroidir en dehors des creusets**, tandis que les trois autres vases ont **refroidi dans le saindoux fondu**, de manière à simuler un second apport à froid.

#### III.2.2.2.3. Eprouvettes pour évaluer les propriétés de l'enduction à chaud

Trois récipients, **non traités après cuisson, ont été utilisés pour faire cuire du saindoux**, de manière à comparer les apports en saindoux dus à l'enduction à chaud (traitement technique dans le cadre de la fabrication du récipient) et à la simple cuisson (usage du récipient).

Trois des récipients **enduits à chaud** (enduction simple) ont également été utilisés pour faire **cuire une autre substance, dans le but d'évaluer l'effet imperméabilisant de l'enduction à chaud**. C'est de l'huile d'olive qui a été choisie, du fait de sa composition moléculaire très différente de celle du saindoux, notamment concernant les profils de TAGs et de stérols.

Enfin, les trois récipients simplement enduits à chaud et les trois ayant servi à la cuisson de saindoux ont été cassés en plusieurs morceaux pour être dégradés en enceinte climatique.

#### III.2.2.2.4. Synthèse de l'expérimentation - Echantillons analysés

Tous les vases ont fait l'objet d'un ou plusieurs prélèvements en vue d'une analyse moléculaire et l'ensemble de ces échantillonnages est résumé dans le Tableau 6.

Neuf des récipients ont fait l'objet de **trois prélèvements dans l'épaisseur de la paroi (surface interne du vase, cœur de la paroi et surface externe)**. Ces prélèvements, effectués à l'aide d'une micro-meuleuse (voir paragraphe 1.1.1.1, ce chapitre), ont permis d'estimer la **profondeur de pénétration de la matière organique** au sein de la paroi lors de l'enduction à chaud et lors de l'utilisation du récipient grâce à des analyses en GC et GCMS.

Les récipients sélectionnés pour une **dégradation artificielle** ont ensuite été cassés en quatre. Les quatre fragments obtenus ont été enfouis dans du terreau et soumis à une dégradation à 40°C et 80% d'humidité en enceinte climatique sur des durées différentes (1, 2, 3 et 4 semaines), avant de faire l'objet d'une analyse moléculaire.

Répliques	Enduction à chaud au saindoux	Apport de saindoux à froid	Cuisson de matériaux organiques	Echantillonnage	Dégradation artificielle
3	oui	-	-	surface interne	-
				cœur	-
				surface externe	-
				dans toute l'épaisseur	1 semaine
				dans toute l'épaisseur	2 semaines
				dans toute l'épaisseur	3 semaines
				dans toute l'épaisseur	4 semaines
3	oui	oui		dans toute l'épaisseur	-
3	oui	-	Huile d'olive	surface interne	-
				cœur	-
				surface externe	-
3	-	-	Saindoux	surface interne	-
				cœur	-
				surface externe	-
				dans toute l'épaisseur	1 semaine
				dans toute l'épaisseur	2 semaines
				dans toute l'épaisseur	3 semaines
				dans toute l'épaisseur	4 semaines

Tab. III.6. Ensemble des échantillons prélevés et analysés dans le cadre des expérimentations d'enduction à chaud.

#### III.2.2.3. Variation de la porosité par le malaxage de la pâte et le brunissage des surfaces

Un grand nombre d'échantillons du corpus archéologique étudié présentant des traces de brunissage des surfaces plus ou moins poussé, nous avons mis en place une expérimentation

permettant d'évaluer l'effet de ce type de traitement sur l'absorption de la matière organique. Nous avons choisi d'élargir l'expérimentation de façon à étudier, de façon générale, l'effet du **choix des terres, du malaxage de la pâte et du traitement des surfaces sur la porosité du matériau et les quantités de lipides absorbés** (voir Figure 17).

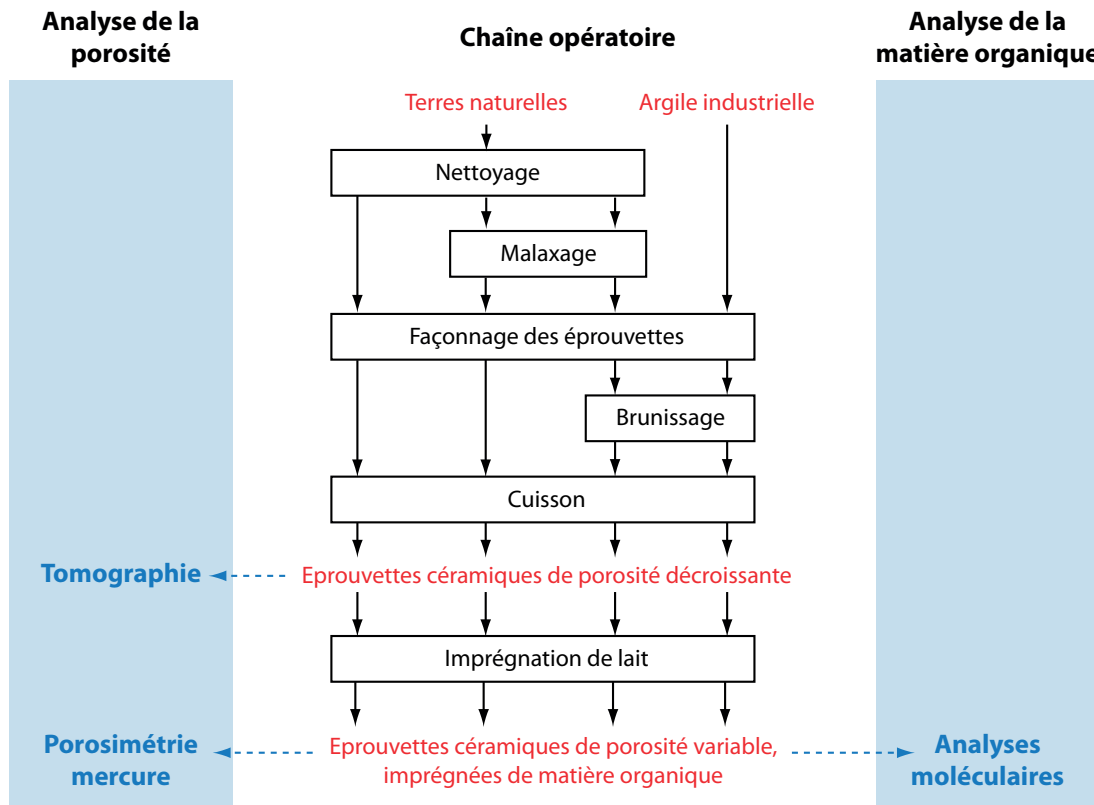


Fig. III.17. Protocole d'expérimentation sur l'absorption de la matière organique d'origine en fonction de la porosité de la céramique. En rouge les objets d'analyse, en bleu le type d'analyses effectuées.

### III.2.2.3.1. Protocole de fabrication des échantillons

Dans le cadre de cette expérimentation, nous avons utilisé une **pâte à base d'argile de grotte dégraissée au quartz pilé**, pour fabriquer des plaquettes rectangulaires de porosité variable (voir Figure 18a).

- Une première partie de cette pâte a été utilisée pour façonner trois rectangles grossiers par pincement avec les doigts (voir Figure 18.I). Leur surface a été légèrement lissée au doigt et à l'eau pour gommer les porosités les plus importantes.
- La deuxième partie de la pâte a été malaxée pendant vingt minutes selon la méthode de « la tête de bélier » de façon à homogénéiser la pâte au maximum et à évacuer autant d'air que possible (voir Figure 18c). Six plaquettes ont été formées grâce à un rouleau à pâtisserie et découpées au couteau (voir Figure 18.II). L'ensemble des faces des plaquettes a été homogénéisé par lissage au doigt et à l'eau.
- De l'argile industrielle a également été utilisée pour fabriquer une dernière série de plaquettes, par simple découpage dans le pain d'argile (voir Figure 18b).

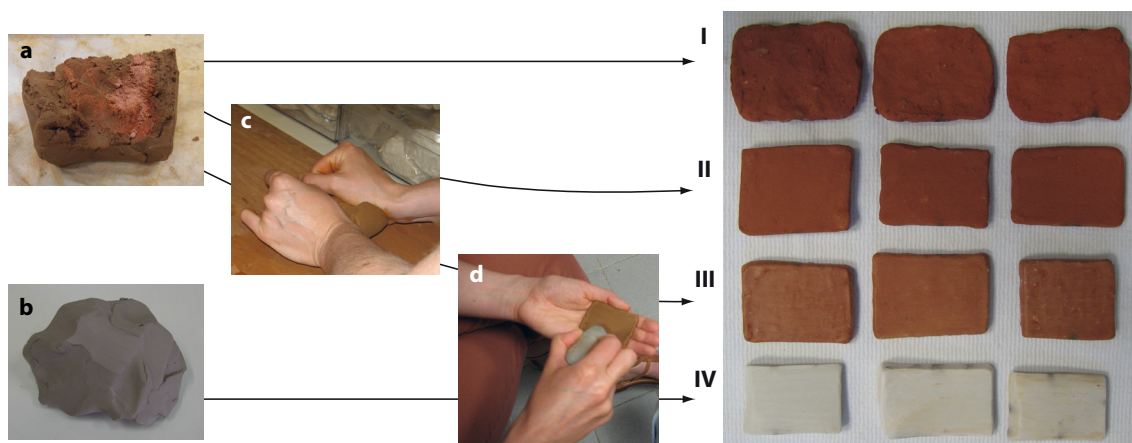


Fig. III.18. Protocole de fabrication de plaquettes expérimentales de différentes porosités. a) ajout du dégraissant à l'argile de grotte ; b) argile industrielle ; c) malaxage de la pâte ; d) brunissage des plaquettes. I) plaquettes en terre naturelle non malaxées et non brunies ; II) plaquettes en terre naturelle malaxée ; III) plaquettes en terre naturelle malaxée et brunies ; IV) plaquettes en argile industrielle brunies. Photos L. Gomart et L. Drieu.

Après un jour de séchage à l'air libre sous un linge, trois des plaquettes à base d'argile de grotte malaxée (Figure 18.III) et les trois plaquettes en argile industrielle (Figure 18.IV) ont été brunies à l'aide d'un galet pendant environ dix minutes sur l'ensemble de leur surface de façon à boucher la porosité (voir Figure 18d).

L'ensemble de ces plaquettes de porosité variable a été cuit dans le four à moufle du CEPAM à 650°C (1h30 de montée en température suivie de 45 minutes de palier).

Du lait, largement exploité par les communautés pré- et protohistoriques, mais aussi très facile à utiliser dans le cadre expérimental, a été utilisé pour imprégner les plaquettes cuites. Celles-ci ont été imprégnées par chauffage dans du lait pendant une heure avec un chauffage progressif jusqu'à 60°C.

#### III.2.2.3.2. Synthèse de l'expérimentation – Echantillons analysés

Les plaquettes ainsi fabriquées et imprégnées de lait ont été divisées en deux parties (voir Tableau 7) : une partie a été sélectionnée pour l'analyse en porosimétrie mercure, une autre a été broyée de façon à extraire les lipides absorbés.

Répliques	Pâte	Malaxage	Brunissage	Fragment	Analyse
3	argile de grotte	-	-	1	Porosité Hg
				2	GC, GC-MS
3	argile de grotte	oui	-	1	Porosité Hg
				2	GC, GC-MS
3	argile de grotte	oui	oui	1	Porosité Hg
				2	GC, GC-MS
3	industrielle	(réalisé mécaniquement)	oui	1	Porosité Hg
				2	GC, GC-MS

Tab. III.7. Eprouvettes réalisées dans le cadre de l'analyse de l'absorption et de la préservation de la matière organique en fonction de la porosité de la céramique.

#### III.2.2.4. Comparaison de l'absorption de la matière organique en fonction du mode d'utilisation de la céramique.

Au sein de plusieurs des corpus archéologiques étudiés, une partie des céramiques ne semblait pas destinée à la cuisson (récipients très ouverts ou très petits, par exemple). Nous avons donc mis en place des tests de façon à comparer les **modalités d'absorption de la matière organique dans des céramiques utilisées de différentes manières**.

Dans le cadre de cette expérimentation, des plaquettes en **argile de grotte dégraissée au quartz pilé** ont été fabriquées et cuites à 650°C (1h30 de montée en température, suivie d'1h de refroidissement). Elles ont ensuite été imprégnées dans le lait selon différentes modalités décrites dans le Tableau 8, de façon à simuler le fonctionnement de céramique impliquant ou non une cuisson, avec **différentes intensités d'usage, en termes de durée et de répétition**.

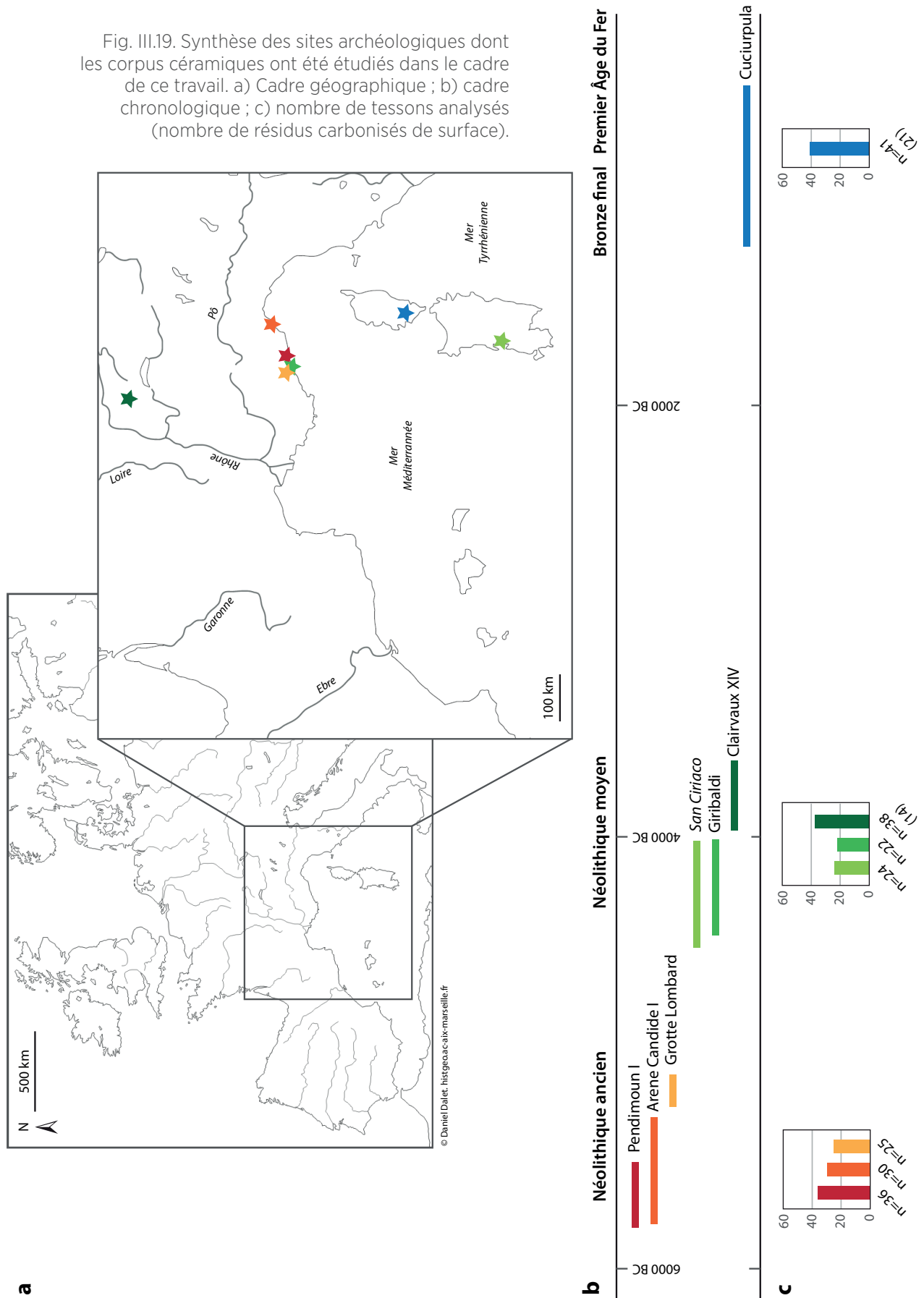
Répliques	Type d'imprégnation	Durée d'imprégnation	Répétition de l'imprégnation
3	trempage	1h	1
4	chauffage	30 min	1
4	chauffage	1h	1
4	chauffage	3h	1
3	chauffage	1h	3
3	chauffage	1h	6
3	chauffage	1h	9

Tab. III.8. Différentes modalités d'imprégnation de plaquettes expérimentales avec du lait.

### III.3. SITES ARCHÉOLOGIQUES D'ÉTUDE

Les corpus céramiques étudiés dans le cadre de ce travail proviennent de **contextes chrono-culturels très variés** : depuis les céramiques *Impressa* de l'arc liguro-provençal au début du VI<sup>ème</sup> millénaire jusqu'à la première moitié du I<sup>er</sup> millénaire, au cours du premier Âge du Fer corse (voir Figure 19). L'intérêt de ce corpus hétérogène réside dans la **diversité des chaînes opératoires céramiques et des contextes d'enfouissement** qui sont représentés, une diversité permettant d'évaluer le comportement de la matière organique dans les céramiques selon une grande variété de modalités. L'étude de la matière organique préservée dans les récipients issus de ces sites permettra, d'autre part, d'ouvrir des **fenêtres chrono-culturelles** sur les **modalités de fabrication** des récipients céramiques, mais aussi sur **leur fonction**, lorsque la matière organique est suffisamment bien préservée.

Les **sites archéologiques étudiés seront présentés dans cette partie**. Dans le cadre de ce travail, deux aspects des cultures étudiées nous ont semblé importants à développer pour chaque site : les données relatives au **système technique céramique**, d'une part, et **l'exploitation des substances organiques d'origine naturelle**, d'autre part, notamment celles qui relèvent du domaine alimentaire. Nous nous attacherons donc dans cette partie à les décrire succinctement pour chacun des sites étudiés.



### III.3.1. ABRI PENDIMOUN

#### III.3.1.1. Contexte archéologique

##### III.3.1.1.1. Le site

Le site de l'Abri Pendimoun est situé sur la commune de Castellar dans les Alpes-Maritimes. Il est localisé à environ 690 m d'altitude, dans un massif calcaire, au nord de Menton et à moins d'un kilomètre de la frontière italienne (Barral, 1958 ; Binder *et al.*, 1993). Situé à l'interface entre les sphères ligures et provençales, ce site a livré, avec le site des Arene Candide, **l'une des séquences de référence du Néolithique de la Méditerranée de l'Ouest** (Binder *et al.*, 1993 ; 2008b ; Binder et Sénépart, 2010). Sa séquence sédimentaire s'étend en effet depuis l'Epipaléolithique jusqu'aux périodes historiques, avec, en particulier, une stratigraphie bien développée entre le VI<sup>ème</sup> et le III<sup>ème</sup> millénaire (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a).

Le site a d'abord fait l'objet de fouilles par L. Barral et une équipe du Musée d'anthropologie préhistorique de Monaco entre 1955 et 1956 (Barral, 1958). De nouvelles fouilles ont par la suite été entreprises par D. Binder de 1985 à 1992, suivies d'une seconde campagne entre 1997 et 2006 (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a ; Binder et Sénépart, 2010 ; voir Figure 20).

Le site, un abri sous-roche peu profond, se situe sur une interface entre le calcaire jurassique constituant le massif de l'Orméa et des marno-calcaires du Crétacé (Binder *et al.*, 1993 ; Binder et Sénépart, 2010). Une partie des vestiges archéologiques est située sous le surplomb (environ 15 m<sup>2</sup>), mais les couches d'occupation s'étendent au-delà de l'abri

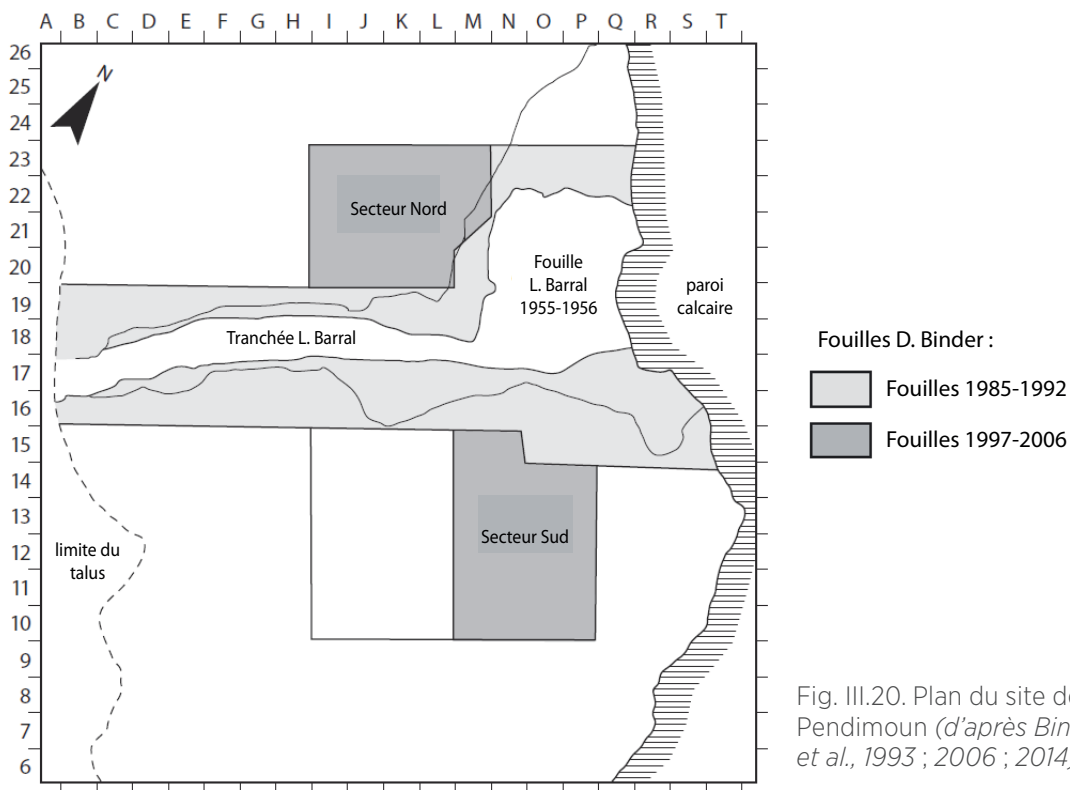


Fig. III.20. Plan du site de Pendimoun (d'après Binder *et al.*, 1993 ; 2006 ; 2014).



proprement-dit (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a). Une partie de la zone nord n'a pas pu être fouillée en raison de la présence d'un chaos de bloc ; il n'est donc pas exclu que les zones d'occupation soient plus étendues que ce qui est connu actuellement (Binder *et al.*, 1993).

Lors des fouilles Barral, une tranchée de 15 m de long a été creusée pour permettre l'évacuation des déblais de fouilles (Barral, 1958 ; voir Figure 20). Cette tranchée a défini **deux secteurs (Nord et Sud)** pour les fouilles des années 1990 et 2000 (Binder *et al.*, 2008a) et, creusée sur toute l'épaisseur de la stratigraphie, elle a rendu les raccords stratigraphiques entre les secteurs nord et sud complexes à établir (Binder *et al.*, 1993).

La stratigraphie du site, principalement liée à des activités humaines et constituée de matériaux caillouteux, de limons et de cendres, se développe sur environ 3 m d'épaisseur (Binder *et al.*, 2008a). Celle-ci met en évidence une discontinuité des occupations sur une période de 12 000 ans (Binder *et al.*, 2008a), avec l'accumulation d'occupations épisodiques formant des unités de dimensions réduites (Binder *et al.*, 2008a). Elle couvre en effet l'ensemble de l'Holocène, avec des séquences d'occupations principalement à l'Épipaléolithique (X<sup>ème</sup> millénaire BC), et tout au long du Néolithique (VI<sup>ème</sup> et V<sup>ème</sup> millénaire, puis III<sup>ème</sup> millénaire ; Binder *et al.*, 1993 ; Binder *et al.*, 2008a). Quelques occupations de moindre importance sont également à signaler au cours de la Protohistoire et de l'Antiquité, jusqu'au Haut Moyen-Âge (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a).

Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons sur la séquence Impresso-cardiale du site et en particulier sur les **premières phases d'occupation liées au complexe de la céramique *Impressa***, datées entre 5730 et 5480 cal. BC (Binder et Sénépart, 2010).

#### III.3.1.1.2. Matériel céramique *Impressa*

Le matériel céramique est présent en quantités très importantes dans l'horizon *Impressa* ; **cent vingt-six individus, plus ou moins complets**, ont pu être individualisés (Binder et Sénépart, 2010 ; Gomart *et al.*, sous presse).

Les premières analyses effectuées sur les pâtes céramiques, distinguant des pâtes à inclusions glauconieuses et des terres issues de la dégradation de roches cristallines (Binder et Sénépart, 2010), ont été affinées au cours du travail de doctorat de M. Gabriele (Gabriele, 2014). Les analyses minéralogiques et pétrographiques aux échelles macro- et microscopiques réalisées ont permis de distinguer trois groupes de pâte (Gabriele, 2014, p. 223-225) :

- **Pâtes de type granitique** (environ 15% du corpus céramique), identifiables grâce à la présence de quartz, de feldspaths et parfois de micas. Ces minéraux peuvent présenter des déformations microscopiques typiques de roches mylonitiques. Des inclusions végétales, identifiables grâce à leurs empreintes ou à leurs restes carbonisés sont régulièrement détectées.
- **Pâtes de type glauconieux**, principalement constituées de glauconie avec diverses inclusions : fractions de roches, éclats osseux et fragments végétaux (environ 48% du corpus).

— **Pâtes mixtes** : mélanges de pâtes granitiques et glauconieuses, dans des proportions variables (34% du corpus).

Les pâtes glauconieuses, particulièrement adaptées au travail céramique, sont probablement d'**origine locale**, puisque ce type de dépôt argileux existe à proximité immédiate de l'Abri Pendimoun (Basso *et al.*, 2006 ; Gabriele, 2014, p. 255). Concernant les pâtes granitiques, aucun dépôt local n'est susceptible d'avoir fourni ce type de terre : ceux-ci sont au contraire situés à **longue distance** (entre 50 et 80 kilomètres), dans le massif de l'Argentera-Mercantour ou dans le massif des Maures-Tanneron (Manen *et al.*, 2006 ; Gabriele, 2014, p. 256-257). Les déformations mylonitiques identifiées au sein des minéraux granitiques inclus dans les pâtes étant caractéristiques de zones de déformation ductile liées à l'orogénèse alpine, l'origine de ces matériaux argileux a été identifiée dans le massif de l'Argentera-Mercantour (Gabriele, 2014, p. 257).

Bien que présentant une grande variété de formes et de formats, les récipients *Impressa* de Pendimoun sont, de manière générale, plutôt ouverts (formes sphéroïdes, cylindriques et tronconiques ouvertes ; voir Figure 21 ; Binder *et al.*, 1993 ; 2008a ; Binder et Sénépart, 2010). Des récipients plus refermés tels que des jarres de petite dimension avec un col resserré ont également été identifiés (Binder et Sénépart, 2010). Quelques céramiques semblent avoir été utilisées pour le puisage, d'autres pour le stockage (grandes jarres caractérisées par des parois droites ; Binder et Sénépart, 2010). Les fonds sont de forme variable (concaves, aplatis ou plats ; Binder *et al.*, 1993) et les vases sont parfois munis de languettes non perforées ou à perforation verticale, ainsi que de préhensions de forme conique (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a). Le corpus céramique présente des traits morphologiques

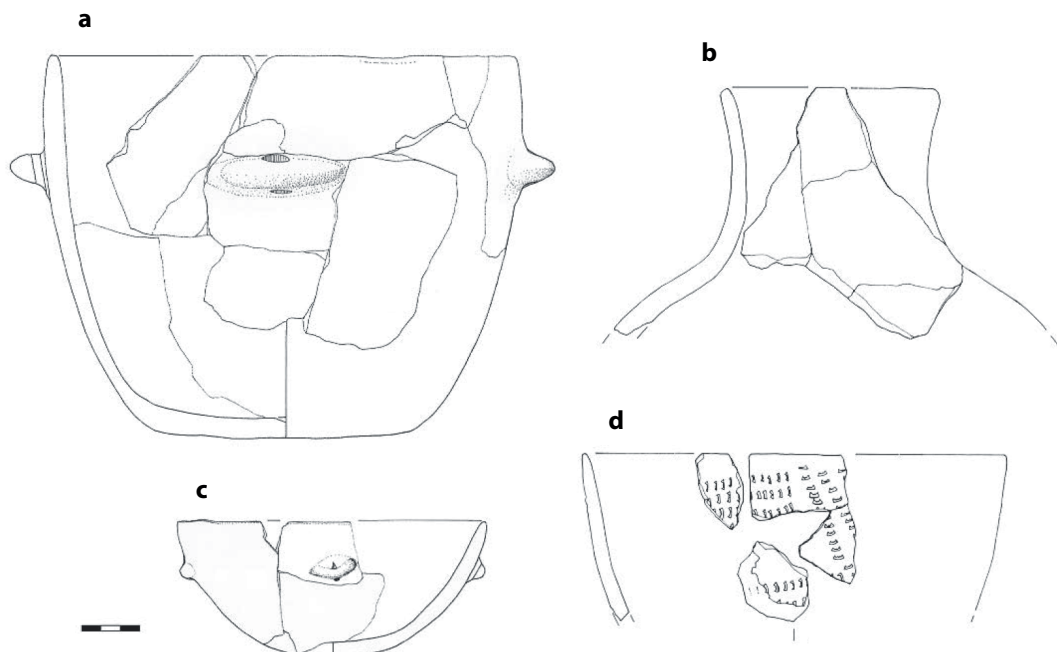


Fig. III.21. Exemples de récipients céramiques *Impressa* de Pendimoun. a) jatte à fond plat ; b) bouteille ; c) coupe ; d) coupe profonde (d'après Binder et Sénépart, 2010).

communs à la production céramique de sites *Impressa* d'Italie et du Languedoc (jattes et bols à fond aplati, coupes, jarres et bouteilles ; Binder et Sénépart, 2010).

La surface cabossée des céramiques avait permis de supposer dans un premier temps que celles-ci avaient été façonnées par creusement et étirement d'une masse de pâte argileuse (Binder *et al.*, 1993) ou par battage (Binder *et al.*, 2008a ; Binder et Sénépart, 2010). Les récentes analyses technologiques, combinant observations macroscopiques et analyse par microtomographie dans le cadre de l'ANR CIMO, ont permis de mieux appréhender les méthodes de façonnage employées pour la fabrication des récipients céramiques *Impressa* de l'Abri Pendimoun (Gomart *et al.*, sous presse). Ces nouvelles analyses ont montré que les récipients ont été montés par **assemblage de petits éléments en pâte argileuse**. Ces éléments, fabriqués à partir d'un colombin enroulé en spirale de façon à former un patch circulaire, sont juxtaposés et fusionnés pour construire les parois des récipients. Cette méthode de façonnage, inédite tant d'un point de vue archéologique qu'ethnographique, a été utilisée pour fabriquer l'ensemble des récipients *Impressa* du site, quelles que soit les formes et les types de pâte argileuse.

Lorsqu'ils existent, notamment sur les récipients à fond plat, les décors sont réalisés à l'aide de petits outils comme les ongles ou diverses coquilles (patelles, cardium, etc.), par impression, incision ou pincement (Binder *et al.*, 1993 ; Cassard, en cours). Les motifs sont généralement disposés en bandes horizontales et parfois sous la forme de panneaux (Binder *et al.*, 1993).

Dans les horizons *Impressa*, les récipients sans décors ne sont pas rares ; leur surface est alors **lissée ou soigneusement brunie**, en particulier pour les petits récipients (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a ; Binder et Maggi, 2001). L'intensité du traitement de surface dépend cependant du type de pâte argileuse : les surfaces en terres granitiques sont moins transformées, peut-être du fait de la nature de la pâte, riche en inclusions non plastiques, qui rend difficile un brunissage poussé (Binder et Sénépart, 2010).

#### III.3.1.1.3. Economie de subsistance et statut du site

Les restes fauniques sont peu nombreux dans les horizons *Impressa* de l'Abri Pendimoun, surtout par comparaison avec l'abondance du mobilier céramique (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a). Les **ovi-caprinés domestiques**, principalement des moutons, représentent 80% de l'assemblage faunique (Binder *et al.*, 1993 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013), les bovins, avec quelque rares attestations de cochons composent le reste des animaux domestiques (Rowley-Conwy *et al.*, 2013). L'utilisation de l'abri pour le parcage des petits ruminants est attestée par les niveaux de fumier (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a ; Binder et Sénépart, 2010) mais les modalités d'exploitation de ces animaux n'ont pas pu être déterminées car l'âge d'abattage n'a pu être évalué que pour trop peu d'individus (Rowley-Conwy *et al.*, 2013).

La faune chassée est très restreinte et principalement représentée par le lièvre, mais aussi le cerf et le chat sauvage (Binder *et al.*, 2008a ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013). L'exploitation de

**coquillages marins de milieux rocheux** (principalement des patelles mais aussi des troques) a également été mise en évidence par les analyses malacologiques (Binder *et al.*, 1993).

Les vestiges de végétaux sont relativement bien représentés au cours de la phase *Impressa* : les analyses de macrorestes carbonisés et de phytolithes ont pu mettre en évidence l'exploitation de blé amidonnier (*T. dicocum*), d'orge polystique nue (*Hordeum vulgare* var. *nudum*) et d'en grain (communication personnelle L. Bouby ; Binder *et al.*, 1993 ; 2008a). Élément important de l'économie de subsistance *Impressa*, **ces céréales ont fait l'objet de traitements** (dépiquage, vannage) **et de transformations** (mouture à l'aide de molettes en roche tenace) au sein même de l'abri (communication personnelle L. Bouby ; Binder *et al.*, 2008a ; Delhon *et al.*, 2016). Des activités de cueillette sont également attestées grâce à l'identification de pépins de vigne sauvage, de noisettes, de glands de chêne (communication personnelle L. Bouby ; Binder *et al.*, 1993 ; 2008a).

Au Néolithique ancien, l'environnement du site est caractérisé par une prédominance de la chênaie caducifoliée, mise en évidence par les analyses anthracologiques, avec une légère ouverture du milieu (chêne sempervirent, arbousier, genévrier et pistachier ; Battentier *et al.*, 2015 ; Battentier, en cours ; Thiébaud, 2001). Ce profil anthracologique peut être lié à des conditions climatiques particulières, mais également à l'impact des activités humaines, comme l'élevage de petits ruminants domestiques sur le site (Battentier *et al.*, 2015 ; Battentier, en cours).

La diversité des vestiges archéologiques des horizons *Impressa* plaide en faveur **d'occupations discontinues du site, sur des durées longues et pour des activités variées et spécialisées**. Selon les résultats d'analyses des isotopes stables du carbone et de l'oxygène sur des coquilles de patelles, le rythme d'occupation n'était cependant pas directement corrélé aux saisons (Binder *et al.*, 2008a).

Peu d'aménagements de l'espace ont été observés pour les phases *Impressa*, à l'exception de quelques cuvettes (Binder *et al.*, 2008a) et structures de combustions (Binder et Sénépart, 2010). Comme en témoigne la stratigraphie du site, l'abri a été périodiquement utilisé pour le **parcage d'un nombre limité de petits ruminants** dans le cadre d'activités pastorales mais également pour des activités techniques et domestiques, notamment la **production céramique** (Binder *et al.*, 1993 ; 2008a ; Binder et Sénépart, 2010). **De la pâte crue, manifestement travaillée** (communication personnelle L. Gomart), a en effet été retrouvée en grande quantité dans le secteur nord de la fouille, dans toutes les unités stratigraphiques correspondant à la phase *Impressa* (Binder et Sénépart, 2010). Ce type d'activité est favorisé par les conditions idéales offertes par le site : abondance des ressources en eau, en terres argileuses et en matériaux pouvant être utilisés comme dégraissant (Binder *et al.*, 2008a). Une meule de cuisson pourrait par ailleurs être attestée dans les niveaux inférieurs de l'*Impressa* sous la forme d'une cuvette peu profonde remplie de cendres (Binder *et al.*, 2008a).

Les premières sociétés néolithiques de l'arc liguro-provençal avaient une gestion organisée du territoire, avec un faisceau de diverses activités, complémentaires les unes des autres et structurées en réseau. Comme pour le site des Arene Candide, les occupations temporaires et spécialisées de l'Abri Pendimoun ne sauraient représenter la totalité de l'économie de subsistance *Impressa*.

### III.3.1.2. Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage, qui concerne trente-six tessons (voir Tableau 9), a été réalisé de façon à prélever des échantillons **des deux types de pâte (granitique et glauconieuse), mais également en prenant en compte les pâtes mixtes**.

De plus, les échantillons ont été prélevés de façon à analyser des céramiques issues à la fois des **secteurs nord et sud**. En effet, ces différences de secteur sont susceptibles d'induire une préservation différentielle : plus ou moins de circulation d'eau, intensité variable du parcage des animaux domestiques, etc. Selon les activités qui avaient lieu dans les différentes zones du site, il n'est pas exclu, en outre, que les récipients aient pu avoir des fonctions différentes.

Enfin, les échantillons ont été sélectionnés selon leur **degré de carbonatation**, de façon à évaluer l'effet de la circulation d'eau et du dépôt de concrétions carbonatées sur la préservation des lipides (voir Figure 22). Les concrétions de carbonate de calcium ont, en outre, fait l'objet d'un prélèvement spécifique de manière à rendre compte d'une éventuelle contamination par des phénomènes taphonomiques.

n° vase	n° tesson	Phase	Secteur	Carré ou prélèvement	US	Pâte céramique	n° chimie
34	244M19		Nord	M19	244	granitique	LD10732
26	30061		Nord	Prel 30016	30016	granitique	LD10729
	47548	4D	Nord	Prel 47724	47647	granitique	LD10712
	47544	4D	Nord	Prel 47724	47647	granitique	LD10715
	47855	4D (base)	Nord	Prel 47958	47799	glauconieuse	LD10722
	47930	4D	Nord	Prel 47915	47800	granitique	LD10723
	48021	4D (base)	Nord	Prel 48045	47801	glauconieuse	LD10721
	48084	4D	Nord	Prel 48046	47801	granitique	LD10713
	48095	4D	Nord	Prel 48046	47801	granitique	LD10714
	48123	4D	Nord	Prel 48120	47801	granitique	LD10710
	48026	4D (base)	Nord	Prel 48120	47801	glauconieuse	LD10717
	47383	4D (base)	Nord	Prel 48120	47801	glauconieuse	LD10720
	47987	4D (base)	Nord	Prel 48150	47801	glauconieuse	LD10716
	47986	4D (base)	Nord	Prel 48150	47801	glauconieuse	LD10719
	48233	4D (base)	Nord	Prel 48229	47803	glauconieuse	LD10718
	48174	4D	Nord	Prel 48142	48159	granitique	LD10711
65A	47974		Nord	Prel 47915	47647	granitique	LD10734
	26650		Sud	Prel 26548	5711	glauconieuse	LD10708
	26618		Sud	Prel 26550	5711	glauconieuse	LD10701
	26702		Sud	Prel 26551	5711	glauconieuse	LD10702
	26855		Sud	Prel 26716	5711	glauconieuse	LD10704

n° vase	n° tesson	Phase	Secteur	Carré ou prélèvement	US	Pâte céramique	n° chimie
	26816		Sud	Prel 26717	5711	glaucouneuse	LD10700
	26938		Sud	Prel 26827	5711	glaucouneuse	LD10703
	26986		Sud	Prel 26900	5711	glaucouneuse	LD10709
52	28461		Sud	Prel 28382	5711	mixte tendance glaucouneuse	LD10730
44.95	26880		Sud	Prel 26885	26884	granitique	LD10735
	27246	4A1	Sud		27226	granitique	LD10705
	27452	4A2	Sud		27354	granitique	LD10706
	27450	4A2	Sud		27354	granitique	LD10707
47	27778		Sud	Prel 27751	27743	granitique	LD10733
50	50002		Sud	I19	(I) hors strati	granitique	LD10728
38	58367		Sud	O15	IX	granitique	LD10731
36	59037		Sud	O16	IX	mixte tendance glaucouneuse	LD10726
64	59393		Sud	P15	IX	mixte tendance granitique	LD10725
61	59391		Sud	P15	IX	mixte tendance glaucouneuse	LD10727
39	58949		Sud	O16	VI VII	granitique	LD10724

Tab. III.9. Liste des échantillons analysés à l'Abri Pendimoun. n=36.

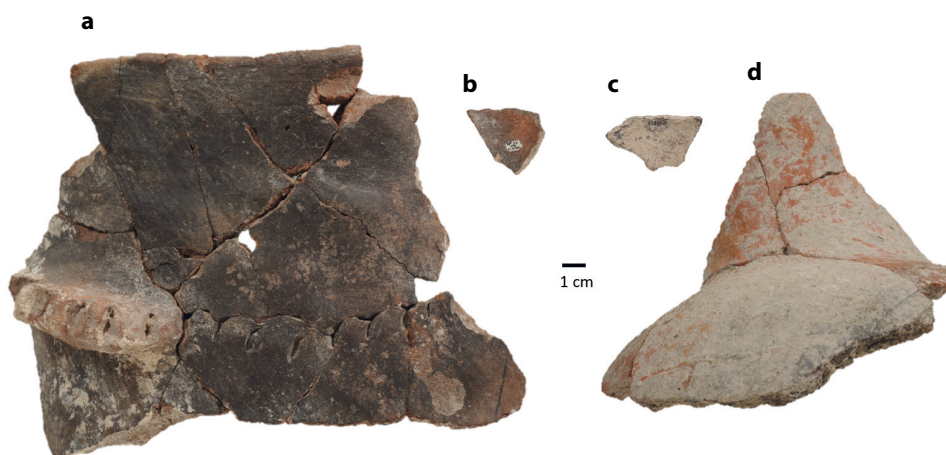


Fig. III.22. Exemples de vases et tessons échantillonnés à Pendimoun : a et b) sans encroûtements de carbonates de calcium, c et d) avec encroûtements de carbonates de calcium.

### III.3.2. ARENE CANDIDE

#### III.3.2.1. Contexte archéologique

##### III.3.2.1.1. Le site

Le site des Arene Candide est situé sur la commune de Finale Ligure, dans la province de Savona en Italie, dans une zone riche en grottes ayant livré des indices d'occupations pré- et protohistoriques (Maggi, 1997b). Située à environ 90 m d'altitude dans une falaise calcaire du promontoire de la Caprazoppa et directement ouverte sur la mer, la grotte se développe sur environ 70 m de long, parallèlement à la paroi, avec plusieurs ouvertures dans la falaise (voir Figure 23 et Fanucci et Firpo, 1999 ; Maggi, 1997b). Le site a fait l'objet de multiples campagnes de fouilles depuis XIX<sup>ème</sup> siècle (Binder et Maggi, 2001 ; Maggi, 1997b).

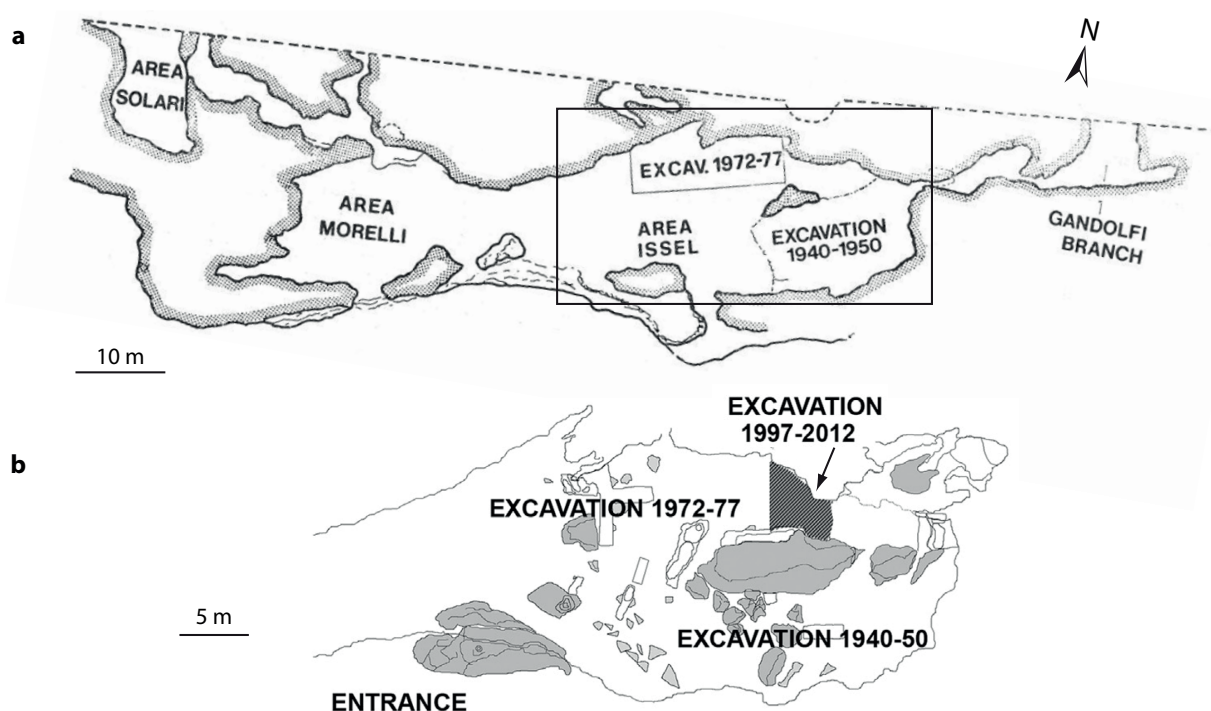


Fig. III.23. Plan de la grotte des Arene Candide : a) plan général; b) plan de la partie est avec les zones qui ont fait l'objet des fouilles successives (d'après Arobba *et al.*, 2017 ; Maggi, 1997b, p. 14-15). Dessin R. Maggi.

Le site des Arene Candide possède une stratigraphie très détaillée depuis la fin du Pléistocène et au cours de l'Holocène (Branch *et al.*, 2014) et a, en particulier, livré l'une des **séquences de référence du Néolithique de l'ouest méditerranéen** (Arobba *et al.*, 2017 ; Binder et Maggi, 2001 ; Binder et Sénépart, 2010). Ces premières occupations néolithiques témoignent d'une diffusion à la fois rapide et discontinue du Néolithique en Méditerranée occidentale car elles apparaissent quelques siècles seulement après les premières occupations néolithiques dans le sud de l'Italie (Pouilles, Basilicate et Calabre ; Binder et Guilaine, 1999 ; Binder *et al.*, soumis). Dans le cadre de notre travail, nous nous focaliserons sur **la céramique *Impressa* et *cardiale*, issue des premières étapes d'occupation de la grotte** par les néolithiques, à partir de 5800 cal BCE (Arobba *et al.*, 2017).

#### III.3.2.1.2. Matériel céramique *Impressa*

Le remontage des récipients céramiques issus des fouilles Bernabò Brea (1940-1950) et Tinè (1972-1977) a mis en évidence le mélange des différentes phases du Néolithique ancien (Biagi et Starnini, 2016 ; Binder et Maggi, 2001 ; Maggi, 1997a ; Panelli, en cours ; Traverso, 1999). Les deux horizons ont cependant pu être distingués grâce à l'analyse des décors céramiques.

Une première phase (entre 5800 et 5600 cal BCE) a été identifiée à partir des décors réalisés principalement au sillon d'impression (impressions en bandes verticales, sillons d'impression sous forme de séquence ou de panneaux et lèvres imprimées), réalisés par impression à l'ongle, avec des outils courts en os ou en bois ou par pincement (Arobba *et al.*, 2017 ; Binder et Maggi, 2001 ; Maggi et Starnini, 1997 ; Traverso, 1999). Une deuxième étape



Fig. III.24. Exemples de formes céramiques imprimées des Arenne Candide : a) fouilles Bernabò Brea (1940-1950 ; d'après Maggi et Starnini, 1997, p. 294-299) ; b) fouilles Tinè (1972-1977 ; d'après Odetti et al., 1999, p.344-377). Dessins R. Maggi, E. Starnini et A. Traverso.

d'occupation, entre 5400 and 5000 cal BCE, est liée à l'apparition du cardium comme outil pour réaliser les décors par impression pivotante ou trainée (Arobba *et al.*, 2017 ; Binder et Maggi, 2001). Pour l'ensemble des céramiques Impresso-cardiales, **les surfaces sont généralement brunies** (Maggi et Starnini, 1997).

Du point de vue morphologique, les récipients présentent peu de variabilité typologique : jarres, bouteilles à col haut, bols profonds, récipients de forme ovoïde et



écuelles sphériques font partie des formes les plus communes et présentent généralement des fonds plats (voir Figure 24 et Maggi et Starnini, 1997 ; Panelli, en cours ; Traverso, 1999). Les récipients ont généralement un diamètre entre 20 et 30 cm, bien que de très grands récipients soient également attestés (Maggi et Starnini, 1997). Les préhensions sont principalement représentées par des tenons et des boutons ainsi que des languettes avec ou sans perforations (Maggi et Starnini, 1997 ; Traverso, 1999).

Comme à l'Abri Pendimoun, les récentes analyses technologiques dans le cadre de l'ANR CIMO ont permis d'identifier une **technique de façonnage par assemblage de patches spiralés** pour l'ensemble des récipients *Impressa* aux Arene Candide, quelles que soit les formes et les types de pâte argileuse (Gomart *et al.*, sous presse).

D'un point de vue pétrographique, **plusieurs types de pâtes** ont été distingués (Capelli *et al.*, 2007 ; sous presse ; Ferraris et Ottomano, 1997). Un premier groupe est caractérisé par des inclusions de quartzite et de fragments de gneiss, avec parfois des ajouts de calcite ou de chamotte (Ferraris et Ottomano, 1997). Un second groupe se distingue par une argile très rouge (*Terra Rossa*), riche en fer, d'origine locale, contenant parfois des inclusions de quartz ou de calcaire et dégraissée à la calcite pilée (Ferraris et Ottomano, 1997). Des terres, riches en schistes, sont représentés par un plus petit nombre d'individus au sein de l'assemblage céramique (Ferraris et Ottomano, 1997 ; Mannoni, 1997). Des récipients riches en inclusions de gneiss, d'ophiolites ou de roches volcaniques témoignent, par ailleurs, d'importations de terres depuis d'autres régions de Ligurie, la Corse ou le Latium (Capelli *et al.*, sous presse ; Ferraris et Ottomano, 1997 ; Mannoni, 1997).

Lorsque la calcite est présente dans la céramique, sa forme cristalline indique que les récipients ont été **cuits à des températures inférieures à 800°C** (Ferraris et Ottomano, 1997).

#### III.3.2.1.3. Economie de subsistance et statut du site

Les assemblages fauniques issus des niveaux du Néolithique ancien sont nettement dominés par **les animaux domestiques, notamment le mouton** et, dans une moindre mesure, la chèvre (Rowley-Conwy, 1997 ; Sorrentino, 1999). Très peu de bovidés domestiques ont été identifiés, et les suidés retrouvés dans les niveaux du Néolithique ancien étaient probablement sauvages (Rowley-Conwy, 1997 ; 2013). L'analyse des profils d'abattage suggère une exploitation mixte des petits ruminants, **pour leur lait et leur viande** et peut-être leur laine (Rowley-Conwy, 1997 ; 2013 ; Sorrentino, 1999). La présence de nombreuses dents de lait, et de squelettes presque complets suggère que la grotte a pu servir pour le parcage des petits ruminants (Sorrentino, 1999).

La faune sauvage est caractérisée par son **abondance et sa grande diversité** : cerf, bouquetin, chevreuil, lièvre, martre, blaireau, chat sauvage, mulot, rapaces, etc. (Rowley-Conwy, 1997 ; Sorrentino, 1999). Le grand nombre de restes de microfaune suggère que la grotte n'était pas occupée de façon permanente (Sorrentino, 1999).

Des activités de **pêche et de collecte des coquillages** sont aussi attestées. De nombreuses patelles ont été retrouvées dans les niveaux du Néolithique ancien de la grotte, probablement collectées dans un but alimentaire, ainsi que d'autres coquillages tels que les troques, coques, etc. (Cade, 1999 ; Ghisotti, 1997). Les poissons, probablement pêchés près de la côte, présentent une relative diversité (requins, raies, mulets, mérours, pagres, sparidés etc. ; Desse-Berset et Desse, 1999).

La **culture des céréales** est attestée par quelques rares restes polliniques (Branch, 1997). Les vestiges carpologiques liés aux pratiques agricoles (blé, orge, lentilles et fèves) dans les sédiments n'ont cependant été identifiés que dans les horizons plus récents (Arobba *et al.*, 1997 ; 1999 ; Binder et Sénépart, 2010 ; Branch *et al.*, 2014). Récemment, l'analyse approfondie des empreintes de végétaux dans les pâtes céramiques, notamment des récipients de l'*Impressa* et du Cardial, a permis de préciser ces premières données (Arobba *et al.*, 2017). Diverses céréales, telles que l'orge et l'engrain, sont attestés grâce à ces analyses, dès les premières phases du Néolithique, ainsi que des légumineuses (lentilles et fèves).

Les activités humaines ne semblent pas avoir eu beaucoup d'impact sur la végétation environnante, car on retrouve une grande diversité de taxons dans des assemblages anthracologiques plutôt restreints (Branch *et al.*, 2014 ; Nisbet, 1997). Ces faibles modifications de l'environnement jusqu'au Néolithique moyen sont probablement liées au **caractère saisonnier des occupations** (Castelletti et Castiglioni, 1999). L'identification d'empreintes de végétaux liés au domaine alimentaire dans les récipients céramiques laisse supposer que leur fabrication avait lieu dans la sphère domestique (Arobba *et al.*, 2017). Par ailleurs, le type de végétaux identifiés plaide en faveur d'une production céramique tout au long de l'année plutôt que saisonnière (Arobba *et al.*, 2017).

Le caractère mélangé de la stratigraphie du Néolithique ancien dans la plus grande partie de la grotte rend difficile l'interprétation des activités qui ont eu lieu sur le site au cours de cette période et leur répartition. L'exploitation des données de fouilles récentes, pour lesquelles la séquence est beaucoup mieux préservée, est en cours.

### III.3.2.2. Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage a été concentré sur les fouilles les plus récentes, et sur les récipients des **phases *Impressa* et Cardiale** pour bénéficier des analyses effectuées dans le cadre de l'ANR CIMO, notamment à travers le travail de C. Panelli (étude des formes et des formats ; Panelli, en cours), mais également concernant la caractérisation des pâtes, des techniques de façonnage et des décors (respectivement M. Gabriele, L. Gomart et L. Cassard ; Cassard, en cours ; Gomart *et al.*, sous presse). Trente tessons ont fait l'objet d'une analyse, dont une partie a été réalisée dans le cadre du stage d'E. Burgevin (IUT de Rouen) que nous avons encadré. Le but de cet échantillonnage diachronique était de pouvoir évaluer les évolutions de la **préservation de la matière organique** dans ces récipients et de la **fonction des poteries** sur le site au cours du Néolithique ancien.

Les récipients ont été sélectionnés en fonction de leur **morphologie** et de l'**aspect de leur pâte**, plus ou moins poreuse ou grossière et pouvant présenter des traces de traitement à chaud.

n° vase	n° tesson	Phase	Carré ou coordonnées	US	Fouilles	Morphologie	n° chimie
ACN-C0077	R3699	Impressa	S3 501N 206E	10a	1997 ou 2002	«coupe»	LD10200
ACN-C0075	RR701	Impressa	499N 207E	332	2012	«coupe»	LD10201
ACN-C0073	RR759	Impressa	502N 207E	530	2012	«coupe»	LD10202
ACN-C0078	RR754	Impressa	501N 207E	340	2012	«coupe»	LD10203
ACN-C0079		Impressa	500N 209E	320S	2012	«coupe»	LD10217
ACN-C0145	RR646	Impressa	501N 207E	320S	2012	«coupe»	LD10204
ACN-C0143		Impressa	502N 206E	333A	2012	«coupe»	LD10205
ACN-C0182		Impressa	502N 207E	340	2012	«coupe»	LD10206
ACN-C0088		Impressa	501N 206E	9Bb	2002	«bouteille»	LD10207
ACN-C0076	RR751	Impressa	502N 206E	338	2012	«coupe»	LD10216
ACN-C0042		Impressa	nettoyage de la coupe		2012		LD10208
ACN-C0122		Impressa	500N 209E	320S	2012		LD10209
ACN-C0021		Cardial	500N 209E	320S	2012		LD10210
ACN-C0016		Impressa	501N 207E	320S	2012		LD10211
ACN-C0190		Impressa	502N 206E	333A	2012		LD10212
ACN-C0142	RR772	Impressa	501N 207E	330	2012		LD10213
ACN-C0090		Impressa	501N 206E	9BB2	1997		LD10214
ACN-C0115		Impressa	501N 208E	330	2012		LD10215
ACN-1		Cardial				très grand vase	LD10218
ACN-2		Cardial					LD10219
ACN-8		Cardial					LD10220
ACN-17		Cardial				très petit vase (moins d'1L)	LD10221
ACN-18		Cardial					LD10222
ACN-22		Cardial					LD10223
ACN-91		Cardial					LD10224
ACN-102		Cardial					LD10225
ACN-118		Cardial					LD10226
ACN-119		Cardial					LD10227
ACN-130		Cardial					LD10228
ACN-170		Cardial					LD10229

Tab. III.10. Liste des échantillons analysés aux Arene Candide. n=30.

### III.3.3. GROTTÉ LOMBARD

#### III.3.3.1. Contexte archéologique

##### III.3.3.1.1. Le site

Le site de la Grotte Lombard, situé à environ 700 m d'altitude, sur le plateau calcaire de Saint-Vallier-de-Thiey, se présente sous la forme d'un abri peu profond, d'une vingtaine de mètres de large pour moins de 10 m de profondeur (Binder *et al.*, 1991, p. 15-16 ; Courtin, 1976). Ce site a été découvert en 1880 par C. Bottin qui a engagé les premières fouilles (Binder *et al.*, 1991, p. 11 ; Courtin, 1976). D'autres opérations, sondages et fouilles, se sont ensuite succédées, en 1910 puis à partir de 1980 (Binder *et al.*, 1991, p. 11 ; Courtin, 1982).

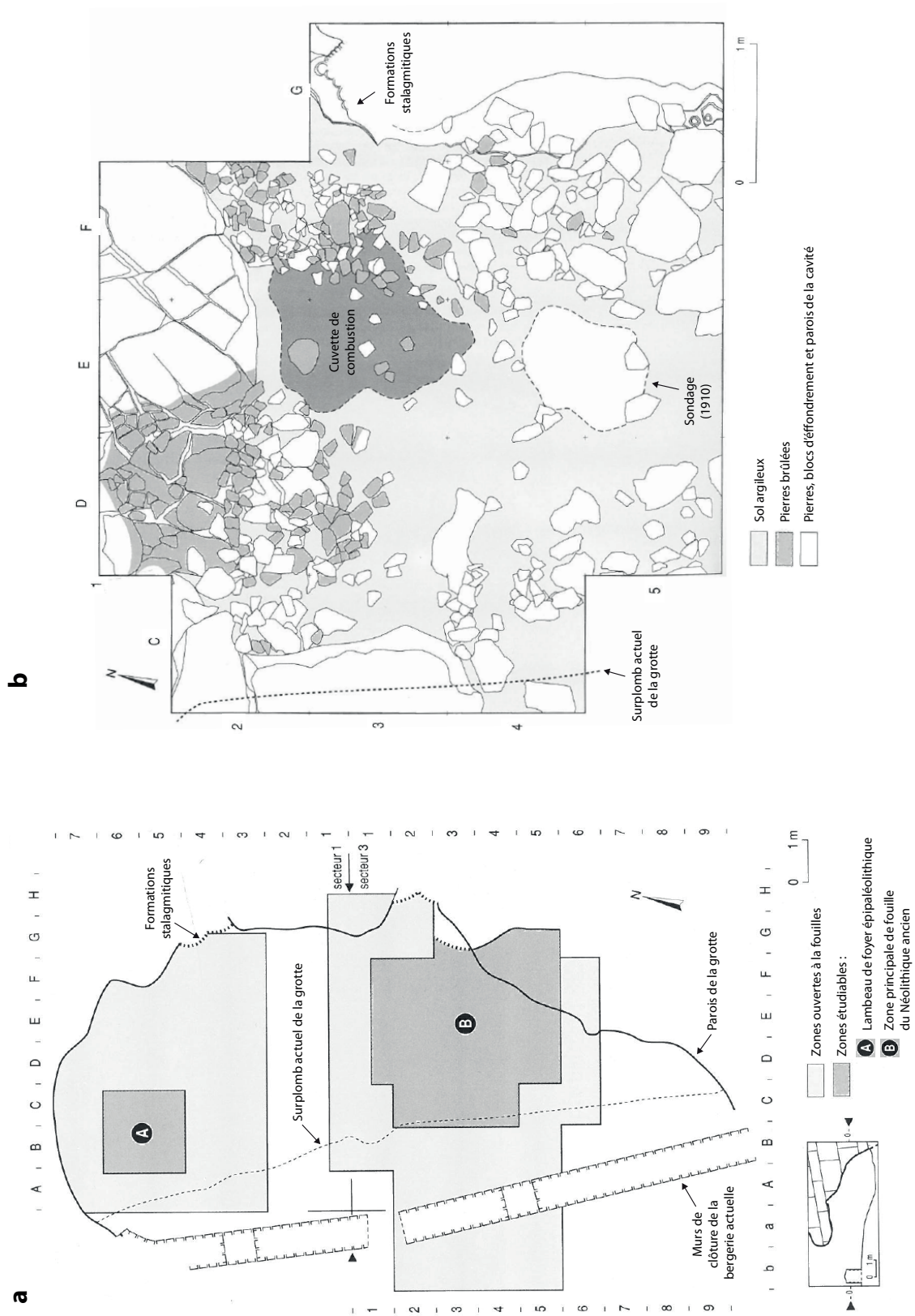


Fig. III.25. Plan du site de la Grotte Lombard : a) plan général de la grotte et profil à l'intersection des secteurs 1 et 3 ; b) plan du sol et des structures évidentes dans le secteur sud (noté B sur la figure a). D'après Binder et al., 1991, p. 17 et 21.

Les dernières datations ont permis de situer les premières installations dans la grotte au cours du **plein développement du complexe Cardial**, aux alentours de 5230 - 5125 cal. BC (Binder et Sénépart, 2010).

Deux secteurs principaux ont fait l'objet de fouilles, l'un dans la partie nord de la grotte, l'autre au sud (Binder *et al.*, 1991, p. 16-17). Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la **zone sud** (notée B sur la Figure 25a, et détaillé sur la Figure 25b), qui a fait l'objet de la fouille la plus récente, dirigée par D. Binder (Binder *et al.*, 1991, p. 16).

### III.3.3.1.2. Matériel céramique

Parmi le matériel céramique mis au jour lors de ces fouilles, globalement assez mal préservé, **trois groupes pétrographiques** principaux ont été identifiés. La majeure partie de l'assemblage, souvent dégraissée à la calcite pilée, est fabriquée à partir de terres provenant d'**ensembles glauconieux** crétacés, situés à quelques kilomètres du site (Binder *et al.*, 1991, p. 73-74 ; Binder et Sénépart, 2010 ; Gabriele, 2014, p. 326). Une autre partie de la production céramique est constituée de terres issues de **l'altération de micaschistes**, probablement issues du massif du Tanneron, situé à une douzaine de kilomètres du site

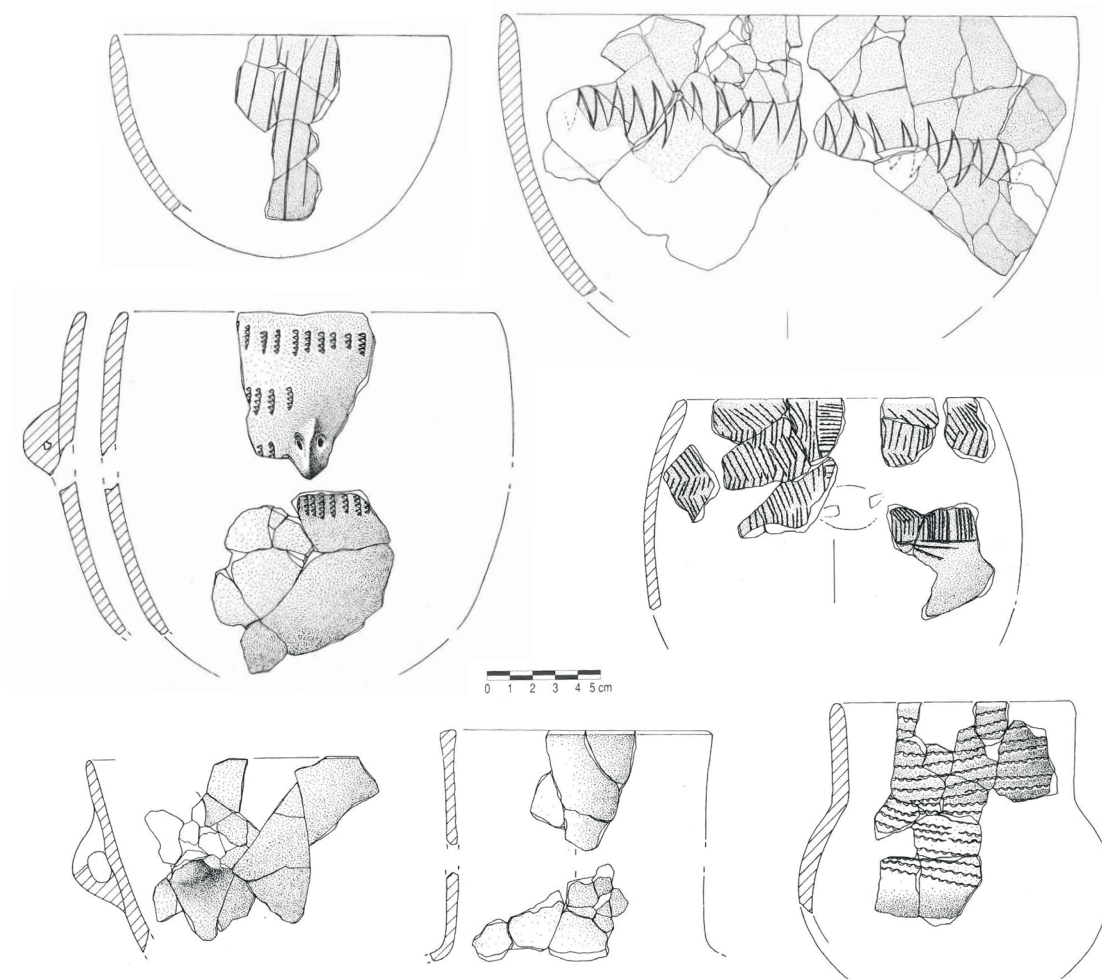


Fig. III.26. Exemples de formes céramiques restituées à la Grotte Lombard (d'après Binder *et al.*, 1991, p. 93-96).

(Binder *et al.*, 1991, p. 72-73 ; Binder et Sénépart, 2010 ; Gabriele, 2014, p. 326). Quelques rares récipients sont, en outre, fabriqués avec des **marnes dégraissées à la chamotte** (Binder *et al.*, 1991, p. 74 ; Binder et Sénépart, 2010).

Lorsque de la calcite pilée a été identifiée dans des récipients, celle-ci a une apparence translucide qui témoigne d'une **température de cuisson relativement basse, en-dessous de 750°C** (Binder *et al.*, 1991, p. 78). La **mauvaise conservation générale de tessons en pâte glauconieuse** plaide également en faveur de cuisson à température réduite (Binder *et al.*, 1991, p. 87). Les récipients fabriqués à partir de **terres d'altération de roches cristallines semblent en revanche mieux cuites** (Binder *et al.*, 1991, p. 87).

La mauvaise conservation des tessons de céramique n'a malheureusement pas permis d'identifier précisément les techniques de montage (Binder *et al.*, 1991, p. 192-193).

Pour la même raison, peu de formes ont pu être restituées, mais parmi elles, des pots sphéroïdaux, des vases à col vertical et quelques formes ouvertes ont été remontés (voir Figure 26 ; Binder *et al.*, 1991, p. 91-97). Les préhensions sont généralement des mamelons ou des languettes à perforation horizontale et des anses en boudin ou en ruban (Binder *et al.*, 1991, p. 91-97).

Les traitements de surface semblent poussés, avec la mise en œuvre de **brunissage**, notamment sur les récipients en pâte glauconieuse (Binder *et al.*, 1991, p. 90). L'absence de brunissage sur les récipients en pâte micacée, comme à l'Abri Pendimoun, est peut-être liée à la nature même de la pâte, peu adaptée à ce type de traitement (Binder *et al.*, 1991, p. 91). La majorité des décors est réalisée à la coquille de cardium mais des impressions (au poinçon, à l'ongle ou à la coquille de moule) et des décors incisés ont également été identifiés (Binder *et al.*, 1991, p. 91-97 ; Courtin, 1976).

#### III.3.3.1.3. Economie de subsistance et statut du site

La faune identifiée sur le site présente une **grande variabilité** : carnivores (loup, chien, martre, blaireau, ours brun et chat sauvage), ruminants (bœuf, chèvre, mouton, cerf, chevreuil, chamois), sangliers, rongeurs et lièvres (Binder *et al.*, 1991, p. 115-123 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013)

L'occupation du site semble principalement liée à des **pratiques cynégétiques** avec une prédominance nette de la **faune sauvage**, notamment du cerf (Binder *et al.*, 1991, p. 115-123 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013). Ces assemblages osseux, rejetés dans une zone précise de la grotte, présentent parfois des traces de boucherie, probablement dues aux prélèvements de certains morceaux (Binder *et al.*, 1991, p. 124 et 135). Le type de faune et le caractère bref de l'occupation suggèrent que le site de la Grotte Lombard a été utilisé comme une halte de chasse (Binder *et al.*, 1991, p. 139 ; Binder et Sénépart, 2010 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013). La faune sauvage identifiée indique, par ailleurs, que la grotte était située en bordure d'un milieu forestier relativement fermé (Binder *et al.*, 1991, p. 123). Cette interprétation a été confirmée par les études anthracologiques qui mettent en évidence la présence d'une forêt caducifoliée atlantique, proche du type de végétation actuel, dominée

par le chêne pubescent et peu modifiée par les activités anthropiques (Binder *et al.*, 1991, p. 171-173 ; Thiébault, 2001).

Ce sont plutôt les **petits ruminants** (chèvres et moutons) qui dominent les assemblages fauniques domestiques, bien que le bœuf soit aussi présent (Binder *et al.*, 1991, p. 118-119). L'analyse des profils d'abattage semble mettre en évidence une exploitation de ces petits ruminants **majoritairement pour les produits laitiers**, avec des animaux abattus très jeunes (Rowley-Conwy *et al.*, 2013 ; Vigne et Helmer, 2007). La répartition des espèces, ainsi que le type d'exploitation sont assez proches de ceux des sites contemporains (Helmer *et al.*, 2005). La répartition éparpillée des restes d'animaux domestiques dans la grotte suggère par ailleurs des rejets de consommation (Binder *et al.*, 1991, p. 124).

La malacofaune semble avoir été exploitée principalement pour la parure, à l'exception des moules, probablement destinées à être consommées (Binder *et al.*, 1991, p. 160).

À l'exception d'un fragment de gland carbonisé, aucun reste végétal n'a pu être identifié sur le site ; cette absence ne résulte cependant probablement pas d'une mauvaise conservation des vestiges végétaux, mais plutôt de la fonction du site (Binder *et al.*, 1991, p. 197).

La faible épaisseur de la couche d'occupation et la répartition du mobilier lithique et céramique par rapport à la topographie du site indique que le site a été occupé sur une période courte (Binder *et al.*, 1991, p. 123). L'estimation de l'âge d'abattage des animaux sauvages et domestiques à partir de l'usure des dents de lait suggère que la grotte était occupée vers la fin du printemps et le début de l'été (Binder *et al.*, 1991, p. 123-124 ; Helmer *et al.*, 2005 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013).

La production céramique a partiellement eu lieu sur le site : **de la pâte argileuse crue** a été retrouvé sur place, avec une composition pétrographique identique à celle de l'un des vases céramiques, relativement mal cuit (Binder *et al.*, 1991, p. 83).

### III.3.3.2. Stratégie d'échantillonnage

Compte tenu du peu d'individus céramique qui ont pu être identifiés, la majorité d'entre eux a été échantillonnée (7 vases). Des tessons qui n'ont pas pu être rattachés à un individu ont également été sélectionnés pour compléter le corpus (18 tessons). L'échantillonnage a été effectué de façon à analyser un nombre de tesson équivalent pour chaque type de pâte argileuse (voir Tableau 11).

N° archéo	Carré	Type de pâte	Description	N° chimie
LOM 4080		micacée	Pot sphéroïdal	LD10001
		micacée	Vase à col vertical cylindrique	LD10002
LOM 2914		micacée		LD10004
		glaucopieuse et carbonatée		LD10005
LOM 3080		glaucopieuse et carbonatée	grand récipient cylindro-sphéroïdal	LD10006
LOM 500		glaucopieuse et carbonatée		LD10007
LOM 1688		glaucopieuse et carbonatée		LD10008

N° archéo	Carré	Type de pâte	Description	N° chimie
sans nom				LD10009
1278	F5			LD10010
LOMIII 1253	F4			LD10011
LOM 2858	G1			LD10012
LOMIII 1091	F5			LD10013
LOMIII 286	F5			LD10014
LOM 4016	F1			LD10015
LOMIII 1028				LD10016
LOM 2072	G1			LD10017
	D2			LD10018
LOM 2069	G1			LD10019
LOM 2783	G1			LD10020
LOMIII 1024	E2			LD10021
LOMIII 678	D3			LD10022
LOM 2844	E3			LD10023
LOM 3706	G2			LD10024
LOM 3894	F6			LD10025
LOMIII 677	D3			LD10026

Tab. III.11. Liste des échantillons analysés à la Grotte Lombard. n= 25.

Aucun résidu carbonisé n'étant visible en surface de ces tessons, les prélèvements n'ont concerné que des fragments de parois.

### III.3.4. GIRIBALDI

#### III.3.4.1. Contexte archéologique

##### III.3.4.1.1. Le site

Le site de Giribaldi, fouillé dans le cadre d'une opération de sauvetage en 1985, est situé sur la colline de Cimiez à Nice (Alpes-Maritimes ; Binder *et al.*, 2004).

Deux secteurs ont été fouillés (voir Figure 27) : l'un au nord, qui a essentiellement livré une structure de combustion (structure 1) ; le second au sud, où plusieurs structures ont été mises au jour (structures 3, 6a, 6b et 7 ; Binder *et al.*, 2004, p. 12-13).

La structure 1, attribuée au Pré-Chasséen, est une **cuvette remplie de pierres brûlées et de sédiment charbonneux**, qui a probablement été utilisée comme foyer dans le cadre d'activités culinaires (Binder *et al.*, 2004, p. 14). De très nombreuses **coquilles marines** ont également été découvertes à son sommet : à l'origine, elles étaient peut-être contenues dans une céramique, dans laquelle elles auraient pu faire l'objet d'une cuisson (Binder *et al.*, 2004, p. 14). Les quatre structures de la zone sud, liées aux niveaux du Néolithique ancien (structures 6a et 6b) et moyen (structures 5 et 7), ont probablement été utilisées dans le cadre d'activités artisanales, avant d'être réemployées comme fosses de rejet (Binder *et al.*, 2004, p. 13). Les structures 5 et 7 en particulier, très profondes, ont très probablement été utilisées dans un premier temps comme puits pour extraire de l'argile (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 14). Les datations effectuées sur le site confirment que ces structures datent des



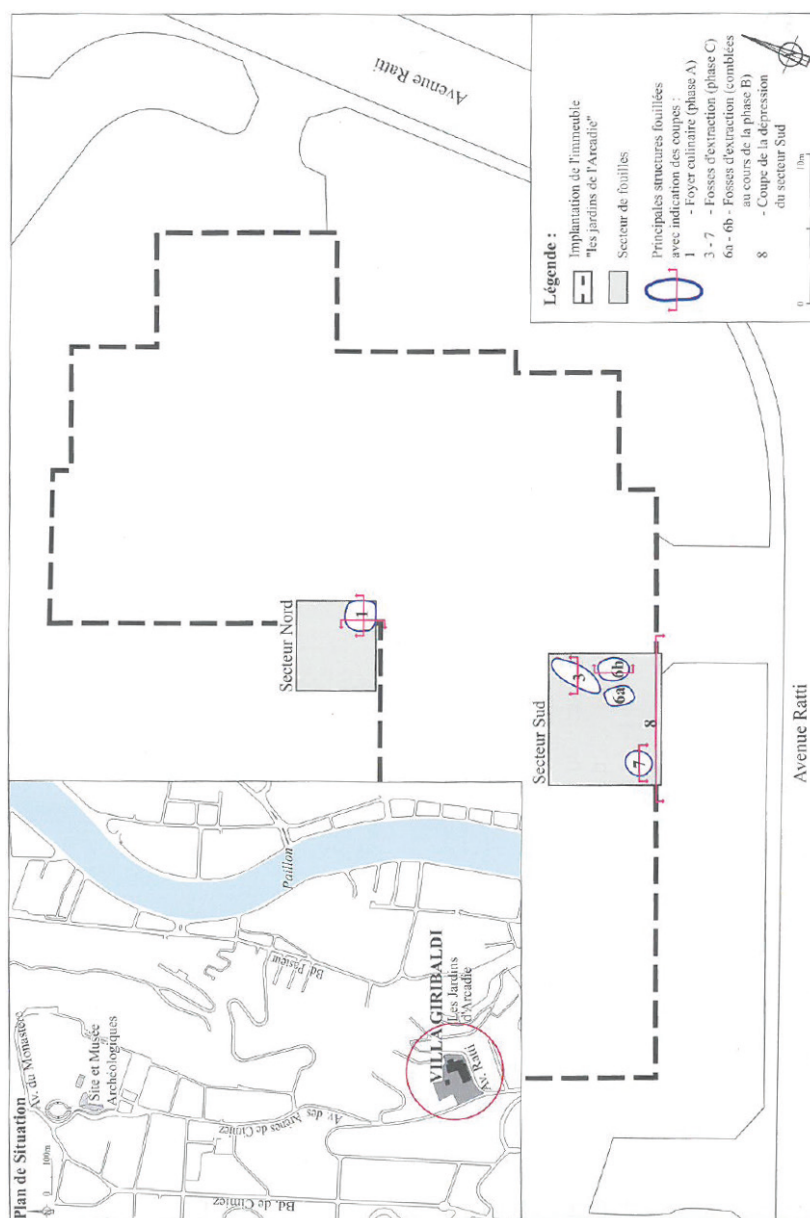


Fig. III.27. Plan du site de Giribaldi (dans Binder *et al.*, 2004). DAO D. Bocchino.

étapes formatives du **Chasséen méridional**, entre 4700 et 4000 cal BC (Binder *et al.*, 2004, p. 16-17; Binder, 2016).

#### III.3.4.1.2. Matériel céramique

De grandes quantités de céramique ont été retrouvées sur le site, en particulier dans le secteur sud (Binder *et al.*, 2004, p. 33).

Parmi les récipients qui ont pu être remontés, on note la prédominance de la poterie fine, avec très peu de récipients liés au stockage (de grande dimension et à paroi épaisse ; Binder, 1990 ; Binder *et al.*, 2004, p. 41). Les quelques exemplaires de cette dernière catégorie, à fonds plats ou coniques, présentent de nombreuses traces de réparation, avec des perforations et des résidus visibles d'origine organique (Binder *et al.*, 2004, p. 41). Des marmites, de capacité moyenne et généralement pourvues de préhensions de morphologie

variable, entrent dans la nomenclature des récipients de cuisson (Binder *et al.*, 2004, p. 41). La poterie fine est représentée par une grande diversité de morphologie : coupes de formes variées, assiettes, ustensiles à puiser, coupes à socle, faisselles, etc. (Binder, 1990 ; Binder *et al.*, 2004, p. 41-43). Les décors ont évolué avec le temps : rares dans les premières phases d'occupation, ils sont ensuite plus présents et très diversifiés : décors excisés mais aussi imprimés ou gravés, parfois incrustés de carbonate de calcium (Binder, 1990 ; Binder *et al.*, 2004, p. 43-45).

Les analyses pétrographiques ont montré que la terre utilisée pour la fabrication des céramiques est principalement issue des puits d'extraction identifiés sur le site (Binder *et al.*, 2004, p. 33). Ces terres ont été dégraissées en grande majorité avec des **matériaux glauconieux, probablement d'origine locale** ; des blocs de roche glauconieuse qui ont pu être utilisés ont par ailleurs été retrouvés dans les fosses dépotoirs (Binder *et al.*, 2004, p. 33). D'autres types de dégraissants sont également attestés, en particulier pour les céramiques les plus grossières : calcite pilée, quartz ou débris de roches métamorphiques (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 34). Quelques céramiques ont été fabriquées dans des **terres d'origine non locale** : des marnes bioclastiques pliocènes (originaires des vallées du Var ou de la Siagne), des terres granitiques (issues des massifs de l'Argentera-Mercantour ou des Maures-Tanneron) et des terres d'altération des andésites (peut-être liées aux zones d'activité volcanique de la région ; Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 34).

Les techniques de façonnage utilisées ont été difficiles à déterminer, mais il semble que des méthodes de montage au colombin et de moulage sur des vanneries aient été mises en œuvre (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 35). Les surfaces ont ensuite été raclées puis ont subi divers traitements de la surface : généralement absents pour les céramiques les plus grossières, ils prennent la forme de **brunissage, de patinage ou d'application d'un engobe** sur les céramiques les plus fines (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 38). Les atmosphères de cuisson sont variables, malgré la prédominance des atmosphères réductrices avec fin de cuisson oxydante (Binder *et al.*, 2004, p. 38). Une couche de carbone, caractéristique d'une **enduction à chaud ou d'un enfumage en fin de cuisson**, a été identifiée sur un grand nombre de ces récipients, notamment quand ceux-ci ont subi une fin de cuisson oxydante (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 38). Il en résulte une couleur de surface noire et homogène, notamment sur la céramique fine (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 38).

#### III.3.4.1.3. Economie de subsistance et statut du site

L'environnement du site de Giribaldi est marqué par l'évolution progressive d'une chênaie à un milieu plus sec, dominé par la pineraie et le matorral, peut-être lié à la stabilisation de la ligne de côte et aux activités humaines dans le cadre d'activités agropastorales (Binder *et al.*, 2004, p. 18-19 et 47 ; Thiébault, 2001).

Les analyses carpologiques réalisées sur les nombreux restes végétaux retrouvés à Giribaldi ont permis d'identifier 29 espèces de plantes, dont une dizaine semble avoir été

cultivée (Binder *et al.*, 2004, p. 55). Parmi elles, **les céréales sont majoritaires**, avec le froment, l'amidonnié et l'engrain, ainsi que l'orge à grains nus et vêtus (Binder *et al.*, 2004, p. 55 ; Thiébault, 2001). Les nombreux outils de meulage et les petits fragments de galette retrouvés sur le site témoignent des activités de transformation des céréales qui ont eu lieu sur le site et soulignent l'importance de l'agriculture dans l'économie de subsistance à Giribaldi (Binder *et al.*, 2004, p. 29 et 56). Les **légumineuses**, telles que le petit pois, la lentille et la gesse chiche ont également été reconnues (Binder *et al.*, 2004, p. 55). La gamme des plantes consommées s'étend également aux végétaux issus de la collecte, notamment des **fruits** du prunellier et de l'églantier, ainsi que des noisettes et des glands (Binder *et al.*, 2004, p. 57). Des analyses de matériaux organiques, sur des outils en os et des fragments libres retrouvés dans le sédiment, ont par ailleurs mis en évidence l'utilisation du **brai de bouleau** sur ce site (Binder *et al.*, 1990 ; Rageot, 2015, p. 178-179 ; Regert *et al.*, 2000).

Concernant la **faune, elle est relativement mal conservée**, avec peu de restes, très fragmentés et aux surfaces abîmées, ce qui limite l'observation de traces de boucherie (Binder *et al.*, 2004, p. 59). Les **animaux domestiques** dominent largement l'assemblage faunique, avec plus d'un tiers de moutons mais le bœuf, la chèvre et le cochon sont également présents (Binder *et al.*, 2004, p. 60). La faune chassée, très faiblement représentée, est composée de quelques sangliers, lièvres, cerfs et carnivores (Binder *et al.*, 2004, p. 60). Le chien est également attesté sur le site (Binder *et al.*, 2004, p. 60). L'analyse des profils d'abattage indique que les moutons et les chèvres étaient exploités en grande partie pour la viande des jeunes animaux, mais également pour leur lait et leur toison (Binder *et al.*, 2004, p. 62).

Les études malacologiques ont mis en évidence la **collecte de coquillages**, avec pas moins de soixante-cinq espèces marines recensées sur le site et exploitées pour l'alimentation, la parure et l'outillage (Binder *et al.*, 2004, p. 65-66). Les poissons, en revanche, semblent avoir été exploités en grande partie dans un cadre symbolique ou décoratif, à l'exception des loups qui ont pu être consommés (Binder *et al.*, 2004, p. 67-69).

Le site est caractérisé par une **production céramique** importante (Binder, 1990 ; Binder *et al.*, 1994). Les puits d'extraction d'argile ainsi que la variabilité observée dans plusieurs étapes la chaîne opératoire (préparation de la pâte, façonnage, traitement de surface) plaident en faveur d'une spécialisation artisanale de production céramique (Binder, 1990 ; Binder *et al.*, 1994). Ce type d'activité est également mis en évidence par la découverte de nombreux outils de potiers : estèques avec des résidus d'argile sur la zone active, racloirs, brunissoirs, etc. (Binder *et al.*, 1994 ; 2004, p. 34-35).

#### III.3.4.2. Stratégie d'échantillonnage

Un total de 18 tessons issus de la structure 1 (secteur Nord) a été échantillonné (voir Tableau 12). Cet échantillonnage a notamment été réalisé afin d'y rechercher des **marqueurs moléculaires témoignant de la cuisson de patelles**, compte tenu de l'association avec ces coquillages au sein de la structure archéologique.

N° archéo	Structure	Couche	Niveau	Carré	Caractéristique	N° chimie
1	1	4	1-2-3-4	Banquette O31/O32		LD10030
23	1	4	1			LD10031
13	1	4	1-2-3-4	Banquette O31/O32		LD10032
4	1		1	O32 démontage banc		LD10034
20	1	3	Passe 1	O34		LD10035
48	1			L32		LD10036
18	1	3				LD10037
42	1	4	2	O31		LD10038
25	1	4		N31		LD10039
43	1	3	Passe 1	M33		LD10040
45	1	3			Traitement à chaud ?	LD10041
34	1	3	Passe 1	N33		LD10042
32	1	3	Passe 1	N33		LD10043
11	1					LD10044
8	1			O32		LD10045
9	1	4	1-2-3-4	Banquette O31/O32		LD10046
14	1	4		N31		LD10047
29	1	4	1	O31		LD10048
	3			K18	Traitement à chaud ? Perforations	MR1308
	5A			K15	Traitement à chaud ?	MR2611
	6B			J14	Traitement à chaud ?	MR2612
	6B			L14-15	Traitement à chaud ?	MR2613

Tab. III.12. Liste des échantillons analysés à Giribaldi. n= 22.

Quatre autres tessons (MR1308, MR2611, MR2612, MR2613), issus d'autres structures du site ont été sélectionnés en raison de l'aspect de leur surface, qui semblait présenter un **dépôt de carbone typique de procédés de traitements à chaud post-cuisson** (voir Figure 28), tout comme l'un des tessons de la structure 1 (LD10041). L'un d'eux (MR1308) présentait de plus plusieurs perforations évoquant une faisselle.



Fig. III.28. Exemples de tessons avec une surface caractéristique de traitement à chaud post cuisson de Giribaldi. Photos L. Drieu.

### III.3.5. NÉOLITHIQUE MOYEN B EN SARDAIGNE

#### III.3.5.1. Contextes archéologiques

##### III.3.5.1.1. Les sites

Les sites de Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu sont situés dans les plaines alluviales entourant le golfe d'Oristano, sur la côte ouest de la Sardaigne (voir Figure 29). Ces sites ont été occupés sur des séquences variables ; dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons aux occupations du **complexe San Ciriaco, datant de la seconde moitié du V<sup>ème</sup> millénaire** (seconde phase du Néolithique moyen sarde).

Le site de Bau Angius a été mis au jour par des travaux liés à l'agriculture et à l'extraction du sable, qui sont également responsable d'un bouleversement de la stratigraphie (Fanti, 2015, p. 303-304). Des occupations humaines ont cependant pu être identifiées à partir du Néolithique ancien (notamment des phases attestées du Cardial), jusqu'au Néolithique final et au Chalcolithique (culture Ozieri et Subozieri ; Fanti, 2015, p. 303 ; Lugliè, 2003). De petites fosses datant de la phase *San Ciriaco* ont notamment été identifiées dans la partie sud-ouest du site (Fanti, 2015, p. 304 ; Lugliè, 2003).

Le site de Gribaia, situé au bord d'un étang aujourd'hui asséché, a été étudié dans le cadre d'une fouille préventive réalisée en 2007 par A. Usai (Fanti, 2015, p. 358 ; Soro et Usai, 2009). Une trentaine de petites fosses a été identifiée sur le site ; celles-ci ont livré de la faune, du matériel lithique et des tessons de céramique. Deux datations radiométriques sur la faune ont permis de confirmer que le site avait été occupé au cours de la seconde moitié du V<sup>ème</sup> millénaire (Fanti, 2015, p. 360).

A Su Molinu Mannu, des structures datant du Néolithique moyen et du Néolithique final ont été identifiées sur le site au cours de fouilles préventives menées par C. Lugliè et E. Usai en 2007. Dans le cadre de ce travail, les vestiges étudiés sont issus d'une fosse (structure TMM S2, US 1029), datée par le <sup>14</sup>C autour de 4500-4200 cal. BCE, et peut-être creusée pour l'extraction d'argile, puis réutilisée comme fosse de rejet (Fanti, 2015, p. 417).

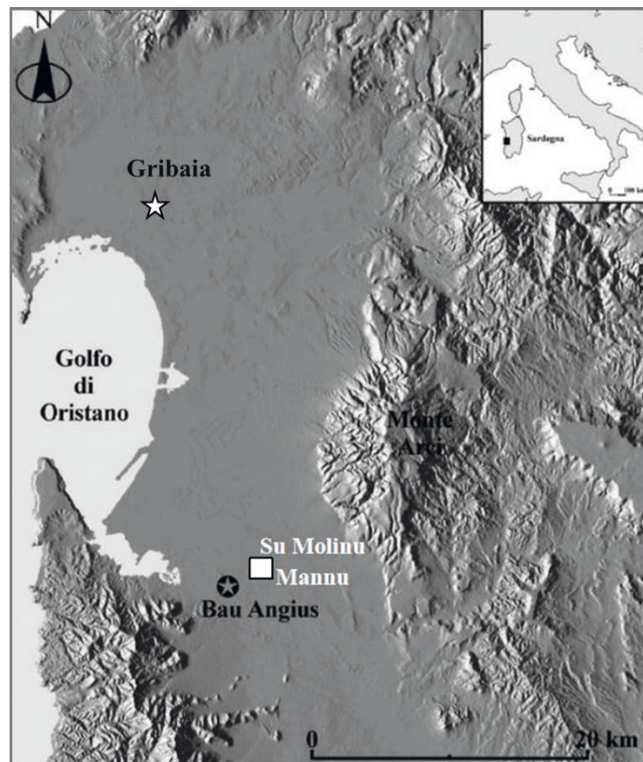


Fig. III.29. Localisation des sites du Néolithique moyen sarde étudiés (d'après Fanti, 2015, p. 308, 358 et 418)

### III.3.5.1.2. La céramique

Les corpus céramiques des sites de Bau Angius et de Gribaia sont relativement similaires et tous deux caractérisés par une **conservation exceptionnelle des profils des récipients**, avec notamment un grand nombre de poteries complètes. Cette préservation est probablement liée aux contextes de dépôts de ces récipients : ceux-ci ont été découverts sous forme de « concentrations » de poterie dans des petites fosses, parfois fermées par un bloc de roche (Fanti, 2015, p. 304 et p. 360). Dans ces fosses, les récipients ont généralement été **retrouvés empilés les uns sur les autres ou les uns dans les autres**, reposant soit sur leur base, soit sur leur lèvre (voir Figure 30 ; Fanti, 2015, p. 306-307 et p. 360). Le **dépôt de ces vases a probablement été intentionnel** mais son sens (rangement/stockage des récipients, dépôts cérémoniels ou symbolique) reste peu clair (Fanti, 2015, p. 304-305). Dans le cas du site de Gribaia, d'autres types de vestiges ont été retrouvés dans les mêmes fosses, notamment des outils lithiques et en matière osseuse, mais également de la faune et des coquilles (Fanti, 2015, p. 363).

Le corpus de Su Molinu Mannu est issu d'un contexte très différent. Il s'agit une **grande fosse dépotoir**, qui contenait une grande variété d'autres vestiges (outils en obsidienne, en matières siliceuses et en os, macro-outillage lithique et large gamme de restes fauniques ; Fanti, 2015, p. 417). **La fragmentation des récipients est beaucoup plus élevée que sur les sites de Gribaia et de Bau Angius** et le profil d'un seul récipient a pu être restitué (Fanti, 2015, p. 420).



Les assemblages céramiques de Bau Angius et Gribaia sont dominés par les récipients carénés, généralement de profondeur moyenne et au bord légèrement refermé, mais on trouve également des profils à forme simple, tels que des « tasses-louches » et quelques céramiques moyennement profondes, mais très ouvertes (voir Figure 31 ; Fanti, 2015, p. 308-309 et 364-366 ; Lugliè, 2003). Les récipients refermés sont notamment

Fig. III.30. Réceptacles empilés du site de Gribaia avec la position des différents récipients constituant les groupes : a) groupe NG-G5, vue latérale avant fouille ; b) groupe NG-G012, vue zénithale, en cours de fouille (dans Fanti, 2015, p. 262). Photos C. Lugliè et L. Fanti.

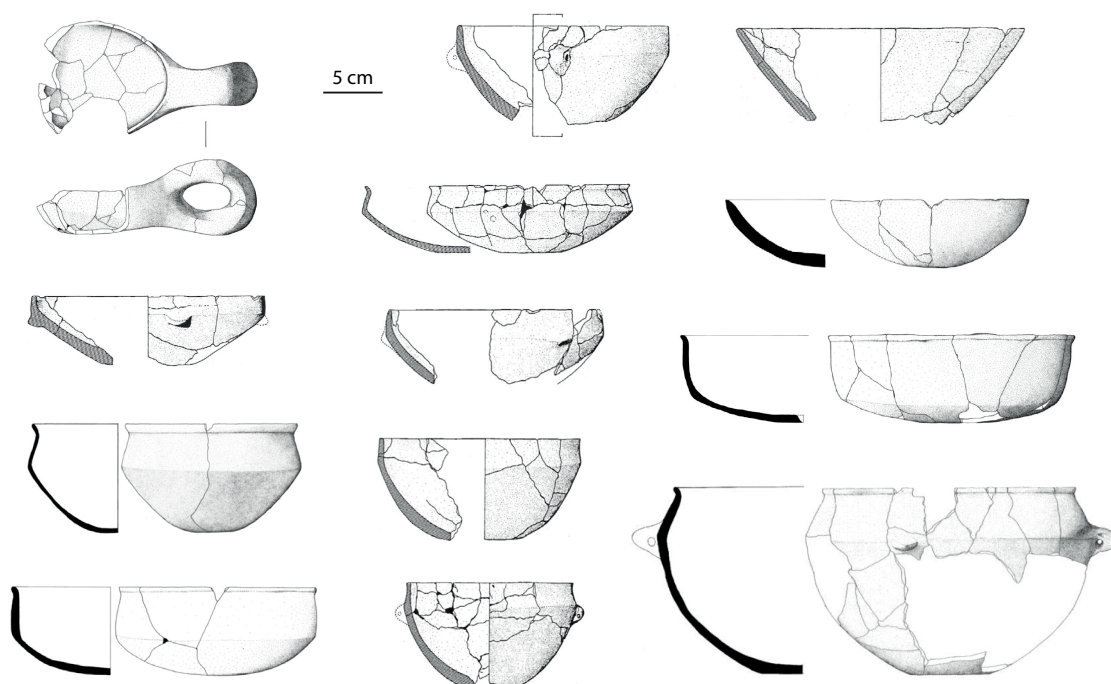


Fig. III.31. Exemples de morphologies des céramiques San Ciriaco (d'après Fanti, 2015 ; Lugliè, 2003).

absents de ces corpus (Fanti, 2015, p. 365). Une partie importante des récipients est munie de préhensions : languettes, les anses en anneau, à « coude » et en ruban, mamelons perforés, etc. (Fanti, 2015, p. 309 et 368 ; Lugliè, 2003).

Le corpus de Su Molinu Mannu se différencie nettement de ceux des deux autres sites : les formes sont généralement fermées et très fermées, parfois avec des cols (Fanti, 2015, p. 420). Les préhensions sont représentées par divers types d'anses et quelques listels et mamelons (Fanti, 2015, p. 421).

Les céramiques de ces trois sites n'ont pas fait l'objet d'une véritable analyse pétrographique. L'observation des tranches a, en revanche, permis de mettre en évidence pour les trois corpus des inclusions non-plastiques, généralement de taille modérée ou fine, très semblables au sable environnant le site, ainsi que des inclusions végétales, présentes de façon sporadique (Fanti, 2015, p. 311, 368 et 422).

Concernant les traitements de surface des récipients, le **brunissage** domine toujours largement les assemblages, quel que soit le site considéré ; lorsque les récipients n'ont pas été brunis ils ont fait l'objet d'un simple lissage (Fanti, 2015, p. 311, 369 et 423 ; Lugliè, 2003).

Un unique récipient décoré (par incision) est présent à Gribaia, qui possède par ailleurs une forme très particulière en forme de « couvercle » (Fanti, 2015, p. 366).

### III.3.5.2. Stratégie d'échantillonnage

Ces trois sites ont fait l'objet d'un échantillonnage par L. Fanti dans le cadre de son travail de thèse (Fanti, 2015). Les récipients sélectionnés (30 à Bau Angius, 50 à Gribaia

et 26 à Su Molinu Mannu) ont fait l'objet d'analyses moléculaires (GC et GC-MS), qui, couplées à des approches tracéologiques et morphologiques, lui ont permis de formuler des interprétations fonctionnelles sur ces assemblages céramiques, avec plusieurs gammes fonctionnelles identifiées.

N° archéo	Site	Gamme fonctionnelle (Fanti, 2015)	Substances organiques identifiées (Fanti, 2015)	Type d'analyse (ce travail)	N° chimie
BANG178/01a	Bau Angius	Transformation thermique	graisse animale	I	LF3201a
BANG604a	Bau Angius	Présentation / consommation / conservation	graisse animale	I, M	LF3207a
BANG616a	Bau Angius	Présentation / consommation / conservation	graisse animale	I, M	LF3210
BANG178/02a	Bau Angius	Transformation thermique	graisse animale	I, M	LF3213
BANG631a	Bau Angius	Transformation thermique	graisse animale (ruminant)	I, M	LF3208
BANG609	Bau Angius	?	graisse animale	I, M	LF3211
BANG612a	Bau Angius	?	matière grasse	M	LF3219
BANG180a	Bau Angius	Présentation / transformation mécanique	graisse animale	M	LF3239
NG-G20/06f	Gribaia	Transformation thermique	graisse animale	I, M	LF3283
NG-G06/05b	Gribaia	Transformation thermique	graisse animale	I, M	LF3278
NG-G01/04a	Gribaia	Présentation/Consommation	graisse animale (ruminant)	I, M	LF3288
NG-G01/03a	Gribaia	Puisage	graisse animale	I, M	LF3287
NG-G15/02a	Gribaia	Transformation mécanique/présentation	graisse animale (ruminant)	I, M	LF3325
NG-G03/01a	Gribaia	Présentation/Consommation	matière grasse	I, M	LF3260
NG-G03/02a	Gribaia	Présentation/Consommation	Matière grasse	M	LF3261
NG-G03/06a	Gribaia	?	Matière grasse	M	LF3262
NG-G09/03a	Gribaia	Transformation mécanique/présentation	Matière grasse	I, M	LF3321
NG-G15/03b	Gribaia	Transformation thermique	Matière grasse	I, M	LF3327
NG-G15/06a	Gribaia	?	Matière grasse	I, M	LF3331
TMM11655a	Su Molinu Mannu	Conservation	graisse animale	I, M	LF3246
TMM01193	Su Molinu Mannu	Présentation / Consommation	Matière grasse	M	LF3245
TMM03633	Su Molinu Mannu	Présentation / Consommation	Matière grasse	M	LF3247
TMM01428a	Su Molinu Mannu	Présentation / Consommation	graisse animale	I, M	LF3230
TMM01973a	Su Molinu Mannu	Transformation thermique	graisse animale	I, M	LF3220

Tab. III.13. Liste des échantillons analysés sur les sites de Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu. M : moléculaire ; I : isotopique. n= 24.

Dans le cadre de notre travail, nous avons sélectionné les échantillons pour lesquels les analyses moléculaires avaient mis en évidence une **conservation des lipides suffisante pour permettre des analyses isotopiques** et pour lesquels nous disposions des TLE (voir Tableau 13). Certains échantillons ont également fait l'objet de nouvelles analyses structurales de façon à **préciser les caractérisations effectuées par L. Fanti**, notamment en recherchant des marqueurs de chauffage tels que des cétones linéaires à longues chaînes et des acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques.

### III.3.6. CLAIRVAUX XIV

#### III.3.6.1. Contexte archéologique

##### III.3.6.1.1. Le site

Le site de Clairvaux XIV est situé à environ 500 m d'altitude entre la rive gauche de l'Ain et les contreforts du Jura, sur la rive sud du Grand Lac de Clairvaux, dans un méandre du ruisseau qui le relie au Petit Lac (voir Figure 32 ; Pétrequin et Pétrequin, 2016b). Il



est l'un des multiples sites, se rattachant à une large période depuis le Néolithique jusqu'à l'Âge du Fer, identifiés autour du Grand Lac de Clairvaux, (Pétrequin et Pétrequin, 2016b). Trois de ces sites ont fait l'objet de fouilles récentes : la Motte-aux-Magnins, Clairvaux VII et Clairvaux XIV, qui a été fouillé entre 2003 et 2004 (Pétrequin, 2016).

Le site de Clairvaux XIV a été **daté de la première moitié du IV<sup>ème</sup> millénaire**, à partir de l'analyse du mobilier céramique mais également de datations radiométriques et dendrochronologiques (Pétrequin, 2016). La zone de fouille a été centrée sur un dépotoir domestique, avec un mètre de puissance stratigraphique (Pétrequin et Pétrequin, 2016b).

#### III.3.6.1.2. Matériel céramique

Le site a livré une **grande quantité de matériel céramique**, en particulier parce que c'est une zone de dépotoir domestique qui a été fouillée (Pétrequin, 2016).

La composition des pâtes argileuses constituant les céramiques de Clairvaux XIV est très homogène sur l'ensemble du corpus. Les pâtes sont constituées de **marnes relativement pures**, avec pour seules variables la nature, la quantité et la granulométrie du dégraissant ajouté (Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Le **calcaire pilé** a été ajouté dans la plupart des pâtes céramiques, avec une minorité de récipients dégraissés à la calcite ou parfois à la silice<sup>10</sup> (Pétrequin *et al.*, 2016a ; Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Les premières phases d'occupation du site font exception car, au cours de cette période, c'est la **calcite** qui a été utilisée préférentiellement comme dégraissant ajouté ; des blocs de calcite, probables restes de la fabrication de dégraissant, ont par ailleurs été retrouvés sur le site (Pétrequin et Pétrequin, 2016a). La **quantité de dégraissant ajouté semble corrélée aux catégories**

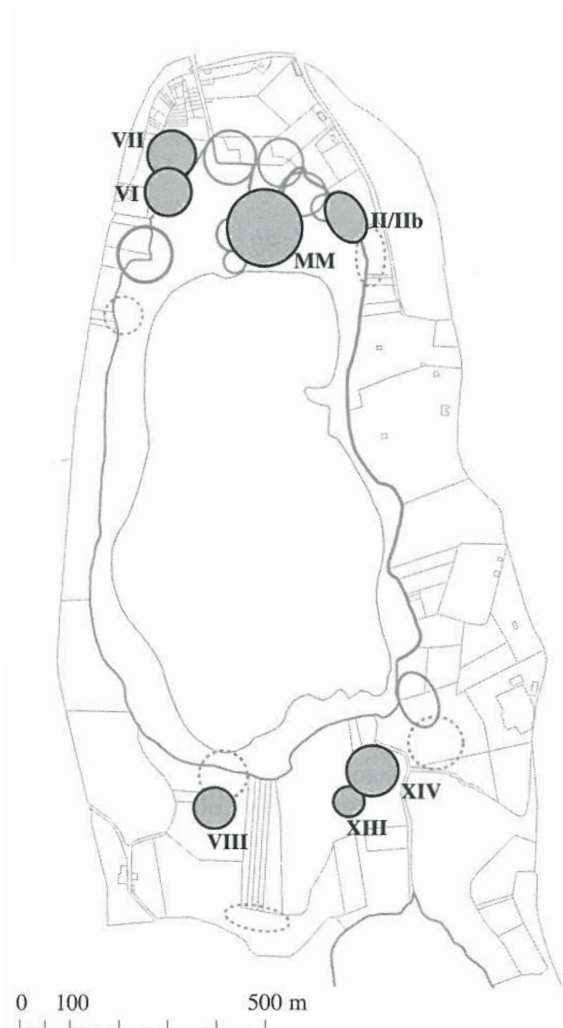


Fig. III.32. Répartition des sites autour du Grand Lac de Clairvaux. En gris cerclé de noir, les occupations du Néolithique Moyen II ; les cercles en gris avec un trait plein correspondent aux sites datés du Néolithique Final et de l'Âge du Bronze ; les cercles en pointillés indiquent la position de sites supplémentaires probables (dans Pétrequin et Pétrequin, 2016b, p. 38). Dessin C. Schaal et P. Pétrequin.

10. Les récipients dégraissés à la silice sont probablement des récipients importés, du fait de leur proximité typologique avec les récipients du complexe Chassey-Cortailod (Pétrequin *et al.*, 2016a).

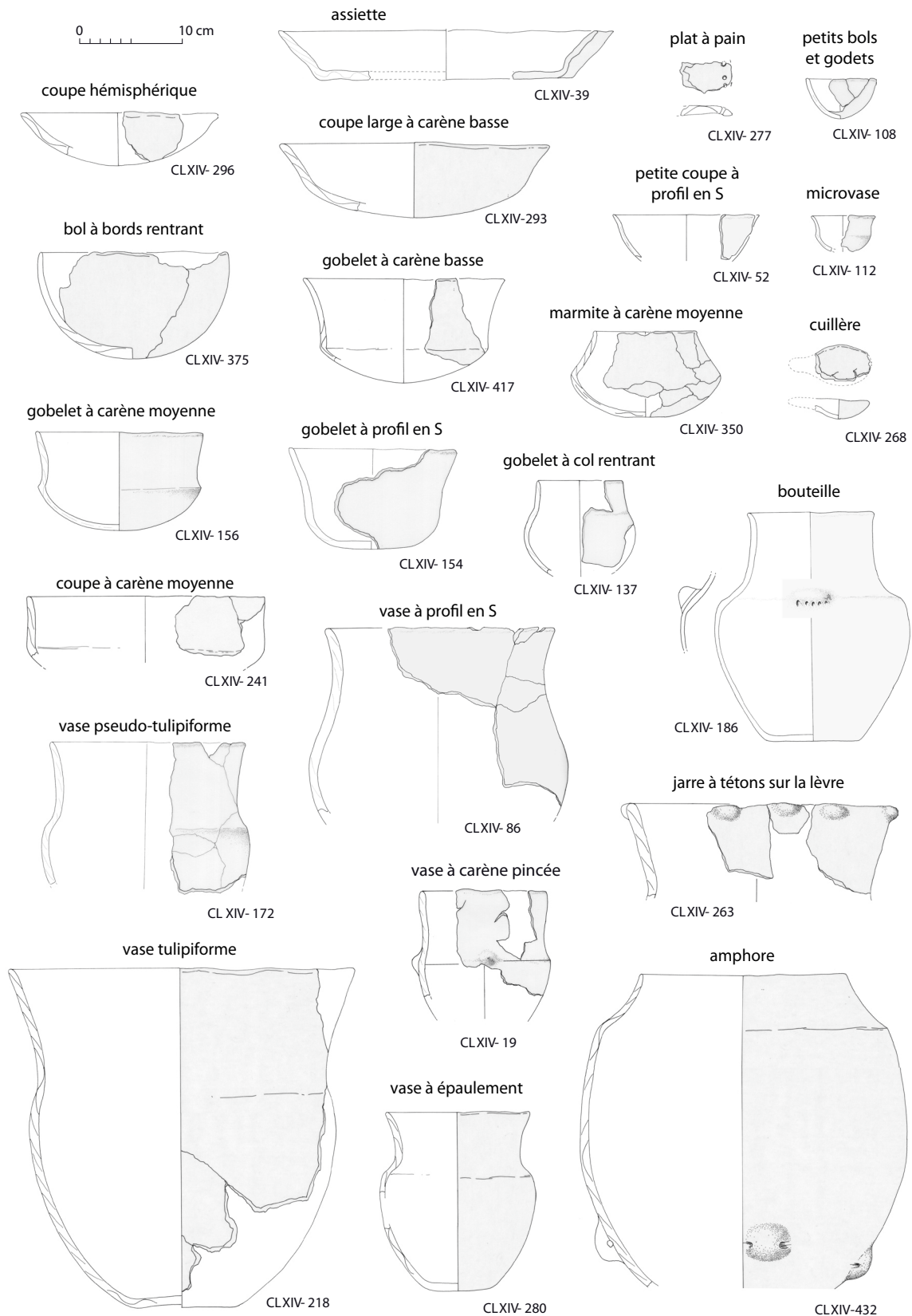


Fig. III.33. Exemples de céramiques du site de Clairvaux XIV avec les typologies données dans le texte (d'après Pétrequin et al., 2016b, p. 117-118). Dessins A.-M. Pétrequin.

**typologiques de récipients** : les récipients les plus petits et les plus faciles à monter sont souvent peu dégraissés, alors que les bouteilles et les amphores, qui ont à la fois de grandes dimensions et des parois fines et sont plus délicates à façonner, présentent des quantités plus importantes de dégraissant (Pétrequin et Pétrequin, 2016a).

De très nombreux récipients (385) ont fait l'objet d'un remontage puis d'une classification en fonction de leur morphologie (Pétrequin *et al.*, 2016b). **Plusieurs catégories typologiques ont ainsi pu être dégagées** (voir Figure 33). Parmi les récipients hauts, des vases à épaulement, des vases à profil en S, des vases tulipiformes et pseudo-tulipiformes, ainsi que quelques vases à carène pincée ont été distingués (Pétrequin *et al.*, 2016b). Au sein de ce groupe, on compte aussi des bouteilles et des amphores (Pétrequin *et al.*, 2016b). Des récipients bas constituent l'autre partie de l'assemblage céramique, avec des coupes (hémisphériques, petites coupes à profil en S, coupes larges à carène basse, coupes à carène moyenne), des gobelets (à carène moyenne, à carène basse, à col rentrant, à profil en S), des assiettes, des plats à pain, des petits bols et godets, des microvases, des bols à col rentrant, des marmites à carène moyenne, des cuillères et des ustensiles à puiser (Pétrequin *et al.*, 2016b).

Les reliefs appliqués et les préhensions, lorsqu'ils sont présents, ont une forme de mamelons ou de barrettes, parfois perforés (Rebeaud et Pétrequin, 2016).

Tout au long de l'occupation du site, les récipients semblent avoir été obtenus par montage au colombin suivi parfois d'un battage qui permet de compacter la pâte, de régulariser les surfaces, d'amincir le fond et de renforcer l'ouverture des récipients (Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Des méthodes alternatives ont cependant également été identifiées pour certaines morphologies de récipients, notamment le modelage à partir d'une motte d'argile (Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Certains récipients ont également été fabriqués à partir d'un disque d'argile monté au colombin, peut-être sur une sparterie, et ont ensuite été cintrés à la main, par estampage ou par battage (Pétrequin et Pétrequin, 2016a).

Les traitements de surface sont variables, notamment selon les catégories typologiques : lissage au doigt, lustrage sommaire ou total, avec parfois un **brunissage soigné**, en particulier sur les gobelets à carène basse (Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Les décors sont relativement rares : ils peuvent avoir été gravés, incisés, poinçonnés ; certains récipients présentent par ailleurs des applications de décors en écorce de bouleau (Pétrequin *et al.*, 2016b).

Les céramiques ont été cuites dans des conditions variables : la plus grande partie des récipients, de couleur claire, semble avoir été cuite sans contrôle de l'atmosphère de fin de cuisson, peut-être dans des fosses étroites. La couleur foncée de certains gobelets et coupes suggère cependant un autre type de cuisson : en atmosphère réductrice, probablement dans une structure de type four, dont le conduit d'évacuation de la fumée peut être obturé (Pétrequin et Pétrequin, 2016a).

### III.3.6.1.3. Economie de subsistance et statut du site

Les analyses archéozoologiques ont démontré que les ressources carnées à Clairvaux XIV étaient **principalement constituées par le porc et les espèces chassées** (notamment le cerf, mais également le cheval, le chevreuil, le sanglier, le renard, le blaireau, l'ours, etc. ; Arbogast, 2016). Les **nombreuses traces de chauffe sur les ossements animaux**, notamment les sangliers et les porcs, attestent de leur exposition au feu, probablement liée à un rôtissage (Arbogast, 2016).

Parmi les espèces domestiques, qui représentent moins de la moitié des assemblages fauniques, les petits ruminants (surtout le mouton) constituent la majorité des animaux, avec les suidés, alors que le bœuf reste minoritaire (Arbogast, 2016). Les courbes d'abattage des petits ruminants mettent en évidence une **exploitation centrée autour des produits laitiers et de la viande tendre des jeunes animaux** (Arbogast, 2016).

Les fouilles n'ont révélé que **peu de restes de poissons ou d'autres produits aquatiques** à Clairvaux XIV, malgré la proximité immédiate des lacs. Des indices d'exploitation des milieux d'eau douce sont pourtant présents sur des sites contemporains ou postérieurs : restes de grenouilles rousses et de truites de rivières, outils de pêche, mais aussi parasites liés à la consommation de poisson cru ou mal cuit dans les coprolithes (Dommelier-Espejo et Pétrequin, 2016).

Les analyses archéobotaniques sur le site de Clairvaux ont mis en évidence la **collecte de fruits** de milieux forestiers tels que les fraises, les pommes sauvages, les mûres, les glands, etc. (Schaal et Pétrequin, 2016). Les **produits de l'agriculture** sont par ailleurs bien représentés dans les assemblages végétaux : l'amidonner, le froment et l'orge ont été identifiés, ainsi que le lin et le pavot (Schaal et Pétrequin, 2016). Une partie du matériel de mouture a probablement été utilisé pour le traitement des céréales, mais aussi de graines ou de fruits (Milleville *et al.*, 2016).

La production céramique semble avoir eu lieu au sein du village, probablement dans le cadre d'une activité spécialisée, comme en attestent les outils de potiers en galet ou en matière osseuse identifiés sur le site, dont certains ont conservé des traces de travail de l'argile (lissoirs, estèques, racloirs, contrebattes ; Maigrot, 2016 ; Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Les matières premières utilisées pour la production de poterie ont par ailleurs pu être collectées à moins de dix kilomètres du site, à l'exception de la calcite (Pétrequin et Pétrequin, 2016a).

### III.3.6.2. Stratégie d'échantillonnage

Une première étude de la matière organique contenue dans les céramiques a été effectuée par S. Mirabaud dans le cadre de sa thèse de doctorat, avec 57 récipients et 19 résidus carbonisés de surface échantillonnés (Mirabaud, 2007). Des analyses complémentaires ont, par ailleurs, été effectuées sur des adhésifs utilisés pour la réparation ou le décor des

réipients. Cette première étude a permis d'identifier un grand nombre de substances organiques dans les céramiques de Clairvaux (graisses sous-cutanées animales, produits laitiers, substances végétales, cire d'abeille et brai de bouleau) et de poser de premières interprétations sur la fonction de la poterie sur le site (vases à cuire, réipients destinés au service ou à la transformation des produits laitiers, etc. ; Mirabaud, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016).

N° archéo	Phase	Carré	Typologie	Dégraissant	Résidu de surface	N° chimie
1	6	P47	Gobelet à carène basse	Calcite		LD10125a
2	6	P47	vase pseudo-tulipiforme	Calcaire		LD10129a
8	6	R47	vase à profil en S	Calcaire		LD10103a
9	6	R47	vase à profil en S	Calcaire	externe	LD10111a et r
13	6	P45	microvase	Calcaire		LD10135a
15	6	P47	coupe large à carène basse	Calcaire ?		LD10120a
20	6	Q45	Gobelet à carène moyenne	Calcite		LD10123a
22	6	R46 R47	vase à profil en S	Calcite	externe	LD10114a et r
31	6	P45	vase pseudo-tulipiforme	Calcite	interne	LD10130a
37	6	Q46	coupe large à carène basse	Calcaire		LD10121a
43	5	R45	vase à épaulement	Calcaire		LD10107a
45	6	R46	vase à épaulement	Calcaire	externe et interne	LD10119a, ri et re
51	6	Q46	vase à profil en S	Calcaire		LD10100a
70	4	P48	vase tulipiforme	Calcaire	interne	LD10126a et r
79	4	Q49	vase à épaulement	Calcaire et calcite		LD10108a
97	3	P49	vase à profil en S	Calcaire	externe et interne	LD10112a et r
102	2	Q45	vase pseudo-tulipiforme	Calcaire		LD10131a
107	3	R49	vase à épaulement	Calcaire		LD10105a
133	2	R46	microvase	Calcite		LD10136a
177	2	P48 Q47	vase à épaulement	Calcaire et calcite	externe et interne	LD10116a et r
180	2	Q45	vase tulipiforme	Calcaire et calcite	interne	LD10127a et r
182	2	Q47	vase à profil en S	Calcite		LD10101a
185	2	P47	vase tulipiforme	Calcite	interne	LD10128a
188	2	Q48	vase à épaulement	Calcite	externe et interne	LD10113a, ri et re
209	1	P45	vase à profil en S	Calcite		LD10102a
225	1	R47 Q45	coupe hémisphérique	Calcite		LD10122a
273	5	O45	petit bol et godet	Calcaire		LD10132a
280	5	N46	vase à épaulement	Calcaire	oui	LD10117a et r
290	5	M48	vase à épaulement	Calcite		LD10109a
352	3	M46	vase à épaulement	Calcaire	interne	LD10115a et r
356	3	N46	vase à profil en S	Calcaire	interne	LD10110a et r
382	1	N47	petit bol et godet	Calcaire		LD10134a
383	1	N47	marmite à carène moyenne	Calcaire		LD10137a
385	1	M45	petit bol et godet	Calcaire		LD10133a
391	1	O46 P46	Gobelet à profil en S	Calcaire		LD10124a
413	1	N47	vase à profil en S	Calcite		LD10104a
429	1	P47 O46	vase à épaulement	Calcaire		LD10106a
439		S6/2	vase à épaulement	Calcaire	interne	LD10118a et r

Tab. III.14. Liste des échantillons analysés à Clairvaux XIV. n=38.

Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué un **second échantillonnage** avec pour but de **compléter les données** obtenues au cours de cette première étude et de **vérifier les premières hypothèses fonctionnelles** : 38 céramiques et 14 résidus carbonisés de surface supplémentaires ont été analysés (voir Tableau 14). Les récipients ont été sélectionnés de manière à **respecter les proportions globales de chaque groupe typologique** au sein de l'assemblage céramique. L'échantillonnage a également pris en compte la présence de résidus carbonisés en surface.

### III.3.7. CUCIURPULA

#### III.3.7.1. Contexte archéologique

##### III.3.7.1.1. Le site

Découvert en 2003 par D. Martinetti, le site de Cuciurpula est situé dans l'Alta Rocca, une région montagneuse du centre sud de la Corse, sur les communes de Serra-di-Scopamène et de Sorbollano (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 13). L'étude du site a commencé avec

une prospection et un sondage en 2008, puis des fouilles à partir de 2009 sous la direction de K. Peche-Quilichini et de T. Lachenal. Les fouilles ont révélé une quarantaine de constructions sur une vaste zone à flanc de montagne, entre 955 et 1085 m d'altitude, et **datant du Bronze final et du 1<sup>er</sup> Âge du Fer** (1200-500 BC ; Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 40). En plus des habitations, des structures annexes de plus petites dimensions, ainsi qu'un bâtiment circulaire (« rotonde »), dont la fonction reste indéterminée, ont été identifiés (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b,

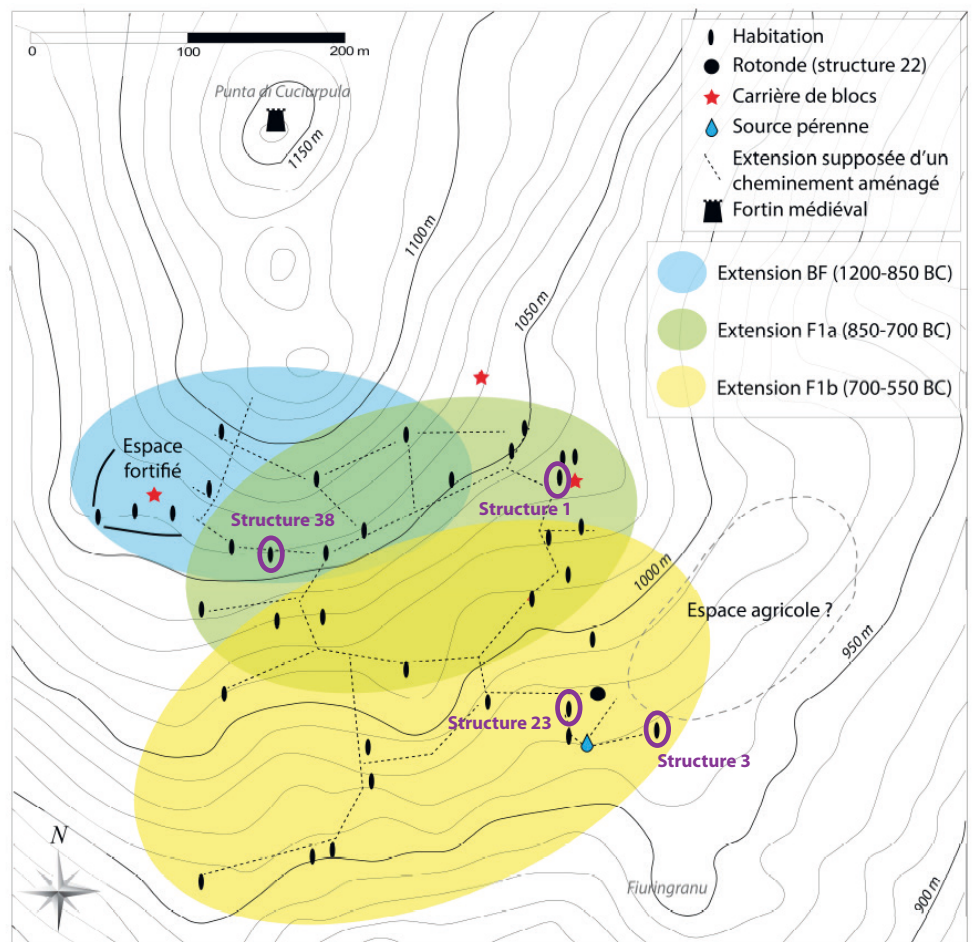


Fig. III.34. Plan topographique du site de Cuciurpula du site, hypothèse de développement chronologique. Les structures étudiées dans le cadre de ce travail sont indiquées en violet (d'après Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 10). Dessin K. Peche-Quilichini.

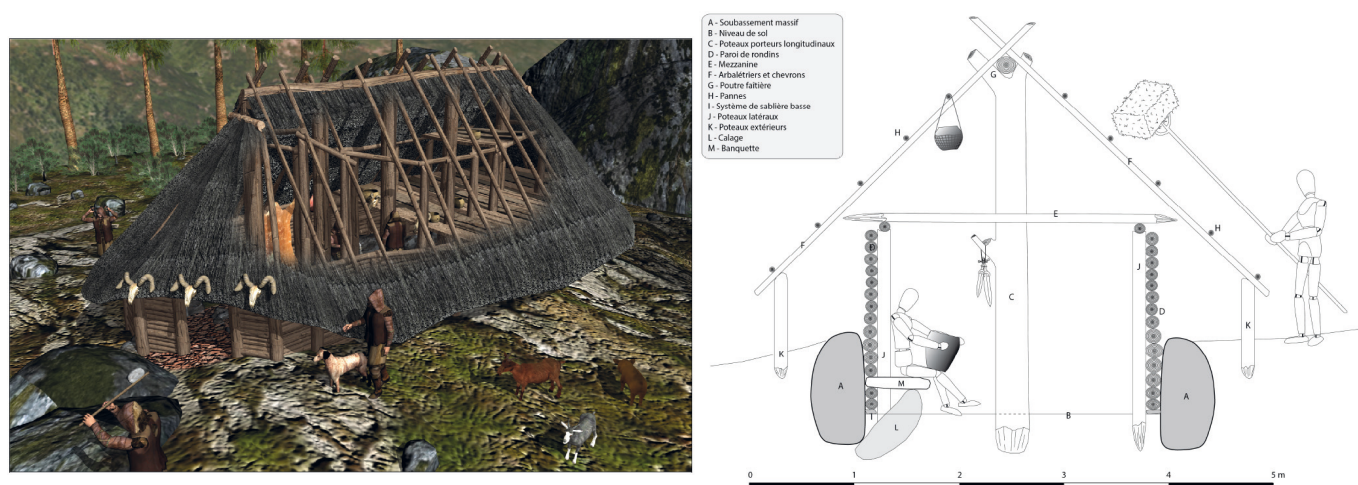


Fig. III.35. Reconstitutions hypothétique de l'habitation 1 (Peche-Quilichini *et al.*, 2012, p. 110 ; 2014b, p. 26). DAO L. Bergerot et dessin K. PecheQuilichini.

p. 40). D'autres aménagements sont également présents sur le site : terrassements, enceintes, cheminements aménagés, carrières, abris sous roche, et peut-être un espace destiné aux pratiques agricoles (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b).

Les premières occupations, datant du Bronze final (1200-1000 BC) sont situées dans le secteur Nord-Ouest du site, le plus en altitude (voir Figure 34 ; Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 16). Le site s'est ensuite étendu vers l'Est et le Sud au 1<sup>er</sup> Âge du Fer (850-700 BC), avec une augmentation du nombre d'habitations, peut-être liée à la croissance de la population (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 21-22).

Les constructions sont de forme elliptique allongée (longues d'une douzaine de mètres), repérables aujourd'hui à l'organisation de blocs de granite qui formaient leur soubassement (voir Figure 35 ; Peche-Quilichini *et al.*, 2010). La **surface au sol des maisons étant réduite** (17 m<sup>2</sup> en moyenne), celle-ci était peut-être complétée par une mezzanine (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 40).

Les analyses du mobilier, notamment céramique, ont permis de **formuler des hypothèses sur l'organisation spatiale au sein des habitations, qui semble récurrente dans toutes les habitations étudiées** (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 32).

Les analyses anthracologiques ont mis en évidence un milieu ouvert, dominé par la bruyère, et caractérisé par la présence d'espèces arboricoles comme le chêne, l'arbousier et le pin (Peche-Quilichini *et al.*, 2010). Bien que les étages méso- et supraméditerranéens aient été principalement exploités pour le combustible des foyers, il semble que les habitants de Cuciurpula aient tiré profit d'un territoire beaucoup plus vaste. En effet, l'identification de produits dérivés du bouleau (brai de bouleau) sur le site suggère que l'approvisionnement en matière première ait été fait jusque dans les étages montagnards (Peche-Quilichini *et al.*, 2010 ; Rageot *et al.*, 2016).

Si les **restes fauniques sont très restreints, probablement du fait de l'acidité du sol**, des restes végétaux ont été préservés, en particulier des cotylédons de glands de chêne (Peche-Quilichini *et al.*, 2014a). L'**exploitation des céréales** est également attestée par la découverte d'un caryopse d'orge (Peche-Quilichini *et al.*, 2014a) ; leur transformation sur le site peut, par ailleurs, être supposée à partir du grand nombre de meules retrouvées (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p. 40).

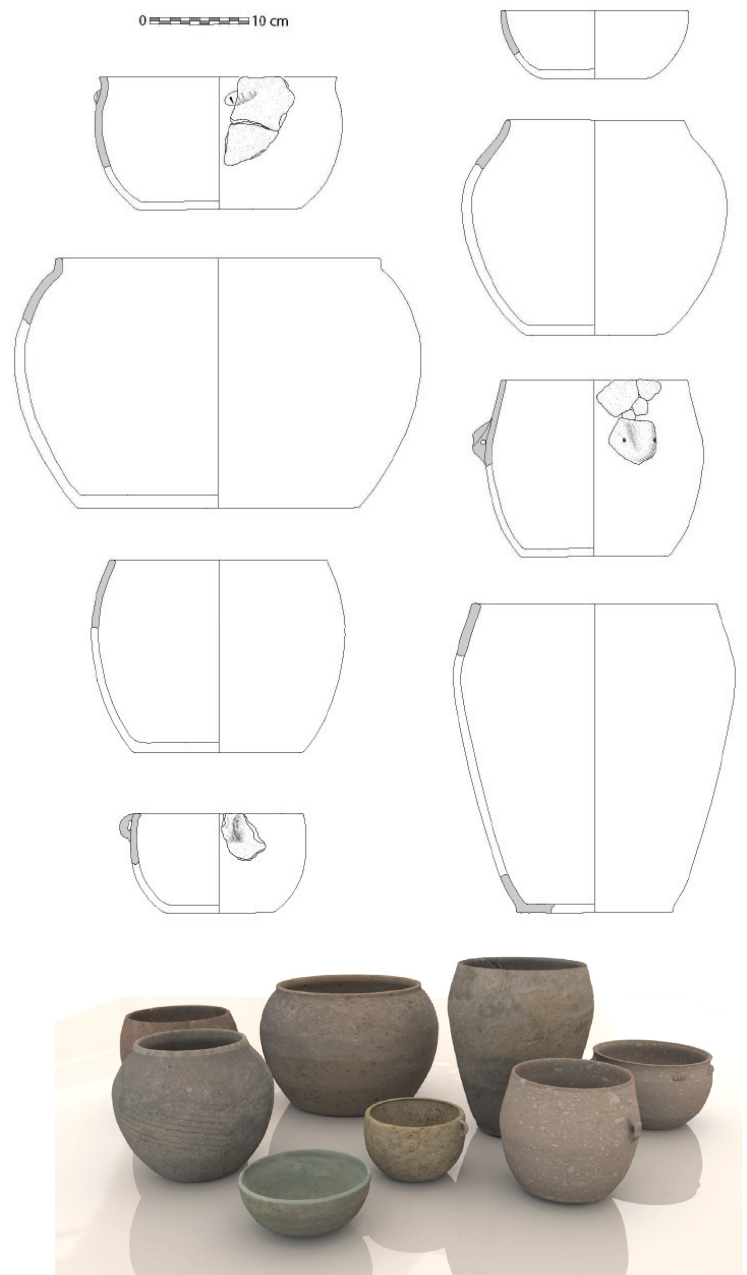
### III.3.7.1.2. Matériel céramique

Les récipients en céramique du 1<sup>er</sup> Âge du Fer sont généralement de format réduit, avec des formes refermées et un petit col vertical (voir Figure 36 ; Peche-Quilichini, 2010). Des tasses avec une anse sont aussi attestées, ainsi que quelques formes basses, plus rares (Peche-Quilichini, 2010). Les préhensions identifiées sont généralement de grosses anses à perforation horizontale, mais peuvent aussi prendre des formes plus variées (languettes simples ou perforées, anses rubanées, pastilles, petites oreilles etc. ; Peche-Quilichini, 2010). Des vases à perforations multiples en pâte grossière, ainsi que des creusets en pâte sableuse, probablement liées aux activités métallurgiques ont également été retrouvés (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 232). Quelques récipients possèdent également des pieds (Peche-Quilichini, 2010).

Les céramiques sont généralement décorées par incision (décors dit « en grain de riz »), mais l'ornementation peut aussi avoir été réalisée au poinçon ou par impression (Peche-Quilichini, 2010). Des éléments plastiques tels que des cordons ou des languettes ont également été ajoutés sur de nombreux vases (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 232).

Des inclusions non-plastiques d'origine locale et de granulométrie variable sont présentes en quantité non négligeable

Fig. III.36. Variabilité de morphologies des céramiques de l'Âge du Fer à Cuciurpula (*dans* Peche-Quilichini *et al.*, 2012, p. 86). Dessins K. Peche-Quilichini et DAO L. Bergerot.





dans les pâtes (Peche-Quilichini, 2010), peut-être dans le but d'améliorer la résistance des céramiques aux chocs thermiques (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 232).

Si les récipients semblent avoir subi des alternances d'atmosphères au cours de leur cuisson, comme en témoignent les variations de couleurs dans les tranches, la grande majorité d'entre eux a subi une fin de cuisson oxydante (Peche-Quilichini, 2010). Quelques vases, aux parois plus fines et soigneusement lissées et avec un dégraissant calibré, ont été cuits en conditions réductrices (Peche-Quilichini, 2010).

Les surfaces des récipients sont soigneusement lissées, un traitement qui tend parfois vers un **brunissage superficiel** (Peche-Quilichini, 2010).

### III.3.7.2. Stratégie d'échantillonnage

Quarante et un vases céramiques ont été échantillonnés à Cuciurpula dans le cadre de ce travail, de façon à étudier, d'une part, l'**exploitation des substances organiques d'origine naturelle**, et d'autre part, la **fonction des céramiques** sur le site. L'ensemble des tessons échantillonnés est listé dans le Tableau 15.

Des **résidus de surfaces** sont présents sur de nombreux récipients du site, parfois en quantité très importante, couvrant de très larges surfaces en dépôts très épais. La sélection des tessons avec résidus de surface (21 résidus), notamment sur des tessons de l'habitation 1, a été effectuée de façon à prélever des échantillons pouvant témoigner du **contenu** de la céramique **plutôt que d'une fonction technique (réparation du récipient par exemple)** dans une perspective complémentaire de celle de M. Rageot au cours de son travail de thèse (Rageot, 2015 ; Rageot *et al.*, 2016).

N° archéo	Année de fouille	Structure	US	Carré	Description	Résidu de surface	N° chimie
4891	2010	1	135	K14	tesson	interne	MR2696a et r
4719	2010A	1	135	J14	tesson	interne	MR2698a et r
4506	2010A	1	135	J14	tesson	interne	MR2699a et r
5211	2010	1	114	K9-10-11	tesson	Interne et externe	MR2701a, re et ri
5178	2010	1	114	J13	tesson	interne	MR2702a et r
5172	2010	1	114	L13	tesson	interne	MR2705a et r
5243	2010B	1	114	DE13	tesson	externe	MR2706a et r
5211	2010	1	114	K9-10-11	tesson	interne	MR2707a et r
5211	2010	1	114	K9-10-11	tesson	interne	MR2711a et r
2794	2010	1	114	C9	tesson	interne	MR2709a et r
2762	2010	1	103	K12	tesson	interne	MR2713a et r
3053	2010A	1	103	H14	tesson	externe	MR2714a et r
2763	2010	1	103	K13	tesson	interne	MR2717a et r
5235	2010B	1	122	AB456	jarre à col évasé	externe	MR2727a et r
964	2009	1	105	E5	Stockage ?	interne	LD10650a et r
755	2009	1	105	E5	Stockage ?	externe	LD10651a et r
	2013	38	5		vase multiforé		LD10652a

N° archéo	Année de fouille	Structure	US	Carré	Description	Résidu de surface	N° chimie
5211	2010A	1	114	K9-10-11	vase multiforé		LD10653a
2243	2010A	1	115	C10	vase multiforé		LD10654a
	2012	38	1		vase multiforé		LD10655a
1845	2009B	1	101	A12	Hors contexte		LD10656a
		38	7		Empreinte de fougère allochtone		LD10657a
1574	2009	1	117		vase zoomorphe		LD10658a
910	2009	1	105	E3	Stockage ?	interne	LD10659a et r
110	2014	23	13	E6	vase		LD10660a
121	2014	23	16	E7	vase	interne	LD10661a et r
155	2014	23	16	E6	vase	interne	LD10662a et r
255	2014	23	16	E4	vase		LD10663a
204	2014	23	16	E7	«bol»		LD10664a
96	2014	23	13	E7	vase		LD10665a
37	2014	23	16	E4	vase		LD10666a
93	2014	23	13	F5	vase		LD10667
459	2010	3	405		écuelle à col court et fond plat		LD10668a
528		3		Fosse 410	gobelet à galbe haut et col court		LD10669a
742	2013	3	405	F8	pot convexe		LD10670a
600	2013	3	402b	E7	gobelets et pots sinueux aux parois parallèles et au bord bien individualisé		LD10471a
266	2010	3	402b		pot galbé à col court	interne	LD10672a et b
608	2013	3	405	F8	gobelets et pots sinueux aux parois parallèles et au bord bien individualisé		LD10673z
	2013	3	405		gobelets et pots sinueux aux parois parallèles et au bord bien individualisé		LD10674a
349		3			jarre refermée à bord droit, fond plat de faible épaisseur		LD10675a
648	2013	3	425	D8	vase		LD10676a

Tab. III.15. Liste des échantillons analysés à Cuciurpula.

Certains tessons sont supposés avoir appartenu à des **réipients de stockage**, du fait notamment de l'épaisseur de leur paroi ; trois d'entre eux (LD10650, LD10651 et LD10659), issus de la structure 1, ont fait l'objet d'un prélèvement de façon à étudier leur contenu.

La fonction des **réipients à parois multiforées** a également été examinée à travers l'analyse de 4 tessons (LD10652, LD10653, LD10654, LD10655), de manière, à vérifier l'hypothèse de leur utilisation comme ruche.

L'empreinte d'une fougère allochtone (Fougère de marais, *Thelypteris palustris*, voir Figure 37a) ayant été identifiée sur le fond d'un récipient, celui-ci a été prélevé (LD10657) de manière à étudier son contenu, qui pourrait témoigner d'un **transfert de substances naturelles depuis d'autres zones de l'île**.

Un **vase zoomorphe** (LD10658), **intentionnellement déposé sous la structure de l'habitation 1**, probablement dans un cadre symbolique (voir Figure 37b ; Peche-Quilichini, 2010) a également été échantillonné pour déterminer une éventuelle utilisation.

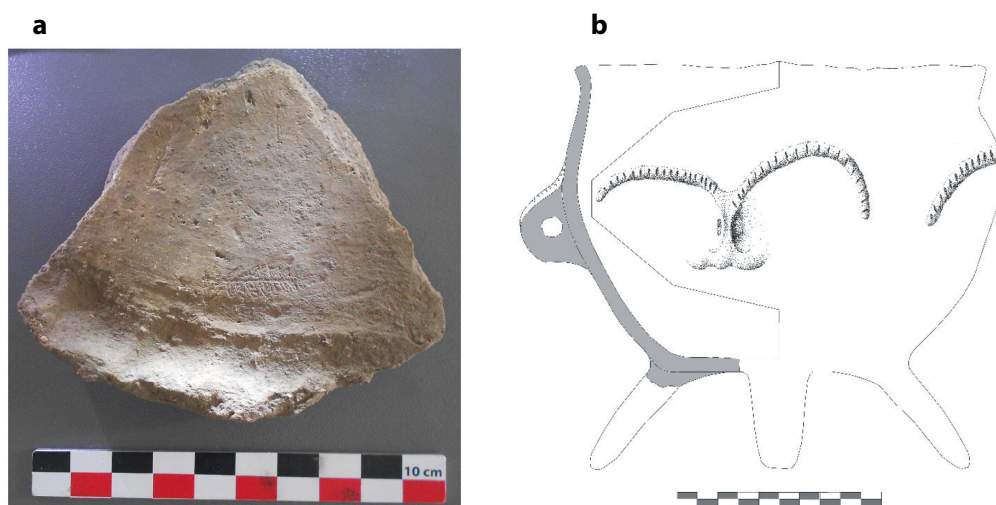


Fig. III.37. Céramiques particulières prélevées à Cuciurpula, dans la perspective de répondre à des questions spécifiques relatives à leur usage : a) vase avec empreinte de fougère allochtone sur le fond (dans Peche-Quilichini et al., 2015, p. 62) ; b) vase zoomorphe lié à la fondation de l'habitation 1 (dans Peche-Quilichini, 2010). Photo et dessin K. Peche-Quilichini.

Enfin, deux habitations contemporaines et localisées à proximité l'une de l'autre (structures 3 et 23) ont fait l'objet d'un échantillonnage d'une dizaine de tessons répartis sur les surfaces respectives des habitations. Ces prélèvements étaient destinés à étudier et comparer le fonctionnement des cellules domestiques.

#### III.4. SYNTHÈSE

Dans le cadre de ce travail, nous avons mis en œuvre **différentes méthodes d'analyse** pour étudier les interactions entre les lipides et la matrice céramique, afin d'être à même d'interpréter finement les lipides extraits des échantillons archéologiques.

Les méthodes classiques de l'archéologie biomoléculaire, **la GC, la GC-MS et la GC-C-IRMS** ont été utilisées pour caractériser les extraits lipidiques d'un point de vue moléculaire et isotopique. Nous avons également mesuré la **capacité volumique des récipients archéologiques**, lorsque leur profil était suffisamment bien conservé. La **porosité des parois** des poteries a également été examinée par simple absorption d'eau, par imagerie MEB, par microtomographie et par porosimétrie mercure. Des **sédiments archéologiques** issus des sites d'enfouissement ont, en outre, fait l'objet d'une étude afin de mieux comprendre leurs propriétés (acidité et salinité).

Cette méthodologie a été mise en œuvre de façon à examiner **des tessons et des vases expérimentaux**, fabriqués de façon à mieux comprendre les interactions entre la matière organique et la matrice céramique. Nous avons ainsi simulé la **cuisson de pâtes argileuses crues riches en matière organique** (naturellement ou volontairement enrichie), des **traitements de surface à chaud** avec une graisse animale, l'absorption de matière

organique dans des **parois de porosité variable** et **différentes modalités d'utilisation** de récipients céramiques (stockage, chauffages plus ou moins intenses).

Enfin, nous avons appliqué cette méthodologie pour étudier des tessons et des vases archéologiques, issus de contextes culturels variés, du Jura à la Sardaigne, entre le VI<sup>ème</sup> et le I<sup>er</sup> millénaire BC. Les céramiques de trois sites du **Néolithique ancien liguro-provençal** ont ainsi fait l'objet d'une analyse. Concernant les V<sup>ème</sup> et le IV<sup>ème</sup>, nous avons travaillé sur **un site provençal, trois sites sardes et un site du Jura**. Enfin, les récipients céramiques d'un site de **l'Âge du Fer corse** ont été étudiés selon la méthodologie mise en place.



# chapitre IV

## ETUDE DES MÉCANISMES D'INTÉGRATION ET DE DÉGRADATION DES LIPIDES AU SEIN DE LA MATRICE CÉRAMIQUE : résultats des analyses du matériel archéologique et expérimental

---

### INTRODUCTION

Les Chapitres I et II nous ont permis de mettre en lumière la complexité des interactions entre la matière organique et les récipients céramiques, liées à de nombreux paramètres et susceptibles d'être modifiées tout au long de la chaîne opératoire céramique, depuis le choix de la matière première jusqu'à l'abandon du récipient.

A partir des premières données recueillies à la fois grâce à l'observation macroscopique des tessons archéologiques et par l'analyse quantitative et qualitative des lipides qui en ont été extraits, nous nous sommes interrogée sur plusieurs de ces paramètres : héritage de la matière organique contenue dans les pâtes argileuses crues, effet de l'enduction à chaud, modification de la porosité des parois lors de la fabrication du récipient, influence des modalités d'utilisation des céramiques et incidence des conditions d'enfouissement. De façon à explorer ces problématiques, nous avons mis en place plusieurs expérimentations permettant de mieux appréhender ces processus (voir leur description dans le Chapitre III, paragraphe 2), afin d'obtenir de nouvelles données sur lesquelles nous appuyer pour interpréter les cortèges moléculaires extraits des céramiques archéologiques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous dresserons un **bilan quantitatif et qualitatif** des lipides préservés dans les céramiques archéologiques de notre étude. Ce bilan nous permettra d'estimer le **degré de préservation** de la matière organique et de discuter de son **origine naturelle**.

Dans les paragraphes suivants, nous explorerons les **mécanismes d'absorption et de préservation de la matière organique** tout au long de la chaîne opératoire, en couplant les **premières données sur les tessons archéologiques** avec les **résultats des expérimentations** mises en place dans le cadre de ce travail. Les paragraphes ont été organisés suivant les étapes de la chaîne opératoire, depuis la fabrication du récipient jusqu'à son abandon. Nous nous intéresserons ainsi aux lipides **susceptibles de s'absorber au moment de la fabrication** du récipient, puis à l'effet de différentes étapes de la **chaîne opératoire de fabrication sur les interactions** entre les lipides et la matrice céramique. Nous étudierons ensuite l'influence des **modalités d'utilisation** des récipients sur l'absorption de la matière organique, pour enfin examiner les paramètres influençant la **dégradation des lipides** après l'abandon du récipient. A de nombreuses reprises, ce sont à la fois les données archéologiques et expérimentales qui nous ont permis de discuter des processus d'interaction entre matière organique et la matrice céramique. Pour chaque partie, nous présenterons donc tout d'abord les observations sur les tessons archéologiques qui nous ont menée à nous interroger sur certains aspects de la chaîne opératoire, puis les résultats des analyses des éprouvettes expérimentales ou des tessons archéologiques nous ayant permis d'élaborer de premières pistes interprétatives.

Lorsque les chromatogrammes nous ont semblé indispensables à la discussion, notamment à des fins de comparaison des données, nous les avons inclus sous forme de figures au sein de ce chapitre. L'ensemble des chromatogrammes est, par ailleurs, disponible en Annexes 9 à 14.

Sur deux des sites étudiés (Clairvaux XIV et Cucurpula), une partie des récipients céramiques portait des résidus carbonisés visibles sur la surface. Lorsque c'était possible, ces derniers ont été échantillonnés, en parallèle du prélèvement d'un fragment de la paroi céramique correspondante. Les échantillons de tesson ont été notés « a » (éventuellement « b » et « c » lorsque plusieurs échantillons d'un même individu ont été prélevés), et les résidus carbonisés prélevés sur leur surface « r ». Lorsque des résidus étaient présents sur les surfaces interne et externe, ils ont été notés respectivement « ri » et « re ».

## IV.1. DÉTECTION DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES

La **préservation de la matière organique** dans les tessons archéologiques que nous avons étudiés est très variable, reflétant à la fois les disparités en termes de fabrication et d'utilisation des récipients céramiques par les populations pré- et protohistorique et la diversité des contextes d'enfouissement.

Dans cette partie, nous allons discuter de la préservation des lipides d'un point de vue **quantitatif**, tout d'abord, en considérant le **nombre de récipients ayant livré des concentrations suffisantes** pour être interprétables (classiquement, plus de 5 µg/g

de tesson). D'autres paramètres seront également pris en compte, de façon à affiner les interprétations : la **concentration maximale** extraite du récipient ayant le mieux conservé les lipides sera considérée, ainsi que le degré de **préservation des TAGs et des esters de cire**. L'efficacité de l'extraction acide (Correa-Ascencio et Evershed, 2013) sur une partie des échantillons étudiés sera également examinée.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux **familles moléculaires** qui ont été identifiées dans les récipients. Cette analyse qualitative nous permettra de discuter du **degré de préservation** de la matière organique (en observant notamment la présence de molécules sensibles aux dégradations), mais également de dresser les premières interprétations concernant **l'origine naturelle** des substances à l'origine de tels cortèges moléculaires.

#### IV.1.1. QUANTITÉS DE LIPIDES EXTRAITS

##### IV.1.1.1. Comparaison des quantités de lipides selon les contextes

La préservation de la matière organique est très variable selon les contextes archéologiques que nous avons étudiés (voir Figure 1).

Les céramiques du site de Cucurpula se sont révélées très riches en matière organique (66% de récipients interprétables sur les 41 analysés, avec un maximum de lipides extraits de 3855  $\mu\text{g/g}$ ). Cette excellente préservation est proche de celle des sites de Fondo Azzollini, dans le sud de l'Italie (Debono Spiteri, 2012, p. 205-211) et de Moverna vas, en Slovénie (Šoberl *et al.*, 2014), sur lesquels la matière organique est remarquablement bien conservée. Bien qu'inhabituelle dans une région méditerranéenne, la grande quantité de lipides

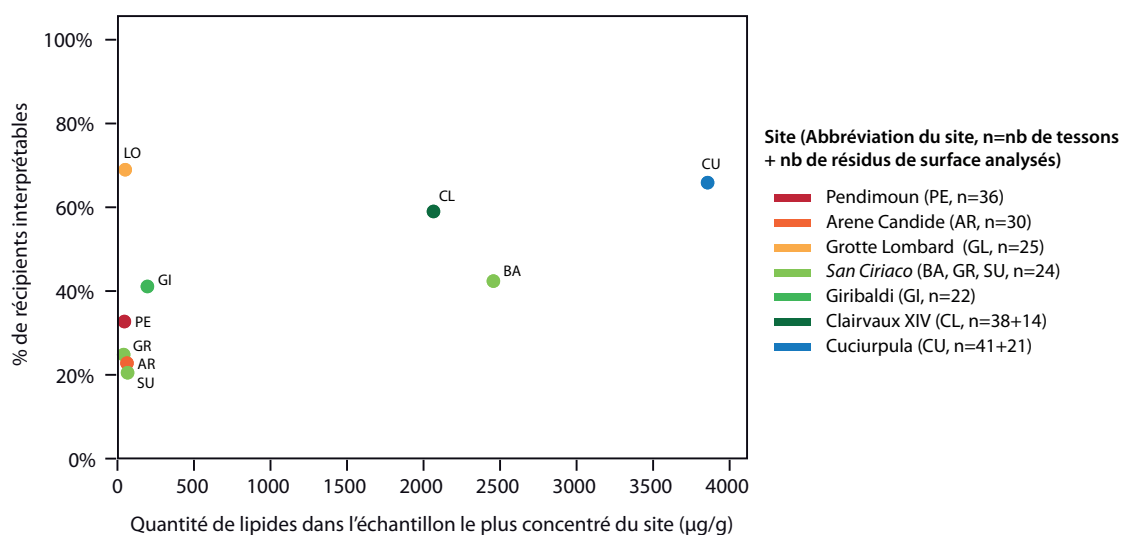


Fig. IV.1. Quantité de lipides dans le tesson le plus riche de chaque site, comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides en quantité interprétable, issu des sites néolithiques et protohistoriques étudiés dans le cadre de ce travail. AR : Arene Candide ; BA : Bau Angius ; CL : Clairvaux XIV ; CU : Cucurpula ; GI : Giribaldi ; GR : Gribaia ; LO : Grotte Lombard ; PE : Abri Pendimoun ; SU : Su Molinu Mannu. n=nombre de tessons + nombre de résidus carbonisés de surface analysés. Les données brutes qui nous ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 6.



retrouvée à Cuciurpula s'explique certainement par le substrat granitique de la Corse, qui favorise l'**acidification des sols** (voir Chapitre II, paragraphe 3.2.2.5). Comme nous le développerons par la suite, les analyses des sédiments du site ont par ailleurs confirmé cette hypothèse (voir paragraphe 5.3, ce chapitre).

Sans surprise, les céramiques du site lacustre de Clairvaux XIV ont également livré de grandes quantités de lipides, et ce, dans un grand nombre de récipients (59% des 38 tessons analysés ont livré suffisamment de lipides pour être interprétables). Il est cependant intéressant de noter que la préservation de la matière organique étudiée au cours de cette seconde campagne d'analyse est nettement moindre que ce qui avait été observé dans le cadre de la thèse de S. Mirabaud, une dizaine d'années auparavant (Figure 2 ; Mirabaud, 2007). Ces résultats, qui s'observent non seulement à partir de la quantité de lipides extraits des tessons (Figure 2a) mais également à travers la préservation du signal (notamment celui des TAGs ; Figure 2b), sont probablement dus à la dégradation des lipides au sein des tessons qui, après la fouille, **n'ont pas été stockés dans des conditions de température et d'hygrométrie contrôlées**. La préservation du signal lipidique reste cependant très bonne par comparaison avec d'autres sites archéologiques (voir Figure 1), notamment du fait du contexte lacustre, et donc **anaérobie**, du site (voir Chapitre II, paragraphe 3.2.2.3).

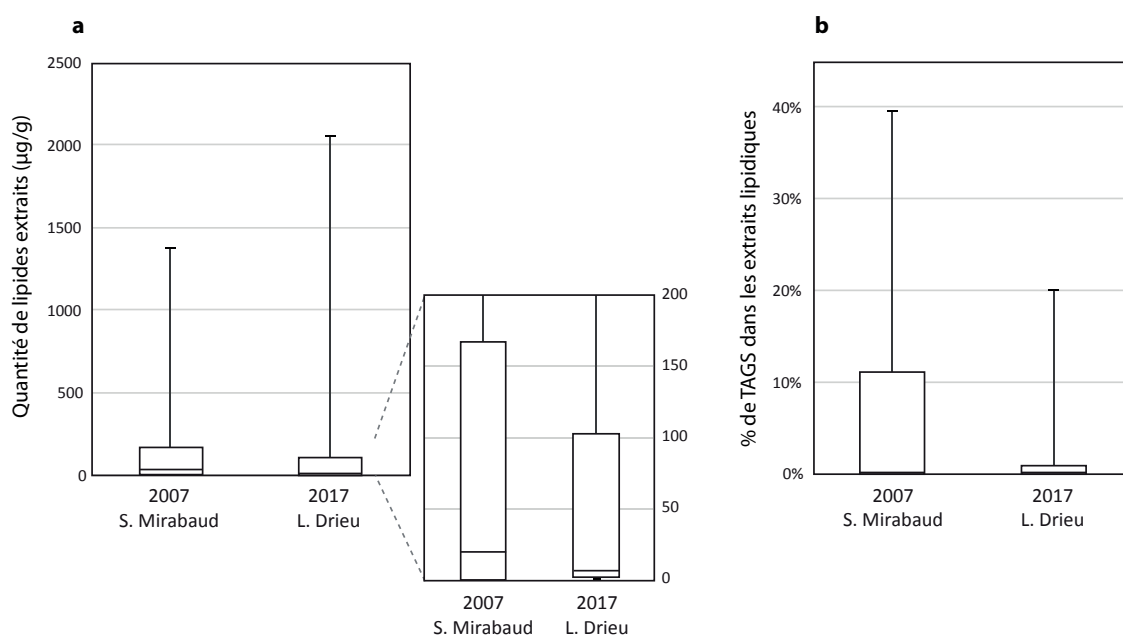


Fig. IV.2. Comparaison de la préservation des lipides dans les céramiques de Clairvaux XIV selon les campagnes d'analyse : thèse de S. Mirabaud (Mirabaud, 2007) et étude présente. a) quantité de lipides extraits des récipients céramiques ; b) pourcentage de TAGs dans chaque extrait lipidique. Les diagrammes à moustache représentent les minimum et maximum, ainsi que la médiane et les 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles du jeu de données.

Sur le site néolithique moyen de Bau Angius, en Sardaigne, la matière organique est, de façon surprenante, très bien conservée dans les céramiques, avec 42,3% des récipients dont

le contenu est interprétable et un maximum de 2450 µg/g de lipides (Fanti, 2015, p. 333). Les résultats obtenus sur ce site sont relativement proches de ceux de Clairvaux XIV. Ce résultat est surprenant, notamment lorsqu'on le compare avec les données des deux autres sites sardes étudiés par L. Fanti (Fanti, 2015) et pour lesquels les interprétations ont été affinées dans le cadre de ce travail. Compte tenu de la localisation des sites étudiés, il est peu probable que la conservation différentielle des lipides sur ces sites soit liée à des différences de sols : le site de Bau Angius est situé à proximité de celui de Su Molinu Mannu, pour lequel seuls 21% des récipients ont pu être interprétés en terme de contenu. Le **statut des sites**, en revanche, est peut-être un facteur explicatif : sur les sites de Bau Angius et de Gribaia, les céramiques semblent avoir été intentionnellement stockées dans des petites fosses, où elles ont été retrouvées empilées les unes dans les autres (voir Chapitre III, paragraphe 3.5.1.2). Une telle démarche d'enfouissement intentionnel est probablement favorable à la préservation, non seulement de l'intégrité des récipients eux-mêmes, mais également de la matière organiques qu'ils contiennent, puisque les tessons n'ont pas été soumis aux aléas d'un rejet (exposition à la lumière, circulation des eaux de précipitations, éventuelles recuisson de tessons, etc.). Si les récipients du site de Gribaia ont livré moins de lipides (40 µg/g maximum de lipides et 35% des récipients avec un contenu interprétable), ceux-ci étaient en revanche très bien préservés, comme en témoigne la présence de TAGs (à la fois saturés et insaturés) qui se sont conservés (Fanti, 2015, p. 389).

Dans les céramiques issues des autres sites archéologiques considérés, situés dans la région de l'arc liguro-provençal (Giribaldi, Grotte Lombard, Abri Pendimoun et Arene Candide), la matière organique lipidique est extraite en très faible concentration. La part des récipients dans lesquels les lipides sont suffisamment concentrés pour être interprétables va jusqu'à 67% (à la Grotte Lombard), mais les composés moléculaires détectés ne semblent pas toujours liés à l'utilisation des récipients, comme nous le discuterons dans le Chapitre V (paragraphe 1.3.1 et 2.1.1). De plus, des TAGs n'ont été identifiés que dans quelques récipients des Arene Candide et sous forme de traces à Giribaldi. Cette mauvaise préservation des lipides absorbés lors de l'usage du récipient est cohérente avec les résultats issus d'autres sites néolithiques méditerranéens publiés dans la littérature (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Decavallas, 2011 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014) et sont probablement liés à des **conditions climatiques et sédimentaires défavorables** (voir Chapitre II, paragraphes 3.2.2.4 et 3.2.2.5).

#### IV.1.1.2. Comparaison extraction classique / extraction acide

Le protocole d'extraction acide récemment développé (Correa-Ascencio et Evershed, 2013) était particulièrement intéressant à tester sur le matériel céramique du Néolithique de l'arc liguro-provençal et notamment sur celui de l'Abri Pendimoun car la méthode d'extraction classique n'a permis d'en extraire que très peu de matière organique. Ce rendement d'extraction très faible pouvait potentiellement être expliqué par la compacité importante du matériau céramique, probablement peu poreux. D'autre part, les nombreux

encroûtements carbonatés visibles en surface des tessons sont susceptibles d'avoir piégé la matière organique et de l'empêcher d'être extraite par des techniques classiques (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). Treize échantillons issus de ce site ont subi les deux types d'extractions ; les rendements obtenus sont listés dans le Tableau 1.

N° chimie	Type de pâte	Encroûtements carbonatés de surface	Lipides extraits par extraction classique (µg/g)	Lipides extraits par extraction acide (µg/g)
LD10700a	glaucanieuse	oui	6,5	8,8
LD10706a	granitique		1,2	3,0
LD10709a	glaucanieuse	oui	2,4	5,4
LD10711a	granitique	oui	1,2	4,1
<b>LD10713a</b>	<b>granitique</b>	<b>oui</b>	<b>0,5</b>	<b>6,3</b>
<b>LD10714a</b>	<b>granitique</b>		<b>0,2</b>	<b>29,3</b>
<b>LD10715a</b>	<b>granitique</b>		<b>3,0</b>	<b>11,4</b>
<b>LD10717a</b>	<b>glaucanieuse</b>	<b>oui</b>	<b>3,5</b>	<b>12,9</b>
LD10719a	glaucanieuse	oui	3,1	4,3
LD10720a	glaucanieuse	oui	2,0	2,6
<b>LD10721a</b>	<b>glaucanieuse</b>		<b>8,7</b>	<b>41,2</b>
<b>LD10722a</b>	<b>glaucanieuse</b>		<b>5,5</b>	<b>54,4</b>
<b>LD10723a</b>	<b>granitique</b>		<b>5,8</b>	<b>61,1</b>

Tab. IV.1. Comparaison des quantités de lipides extraits des tessons de Pendimoun avec une méthode classique et une extraction acide (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). En gras, les échantillons pour lesquels le rendement d'extraction de la matière organique a été largement amélioré grâce à l'extraction acide.

Une nette augmentation du rendement d'extraction des lipides est effectivement visible pour environ la moitié des échantillons (LD10713a, LD10714a, LD10715a, LD10717a, LD10721a, LD10722a et LD10723a). Dans les extraits lipidiques obtenus par cette nouvelle méthode, les cortèges lipidiques restent sensiblement identiques, avec une **simple augmentation de leur quantité**. L'interprétation de la composition de ces extraits sera discutée dans le Chapitre V (paragraphes 1.1.1.1 et 1.1.2.4).

Dans les tessons où la quantité de matière extraite n'a été que peu améliorée, en revanche, on peut supposer que la matière organique a été complètement dégradée ou bien que les récipients n'ont jamais contenu de matière lipidique.

Il est par ailleurs intéressant de noter que les tessons pour lesquels l'extraction acide a été efficace présentent rarement des encroûtements carbonatés sur leur surface. La matière organique n'est donc **pas particulièrement piégée dans ces encroûtements de surface**.

## IV.1.2. FAMILLES MOLÉCULAIRES IDENTIFIÉES

### IV.1.2.1. Acides gras et dérivés

#### IV.1.2.1.1. Acides gras classiques

Les acides gras, principales molécules généralement identifiées dans les céramiques archéologiques, sont les composés les plus représentés dans les échantillons analysés au cours de ce travail. Les **acides palmitique (C<sub>16:0</sub>)** et **stéarique (C<sub>18:0</sub>)** sont les plus communs,

tant en termes de nombre d'échantillons dans lesquels ils ont été caractérisés, qu'en termes de concentration dans chaque extrait lipidique. Le C<sub>12:0</sub> et le C<sub>14:0</sub> (acides laurique et myristique) font également partie des cortèges moléculaires identifiés, souvent en quantité peu importante. L'acide myristique (C<sub>14:0</sub>), en particulier, est difficilement détecté car il est souvent coélué avec d'autres composés issus de contaminations (voir paragraphe 1.2.9).

Des acides gras insaturés ont également été détectés : des acide mono- et di-insaturés à 18 atomes de carbone (C<sub>18:1</sub> et C<sub>18:2</sub>), ainsi que, dans une moindre mesure du C<sub>16:1</sub>.

Plusieurs isomères du C<sub>18:1</sub> sont parfois présents, identifiables sous la forme d'un massif mal résolu ou de plusieurs pics élus à la suite les uns des autres. Nous n'avons pas pu étudier plus précisément la répartition de ces isomères dans le temps imparti pour ce travail, bien que leur étude par dérivation au DMDS puisse permettre d'aller plus loin dans l'interprétation de l'origine naturelle de ces échantillons (Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Mottram *et al.*, 1999).

Dans quelques-uns des échantillons de Cuciurpula (MR2698r, MR2705a, MR2707r), des Arene Candide (LD10201a), de Gribaia (LF3327), de Su Molinu Mannu (LF3247) et de Giribaldi (LD10032a et LD10041a), le C<sub>16:1</sub> a été détecté en quantités inhabituelles. Si ce composé est présent de façon minoritaire dans un grand nombre de substances, notamment les poissons marins ou d'eau douce (Aillaud, 2001 ; Malainey *et al.*, 1999b), les proportions relatives par rapport aux autres acides gras que nous avons identifiées dans les échantillons étudiés ne correspondent pas à ce type de graisses. Deux hypothèses interprétatives ont donc été proposées pour ces profils moléculaires : il pourrait s'agir de graisse de mammifères marins (lipides des os ; Heron *et al.*, 2015), ou d'une substance d'origine végétale comme l'argousier (*Hippophae rhamnoides* ; Dubois *et al.*, 2007 ; Yang et Kallio, 2001) ou le sumac (genre *Rhus* ; Regert *et al.*, 2005).

En l'absence d'autres marqueurs moléculaires, l'interprétation d'extraits lipidiques uniquement composés d'acides gras reste délicate. Si certains auteurs utilisent les rapports d'acides gras pour caractériser une substance, nous avons préféré rester prudente, compte tenu des nombreux mécanismes d'altération qui peuvent modifier ces rapports (voir Chapitre II, paragraphe 1.5.4.1). Lorsque seuls des acides gras ont été détectés et qu'aucune analyse des isotopes stables du carbone n'a pu être mise place, nous avons donc généralement choisi d'identifier une « matière grasse ».

#### IV.1.2.1.2. Acides gras à nombre impair d'atomes de carbone

Des **acides gras à nombre impair d'atomes de carbone** (C<sub>15:0</sub> et C<sub>17:0</sub>) sont également présents dans de nombreux échantillons, sous la forme d'isomères linéaires et ramifiés. Ces composés ont été utilisés pour formuler des hypothèses de graisses de ruminants (graisses sous-cutanées ou produits laitiers). Cependant, leur présence seule ne permettait pas une conclusion définitive, puisqu'ils peuvent être issus d'une activité bactérienne lié à une contamination (via le sédimenta par exemple ; Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 1993).

#### IV.1.2.1.3. Acides gras à longue chaîne

Des acides gras à plus **longue chaîne hydrogénéocarbonée** ( $C_{20:0}$  à  $C_{30:0}$ ) sont également présents dans certains échantillons, notamment sur le site de Clairvaux XIV (LD10105a, LD10115a, LD10116a et r, LD10117r, LD10128a, LD10131a), de Cuciurpula (LD10661a, LD10661r, LD10662a, LD10662r, LD101669a, MR2696r, MR2706a, MR2707r, MR2714r, MR2727r) et de Giribaldi (MR1308a et MR2613a). Ces molécules peuvent être issues de graisses d'**origine aquatique** (Craig *et al.*, 2011 ; 2013 ; Heron *et al.*, 2015) ou de **cires d'origine végétale ou apicole** (Charters *et al.*, 1995 ; Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Regert *et al.*, 2001a ; Tulloch, 1972 ; Tulloch et Hoffman, 1973).

Des acides gras à longue chaîne insaturés ont été détectés dans de rares échantillons. C'est le cas des tessons LD10113a et LD10127a du site de Clairvaux XIV, dans lesquels le  $C_{20:1}$  a été caractérisé, sous la forme de deux isomères, en quantités relativement importantes. Ce composé est rarement identifié en contexte archéologique, à l'exception des substances d'origine aquatique (marine : Craig *et al.*, 2011 ; 2013 ; et d'eau douce : Heron *et al.*, 2015). Dans le cas des échantillons considérés ici, cependant, aucun autre marqueur de substance aquatique n'a été détecté.

#### IV.1.2.1.4. Produits de l'oxydation des acides gras insaturés

Des composés issus de **l'oxydation des acides gras insaturés** ont été identifiés dans quelques échantillons, notamment issus du site de Clairvaux XIV (LD10113a, LD10113re et LD10136a) et de Cuciurpula (MR2727r). Il s'agit en particulier des deux isomères (*threo*- et *erythro*-) de l'acide 9,10-dihydroxystéarique (Figure 3a), issus de l'oxydation de l'acide oléique ( $C_{18:1\Delta 9}$  ; Copley *et al.*, 2005e ; Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel et Evershed, 2009 ; Hansel *et al.*, 2011 ; Regert *et al.*, 1998). D'autres produits de dégradation ont également été identifiés : l'acide 11,12-dihydroxystéarique, un diacide issu de l'oxydation d'un isomère de

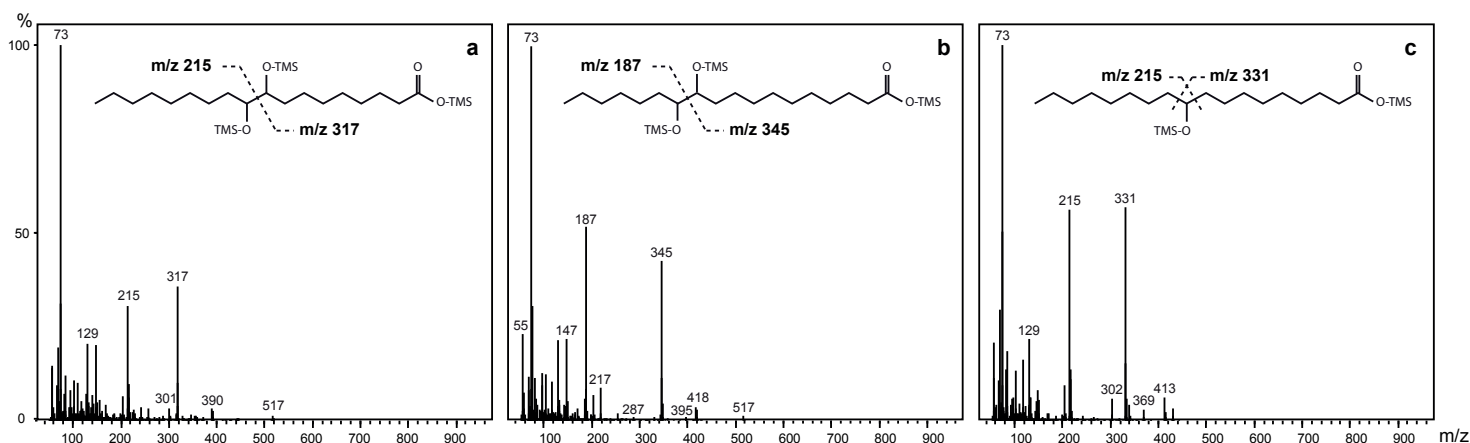


Fig. IV.3. Spectres de masse de composés issus de l'oxydation des acides gras insaturés, identifiés dans certains des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail, sous forme triméthylsilylées. Exemples issus de l'échantillon LD10136a (Clairvaux XIV). a) acide 9,10-dihydroxystéarique (identification d'après Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel *et al.*, 2011) ; b) acide 11,12-dihydroxystéarique (identification d'après Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel *et al.*, 2011) ; c) acide 10-hydroxyoctadécanoïque (identification d'après Berstan *et al.*, 2004).

l'acide oléique (C<sub>18:1Δ11</sub> ; Figure 3b ; Copley *et al.*, 2005e ; Cramp et Evershed, 2014) et l'acide 10-hydroxyoctadécanoïque, également issu de la dégradation du C<sub>18:1</sub> (Figure 3c ; Berstan *et al.*, 2004).

#### IV.1.2.1.5. Acides gras méthylés

Des **acides gras méthylés** ont été identifiés dans plusieurs échantillons archéologiques, alors que ceux-ci avaient uniquement subi une étape de dérivation au BSTFA : c'est le cas d'un échantillon de Cuciurpula (LD10656a), et sous forme de traces dans deux échantillons sardes (LF3230 et LF3288).

Comme nous le discuterons plus loin, ces composés ont également été détectés dans des éprouvettes expérimentales en argile de grotte naturelle après leur imprégnation par cuisson dans diverses substances d'origine animale et végétale (voir paragraphes 2.2.2). Il semblerait donc que ces molécules puissent se former lorsque des matières grasses sont chauffées, même à température modérée. Cette réaction est, en outre, probablement catalysée par les ions métalliques contenus dans certaines terres argileuses.

#### IV.1.2.2. Triglycérides et dérivés

Les échantillons contenant des **TAGs** sont principalement issus des sites de Clairvaux (LD10101a, LD10111a, LD10115r, LD10117r, LD10118r, LD10126r et LD10131a, voir Figure 4a et b), Cuciurpula (LD10651a, LD10658a, LD10659a, LD10660a, LD10674a, LD10676a, MR2705a, MR2707r, MR2711a, MR2714r et MR2717r, voir Figure 4c et d), de Gribaia (voir Figure 4e et Fanti, 2015, p. 389) et des Arene Candide (LD10200a, LD10205a et LD10214a, voir Figure 4f). De façon générale, ils ont été identifiés grâce à leur temps de rétention, par comparaison avec un standard de référence injecté avant chaque série d'analyse. Lorsqu'un doute subsistait par rapport à leur identification, notamment pour vérifier la présence de TAGs insaturés, les échantillons ont été analysés en GC-MS avec une méthode prévoyant une température d'injection importante (350°C), de façon à détecter les molécules de plus haut poids moléculaire (voir Chapitre III, paragraphe 1.1.3.2.1).

De manière générale, ce sont surtout des **profils classiques de graisses de ruminants** qui ont été identifiés, avec des distributions très homogènes, centrés sur le T<sub>50</sub> ou le T<sub>52</sub>. Dans certains échantillons du site de Clairvaux (LD10115r, LD10117r, LD10118r, LD10126r, Figure 4a), des **produits laitiers** ont pu être caractérisés avec certitude grâce à la bonne préservation de TAGs plus courts jusqu'à T<sub>40</sub> ou T<sub>42</sub> (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mottram et Evershed, 2001). Des profils beaucoup plus étroits, caractéristiques de **graisses sous-cutanées de ruminants** (T<sub>46</sub> à T<sub>54</sub> ; Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd, 1999, p. 139) ont également été identifiés à Clairvaux (LD10101a, Figure 4b), à Cuciurpula (LD10651a, LD10660a, LD10674a et LD10676a, Figure 4c) et aux Arene Candide (LD10205a et LD10226a, Figure 4f).

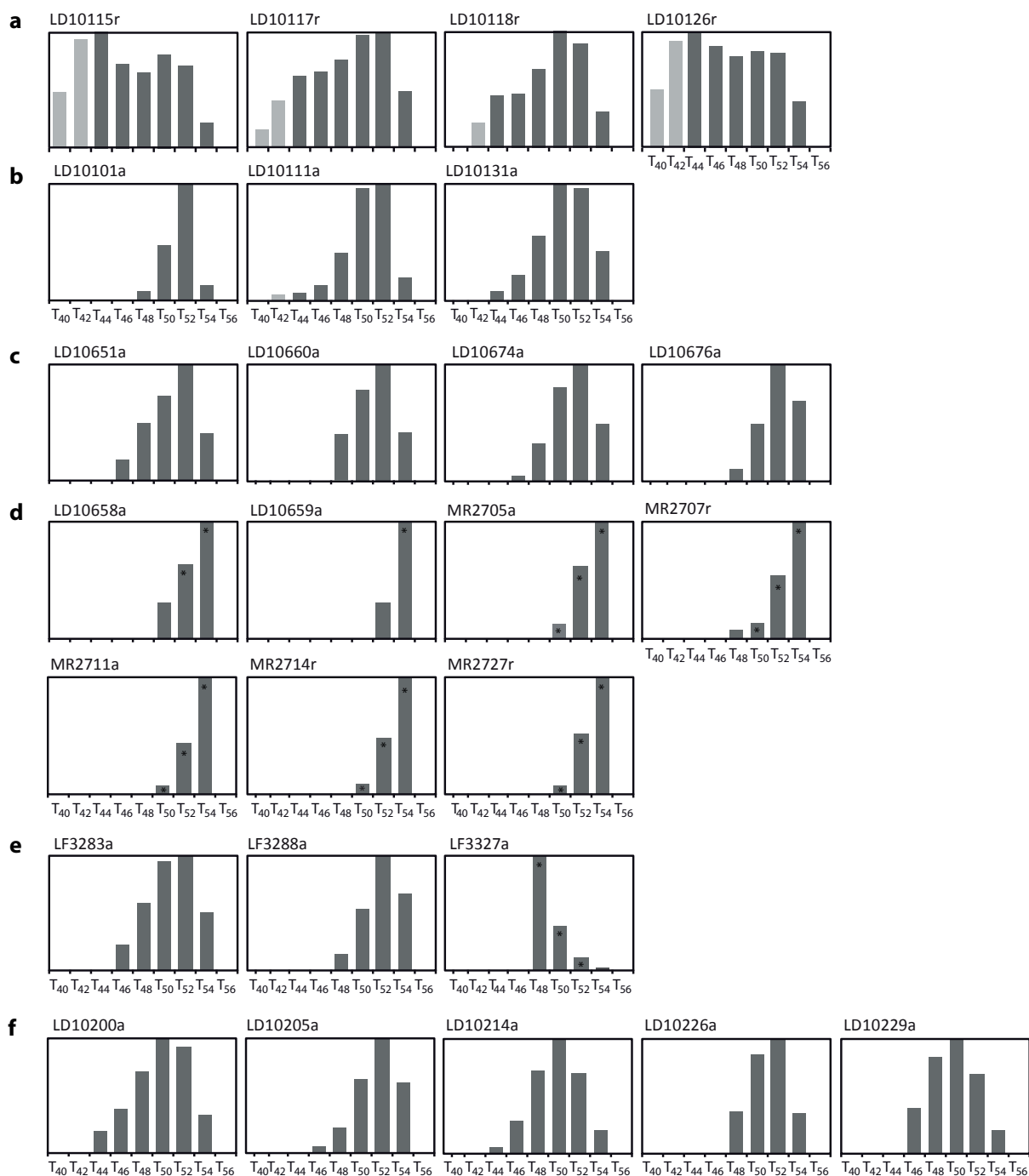


Fig. IV.4. Profils de TAGs dans les extraits lipidiques des échantillons archéologiques : a) et b) Clairvaux ; c) et d) Cucurpula ; e) Gribaia (d'après Fanti, 2015) ; f) Arene Candide. Les barres des histogrammes correspondent à la somme des TAGs saturés et insaturés ; lorsque des TAGs insaturés ont été détectés en majorité, les barres sont marquées d'un \*. En ordonnées, est représentée l'intensité relative des TAGs par rapport au plus important. Les TAGs T<sub>40</sub> et T<sub>42</sub>, qui permettent d'identifier des produits laitiers faiblement dégradés (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1998 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mottram et Evershed, 2001) sont représentés en gris clair.

Dans d'autres cas, la caractérisation était plus compliquée puisque les profils de TAGs distribués entre le T<sub>44</sub> et le T<sub>54</sub> peuvent indiquer un produit laitier dégradé ou une graisse sous-cutanée de ruminant bien préservée (Dudd et Evershed, 1998), comme dans certains échantillons de Clairvaux (LD10131, LD10111a, Figure 4b) et des Arene Candide (LD10200a, LD10214a, LD10226a et LD10229a, Figure 4f).

Des **TAGs insaturés** ont été identifiés dans quelques échantillons du site de Cuciurpula (LD10658a, LD10659a, MR2705a, MR2707r, MR2711a, MR2714r et MR2727r, Figure 4d) et à Gribaia (LF3327, LF3321 et LF3278 ; Fanti, 2015, p. 389). Dans le cas des échantillons de Cuciurpula, le profil de TAGs est dominé par le T<sub>54</sub>, une **distribution classique de nombreuses huiles végétales** (Copley *et al.*, 2005e ; León-Camacho *et al.*, 2004 ; Leskinen *et al.*, 2007), également identifiée dans des céramiques grecques du Néolithique et de l'Âge du Bronze (Decavallas, 2011, p. 176-177). Concernant les TAGs des échantillons de Gribaia, leur profil avec un T<sub>48</sub> majoritaire est beaucoup plus inhabituel. Un seul exemple similaire a été mentionné dans la littérature en archéologie biomoléculaire : il s'agit de deux *pithoi* issus du site d'Isthmia en Grèce, pour lesquels l'origine naturelle du contenu n'a pas pu être déterminée (Evershed *et al.*, 2003).

#### IV.1.2.3. Alcools linéaires

##### IV.1.2.3.1. Alcools linéaires à longue chaîne

Des **alcools linéaires à longue chaîne** à nombre pair d'atomes de carbone (C<sub>20</sub>OH à C<sub>32</sub>OH) ont été identifiés dans de nombreux échantillons archéologiques.

A Clairvaux, les profils d'alcools linéaires d'une partie des échantillons sont dominés soit par le C<sub>26</sub>OH, soit par le C<sub>28</sub>OH (LD10110r, LD10114a, LD10137a), une distribution proche de celle des **cires d'origine végétale** (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973). Ce type de profil est également identifié dans les échantillons de Cuciurpula avec une prédominance du C<sub>24</sub>OH ou du C<sub>26</sub>OH (MR2701re, MR2706a, MR2707r et MR2727r) et à Giribaldi (C<sub>26</sub>OH majoritaire, LD10043a).

Dans d'autres échantillons, ce sont les C<sub>30</sub>OH et C<sub>32</sub>OH qui dominent le profil des alcools linéaires, ce qui peut indiquer la présence de **cire d'abeille dégradée** (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Regert *et al.*, 2001a).

##### IV.1.2.3.2. C<sub>16</sub>OH et C<sub>18</sub>OH

Des alcools linéaires à plus courte chaîne hydrogénocarbonée (principalement C<sub>18</sub>OH, et dans une moindre mesure, C<sub>16</sub>OH) sont également présents dans un très grand nombre d'échantillons, notamment dans ceux qui contiennent très peu de lipides.

Ce type de molécule n'est pas inhabituel dans les échantillons archéologiques (Horiuchi *et al.*, 2015 ; Marangou et Stern, 2009 ; Oudemans et Boon, 2007 ; Reber et Hart, 2008), mais leur présence fait rarement l'objet d'interprétation. Ces composés existent dans le spermaceti (Regert *et al.*, 2005), mais dans des proportions inverses (le C<sub>16</sub>OH est présent en plus grande quantité), et le profil d'acides gras de cette substance, dominé par le C<sub>14:0</sub> et



le C<sub>16,0</sub>, ne correspond pas à celui que nous avons détecté dans les échantillons que nous avons étudiés.

Ces alcools linéaires sont également présents **dans les prélèvements de sédiments** que nous avons analysés, en particulier ceux de l'Abri Pendimoun (voir paragraphe 5.2, ce chapitre), nous les avons donc considérés comme issus de **contaminations liées au sédiment encaissant**.

#### IV.1.2.4. Alcanes linéaires à longue chaîne

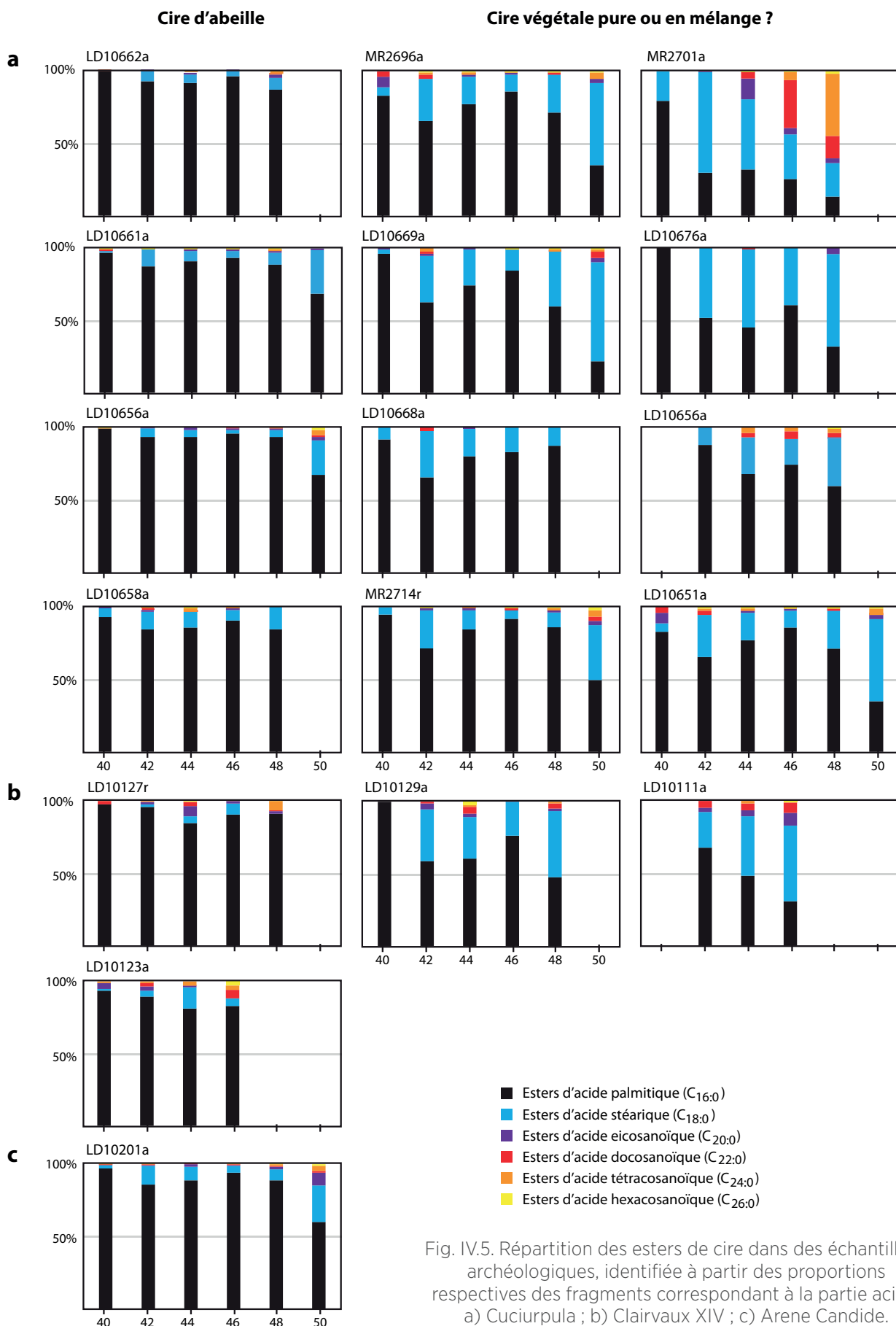
Des profils d'**alcanes dominés par le C<sub>27</sub>** et caractéristiques de la **cire d'abeille** (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Regert *et al.*, 2001a ; Tulloch, 1972) ont été identifiés sur les sites de Clairvaux (LD10119ri), de Cuciurpula (LD10661a et LD10662a) et des Arene Candide (LD10201a).

Dans la majorité des échantillons de ces sites, cependant, le C<sub>27</sub> n'est pas majoritaire mais ce sont d'**autres alcanes** qui dominent le profil : C<sub>29</sub> (LD10110r, LD10114a, LD10116a, LD10116r, LD10129a, LD10137a, LD10656a, LD10661r, LD10662r), C<sub>31</sub> (LD10111a, LD10651a, LD10658a, MR2696r, MR2714r, LD10030a, LD10043a) et parfois C<sub>33</sub> (LD10668a, MR2727r). Deux types de substances peuvent être à l'origine d'un tel profil. Dans les **cires d'origine végétale**, tout d'abord, les distributions d'alcanes sont principalement centrées sur le C<sub>29</sub> et le C<sub>31</sub> (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973). La **dégradation (thermique ou naturelle) de la cire d'abeille** peut également engendrer une volatilisation progressive des alcanes les plus légers, menant à un profil dominé par le C<sub>29</sub> (Regert *et al.*, 2001a). Dans le cas de ces échantillons, les seuls alcanes n'ont jamais permis d'identifier une origine naturelle.

Enfin, des profils particuliers d'**alcanes, associant des chaînes à nombre pairs et impairs d'atomes de carbone**, ont également été détectés dans un grand nombre d'échantillons de l'Abri Pendimoun et de la Grotte Lombard. L'origine naturelle de ces profils, complexe à interpréter, sera discutée dans ce chapitre, au paragraphe 2.1.1.

#### IV.1.2.5. Esters de cire

Des **esters de cire** sont présents dans des extraits lipidiques issus de nombreux échantillons archéologiques. Lorsque leur distribution est répartie entre **W<sub>40</sub> et W<sub>52</sub>**, celle-ci est caractéristique de la **cire d'abeille** (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; 2003 ; Garnier *et al.*, 2002 ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2005 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Tulloch, 1970 ; 1971 ; 1972). Ceux-ci sont, de plus, caractérisés par le fragment *m/z* 257 dominant les spectres de masse de tous les esters, issu de la fragmentation de la **partie acide palmitique** de l'ester (voir Figure 5, première colonne). Des esters de cire d'abeille ont ainsi pu être identifiés sur le site de Clairvaux (LD10116a, LD10116r, LD10119ri, LD10123a et LD10127r), de Cuciurpula (LD10651a, LD10656a, LD10658a, LD10661a, LD10661r, LD10662a) et des Arene Candide (LD10201). Dans ces échantillons, la distribution des esters était soit proche de celle de la cire d'abeille fraîche (LD10123a, LD10656a, LD10661a,



LD10662a), soit légèrement altérée (LD10651a, LD10116a, LD10116r, LD10119ri, LD10127r, LD10658a, LD10661r, LD10662r).

Des esters supplémentaires ont cependant été détectés dans certains échantillons, coélusés avec les esters d'acide palmitique. Dans ces extraits lipidiques, en effet, le spectre de masse des esters comporte bien un pic à  $m/z$  257, mais celui-ci est également accompagné d'autres pics (voir Figure 6b et Figure 5, deuxième et troisième colonne). Ces derniers correspondent à des fragments acides plus longs que l'acide palmitique, probablement issus d'esters d'origine végétale : les ions  $m/z$  285 (fragment  $C_{18:0}$ ), 313 (fragment  $C_{20:0}$ ), 341 (fragment  $C_{22:0}$ ), 369 (fragment  $C_{24:0}$ ) et 397 (fragment  $C_{26:0}$ ). Ce signal peut soit résulter de la présence d'une cire végétale seule, soit d'un mélange de cire végétale et de cire d'abeille (Ribechini *et al.*, 2008).

Des échantillons de ce type, associant principalement des esters d'acides palmitique et stéarique, ont été identifiés sur les sites de Clairvaux (LD10111a et LD10129a) et de Cucurpula (LD10651a, LD10656a, LD10668a, LD10669a, LD10676a, MR2696a et r, MR2701a, MR2714a et r). La distribution de ces esters est variable, probablement selon l'origine naturelle des cires, ou de la quantité de chaque substance mise en jeu, dans le cas de mélanges. Certains échantillons ont un profil similaire à celui de la cire d'abeille fraîche (LD10676a), d'autres sont dominés par le  $W_{44}$  (LD10668a, LD10111a), le  $W_{46}$  (LD10669a, LD10129a), ou le  $W_{48}$  (MR2696r, MR2701a, MR2701re, MR2714a et MR2714r).

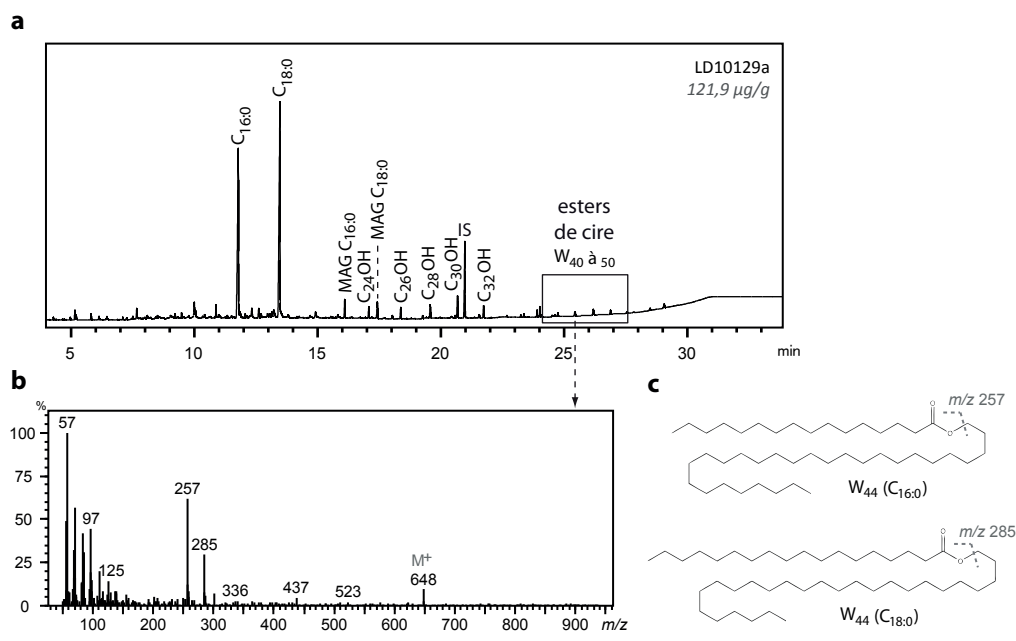


Fig. IV.6. Cortèges moléculaires de cires d'origine végétale, exemple de l'échantillon LD10129a de Clairvaux XIV. a) chromatogramme de l'extrait lipidique ; b) spectre de masse du pic élué à 25,4 minutes, composé des esters de cire à 44 atomes de carbone ; c) principales structures moléculaires identifiées grâce au spectre de masse (les principaux ions sont formés via un mécanisme de fragmentation de type réarrangement de Mc Lafferty).  $C_{xxx}$  : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $W_{xx}$  : esters de cire ; IS : standard interne

Un profil d'ester particulier a été observé dans l'échantillon LD10208a du site des Arene Candide : dominé par un **ester de l'acide myristique à 28 atomes de carbone**, il comprend également plusieurs esters du C<sub>16:0</sub> et du C<sub>16:1</sub>, ainsi que de l'acide 2-éthylhexanoïque. Ces composés entrent dans la composition de divers cosmétiques (Takekoshi *et al.*, 2002), et ont donc été considérés comme des **contaminants liés à la manipulation des tessons**.

#### IV.1.2.6. Cétones à longue chaîne linéaire

Des **cétones à longue chaîne symétrique (K<sub>31</sub> et K<sub>35</sub>)** sont présentes dans quelques échantillons archéologiques. Lorsque seules ces cétones sont présentes, elles sont probablement issues de substances végétales, notamment de **cires épicuticulaires** (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1995b ; Kolattukudy, 1970). C'est le cas dans des échantillons de Clairvaux XIV, où seule la 16-hentriacontanone (K<sub>31</sub>) a été détecté (LD10111a, LD10114a, LD10121a).

Une **cétone asymétrique à 33 atomes de carbone** fait également partie des composés détectés dans plusieurs échantillons, en association avec les cétones symétriques déjà citées, et généralement de façon prédominante. Ces molécules, **marqueurs de transformation thermique de graisses animales** (voir Chapitre II, paragraphe 3.1.3.2 et Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997), sont retrouvées dans des récipients des Arene Candide (LD10204a et LD10205a), de Giribaldi (LD10030a), de Gribaia (LF3288), et en faible quantité dans un échantillon de Clairvaux (LD10113a).

#### IV.1.2.7. Stérols

Parmi les **stérols** identifiés, on retrouve principalement le cholestérol et le  $\beta$ -sitostérol, biomarqueurs respectifs de substances d'origine animale et végétale.

Une **distribution particulière de phytostérols** a été identifiée dans un très grand nombre d'échantillons, notamment ceux issus des sites de l'arc-liguro provençal, dans lesquels très peu d'autres lipides ont été détectés. Il s'agit **du  $\beta$ -sitostérol** avec de faibles quantités de **stigmastérol** et d'un second stérol, identifié comme un isomère du **fucostérol** ( $\Delta^5$ -avenastérol ; Kamal-Eldin *et al.*, 1998 ; Knights, 1967). Ce dernier est notamment présent dans les organismes marins tels que les éponges ou le plancton (Itoh *et al.*, 1983 ; Tolosa *et al.*, 2003 ; Volkman, 1986) ou dans les végétaux supérieurs, tels que l'avoine ou la carthame (Itoh *et al.*, 1973 ; Kamal-Eldin *et al.*, 1998). Nous avons supposé que ces composés n'étaient pas liés à l'utilisation des récipients céramiques, puisqu'ils existent dans une large majorité d'entre eux, dans des quantités similaires, et ce, quels que soient les autres composés moléculaires présents. Ces stérols n'ont donc pas été utilisés comme biomarqueurs de l'origine naturelle du contenu des céramiques, mais ont été considérés comme une **contamination**, peut-être issue du sédiment.

Un **produit de dégradation du cholestérol**, le 5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (dihydrocholestérol) existe dans plusieurs échantillons du site de Clairvaux (LD10101a, LD10118a, LD10123a, LD10132a, LD10134a, LD10137a). La cholest-4-en-3-one et la cholestanone, des

intermédiaires de dégradation de menant à la formation de cette molécule (Evershed, 1990), ont également été détectés (LD10101a, LD10113a, LD10118a, LD10123a). D'autres dérivés du cholestérol, avec un groupement cétone insaturé (3,5-cholestadien-7-one et 4,6-cholestadien-3-one) sont également présents dans deux échantillons de Clairvaux (LD10113a, LD10136a), et résultent probablement du chauffage de graisses d'origine animale (Evershed *et al.*, 2004 ; Solazzo et Erhardt, 2007).

#### IV.1.2.8. Terpènes

##### IV.1.2.8.1. Diterpènes

Des **diterpènes** ont été identifiés dans quelques échantillons du site de Cucurpula (LD10661a, LD10661r, LD10662a, LD10662r, LD10671a, LD10672a). Parmi eux, on trouve des biomarqueurs de **résine de conifère** tels que l'acide pimarique, l'acide isopimarique, l'acide déhydroabiétique, l'acide didéhydroabiétique, ainsi que leurs marqueurs de dégradation anthropique (2-isopropyl-10-méthyl-phenanthrene) ou naturelle (acide 7-oxo-déhydroabiétique, acide 15-hydroxy-7-oxo déhydroabiétique ; Colombini *et al.*, 2005b ; Regert et Rolando, 2002).

##### IV.1.2.8.2. Triterpènes

Peu de **triterpènes** ont été identifiés dans les échantillons archéologiques que nous avons étudiés. Un seul échantillon de Clairvaux (LD10130a) a livré plusieurs biomarqueurs d'écorce de bouleau tels que la bétuline, la bétulone, l'acide bétulinique et la lupénone, ainsi que des marqueurs de dégradation anthropique (lupa-2,20(29)-dièn-28-ol) et naturelle (allo-betul-2-ène ; Aveling et Heron, 1998 ; Binder *et al.*, 1990 ; Hayek *et al.*, 1990 ; Rageot, 2015 ; Regert, 2004).

#### IV.1.2.9. Contaminations

##### IV.1.2.9.1. Amides

Une famille de composés est régulièrement identifiée dans les échantillons archéologiques que nous avons étudiés, à Clairvaux (LD10112r, LD10118r, LD10120a, LD10121a, LD10123a, LD10127a et LD10128a), à Giribaldi (LD10030a, LD10031a, LD10034a, LD10035a, LD10037a, LD10043a, LD10044a, LD10046a), à Su Molinu Mannu (LF3245, LF3247) et à l'Abri Pendimoun (LD10700a, LD10701a, LD10727a). Ces molécules sont généralement mal séparées avec la méthode d'analyse utilisée, et se présentent généralement sous la forme d'un massif peu résolu entre 12 et 13 minutes de temps de rétention. Les spectres de masse de ces composés sont dominés par les ions  $m/z$  59 et 72, ce qui permet de formuler l'hypothèse d'**amides d'acides gras**. Les spectres obtenus ne nous ont cependant pas permis de confirmer cette hypothèse, notamment car les ions les plus lourds et le pic moléculaire ne correspondent pas à ceux des spectres de référence de la librairie NIST.

Ce même massif a, de plus, été identifié dans les sédiments archéologiques du site de Pendimoun (voir paragraphe 5.2), il n'est donc pas exclu que ces composés soient liés à une **contamination** également présente dans le sédiment encaissant.

#### IV.1.2.9.2. Contaminations modernes

Un massif de pic important est présent dans une grande partie des tessons que nous avons analysés, en particulier les échantillons du Néolithique ancien liguro-provençal. Celui-ci est partiellement constitué de **phthalates**, facilement identifiables grâce à l'ion  $m/z$  149 dominant leur spectre de masse (Barnard *et al.*, 2007b). D'autres composés sont également présents et sont caractérisés par des spectres de masse composés des pics  $m/z$  105 et 123, typiques d'**esters d'acide benzoïque**, utilisés comme additif dans les matériaux plastiques (Arendt et Lang, 1998 ; Krauskopf, 2003).

Du **squalène et du cholestérol**, issus de récentes manipulations des tessons, ont été détectés ensemble dans certains échantillons de Giribaldi (LD10034a, LD10039a, LD10041a), de l'Abri Pendimoun (LD10727a, LD10728a, LD10729a, LD10730a, LD10731a, LD10734a, LD10735a) et dans la quasi-totalité des échantillons des Arene Candide. Lorsqu'ils sont présents de façon concomitante, ils ont été considérés comme des contaminations car le squalène, très insaturé, est très sensible à la dégradation et ne peut être d'origine archéologique (Evershed, 1993).

Un composé est présent dans presque tous les échantillons que nous avons analysés dans le cadre de ce travail. Il s'agit du tris(2,4-di-tertbutylphényl) phosphate (voir Figure 7a), un produit de l'oxydation d'additifs utilisés dans la synthèse de matériaux plastiques (Simoneit *et al.*, 2005), qui est élué juste après le standard interne dans nos échantillons.

Le dioctyl diphenylamine (voir Figure 7b) est également présents dans plusieurs échantillons de Clairvaux (LD10115a, LD10118r et LD10119re) et de Giribaldi (LD10039a, LD10041a, LD10044a, LD10046a). Il s'agit d'un antioxydant, utilisé notamment dans les matériaux plastiques (Ash et Ash, 2004, p. 374).

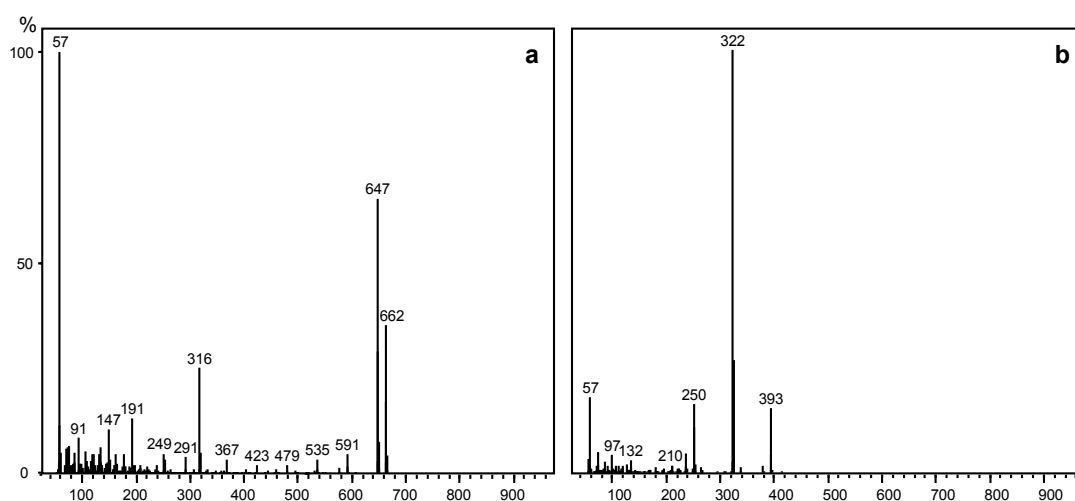


Fig. IV.7. Spectres de masse de composés issus de contaminations modernes : a) tris(2,4-di-tertbutylphényl) phosphate (identification d'après Simoneit *et al.*, 2005) ; b) dioctyl diphenylamine (identification d'après la librairie NIST).

La grande diversité des composés moléculaires identifiés dans les échantillons archéologiques que nous avons étudiés suggèrent, d'une part, que ceux-ci sont issus de substances naturelles très variées, mais également qu'ils ont pu être intégrés à la matrice céramique à différentes étapes de la chaîne opératoire, incluant leur utilisation mais également leur fabrication.

## IV.2. LES LIPIDES LIÉS À LA FABRICATION DES RÉCIPIENTS

### IV.2.1. MATIÈRE ORGANIQUE PRÉSENTE OU AJOUTÉE DANS LA PÂTE CRUE

Comme nous l'avons discuté au Chapitre I (paragraphe 2.2.1), des **substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans la pâte argileuse crue**, soit en tant que composante naturelle, soit parce qu'elles ont été volontairement ajoutées, pour modifier ses propriétés ou celles du récipient cuit.

Dans cette partie nous examinerons, dans un premier temps, les **extraits lipidiques obtenus sur une partie des corpus archéologiques** (Abri Pendimoun et Grotte Lombard) dont l'identification nous a menée à nous intéresser à ces problématiques.

Nous détaillerons ensuite les **résultats des expérimentations** que nous avons mises en place, de façon à interroger le postulat, utilisé classiquement en archéologie biomoléculaire, d'une « remise à zéro » de la matière organique au sein du récipient argileux cru par carbonisation au moment de la cuisson. La fabrication et l'analyse d'éprouvette expérimentales (voir Chapitre III, paragraphe 2.2.1 pour la description détaillée du

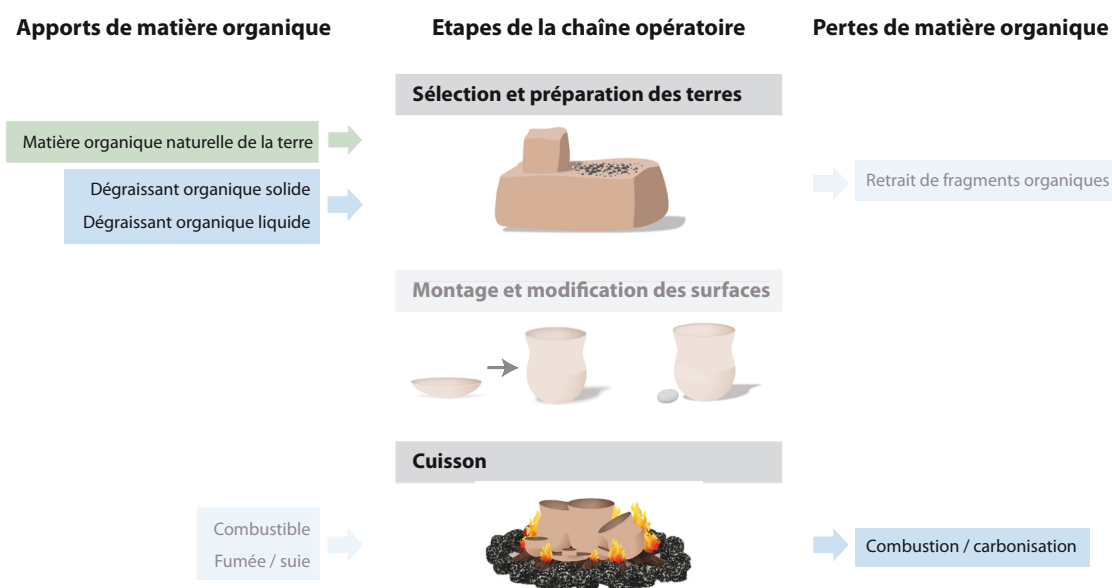


Fig. IV.8. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée à la matière organique présente ou ajoutée dans la pâte crue au moment de la préparation de la pâte et potentiellement dégradée au cours de la cuisson du récipient. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports liés à des processus naturels.

protocole expérimental) avaient pour but d'étudier l'évolution des lipides, naturellement présents ou ajoutés volontairement, **au cours de la cuisson d'une céramique** (voir Figure 8), à la fois d'un point de vue quantitatif et qualitatif.

#### IV.2.1.1. Données préliminaires issues de l'analyse du matériel archéologique

La matière organique est, de manière générale, mal conservée dans les contextes néolithiques de l'arc liguro-provençal, en particulier à l'Abri Pendimoun (voir Figure 9a). Une analyse fine des différents composés moléculaires contenus dans les extraits lipidiques des céramiques de ce site a montré que, dans plusieurs cas, les extraits contenant plus de 5 µg/g de lipides n'étaient pas constitués d'acides gras, traditionnellement retrouvés dans des céramiques archéologiques. En effet, une grande partie de ces extraits est constituée d'une **série homologue d'alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone, dominée par le C<sub>22</sub> ou le C<sub>23</sub>** (voir Figure 10a). Si l'on exclut ces composés moléculaires du calcul de l'extrait lipidique total, les quantités de lipides extraits de ces échantillons sont généralement inférieures à 5 µg/g (voir Figure 9a).

Dans les échantillons céramiques de la Grotte Lombard, ce type de molécule est également identifié (voir Figure 9b), mais plusieurs différences existent par rapport aux échantillons

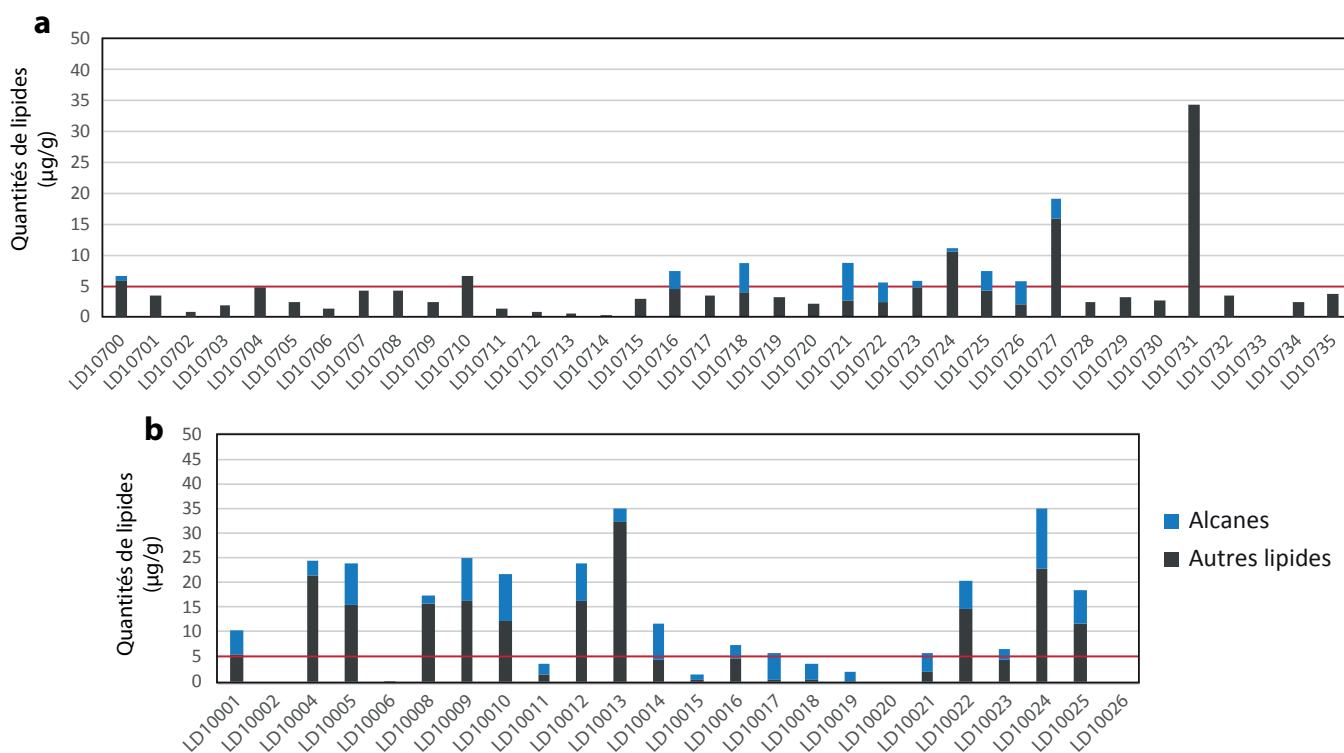


Fig. IV.9. Quantité de lipides extraits des céramiques archéologiques de : a) l'Abri Pendimoun ; b) la Grotte Lombard. Les quantités d'alcane sont représentées en bleu, celles des autres lipides en noir. La valeur de 5 µg/g, quantité limite de lipides interprétable est soulignée en rouge. Les données brutes sont disponibles en Annexe 7.



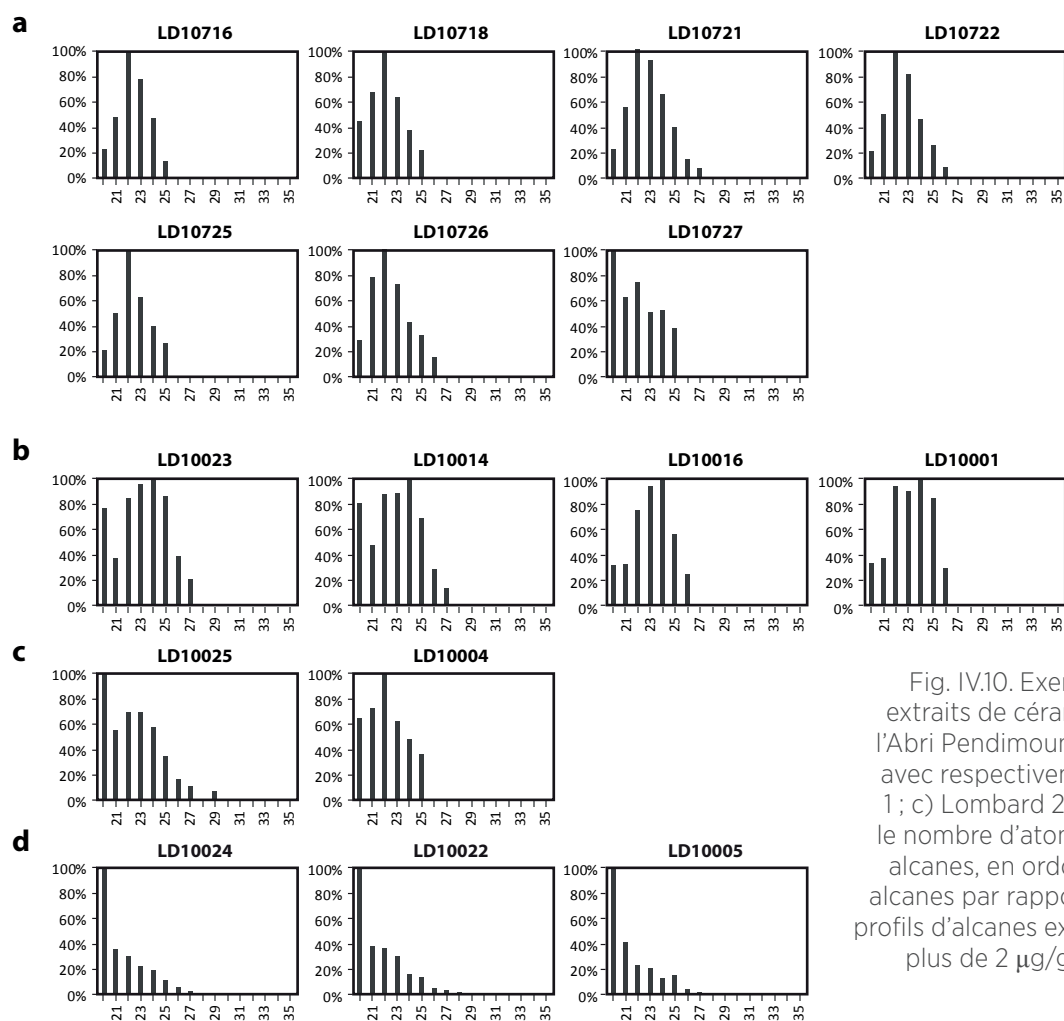


Fig. IV.10. Exemples de profils des alcanes extraits de céramiques archéologiques de : a) l'Abri Pendimoun ; b, c et d) la Grotte Lombard, avec respectivement les groupes : b) Lombard 1 ; c) Lombard 2 et d) Lombard 3. En abscisse, le nombre d'atomes de carbone constituant les alcanes, en ordonnées, l'intensité relative des alcanes par rapport au plus important. Seuls des profils d'alcanes extraits d'échantillons contenant plus de 2  $\mu\text{g/g}$  d'alcanes sont représentés.

de l'Abri Pendimoun. Tout d'abord, les quantités d'alcanes extraits sont généralement plus importantes (entre 1 et 6  $\mu\text{g/g}$  à Pendimoun, de 1,4 à 12  $\mu\text{g/g}$  à la Grotte Lombard). D'autres lipides sont également présents dans le cas de la Grotte Lombard (notamment les acides palmitique et stéarique classiques), en plus de ces séries d'alcanes (voir Figure 9b). Enfin, la distribution des alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone est différente de celle que nous avons identifiée à Pendimoun. Trois types de profil semblent se distinguer à la Grotte Lombard : les deux premiers, relativement proches de celui de l'Abri Pendimoun, sont centrés sur le  $\text{C}_{24}$  (Lombard 1 : LD10001, LD10014, LD10016, LD10023, Figure 10b) et le  $\text{C}_{22}$  (Lombard 2 : LD10004, LD10025, Figure 10c) alors que le dernier est caractérisé par une grande quantité de  $\text{C}_{20}$  et une quantité décroissante de chaque alcane avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone constituant sa chaîne hydrogénocarbonée (Lombard 3 : LD10005, LD10022, LD10024, Figure 10d).

De façon à rendre compte de la distribution des alcanes dans les échantillons et à pouvoir les comparer, deux valeurs ont été calculées.

Tout d'abord, la longueur moyenne des chaînes (*Average Chain Length*, ACL) des alcanes a été calculée selon la formule :

$$ACL = \frac{\sum z_n \times n}{\sum z_n},$$

avec  $z_n$ , la quantité relative de chaque alcane et  $n$ , le nombre d'atomes de carbone de sa chaîne hydrogénocarbonée (Wiesenberg *et al.*, 2009).

Le second paramètre calculé rend compte de la prédominance des alcanes à nombre pair ou des alcanes à nombre impair d'atomes de carbone (entre les alcanes  $C_{20}$  et  $C_{34}$ ). Il s'agit de l'indice de préférence du carbone (*Carbon Preference Index*, CPI), traditionnellement utilisé en géochimie organique pour évaluer le degré de maturité des pétroles et calculé grâce à la formule suivante :

$$CPI = \frac{(\sum_{i=20}^{34} C_{i+1}) + (\sum_{i=20}^{34} C_{i+3})}{2 \times (\sum_{i=20}^{34} C_{i+2})},$$

avec  $C_i$  le pourcentage de chaque alcane à  $i$  carbones (Marzi *et al.*, 1993).

Les valeurs du CPI et de l'ACL sont globalement proches pour les échantillons des deux sites archéologiques, **sans prédominance des alcanes à nombre pair ou impair d'atomes de carbone** (CPI proche de 1, voir Figure 11). Les alcanes de ces échantillons ont par ailleurs une distribution proche de données publiées dans la littérature, telles que celle

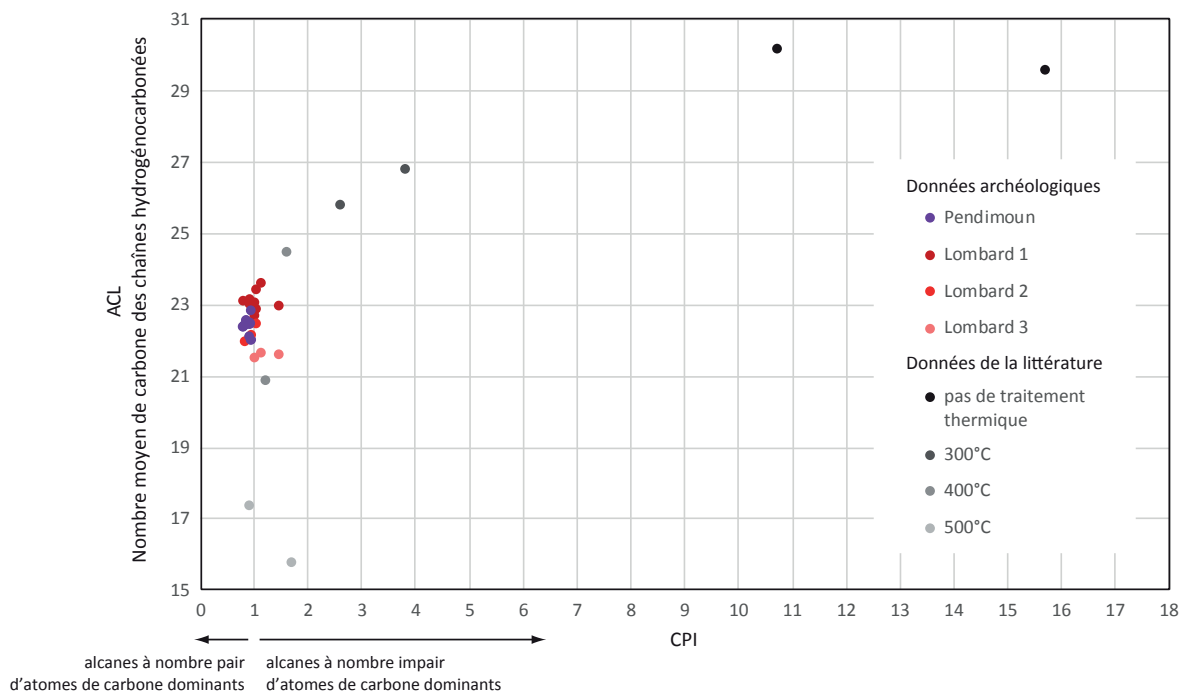


Fig. IV.11. Indice de préférence du carbone (CPI) pour les alcanes des échantillons de Pendimoun et de la Grotte Lombard, en fonction de la longueur moyenne des chaînes hydrogénocarbonées (ACL). Les données de référence sont extraites de Wiesenberg *et al.*, 2009 et représentent la distribution des alcanes de paille de maïs et de seigle brute et soumise à différents traitements thermiques.

des alcanes extraits de paille de maïs et de seigle soumis à un traitement thermique (400°C pendant 2h ; Wiesenberg *et al.*, 2009).

Parmi les échantillons archéologiques, différents groupes semblent émerger en fonction de la longueur moyenne des chaînes hydrogénocarbonées : les échantillons de Pendimoun constituent un groupe très proche du groupe 2 de la Grotte Lombard, avec en moyenne 22 à 22,5 atomes de carbone. Les groupes 1 et 3 de la Grotte Lombard ont en moyenne des chaînes constituées respectivement de 23 et 21,6 atomes de carbone.

#### IV.2.1.2. Discussion et hypothèses

##### IV.2.1.2.1. Alcanes linéaires dans les substances d'origine naturelle

Les alcanes linéaires sont des molécules très courantes dans les **cires épicuticulaires des végétaux supérieurs**, mais ils existent alors sous la forme de **longues chaînes à nombre impair d'atomes de carbone**, avec un profil généralement dominé par le C<sub>29</sub> ou le C<sub>31</sub> (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1994 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973).

Leurs **homologues à nombre pair d'atomes de carbone** sont, en revanche, beaucoup plus rares dans les substances d'origine naturelle. Ils sont généralement identifiés dans la littérature archéologique comme des marqueurs de **substances bitumineuses** (Evershed, 2008a ; Knappett *et al.*, 2005 ; Regert *et al.*, 2000), mais peuvent être issus de contamination par des dérivés pétroliers modernes, tels que la paraffine (Regert *et al.*, 2005).

Les alcanes à nombre pair d'atomes de carbone peuvent également **se former à partir de substances d'origine végétale** dans des conditions moins extrêmes que celles de la formation des pétroles. Le traitement thermique à température modérée (entre 100°C et 600°C) de divers végétaux (Wiesenberg *et al.*, 2009) ou de sédiments (Almendros *et al.*, 1988 ; Eckmeier et Wiesenberg, 2009 ; March *et al.*, 2014) permet en effet la formation de ces molécules. Les profils de ces séries d'alcanes semblent être liés à divers paramètres : température du traitement thermique, composition initiale en alcanes et présence d'une matrice inorganique (sédiments).

##### IV.2.1.2.2. Attestations dans des céramiques archéologiques

Des séries d'alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone ont été identifiées à de nombreuses reprises dans la littérature (voir Figure 12), mais leur interprétation reste délicate.

Des alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone ont ainsi été identifiés dans plusieurs céramiques du **complexe Impresso-cardial d'Italie du Sud et d'Espagne** (voir Figure 12a ; Debono Spiteri, 2012). Lorsque ces profils d'alcanes étaient également présents dans le sédiment encaissant ou dans la surface externe des tessons, ils ont été interprétés comme des contaminants (Debono Spiteri, 2012, p. 207, 220, 226 et 244). Dans certains cas, lorsqu'ils étaient détectés avec d'autres composés moléculaires (alcools linéaires,  $\beta$ -sitostérol, esters de cire), ils ont été considérés comme des marqueurs de substance végétale (Debono Spiteri, 2012, p. 247 et 258). Les données brutes ne sont cependant

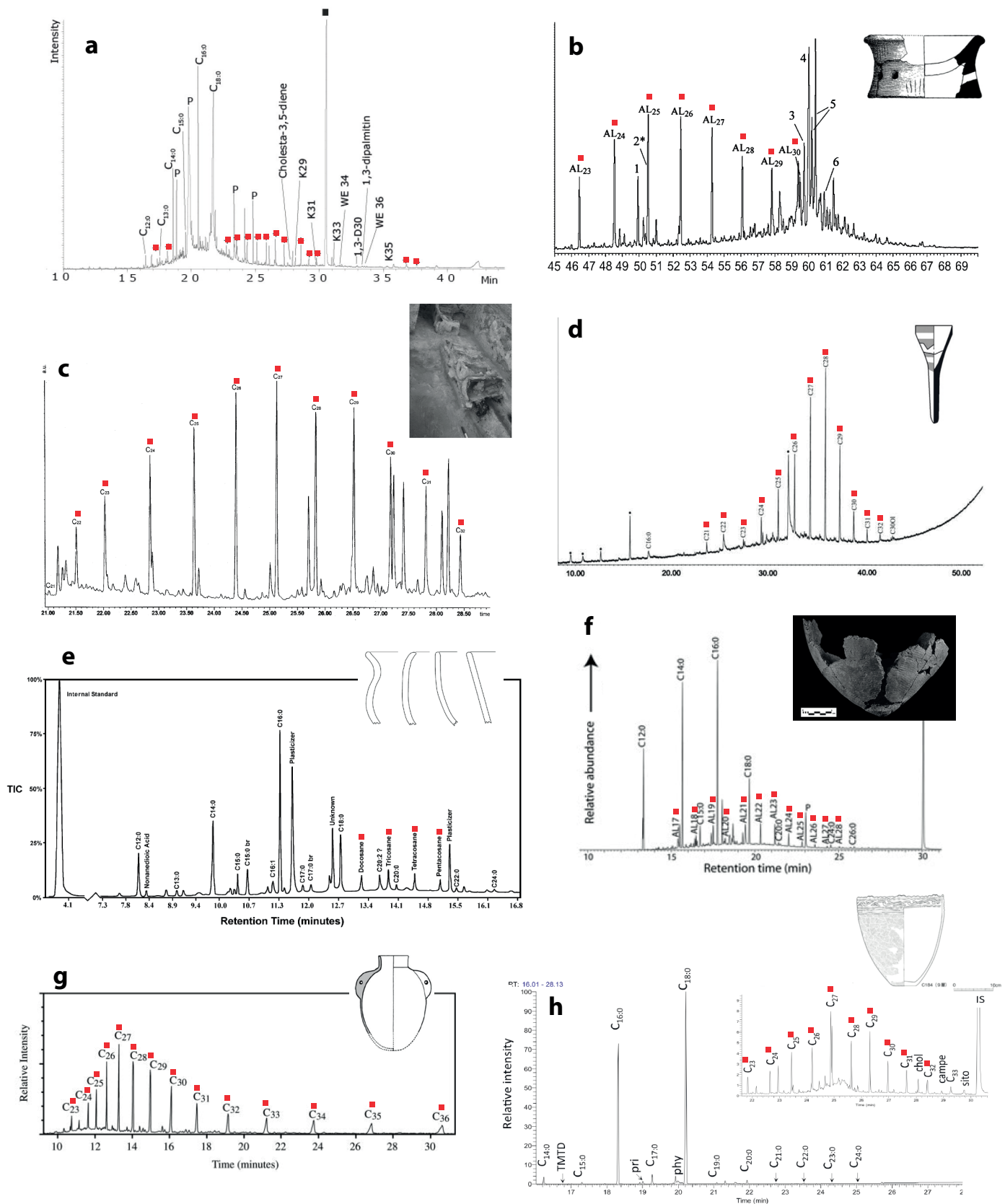


Fig. IV.12. Exemples de chromatogrammes publiés dans la littérature : a) céramique Impressa, Néolithique ancien, Italie, d'après Debono Spiteri, 2012 ; b) « coupes à socle », Néolithique moyen, Jersey, d'après Lucquin *et al.*, 2007 ; c) ruches, Âge du Fer, Jordanie, d'après Mazar *et al.*, 2008 ; d) vases « cornets », Chalcolithique, Levant, d'après Namdar *et al.*, 2009a ; e) céramique chasseurs-cueilleurs, Sud-Ouest des Etats-Unis, d'après Eerkens, 2005 ; f) céramique chasseurs-cueilleurs, Nord-Est de l'Amérique, d'après Taché et Craig, 2015 ; g) céramique du Néolithique ancien, Chine, d'après McGovern *et al.*, 2004 ; h) céramique Jōmon Final, Japon, d'après Horiuchi *et al.*, 2015. Les alcanes sont indiqués par les carrés rouges.

pas détaillées, et si des alcanes à nombre pair d'atomes de carbone semblent présents en quantités équivalentes à leurs homologues à nombre impair dans un certain nombre d'échantillons, il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation.

Des alcanes à courtes chaînes, à nombre pair et impair d'atomes de carbone ont également été mentionnés récemment dans des récipients d'un site **rubané de République Tchèque** (Matlova *et al.*, 2017). Dans cet article, les plus courts ( $C_{16}$ - $C_{19}$ ) sont supposés être issus de phénomènes de pyrolyse.

Un signal lipidique avec de grandes quantités d'alcanes, à la fois à nombre pair et impair d'atomes de carbone, a également été détecté dans une « coupe à socle » du **Néolithique moyen sur l'île de Jersey**, en association avec des biomarqueurs du brai de bouleau (Figure 12b, Lucquin *et al.*, 2007). La formation de ce signal est expliquée dans cet article par la dégradation bactérienne ou thermique des alcanes.

Ce type de distribution d'alcanes linéaires a également été observée dans des récipients en terre crue de l'Âge du Fer en Jordanie (voir Figure 12c), dont l'utilisation comme ruche a été attestée (Bloch *et al.*, 2010). Ce signal a été interprété comme un marqueur de dégradation de la cire d'abeille, dû à la présence de fragments de corps d'abeilles au sein de la cire (Mazar *et al.*, 2008 ; Namdar *et al.*, 2007). Par la suite, des expérimentations ont été menées par le même groupe de recherche, en lien avec des récipients céramiques archéologiques en forme de cône du **Chalcolithique**, dans lesquels le même signal d'alcanes linéaires a été détecté (voir Figure 12d ; Namdar *et al.*, 2009a). Au cours de leurs expérimentations, ces auteurs ont obtenu un signal très proche de celui des céramiques archéologiques (alcanes linéaires à nombre pair et impair d'atomes de carbone, centrés sur le  $C_{25}$ ) en chauffant de la cire d'abeille à 400°C pendant 2h sur des fragments de céramique. Selon les résultats de cette équipe de recherche, cette distribution particulière d'alcanes linéaires serait donc due à la dégradation de la cire d'abeille à haute température, du fait de l'incendie du site de Tel Rehov (Figure 12c ; Mazar *et al.*, 2008), ou de la combustion de cire d'abeille dans les « cornets » (Figure 12d ; Namdar *et al.*, 2009a).

Ce type de profil a également été identifié dans des céramiques **nord-américaines** (Figure 12e ; Eerkens, 2005). L'auteur de cette étude a formulé plusieurs hypothèses pour expliquer leur présence : issus de matériaux végétaux ou animaux à forte teneur en alcanes, sous-produits de la décomposition de cires ou contaminations lors du nettoyage ou du stockage des tessons. Sur le continent américain, deux sites de la région des Grands Lacs ont également livré des tessons contenant un tel profil d'alcanes, sans que leur origine naturelle n'ait pu être explicitée (voir Figure 12f ; Taché et Craig, 2015).

Un profil associant alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone a également été retrouvé dans des **céramiques chinoises** (Figure 12g ; McGovern *et al.*, 2004 ; McGovern et Hall, 2016). Dans ce cas, ce profil est à nouveau interprété comme un marqueur de cire d'abeille ou de cire végétale. La présence des alcanes à nombre pair d'atomes de carbone est

expliquée par leur existence en faible quantité dans les matériaux naturels, en proportions qui augmentent avec la dégradation de la matière organique lors de la « fossilisation » des végétaux, supposée avoir eu lieu dans les échantillons archéologiques.

Un tel profil d'alcane a aussi été identifié dans des **céramiques J mon** (voir Figure 12h ; Horiuchi *et al.*, 2015). Dans ce cas, ils ont été interprétés comme des marqueurs de produits végétaux.

De manière générale, **aucune des analyses mentionnées ici n'a permis d'écarter l'hypothèse de composés bitumineux**, puisque la recherche des biomarqueurs de ces substances, tels que les stéranes et les terpanes (Connan *et al.*, 2004 ; 2008 ; 2013 ; Gregg *et al.*, 2007 ; Knappett *et al.*, 2005), n'a pas été menée. D. Namdar et ses coauteurs ont recherché la présence de composés organo-soufrés, caractéristiques des bitumes, mais n'ont pas vérifié la présence des autres molécules.

De plus, lorsque ces alcanes sont supposés dériver de cire d'abeille ou de cire végétale, **aucun mécanisme chimique, biochimique ou géochimique précis n'est évoqué** pour expliquer la transformation du signal moléculaire des cires fraîches.

En l'état des analyses, les hypothèses formulées (cire d'abeille ou végétaux chauffés) est donc une interprétation qui reste hasardeuse (Evershed, 2008a), en particulier dans la région du Levant où les gisements bitumineux sont abondants, ou dans le cas des coupes à socles, dans lesquelles d'autres substances adhésives ont été identifiées.

#### IV.2.1.2.3. Hypothèses sur les céramiques archéologiques

Lorsqu'aucun marqueur de substances bitumineuses ne peut être détecté dans les céramiques archéologiques, des hypothèses supplémentaires peuvent être envisagées. La formation de ce signal d'alcane linéaires pourrait être liée à la présence de matériaux organique ayant subi des **transformations thermiques importantes**, par exemple lors de la cuisson de la céramique.

Comme nous l'avons développé au Chapitre I (paragraphe 2.2.1), les terres argileuses sont parfois riches en matière organique, selon le type de dépôt dont elles sont originaires. Elles peuvent également avoir fait l'objet d'un ajout de substance organique au cours de la préparation de la pâte. D'autres étapes de la chaîne opératoire céramique, avant cuisson, sont également susceptibles d'apporter de la matière organique, notamment lors du traitement des surfaces crues (voir Chapitre I, paragraphe 2.2.2). En théorie, ces matériaux organiques disparaissent totalement par oxydation totale en CO<sub>2</sub> lors de la cuisson du récipient, mais certains paramètres peuvent être défavorables à leur carbonisation complète : courte durée de la cuisson, température de cuisson réduite, parois épaisses des récipients, interactions fortes entre la matière organique et la matrice céramique (voir Chapitre I, paragraphe 2.3.1.).

Plusieurs **mécanismes pourraient être à l'origine de la formation des alcanes à nombre pair d'atomes de carbone**, notamment le craquage d'alcane linéaires à nombre impair d'atomes de carbone (Killops et Killops, 2009, p. 154-155 ; Wiesenberg *et al.*, 2009) ou la décarboxylation d'acides gras (Hartgers *et al.*, 1995 ; Killops et Killops, 2009, p. 197).

Les températures citées dans la littérature témoignant de la formation d'alcane à nombre pair d'atomes de carbone sont **relativement proches des températures de cuisson des céramiques** (plusieurs centaines de degrés ; Gosselain, 1992b ; Rice, 1987, p. 156), nous avons donc cherché à tester expérimentalement la transformation et la préservation de la matière organique au cours de la cuisson de terres argileuses.

#### IV.2.1.3. Résultats obtenus sur le matériel expérimental

##### IV.2.1.3.1. Matière organique originelle dans les terres de référence

Les lipides extraits des différentes terres naturelles de composition granitique et glauconieuse crues, puis cuites à différentes températures (voir la synthèse des

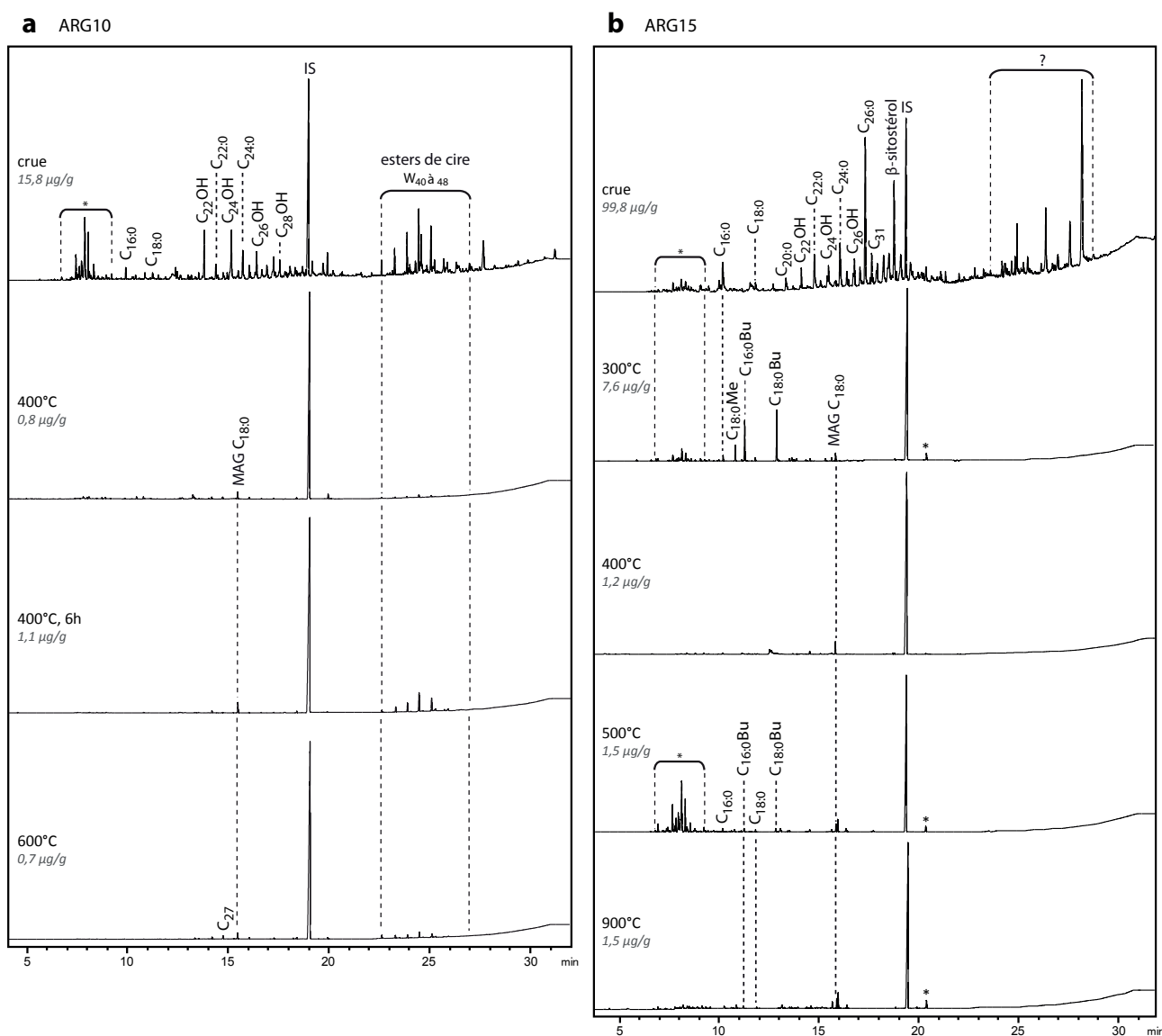


Fig. IV.13. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres granitiques de référence crues et cuites à différentes températures : a) ARG10 ; b) ARG15. Lorsque que le temps de cuisson n'est pas indiqué, celui-ci est de 3h. C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; C<sub>xxx</sub>Me : acides gras méthylés ; C<sub>xxx</sub> : acides gras butylés ; MAGs : monoglycérides ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; C<sub>xx</sub> : alcanes linéaires ; W<sub>xx</sub> : esters de cire ; IS : standard interne, \* : contamination moderne.

expérimentations dans le Chapitre III, paragraphe 2.2.1) sont représentées sur les Figures 13, 14 et 15.

Une **quantité importante de matière organique a été extraite de 3 terres granitiques crues** (entre 15 et 100  $\mu\text{g/g}$  de lipides ; Figures 13 et 14a). Dans la plupart d'entre elles, cette fraction est plutôt dominée par des acides gras à longue chaîne (entre  $\text{C}_{20:0}$  et  $\text{C}_{30:0}$ ), typique des matériaux cireux d'origine végétale (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973). Les acides palmitique et stéarique sont également présents, mais en quantité beaucoup plus limitée. Des alcools à longue chaîne linéaire, entre le  $\text{C}_{22}\text{OH}$  et le  $\text{C}_{28}\text{OH}$ , sont également détectés en grande quantité et dominent les acides gras dans la terre ARG10 (Figure 13a). Les alcanes linéaires à nombre impair d'atomes de carbone sont également représentés, principalement par le  $\text{C}_{31}$ , majoritaire, et par ses homologues plus courts ( $\text{C}_{29}$ ,  $\text{C}_{27}$  et  $\text{C}_{25}$  ; voir Figure 17). Le  $\beta$ -sitostérol est présent dans toutes les terres argileuses, à l'exception de la terre ARG29. Dans la terre ARG15, il est présent en particulièrement grande concentration, et associé à d'autres stérols tels que le cholestérol, le campestérol et le 24-éthylcoprostanol, issus de la dégradation du cholestérol (Evershed, 1990). Des molécules de plus haut poids moléculaire (avec un temps de rétention supérieur à 22 minutes) ont également été détectées dans toutes les terres granitiques, à l'exception de la terre ARG29. Dans le cas de l'échantillon ARG10 (Figure 13a), ces molécules sont relativement légères et ont pu être caractérisées en GC-MS : ce sont

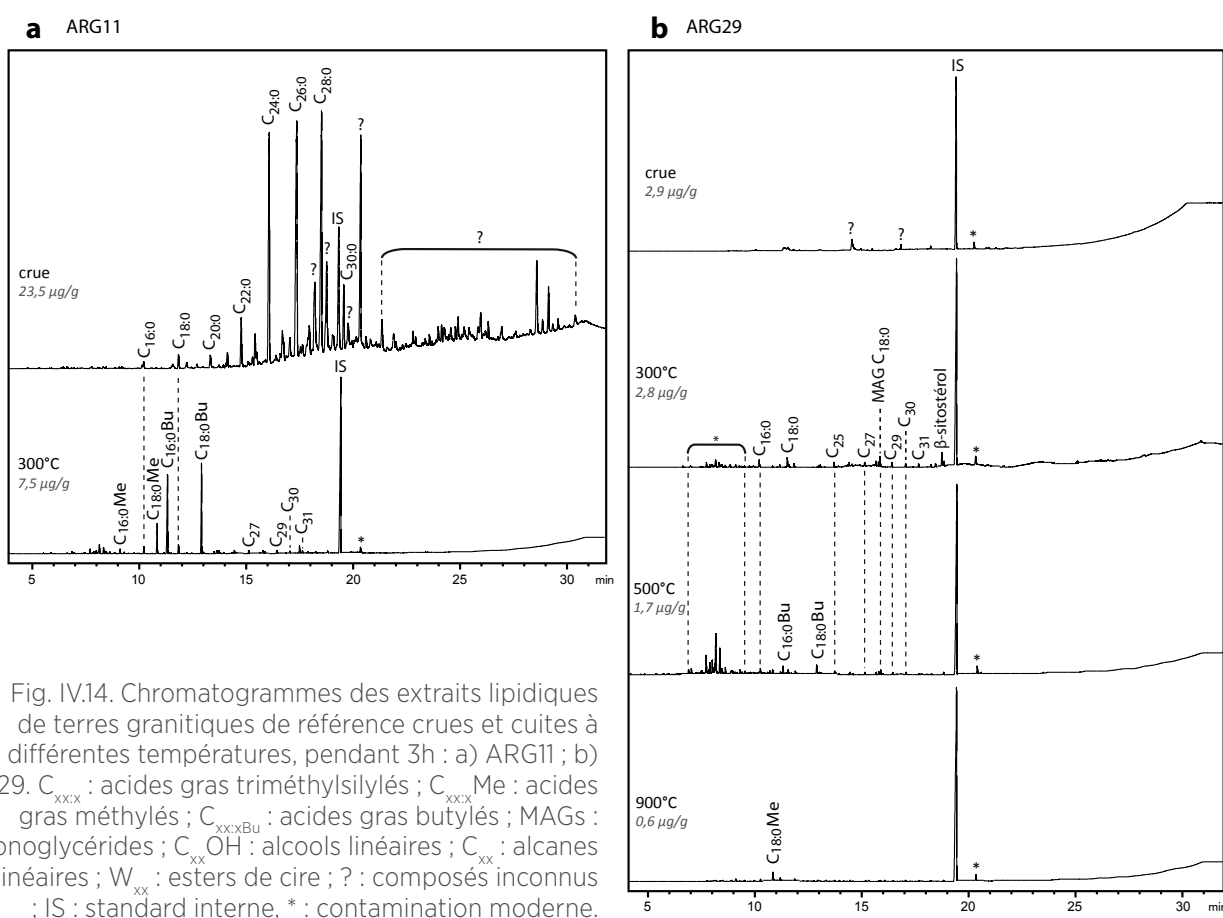


Fig. IV.14. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres granitiques de référence crues et cuites à différentes températures, pendant 3h : a) ARG11 ; b) ARG29.  $\text{C}_{xxx}$  : acides gras triméthylsilylés ;  $\text{C}_{xxx}\text{Me}$  : acides gras méthylés ;  $\text{C}_{xxx}\text{Bu}$  : acides gras butylés ; MAGs : monoglycérides ;  $\text{C}_{xx}\text{OH}$  : alcools linéaires ;  $\text{C}_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $\text{W}_{xx}$  : esters de cire ; ? : composés inconnus ; IS : standard interne, \* : contamination moderne.



des esters de cires, composés de 40 à 48 atomes de carbone. Dans les autres échantillons, en revanche, la nature des composés de haut poids moléculaire n'a pas pu être déterminée.

Les chromatogrammes des terres naturelles granitiques cuites à différentes températures (300, 500 et 900°C) mettent en évidence la présence de dérivés méthylés et butylés des acides palmitique et stéarique pour les échantillons qui ont été cuits dans des moules en silicone (Figures 13b et 14). Ces composés sont probablement liés aux moules en silicone libérant des composés volatils lorsqu'ils sont chauffés à haute température. En effet, dans les échantillons cuits en l'absence de moule, ces composés sont absents (Figures 13a et 15). Lorsqu'elles ont été détectées, ces molécules ont donc été considérées comme des contaminants.

La Figure 16 montre **l'effet de la température de cuisson sur la quantité de lipides** naturellement présents dans les terres considérées. De manière générale, quelle que soit la concentration en lipides dans la terre crue, **les lipides sont dégradés dès une cuisson à 300°C** pour atteindre moins de 5 µg/g. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui montrent que la matière organique commence à se dégrader dès 200°C (Johnson *et al.*, 1988 ; Rice, 1987, p. 88 ; Rye, 1981, p. 108). Quelques microgrammes de lipides sont cependant encore détectables, jusqu'à une cuisson à 500°C, ce qui justifie le choix de n'interpréter les lipides extraits d'une céramique archéologique qu'au-delà de 5 µg/g.

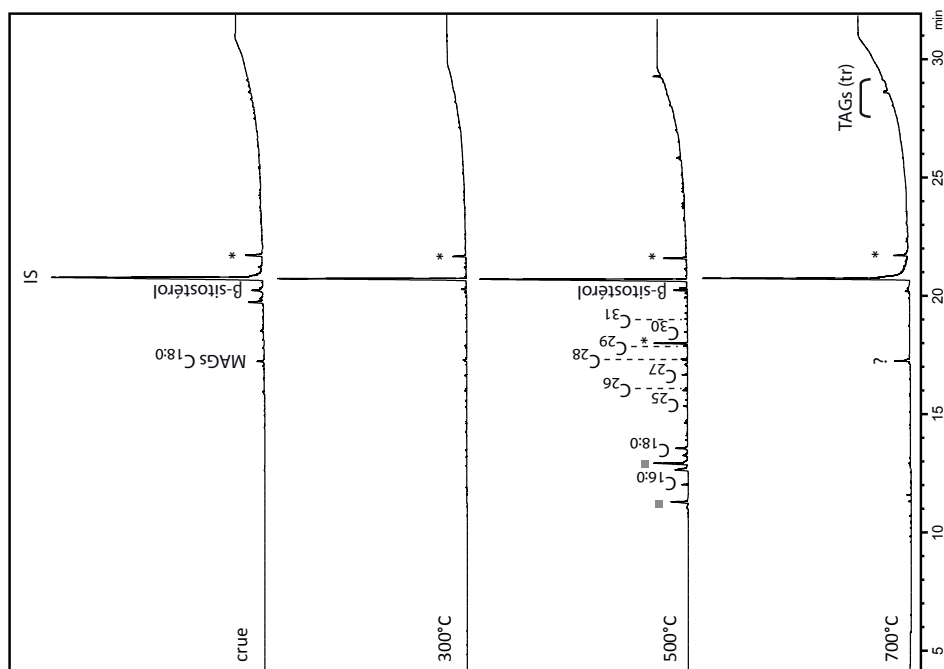
Les terres glauconieuses et la terre granitique ARG29 crues ont un rendement d'extraction très faible (moins de 3 µg/g de lipides). **De nouveaux composés lipidiques, parfois en quantité plus importante, sont détectés dans ces mêmes terres, une fois cuites** à différentes températures (500 et 700°C). Dans le cas de la terre glauconieuse ORMEA3a, la quantité de lipides extraite de l'éprouvette cuite à 500°C est même presque 3 fois supérieure à celle de l'éprouvette crue (voir Figures 15b et 16). Cette augmentation du rendement d'extraction peut s'expliquer par la présence dans ces terres de **polymères végétaux, tels que la lignine**, sous forme peu dégradée et donc insolubles dans les solvants d'extraction utilisés. Au cours de la cuisson, le polymère subit probablement une pyrolyse complète ou partielle, libérant une partie des fragments qui le composent, notamment des acides gras (Rageot, 2015, p. 135).

De façon générale, les composés moléculaires qui survivent à la cuisson sont les monoglycérides et les alcanes, détectés en petites quantités. Les composés principaux des terres naturelles (acides gras à longue chaîne et alcools linéaires), polaires, semblent complètement dégradés à la cuisson, dès 300°C. De façon plus surprenante, les esters identifiés dans la terre ARG10 crue sont également partie des molécules conservées malgré la cuisson, sous forme de traces, même à 600°C ou lors d'une cuisson prolongée de 6h à 400°C. Des TAGs sous forme de traces ont également été détectés dans les terres glauconieuses cuites à 700°C. Ces résultats devraient nous amener à **plus de prudence lors de l'interprétation du signal moléculaire dans les échantillons archéologiques dans lesquels la matière organique est détectée en faible concentration.**

ORMEA4



**b** ORMEA3a



**a** ORMEA2



Fig. IV.15. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres glauconieuses de référence crues et cuites à différentes températures, pendant 3h : a) ORMEA2 ; b) ORMEA3a ; c) ORMEA4. C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; ■ : acides gras non dérivés ; MAGs : monoglycérides ; C<sub>xx</sub> : alcanes linéaires ; TAGs : triglycérides ; IS : standard interne, \* : contamination moderne. Données obtenues dans le cadre du stage d'E. Burgevin que nous avons encadré.

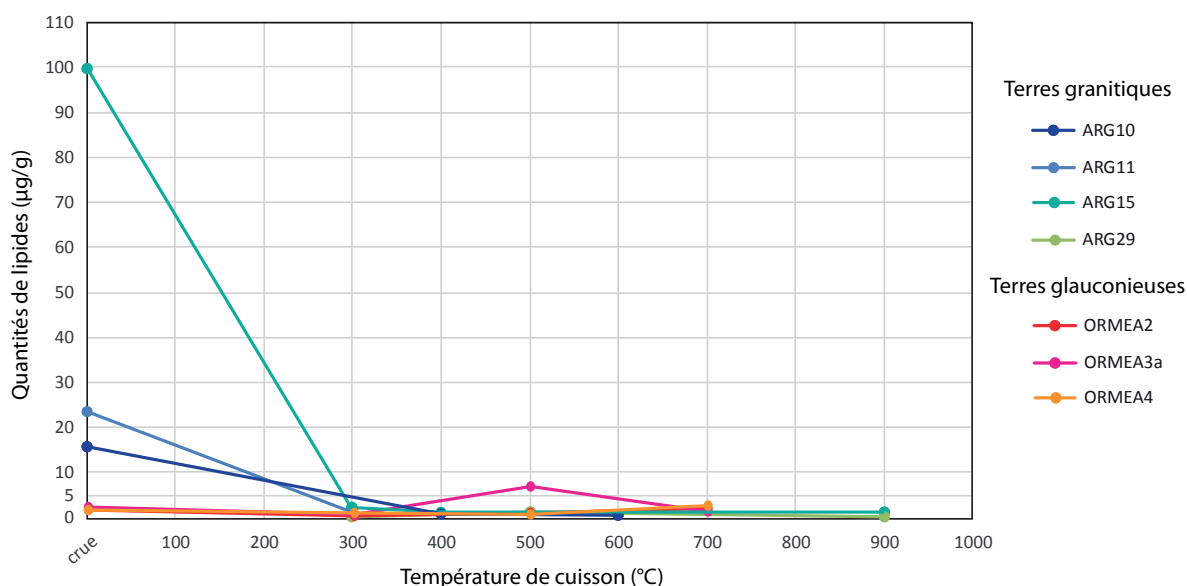


Fig. IV.16. Evolution de la quantité de lipides dans les terres naturelles avec 3h de cuisson à différentes températures. Une partie des données a été obtenue dans le cadre du stage d'E. Burgevin que nous avons encadré.

Il est également intéressant de constater qu'un profil de stérols associant du  $\beta$ -sitostérol avec du stigmastérol et du fucostérol en plus petite quantité est détecté dans les terres ARG29 cuite à 300°C, ORMEA3 cuite à 500°C et ORMEA4 à toutes les températures. Ce profil est très similaire à celui identifié dans un grand nombre d'échantillons de l'Abri Pendimoun, de la Grotte Lombard et de Giribaldi, et que nous avons généralement considéré comme une contamination.

Concernant les profils d'alcane, il semble que **la cuisson soit effectivement susceptible de mener à la formation d'alcane à nombre pair d'atomes de carbone** (voir Figure 17), entraînant notamment une nette diminution du CPI (voir Figure 18). Le **type de terre** paraît être un paramètre important dans la formation de ces alcanes. En effet, des quantités équivalentes d'alcane à nombre pair et impair d'atomes de carbone ne sont formées que dans les terres ARG11, ARG29, ORMEA3a et ORMEA4. Il semble en revanche que la température, lorsqu'elle reste modérée (entre 300 et 500°C), joue un rôle limité.

Si la longueur de chaîne des alcanes a légèrement diminué avec la cuisson (les ACL sont compris entre 29,4 et 29,7 dans les terres crues et entre 27,3 et 29 dans les échantillons cuits ; voir Figure 18), cette **diminution reste limitée**, par comparaison avec les données issues de la littérature concernant la dégradation des alcanes végétaux à des températures équivalentes. Ces résultats peuvent s'expliquer par le caractère protecteur de la pâte, car l'inclusion de la matière organique au sein de la masse argileuse diminue la température à laquelle elle est réellement exposée, en raison de la **cinétique de transfert thermique** (Nicholson et Ross, 1970). D'autre part, des **interactions entre les minéraux argileux et la matière organique** ne sont pas à exclure et peuvent faire obstacle à la dégradation des alcanes (Rice, 1987, p. 88).

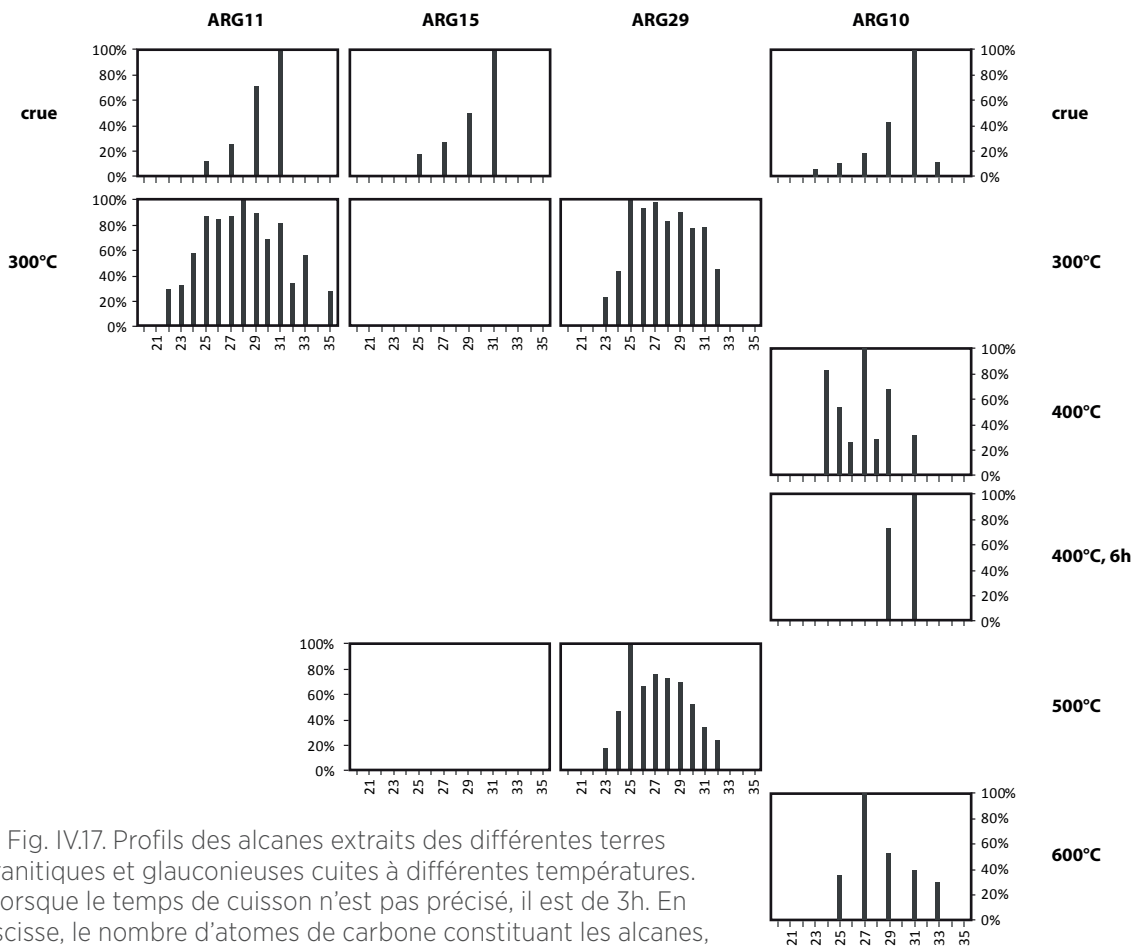


Fig. IV.17. Profils des alcanes extraits des différentes terres granitiques et glauconieuses cuites à différentes températures. Lorsque le temps de cuisson n'est pas précisé, il est de 3h. En abscisse, le nombre d'atomes de carbone constituant les alcanes, en ordonnées, l'intensité relative des alcanes par rapport au plus important. Une partie des données a été obtenue dans le cadre du stage d'E. Burgevin que nous avons encadré.

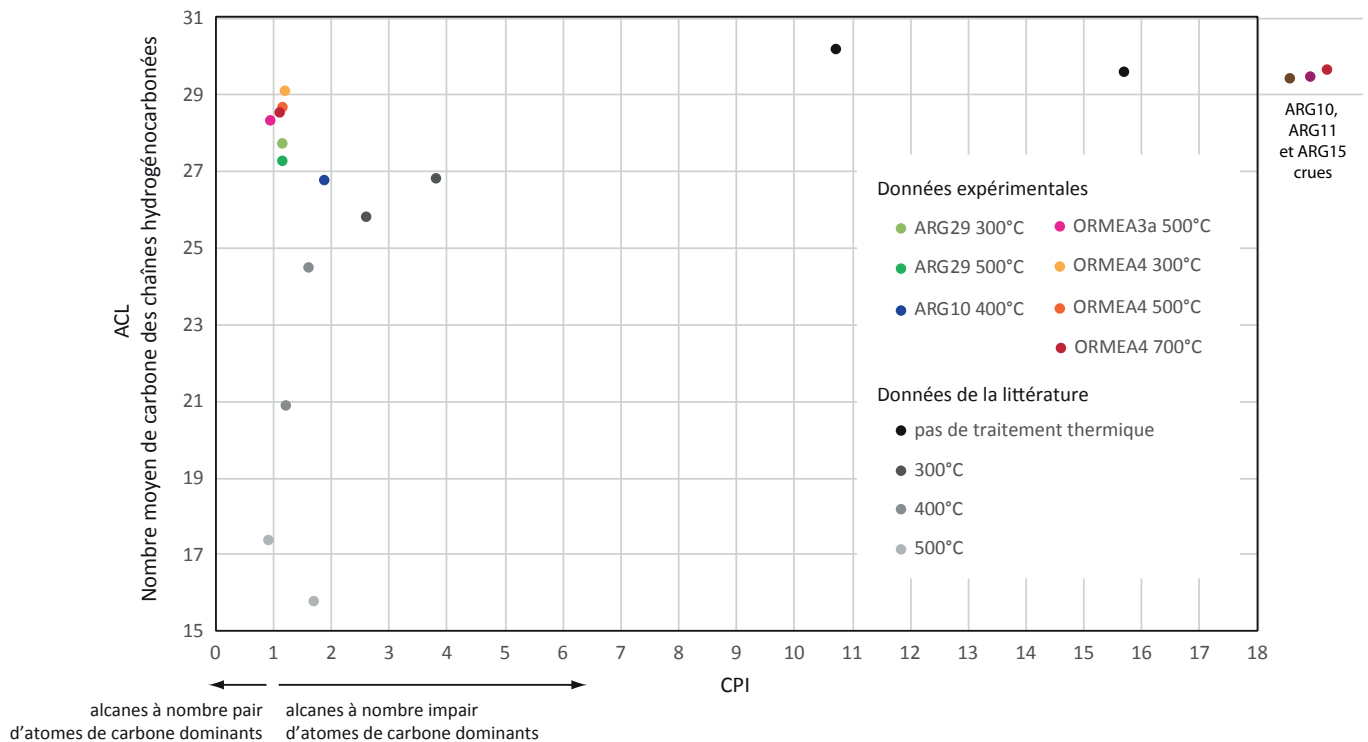


Fig. IV.18. Indice de préférence du carbone (CPI) pour les alcanes des échantillons expérimentaux, en fonction de la longueur moyenne des chaînes hydrogénocarbonées (ACL). Les données de référence sont extraite de Wiesenberg *et al.*, 2009. Ne sont représentés que les échantillons dont le TLE correspondait au moins à 1  $\mu\text{g/g}$  de lipides. Les alcanes pairs ne sont pas détectables dans les échantillons de terres crues, probablement car, présents en trop petite quantité, ils sont masqués par les autres composés moléculaires. Leur CPI est donc impossible à calculer : les valeurs de leur ACL sont données pour comparaison à droite du graphe.

Dans le cadre des expérimentations que nous avons mises en place, les alcanes sont cependant **présents en très faible quantité** dans les échantillons cuits (moins de 1 µg/g au total), notamment en comparaison de leur concentration dans les échantillons archéologiques (entre 1 et 6 µg/g pour l'Abri Pendimoun, jusqu'à 12 µg/g pour la Grotte Lombard). Dans la littérature que nous avons utilisée à titre de comparaison, les alcanes sont présents en quantité beaucoup plus importante dans le matériau initial : des concentrations respectives de 15 et 91 µg/g ont été détectées dans paille de maïs et de seigle (Wiesenberg *et al.*, 2009), alors que seulement quelques microgrammes sont naturellement présents dans nos terres de référence.

#### IV.2.1.3.2. Ajout de cire d'abeille pendant la préparation de la pâte

Suite à cette première étude sur des terres argileuses naturelles sans apport anthropique de matière organique, nous avons mené une seconde série d'analyse, de façon à évaluer l'effet de **l'ajout de matière organique à une terre naturelle**, et son comportement lors de la cuisson. Compte tenu des cortèges moléculaires que nous avons extraits des tessons archéologiques (voir paragraphe 2.1.1, ce chapitre), principalement composés d'alcanes, nous avons choisi de travailler avec une substance cireuse, riche en ces composés moléculaires. Pour des raisons pratiques (facilité à se procurer de grandes quantités de cire d'abeille par rapport aux cires végétales), c'est de la cire d'abeille que nous avons choisi d'ajouter à la terre crue, dans des proportions de 10 et 20% en masse (voir Chapitre III, paragraphe 2.2.1.2).

Les extraits lipidiques des échantillons de terres naturelles auxquelles nous avons ajouté de la cire d'abeille présentent un profil moléculaire typique de cette substance (voir Figure 19) : esters palmitiques et hydroxy esters (40 à 52 atomes de carbone, dominés par le  $W_{46}$ ), alcanes (entre  $C_{21}$  et  $C_{33}$ , avec le  $C_{27}$  comme alcane majoritaire) et alcènes linéaires ( $C_{31:1}$  et  $C_{33:1}$ ), acides gras à longue chaîne ( $C_{24}$ - $C_{30}$ , dont  $C_{24}$  est le majoritaire ; Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997b ; 2003 ; Garnier *et al.*, 2002 ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2005 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Tulloch, 1970 ; 1971 ; 1972). La présence d'acide palmitique en petite quantité indique que l'hydrolyse des esters est déjà amorcée dans ce matériau.

Les proportions d'acides gras sont légèrement plus importantes que celles des alcanes dans l'échantillon ARG15, ce qui peut s'expliquer par la grande quantité d'acides gras naturellement présents dans cette terre (voir Figure 13b).

Comme dans le cas de la matière organique naturellement présente dans les terres argileuses, les composés moléculaires de la cire d'abeille, ajoutés à 10% ou 20% en masse, **ne semblent pas se conserver après une cuisson** de 3h à température modérée (400°C) dans la terre ARG 15 (Figure 19b). Dans la terre ARG10, en revanche, **les composés les moins polaires (alcanes, alcènes et esters) ont été conservés sans altération de leur profil**, malgré le traitement à haute température de la pâte (Figure 19a). En totalité, ces composés ne représentent cependant qu'une très petite quantité matière organique (1,3 µg/g).

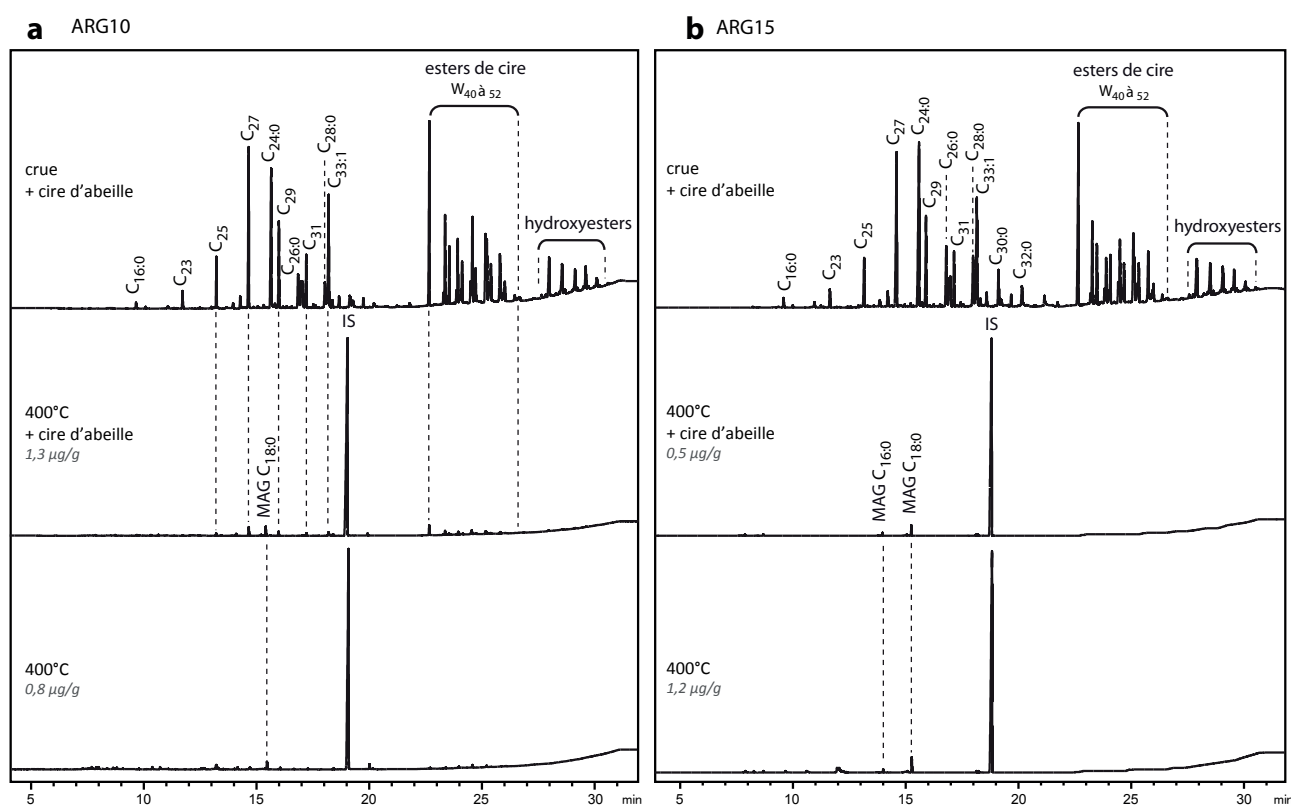


Fig. IV.19. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres granitiques de référence avec ajout de cire d'abeille (10%), crues et cuites à 400°C pendant 3h : a) ARG15 ; b) ARG10. Les données de ces mêmes terres, cuites dans les mêmes conditions mais sans ajout de cire d'abeille sont représentées pour comparaison.  $C_{xx,x}$  : acides gras triméthylsilylés ;  $C_{xx,x}Me$  : acides gras méthylés ;  $C_{xx,x}Bu$  : acides gras butylés ; MAGs : monoglycériles ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $C_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $W_{xx}$  : esters de cire ; IS : standard interne.

Il semble donc qu'**augmenter les quantités de matière organique initiale ne permet pas de conserver une plus grande quantité de lipides après la cuisson**. Ce résultat est à tempérer car l'ajout de matière organique dans le cadre de nos expérimentation était très important (10 et 20% en masse). A titre d'exemple, les ajouts de matériaux cireux pour améliorer les propriétés des céramiques industrielles (Elarde *et al.*, 1968 ; Elarde, 1970) et des bétons (communication personnelle M. Horgnies) sont de quelques % en masse. Il n'est donc pas impossible que la grande quantité de matière organique que nous avons ajoutée soit responsable d'une « saturation » du matériau argileux, qui devient alors trop dispersé pour conserver son caractère protecteur.

#### IV.2.1.3.3. Traitement thermique de la cire d'abeille

Du fait de notre intérêt pour la dégradation de la cire d'abeille à haute température dans le cadre de nos expérimentations, nous avons également tenté de reproduire les résultats obtenus par D. Namdar et ses collaborateurs lors du **chauffage de la cire d'abeille à 400°C** (Namdar *et al.*, 2009a). En plus des conditions citées dans cet article (chauffage à 400°C pendant 2h), nous avons aussi réalisé un traitement thermique dans des conditions plus douces (chauffage à 200°C pendant 1h, voir Chapitre III, paragraphe 2.2.1.4).

La cire d'abeille chauffée à **200°C pendant une heure** (voir Figure 20a) a livré un **profil de cire d'abeille légèrement altéré**. Le profil des esters a subi une dégradation de ses composés les plus lourds ( $W_{44}$  à  $W_{50}$ ). Les alcanes à nombre impair d'atomes de carbone ( $C_{23}$ - $C_{33}$ , maximum à  $C_{27}$ ) sont encore largement dominants, avec un profil légèrement modifié par rapport à la cire d'abeille fraîche (Evershed *et al.*, 1997b ; 2003 ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2005 ; Tulloch, 1970 ; 1971 ; 1972). Des alcènes, naturellement présents dans la cire d'abeille, sont également détectés ( $C_{31,1}$  et  $C_{33,1}$  ; Charters *et al.*, 1995).

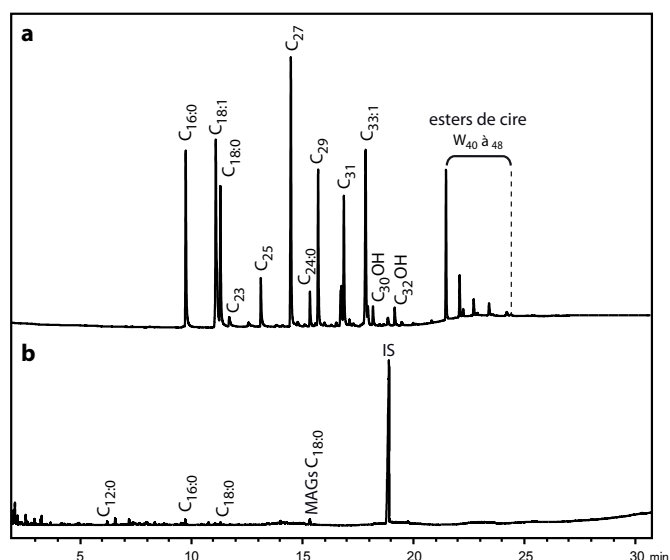


Fig. IV.20. Chromatogrammes obtenus par chauffage de cire d'abeille : a) à 200°C pendant 1h ; b) à 400°C pendant 2h.

Les acides gras typiques de la cire d'abeille ont pratiquement disparu, seul le  $C_{24:0}$  est encore détectable. Des alcools linéaires, probablement issus de l'hydrolyse des esters sont également détectés (principalement  $C_{30}$ OH et  $C_{32}$ OH). La présence d'acides gras en grande quantité, notamment du  $C_{18:0}$  et du  $C_{18:1}$ , est probablement liée à une contamination, car ce ne sont pas des composés naturellement présents dans la cire d'abeille.

La préservation relative du profil de la cire d'abeille est surprenante lorsque l'on compare nos résultats aux données publiées dans la littérature. L'hydrolyse des esters a débuté (détection des alcools linéaires et de l'acide palmitique), conformément à ce qui a été publié dans la littérature lors du chauffage de modéré de la cire (Regert *et al.*, 2001a). Le **profil des molécules les plus volatiles est en revanche remarquablement bien conservé** : en effet, lors d'un chauffage prolongé à température réduite (60 et 100°C), la volatilisation progressive des alcanes les plus courts et de l'acide palmitique a été démontrée (Regert *et al.*, 2001a), ce qui ne semble pas être le cas de notre échantillon, pourtant soumis à une température plus importante.

Après un chauffage à **400°C pendant 2h** (voir Figure 20b), en revanche, **plus aucun marqueur de la cire d'abeille n'est identifié**, à l'exception du  $C_{16:0}$ , qui, présent avec le  $C_{18:0}$  et leurs monoglycérides associés, provient probablement d'une contamination en faible quantité. **L'hydrolyse des esters et la volatilisation des composés les plus légers** (alcanes et acide palmitique) qui peuvent se mettre en place lors de chauffage légers (60 à 100°C ; Regert *et al.*, 2001a), expliquent la disparition de la majorité des composés moléculaires de la cire d'abeille. Nous n'avons donc pas réussi à reproduire les résultats obtenus par Namdar et ses collaborateurs (Namdar *et al.*, 2009a). La préservation d'une partie des lipides est

peut-être due aux interactions de la cire d'abeille avec le support en céramique utilisé lors de leur expérimentation, pour lequel aucune donnée n'est malheureusement disponible dans la publication. Il serait également intéressant de comparer les chromatogrammes de leurs extraits avec les nôtres, de façon à évaluer la quantité d'alcane préservés lors de leurs expérimentations.

#### IV.2.2. TRAITEMENTS DE SURFACE POST-CUISSON (ENDUCTION À CHAUD)

Après la cuisson d'un récipient céramique, des matériaux organiques peuvent être impliqués dans **des traitements de surface** par immersion, aspersion ou frottage sur les surfaces chaudes ou froides, comme nous l'avons développé au Chapitre I (paragraphe 1.5 et 2.2.4).

Une partie du matériel céramique archéologique que nous avons étudié a révélé, à l'analyse macroscopique, des aspects évoquant un dépôt de carbone typique de procédés de traitements à chaud post-cuisson, notamment sur le site de Giribaldi (voir Chapitre III, paragraphe 3.4.2).

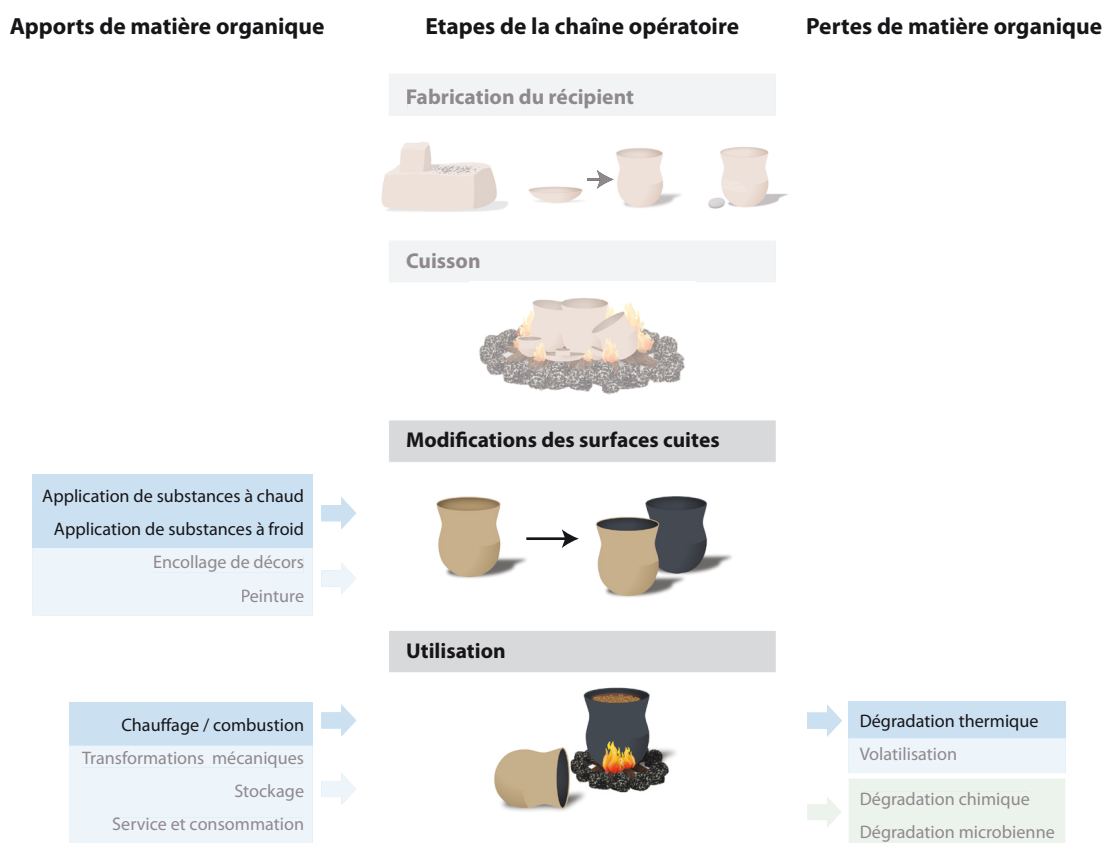


Fig. IV.21. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée à l'absorption de matière organique au cours des traitements de surface post-cuisson. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.



Les mécanismes d'absorption de la matière organique au cours de ces traitements restant mal compris, nous avons mis en place des expérimentations pour **comparer les profils moléculaires résultant de ces procédés, avec ceux engendrés par une simple cuisson** (voir Figure 21 et voir synthèse du protocole expérimental dans le Chapitre III, paragraphe 2.2.2). Ces expérimentations ont été élaborées afin d'être en mesure d'interpréter les cortèges moléculaires des tessons issus du site de Giribaldi, mais également de travailler sur les questions de traitements à chaud sur les autres sites d'étude.

Ces expérimentations avaient pour but, d'une part, de **comprendre les mécanismes chimiques** mis en place lors d'un traitement post-cuisson à haute température avec des matériaux organiques, et d'autre part, d'identifier des **marqueurs moléculaires** résultant de ce procédé. Du saindoux, riche en graisses et dont l'efficacité lors de traitements de surface a été démontrée (voir Chapitre III, paragraphe 2.2.2.2), a été utilisé pour enduire à chaud les surfaces de récipients expérimentaux. Ce même matériau a fait l'objet d'un chauffage à température modérée (100°C) dans des récipients aux surfaces non traitées, de façon à simuler l'utilisation d'un récipient de cuisson. Ce sont les résultats de ces analyses que nous allons examiner dans cette partie.

*Note : Les propriétés d'imperméabilisation et de préservation de la matière organique liées à ce mode de traitement à chaud ne seront pas examinées dans cette partie, puisqu'elles concernent les étapes d'utilisation et d'abandon du récipient. Celles-ci seront discutées dans un deuxième temps, dans les paragraphes 3.2 et 5.1, respectivement.*

#### IV.2.2.1. Absorption de la matière organique lors de l'enduction à chaud

Les expérimentations que nous avons mises en place dans le cadre de ce travail démontrent que **les traitements à chaud entraînent une absorption de matière organique en quantité importante**, confirmant les données obtenues lors des expérimentations menées par C. Lepère et analysées par S. Mirabaud (Lepère, 2009, p. 455). Entre 0,004 et 7,35 mg/g de lipides ont en effet été détectés dans les récipients expérimentaux enduits à chaud (voir Figure 22a).

Les analyses des différentes couches au sein des parois des récipients (surface interne, cœur et surface externe ; voir Chapitre III, paragraphe 2.2.2.4 pour le protocole de prélèvement) ont révélé des différences dans les profils de quantités de lipides à travers l'épaisseur des parois (Figure 22a). Conformément à ce qui était attendu, l'enduction à chaud sur les surfaces interne et externe d'un récipient engendre l'absorption d'une **quantité de lipides plus importantes dans les marges proches des surfaces que dans le cœur**, bien que cette différence reste faible (Figure 22a). Il est à noter que seulement trois prélèvements différents ont été effectués au sein de la tranche (surface interne, cœur et surface externe). Le gradient de lipides au sein de la paroi serait plus précis avec un plus grand nombre de prélèvements dans l'épaisseur du tesson, ce qui n'a pas été possible avec notre méthode de prélèvement (voir Chapitre III, paragraphe 1.1.1.1).

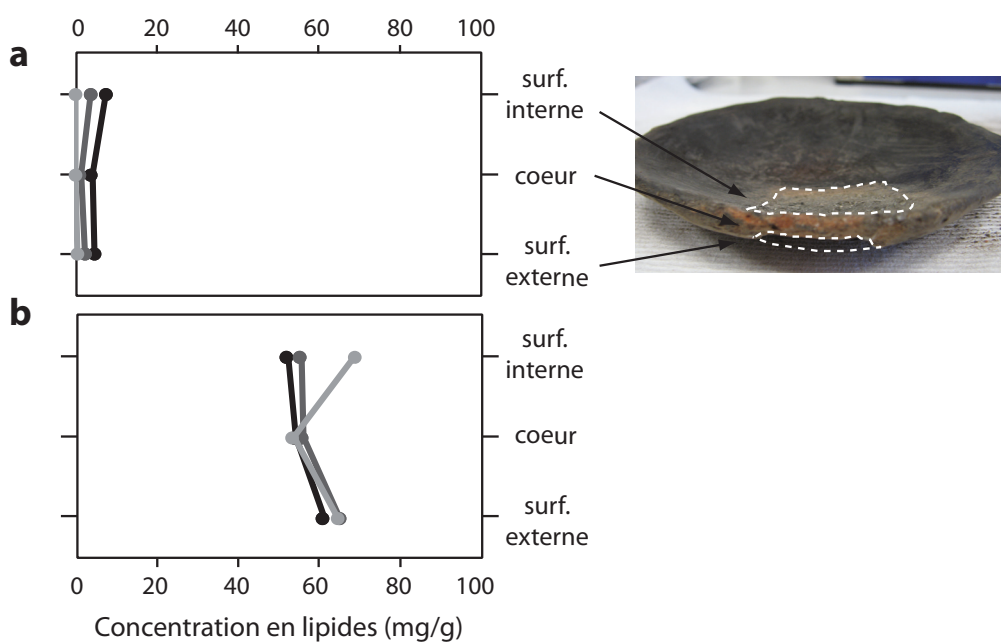


Fig. IV.22. Quantités de lipides extraits d'une partie des échantillons expérimentaux liés à l'enduction à chaud. a) vases enduits à chaud au saindoux ; b) vases ayant servi à la cuisson de saindoux. Les nuances de gris correspondent aux trois répliques de chaque expérimentation.

#### IV.2.2.2. Profils moléculaires liés à l'enduction à chaud

La Figure 23 présente deux exemples de chromatogrammes typiquement obtenus dans le cadre des expérimentations sur l'enduction à chaud et la cuisson au saindoux et permet de mettre en évidence les différences de composition moléculaire des extraits lipidiques relatifs à chacune des expérimentations.

Tout d'abord, la **cuisson douce du saindoux** (100°C dans le bain de sable) semble n'engendrer que **peu de modifications du cortège moléculaire**, avec seulement la libération de quelques acides gras par hydrolyse (Figure 23b).

Si elle ne détruit pas la totalité du signal organique, l'**enduction à chaud** engendre en revanche, une **grande quantité de transformations chimiques** (Figure 23a). Tout d'abord, l'**hydrolyse des TAGs** libère des acides gras en quantités importantes (plusieurs centaines de µg/g). Celle-ci semble se mettre en place principalement pour les TAGs les plus lourds, puisque les profils de TAGs des récipients enduits à chaud, bien que toujours centrés sur T<sub>52</sub>, sont plus homogènes (voir Figure 24a, b et c).

Les profils d'acides gras obtenus dans les récipients enduits à chaud témoignent, de plus, d'une **destruction préférentielle des acides stéarique et oléique par rapport à l'acide palmitique** : alors que le profil classique des graisses de non-ruminants, dominés par le C<sub>18:1</sub> (Dudd, 1999, p. 361), est conservé dans les récipients de cuisson du saindoux, c'est le C<sub>16:0</sub> qui est majoritaire dans les récipients enduits à chaud.

De façon générale, l'altération de la matière organique au cours de l'enduction à chaud, avec une dégradation apparemment préférentielle des acides gras et des TAGs les plus

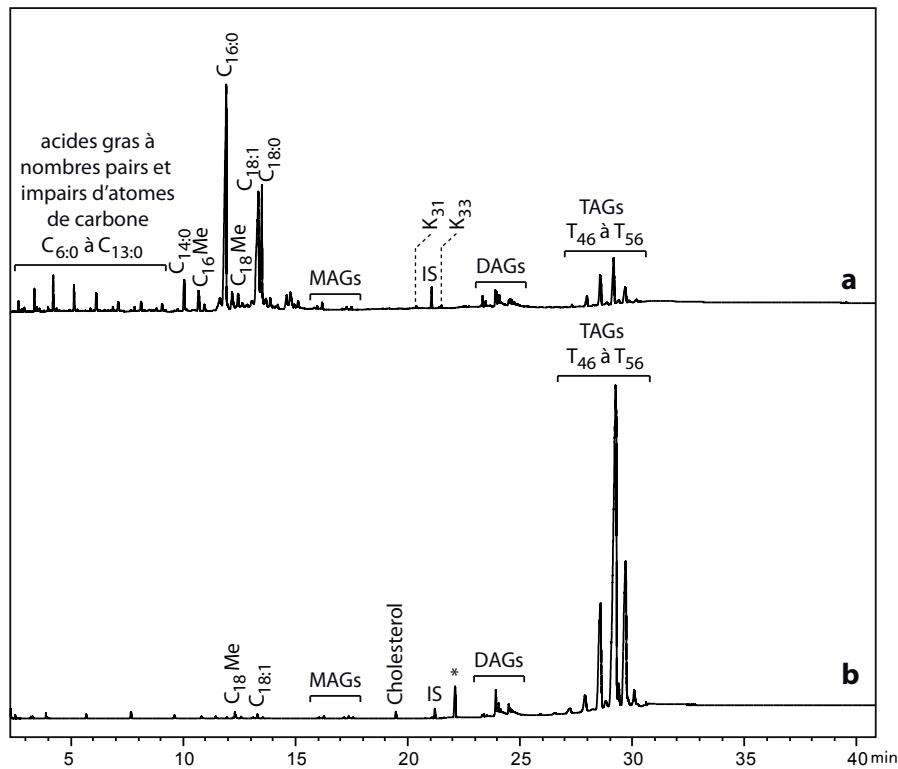


Fig. IV.23. Chromatogrammes obtenus dans le cadre de l'expérimentation sur l'enduction à chaud : a) exemple de chromatogramme obtenu sur un vase enduit à chaud au saindoux ; b) exemple de chromatogramme obtenu sur un vase de cuisson du saindoux.  
C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ;  
C<sub>xxx</sub>Me : acides gras méthylés ;  
MAGs : monoglycérides ; DAGs : diglycérides ; TAGs : triglycérides ;  
K<sub>xx</sub> : cétones à longue chaîne ;  
IS : standard interne.

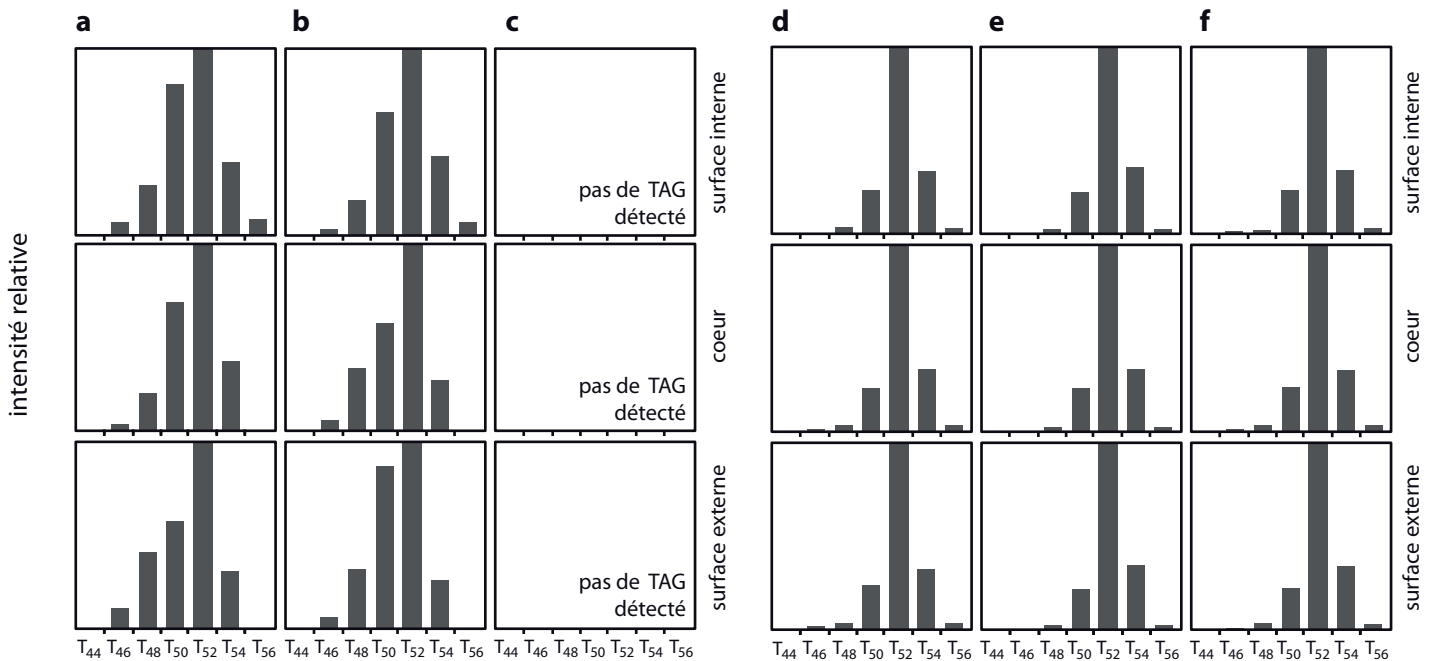


Fig. IV.24. Distribution des TAGs dans : a, b, c) les trois récipients enduits à chaud au saindoux ; d, e, f) les trois récipients de cuisson du saindoux. En ordonnées, est représentée l'intensité relative des TAGs par rapport au plus important.

lourds pourrait être liée à des **mécanismes de craquage** (Kubátová *et al.*, 2011 ; Schwab *et al.*, 1988 ; Shimoyama *et al.*, 1993), plutôt qu'à l'hydrolyse et à l'oxydation qui sont les mécanismes de dégradation les plus courants de la matière organique dans les récipients archéologiques (Dudd et Evershed, 1998). Les TAGs et les acides gras les plus légers ne seraient alors pas dégradés préférentiellement, mais leur dégradation thermique serait compensée par leur formation lors du craquage de leurs homologues les plus lourds. Le C<sub>16:0</sub>, par exemple, est un produit du craquage de d'acides gras plus longs comme le C<sub>18:1</sub> et le C<sub>18:0</sub> (Kubátová *et al.*, 2011 ; Shimoyama *et al.*, 1993), ce qui pourrait expliquer sa prédominance dans les profils d'acides gras des tessons enduits à chaud.

L'hypothèse de mécanismes de craquage est, de plus, confortée par la détection d'**acides gras à courtes chaînes à nombre pair et impair d'atomes de carbone** (C<sub>6:0</sub> à C<sub>13:0</sub>, avec un maximum entre C<sub>8:0</sub> et C<sub>12:0</sub> ; voir Figure 23a) dans tous les vases enduits à chaud. En effet, si des acides gras à courtes chaînes existent naturellement, dans les produits laitiers par exemple, ceux-ci ont toujours un nombre pair d'atomes de carbone (Dudd *et al.*, 1998 ; Dudd, 1999, p. 10 ; Evershed, 1993). Une telle distribution d'acides gras à courtes chaînes à nombre pair et impair d'atomes de carbone a en revanche été identifiée au cours d'expérimentations simulant la **dégradation d'acides gras et de TAGs saturés et insaturés à haute température** (Raven *et al.*, 1997 ; Schwab *et al.*, 1988 ; Shimoyama *et al.*, 1993). La variation dans les profils de ces acides gras à courte chaîne pourrait être due à la combinaison de différents mécanismes (craquage thermique ou catalytique ; Shimoyama *et al.*, 1993), catalysés par une pâte céramique d'origine naturelle et donc hétérogène.

Ainsi que suggéré par L. Fanti (Fanti, 2015, p. 188) et V. Matlova et ses coauteurs (Matlova *et al.*, 2017), la température de surface du récipient lors d'une étape d'enduction à chaud est suffisante pour entraîner la **formation de cétones à longue chaîne**. Dans l'un des récipients expérimentaux, les cétones constituent même les seuls composés qui ont été identifiés dans le TLE (LD10802a et b).

Dans le cadre de ces expérimentations, la température du four était paramétrée à 650°C. Or selon la littérature actuellement disponible, liée à des expérimentations de chauffage d'acides gras et de TAGs dans de la poudre de céramique industrielle, les cétones se forment à partir de 300°C (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997). Du fait de la cinétique de transfert thermique, la température de la céramique au cours de sa cuisson n'est cependant pas nécessairement identique à celle du four, ni même homogène (Gosselain, 1992b ; Tite, 1999, p. 190). Il serait donc intéressant de mener une nouvelle série d'expérimentations avec une mesure précise de la température de surface au moment de l'enduction à chaud, de façon à contrôler les conditions exactes de formation de ces marqueurs moléculaires.

La **détection de ces molécules dans des récipients qui n'ont pas été utilisés**, mais qui ont été mis en contact avec un matériau organique au cours de leur fabrication, est un résultat remarquable **car ces composés sont généralement considérés comme des marqueurs moléculaires de récipients de cuisson** (Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014). Ils sont, par exemple, utilisés pour identifier le chauffage répété

d'un contenu alimentaire (Evershed *et al.*, 2008b ; Kherbouche *et al.*, 2016), la combustion dans une lampe (Mayyas *et al.*, 2017) ou la transformation de produits laitiers (Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2005a). Il est, de plus, intéressant de noter que parfois aucun indice de chauffage (traces de suie, résidu carbonisé de surface par exemple) n'est identifié sur des récipients archéologiques dans lesquels des cétones ont été détectées (Craig *et al.*, 2005a). **Ces composés pourraient donc être également utilisés comme des marqueurs de la fabrication du récipient et pas uniquement de son utilisation.**

Les **stéroïdes** semblent complètement dégradés lors de l'enduction à chaud, probablement car ils sont présents en faible quantité dans le matériau frais (Heron et Evershed, 1993), mais également car ils sont assez sensibles à la dégradation par la chaleur (Evershed *et al.*, 1991a ; Evershed, 1993). Des expérimentations de chauffage d'une huile végétale à 120°C pendant trois semaines, par exemple, ont montré que les phytostéroïdes disparaissaient complètement (Colombini *et al.*, 2005c).

Une dernière catégorie de molécules a été identifiée dans les céramiques enduites à chaud : il s'agit d'**acides gras méthylés**, alors que l'unique mode de dérivation de ces échantillons était la triméthylsilylation. Ce type de molécule a été identifié lors d'expérimentations impliquant un chauffage de lipides à très haute température (800°C), en présence de sels métalliques, via des mécanismes radicalaires (Raven *et al.*, 1997). Cependant, dans le cadre de ces expérimentations, ces composés ont également été détectés dans les vases de simple cuisson du saindoux, dans lesquelles les températures mises en jeu étaient beaucoup plus basses (moins de 100°C). En outre, nous avons observé ce type de marqueurs au cours des expérimentations impliquant une cuisson à basse température (100°C) d'huile de lentisque et d'olive avec des éprouvettes faites de la même pâte argileuse. Ces molécules pouvant se former même à basse température, peut-être grâce à l'effet catalyseur des minéraux et des sels métalliques présents dans la terre naturelle que nous avons utilisée, **ces composés ne pourront pas être utilisés comme marqueurs moléculaires** pour identifier des procédés de traitements à chaud des céramiques archéologiques.

#### IV.2.2.3. Enduction à chaud suivie d'un apport à froid

Lorsque l'enduction à chaud a été suivie d'un refroidissement dans le saindoux fondu, nous avons détecté des quantités de matière organique **jusqu'à trois supérieures** à celle liée uniquement à l'enduction à chaud (voir Figure 25).

Le signal obtenu dans ces récipients est très proche de celui du saindoux frais (voir Figure 26a) : le cholestérol est, par exemple, identifié dans la plupart des extraits, alors qu'il était absent des récipients simplement enduit à chaud. Le profil de TAGs semble également peu altéré (voir Figure 26b).

Lors d'un refroidissement du récipient dans la matière organique utilisée pour son traitement chaud, **l'absorption de lipides se fait donc de façon continue**. Les cortèges moléculaires identifiés sont alors très proches de ceux de la substance organique fraîche,

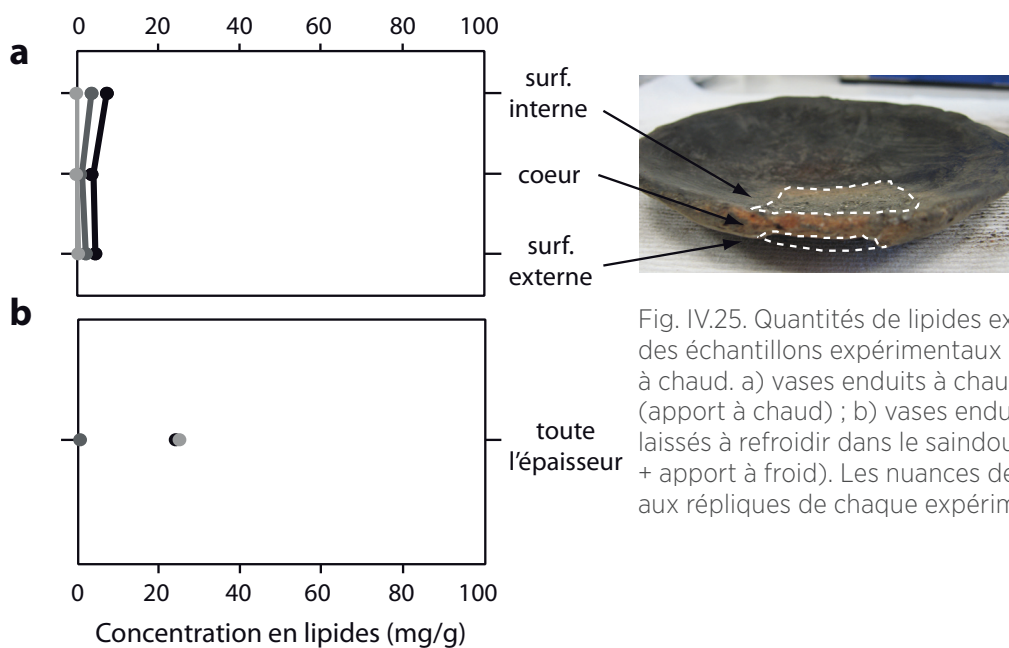


Fig. IV.25. Quantités de lipides extraits d'une partie des échantillons expérimentaux liés à l'enduction à chaud. a) vases enduits à chaud au saindoux (apport à chaud) ; b) vases enduits à chaud et laissés à refroidir dans le saindoux (apport à chaud + apport à froid). Les nuances de gris correspondent aux répliques de chaque expérimentation.

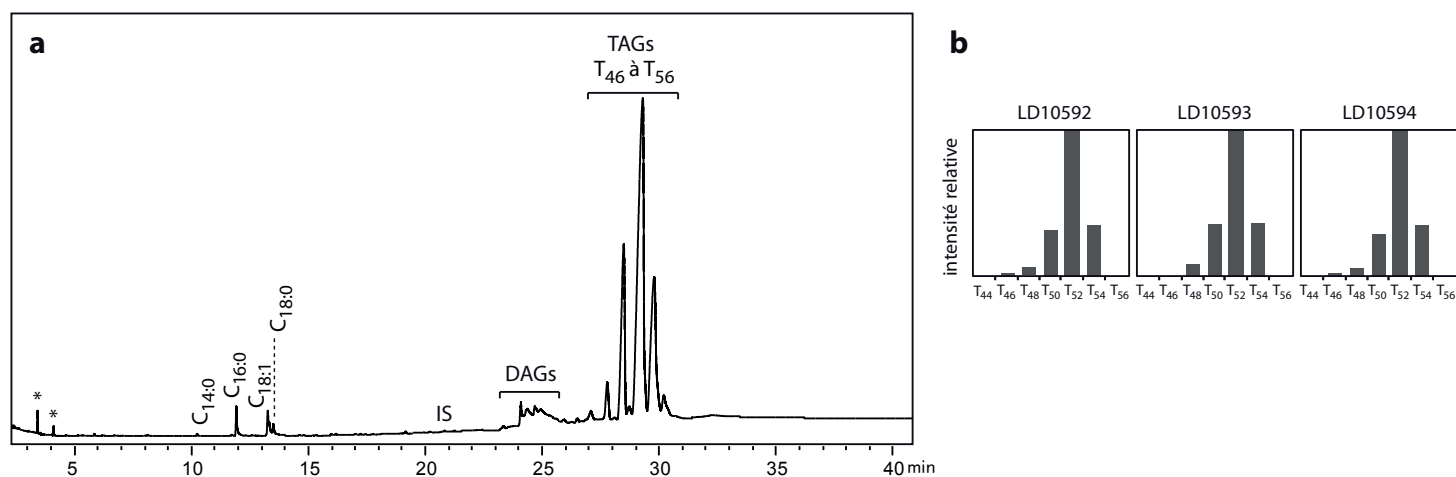


Fig. IV.26. Données obtenues dans les récipients enduits à chaud au saindoux, puis laissés à refroidir dans le saindoux fondu : a) exemple de chromatogramme ; b) distribution des TAGs. C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; DAGs : diglycérides ; TAGs ; triglycérides ; IS : standard interne ; \* : contaminations.

ce qui signifie que dans un récipient archéologique, **il serait difficile de distinguer un apport à froid lié au traitement des surfaces d'un usage simple de la céramique**, par exemple, pour stocker une matière grasse.

### IV.3. INFLUENCE DE LA FABRICATION DU RÉCIPIENT SUR L'ABSORPTION ET LA DÉGRADATION DES LIPIDES

Comme nous l'avons développé au Chapitre II (paragraphe 2.4.1 et 3.2.6), les **propriétés des parois du récipient influencent les interactions entre la matrice céramique et la matière organique**, que ce soit au moment de l'utilisation du récipient, via des processus d'absorption, ou après son abandon, du fait de mécanismes de dégradation. Ces propriétés de la matrice organique (nature minéralogique, porosité) sont notamment influencées par

les choix réalisés au cours de la chaîne opératoire de fabrication des récipients, ainsi que nous l'avons présenté au cours du Chapitre I (paragraphe 2.1.2).

Dans le cadre de ce travail, nous avons donc testé plusieurs paramètres de la chaîne opératoire de fabrication susceptibles d'influer sur ces propriétés, grâce à l'analyse d'éprouvettes expérimentales et des échantillons archéologiques.

#### IV.3.1. TRANSFORMATION DE LA PÂTE CRUE LORS DE LA FABRICATION : EFFET SUR LA POROSITÉ, L'ABSORPTION ET LA DÉGRADATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE LORS DE L'UTILISATION

Lors de la préparation des échantillons archéologiques, nous avons constaté de grandes différences de densité des tessons, qui se traduisait notamment par un broyage plus ou moins aisé des échantillons. Cette différence était particulièrement notable entre les corpus du Néolithique ancien (Arene Candide, Abri Pendimoun et Grotte Lombard) et celui des Âges des métaux (Cuciurpula). Cette observation, ainsi que la différence importante de préservation des lipides dans ces corpus, posent la question de l'**effet de la porosité sur l'absorption et la préservation de la matière organique**. L'identification régulière de traitement des surfaces, et en particulier de **brunissage**, sur une partie des tessons étudiés, semblait, de plus, un paramètre supplémentaire à prendre en compte dans le cadre de cette problématique.

A partir de ces observations, nous avons mis en place une série d'expérimentations de façon à évaluer l'effet de certains gestes techniques, réalisés au cours de la chaîne opératoire de fabrication, sur l'absorption et la dégradation de la matière organique (voir le protocole de fabrication et d'analyse, détaillé au Chapitre III, paragraphe 2.2.3). Les principaux paramètres pris en compte ont été la **nature des terres argileuses**, le **malaxage de la pâte** et le **brunissage des surfaces**, susceptibles d'avoir directement influencé la **porosité** des récipients archéologiques étudiés au cours de ce travail (voir Figure 27). Cette étude a été réalisée à la fois sur les échantillons expérimentaux et les **tessons archéologiques**, grâce à une évaluation directe de la porosité via différentes méthodes d'analyse : MEB, microtomographie et porosimétrie mercure. Ces données ont ensuite été comparées aux résultats de la **quantification de la matière organique** absorbée dans les fragments de céramique expérimentaux (dont l'utilisation a été simulée par absorption de lait) et archéologiques.

##### IV.3.1.1. Résultats obtenus sur le matériel expérimental

###### IV.3.1.1.1. Porosité des plaquettes expérimentales

Dans un premier temps, ce sont les éprouvettes expérimentales, fabriquées selon différents protocoles et imprégnées de lait, qui ont fait l'objet de mesures en porosimétrie mercure en parallèle d'extractions de lipides (voir le protocole expérimental dans le Chapitre III, paragraphe 2.2.3).

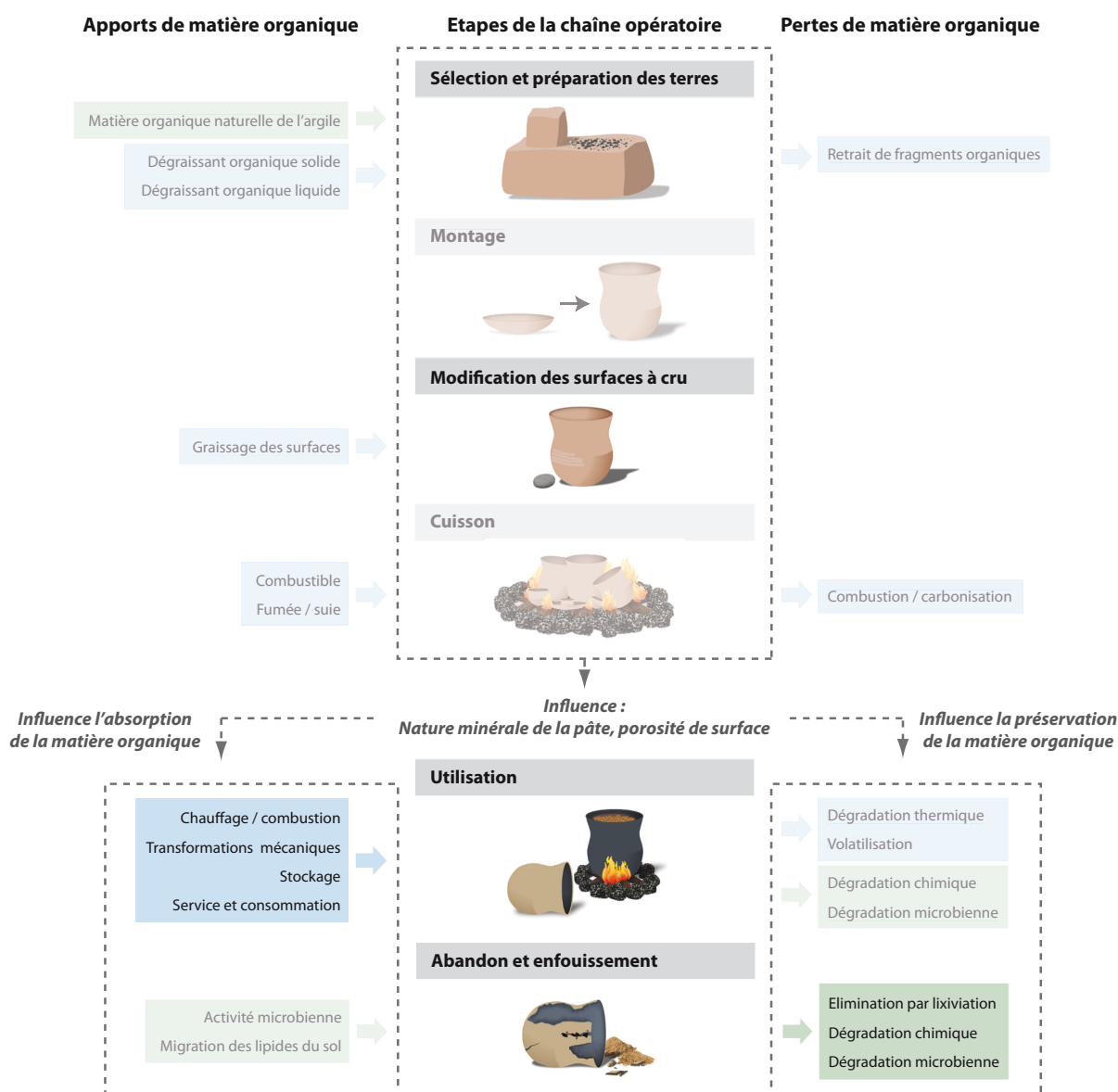


Fig. IV.27. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée aux transformations de la pâte crue lors de la fabrication du récipient et à leur influence sur la porosité et l'absorption/préservation de la matière organique. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.

Les analyses en porosimétrie mercure nous ont permis de distinguer **deux types de signature porale**, représentées sur la Figure 28. La porosité semble, en première analyse, influencée uniquement par le type de pâte argileuse, mais très peu par le malaxage de la pâte ou le brunissage des surfaces.

La différence de profil de pores dans les deux types de pâte argileuse s'explique probablement par leur différence de composition. En effet, l'**argile industrielle** n'est constituée que de minéraux argileux, sans aucune inclusion non-plastique (voir Figure 29d). La porosité dans ce type de matériau est donc **uniquement celle de la matrice argileuse**, avec un profil de pores restreint autour d'une gamme précise, typique d'une pâte fine et très



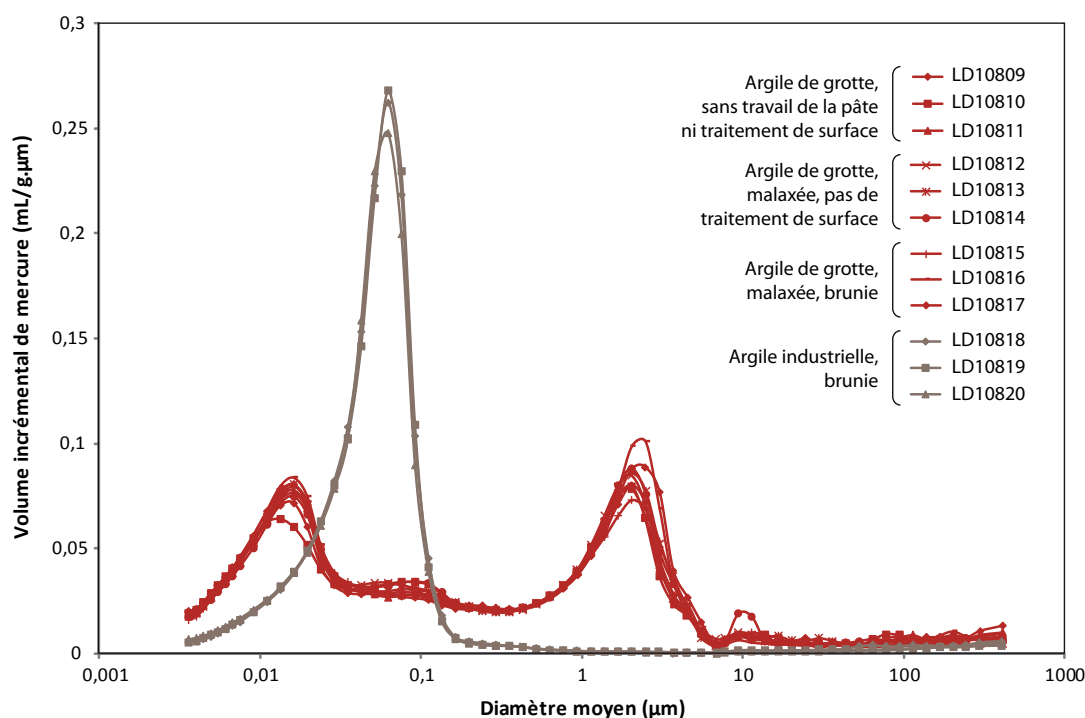


Fig. IV.28. Répartition des gammes de pores dans des fragments des plaquettes expérimentales fabriquées de façon à faire varier la porosité. Données M. Horgnies.

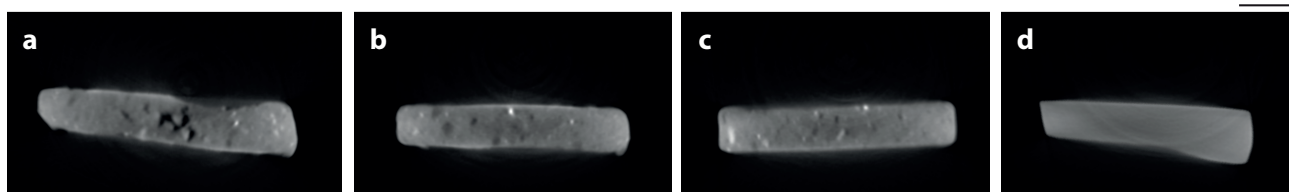


Fig. IV.29. Exemples de tranches de plaquettes expérimentales obtenues par tomographie aux rayons X (CT-Scan) : a) Argile de grotte, sans travail de la pâte ni traitement de surface ; b) Argile de grotte, malaxée, pas de traitement de surface ; c) Argile de grotte, malaxée, brunie ; d) Argile industrielle, brunie. Acquisitions effectuées à l'iBV, avec la collaboration de D. Pisani.

peu dégraissée (Sobott *et al.*, 2014). Dans une **terre naturelle**, au contraire, plusieurs types de pores coexistent : à la porosité de la matrice argileuse s'ajoute celle liée aux inclusions non-plastiques et celle générée par la carbonisation des dégraissants organiques. Dans le cas de l'argile de grotte naturelle, on obtient deux pics principaux et bien différenciés : les pores **entre 0,01 et 0,2 µm de diamètre, probablement liés à la matrice argileuse** et les pores **entre 1 et 3 µm de diamètre, probablement liés aux dégraissants naturels**, et ce, quelles que soient les transformations (malaxage et brunissage) qu'aient subi la pâte et le tesson crus.

Pour comprendre l'absence de contraste entre les différents tessons en argile de grotte, pourtant fabriqués selon des protocoles variables, plusieurs paramètres sont à prendre en considération. Tout d'abord, les tessons non malaxés ont simplement été façonnés par pression digitale, ce qui a laissé de grands pores de dimensions millimétriques, très facilement observables en tomographie aux rayons X (voir Figure 29a). Ces pores de grandes

dimensions ne sont pas mesurés par la porosimétrie mercure (Giesche, 2006 ; Sobott *et al.*, 2014), ce qui explique que les courbes obtenues via cette technique soient très proches de celles des autres plaquettes en argile de grotte.

De plus, pour chaque analyse, c'est un **fragment de plaquette** qui été introduit dans la cellule à mercure. Comme le recouvrement par de la résine des tranches fracturées ne s'est pas avéré efficace (voir Chapitre III, paragraphe 1.2.2.5), la mesure de la porosité s'est faite sur ces fractures fraîches en plus des surfaces brunies de la plaquette : **l'effet du traitement de surface est donc imperceptible dans ces analyses.**

Les données obtenues par tomographie aux rayons X (CT-Scan) à l'iBV avec la collaboration de D. Pisani et au synchrotron Soleil avec la collaboration de S. Cohen et P. Gueriau n'ont pas pu être traitées dans le temps imparti dans le cadre de ce travail. La reconstruction en trois dimensions du système poral de ces échantillons, qui sera mise en place dans le cadre du projet ToMaT (Projet IDEX UCA<sup>JEDI</sup>, dir. D. Binder, début : septembre 2017), nous permettra de sélectionner la porosité ouverte des plaquettes aux surfaces brunies et non brunies, de façon à les comparer.

#### IV.3.1.1.2. Absorption de lipides par chauffage dans le lait

Les quantités de lipides extraits des tessons expérimentaux sont représentées sur la Figure 30. Avec un maximum de 361  $\mu\text{g/g}$  de lipides extraits de ces tessons, ces quantités sont proches des expérimentations mentionnées dans la littérature impliquant du lait (Dudd *et al.*, 1998).

Lorsque l'on compare les quantités de lipides extraites des plaquettes et leurs modes de fabrication respectifs, plusieurs tendances semblent se dégager. Tout d'abord, le **malaxage paraît favoriser l'absorption des lipides dans la céramique**, avec une moyenne de 224  $\mu\text{g/g}$  de lipides absorbés dans les plaquettes qui ont fait l'objet d'un malaxage, par rapport aux 134  $\mu\text{g/g}$  de lipides extraits en moyenne des plaquettes fabriquées sans travail de la pâte. Ce résultat pourrait s'expliquer par **la présence dans les plaquettes non malaxées des très grands pores mentionnés plus hauts, trop larges pour piéger les lipides**. En éliminant les bulles d'air, le malaxage permet au contraire d'obtenir des pores de dimensions réduites et homogènes (voir Chapitre I, paragraphe 2.1.2.2).

D'après les quantités de lipides extraits, il semble que **le type de terre** choisi dans le cadre de notre expérimentation ait **peu d'influence sur l'absorption de la matière organique**. En effet, les plaquettes dont la pâte a été à la fois malaxée et brunie ont absorbé en moyenne moins de 100  $\mu\text{g/g}$  de lipides (respectivement 75  $\mu\text{g/g}$  et 37  $\mu\text{g/g}$ , en moyenne, pour les plaquettes en argile de grotte et les plaquettes en argile industrielle).

Le **brunissage des surfaces**, en revanche, paraît être un paramètre discriminant par rapport à l'absorption de la matière organique dans la céramique. En effet, les **rendements d'extraction obtenus sur les plaquettes brunies sont très inférieurs à celles des plaquettes en argile de grotte non brunies**. Lors du traitement des surfaces par brunissage, la compaction du matériau entraîne une migration des particules les plus fines

vers la surface et enfonce les inclusions les plus grossières (Echallier, 1984). Ce procédé est donc susceptible de réduire la porosité de la surface, par exemple en faisant disparaître les pores de plusieurs microns de diamètre, liés au dégraissant. Ces résultats préliminaires viennent confirmer des hypothèses qui avaient déjà été formulées pour expliquer les rendements d'extraction limités dans des céramiques mésoaméricaines brunies (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). Des études de la porosité de plaquettes brunies et non brunies sont en cours pour appréhender l'effet réel du brunissage sur la porosité de surface, mais elles n'ont pas pu être réalisées dans le temps imparti pour ce travail. Celles-ci nécessitent en effet le développement d'un protocole spécifique pour recouvrir les surfaces fracturées avec une résine adaptée. La fabrication de plaquettes de petites dimensions, adaptées à la cellule à mercure (moins de 2 cm de diamètre), pourra également être envisagée pour étudier ces questions.

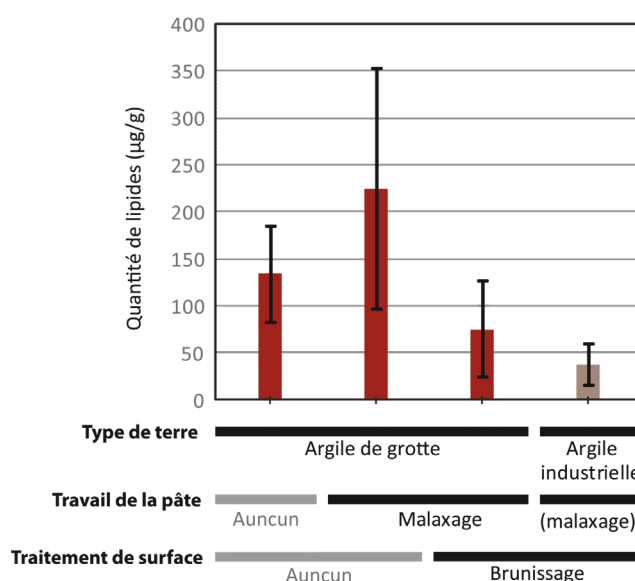
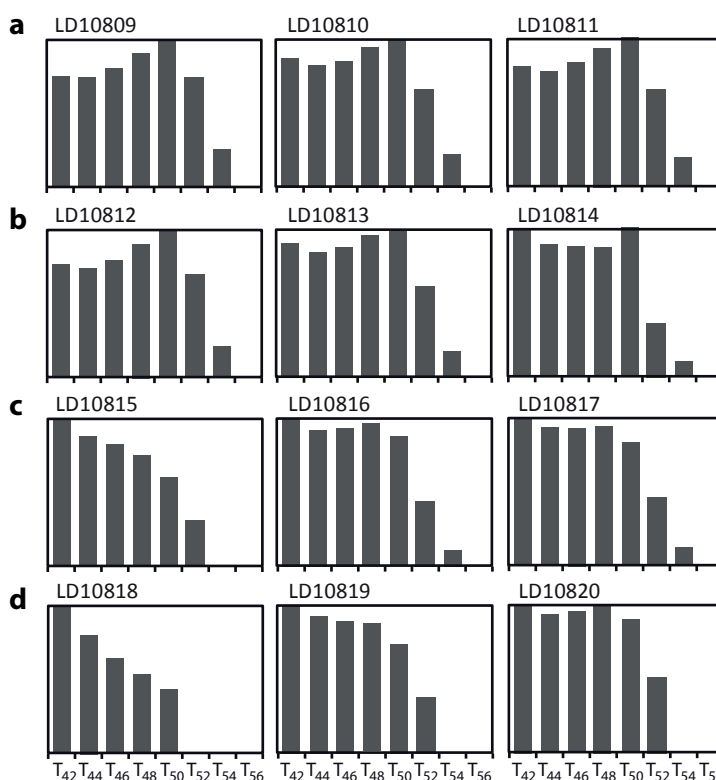


Fig. IV.30. Quantités de lipides extraites des plaquettes expérimentales fabriquées de façon à faire varier la porosité. Les barres d'erreur correspondent à  $\pm$  l'écart type sur les trois répliques expérimentales. <sup>1</sup>: le malaxage ayant été effectué mécaniquement au moment de la fabrication des pains d'argile, aucun malaxage manuel supplémentaire n'a été effectué.

Les **profils de TAGs** dans les extraits lipidiques de chaque tessou expérimental sont légèrement différents les uns des autres (Figure 31). Cette variabilité ne peut être due à des différences de substances absorbées puisque les plaquettes expérimentales ont toutes été imprégnées en même temps, dans le même bain de lait. Il semble en revanche que **les TAGs les plus lourds ( $T_{50}$ ,  $T_{52}$  et  $T_{54}$ ) sont extraits en moins grande quantité des plaquettes brunies**, quel que soit le type de pâte (Figure 31c et d), par rapport aux plaquettes qui n'ont pas subi de traitement de surface (Figure 31a et b). Ce résultat pourrait être dû à l'effet du brunissage qui, limitant la quantité de pores de grande taille, diminue la quantité de pores où peuvent s'absorber les molécules de plus haut poids moléculaire. Cet effet est peut-être amplifié par la formation de sphérulites ou globules de TAGs de plusieurs dizaines de microns dans le lait (Goudédranche *et al.*, 2000 ; Marangoni et Wesdorp, 2013, p. xvii ; Sato et Ueno, 2011). Ces résultats préliminaires devront être approfondis pour tenter de **comprendre quelles sont les conditions qui peuvent contraindre l'absorption des composés de haut poids moléculaires contenus dans les matières grasses** (notamment les TAGs, mais aussi les esters de cire). En effet, les profils de ces molécules, lorsqu'ils sont préservés, sont l'un des principaux critères de caractérisation de l'origine naturelle des

Fig. IV.31. Profils de TAGs dans les éprouvettes de porosité variable, imprégnées de lait. a) Argile de grotte, sans travail de la pâte ni traitement de surface ; b) Argile de grotte, malaxée, pas de traitement de surface ; c) Argile de grotte, malaxée, brunie ; d) Argile industrielle, brunie. En ordonnées, est représentée l'intensité relative des TAGs par rapport au plus important.



matériaux organiques, il est donc essentiel de vérifier dans quelle mesure les caractéristiques du matériau céramique peuvent modifier leur distribution.

#### IV.3.1.2. Résultats obtenus sur le matériel archéologique

Trois types d'analyse ont été mis en place pour évaluer la porosité des échantillons archéologiques issus de 4 sites différents (l'Abri Pendimoun, la Grotte Lombard, Clairvaux XIV et Cuciurpula) : l'**imagerie au MEB** (collaboration F. Orange, CCMA), la **porosimétrie mercure** (collaboration M. Horgnies, LafargeHolcim) et la **microtomographie aux rayons X** (collaboration S. Cohen et P. Gueriau, IPANEMA, projet synchrotron Soleil). Pour les analyses par porosimétrie mercure et la microtomographie, seuls deux de ces assemblages céramiques ont fait l'objet d'un échantillonnage : l'Abri Pendimoun et le site de Cuciurpula. Ces deux sites sont particulièrement intéressants à comparer car, malgré un type de pâte similaire (terres granitiques), ils présentent des rendements d'extraction de lipides très différents (voir Figure 1, ce chapitre).

Comme pour les échantillons expérimentaux, les données obtenues par tomographie aux rayons X au synchrotron Soleil sur les tessons archéologiques seront traitées dans le cadre du projet ToMaT, à partir de septembre 2017.

##### IV.3.1.2.1. Evaluation de la porosité grâce à l'imagerie MEB

Les **images obtenues au MEB** (voir Figure 32) permettent d'identifier des différences de structure des pâtes et notamment de morphologie des dégraissants. Sur les images d'un

tesson de Clairvaux, présentées en Figure 32c et d, par exemple, on distingue nettement le dégraissant de calcite à structure cristalline.

De façon générale, cependant, l'imagerie MEB reste peu adaptée à l'étude de la porosité des tessons de céramique. En effet, cette technique ne nous a permis d'identifier que les pores de quelques centaines de microns de diamètre (voir Figure 32). Lorsqu'on se place à un grandissement suffisant pour visualiser les pores les plus petits (quelques dizaines de microns), la zone observée est trop étroite pour évaluer leur répartition sur une

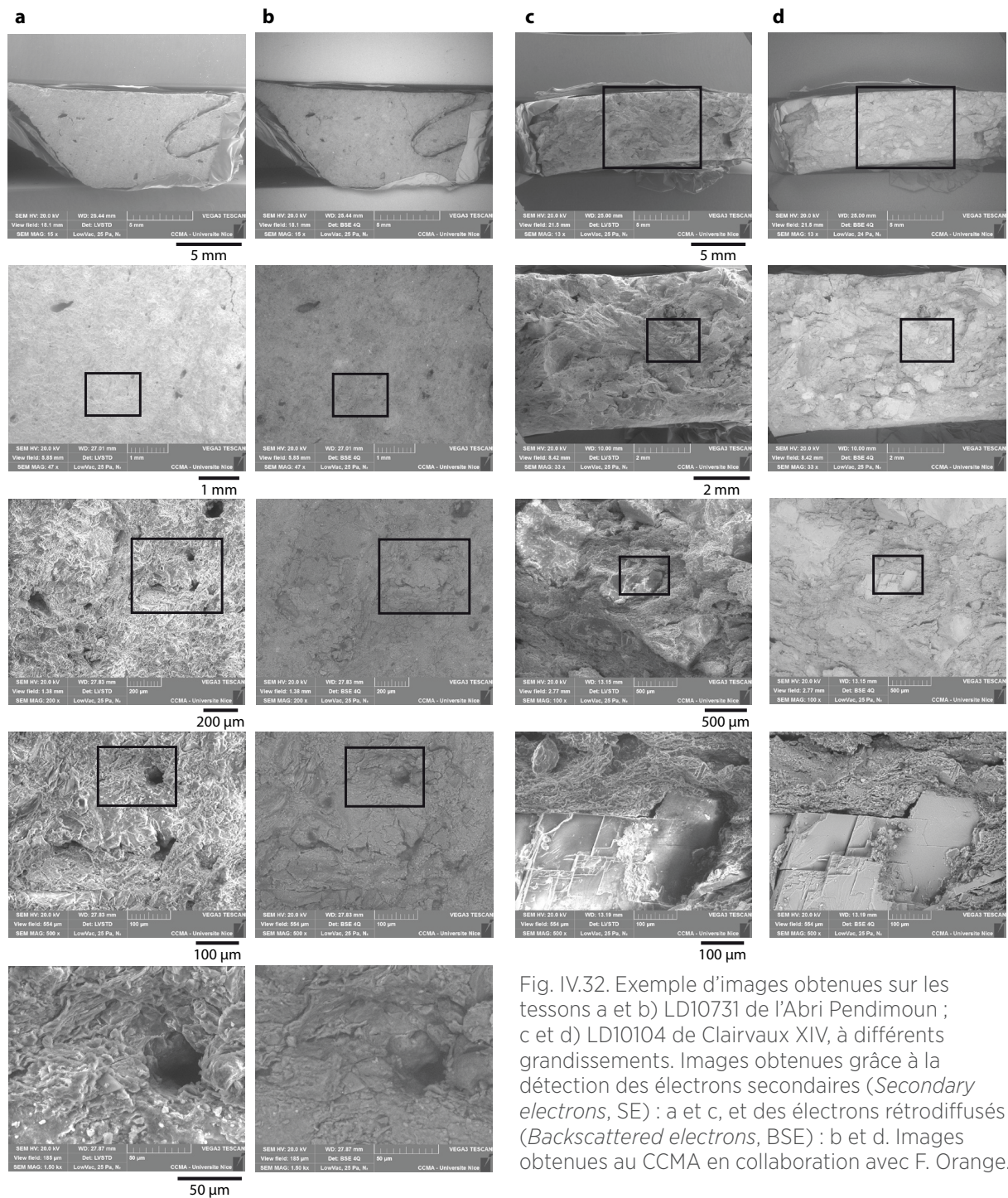


Fig. IV.32. Exemple d'images obtenues sur les tessons a et b) LD10731 de l'Abri Pendimoun ; c et d) LD10104 de Clairvaux XIV, à différents grandissements. Images obtenues grâce à la détection des électrons secondaires (*Secondary electrons*, SE) : a et c, et des électrons rétrodiffusés (*Backscattered electrons*, BSE) : b et d. Images obtenues au CCMA en collaboration avec F. Orange.

large zone ; les interprétations risquent donc d'être très différentes en fonction de la zone qui est observée.

Nous avons pu constater, en outre, qu'il est parfois difficile de différencier des pores constituant la matrice céramique des cavités liées à l'arrachement des inclusions non-plastiques au moment de la fracture du tessou ou de la découpe pour la fabrication de lame mince.

#### IV.3.1.2.2. Porosimétrie mercure sur le matériel céramique de Cuciurpula

Les résultats de l'analyse en porosimétrie mercure d'une partie du **matériel céramique de Cuciurpula** sont présentés sur la Figure 33.

*Notes : Les résultats liés à la distribution de tailles de pores en fonction du volume mercure présentent étonnamment une lacune en pores de 4-8 $\mu$ m de diamètre pour l'ensemble des échantillons. Cet artefact ne reflète probablement pas la réalité des échantillons, mais est peut-être lié à une fragilité de certains pores à un moment du programme d'analyse où l'appareil fait une pause pour changer de gamme de pression de mercure (entre les pores de plus de 10  $\mu$ m de diamètre et ceux de dimensions plus petites, pour lesquels le programme de mise en pression est plus précis). Au moment du changement de programme, il n'est pas impossible qu'un léger reflux de mercure se soit mis en place au niveau des pores les plus fragiles : le logiciel n'a alors pas pu détecter de pores (communication personnelle M. Horgnies). Les résultats présentés ici ont donc été corrigés en supprimant les points «aberrants» entre 4 et 8  $\mu$ m de diamètre.*

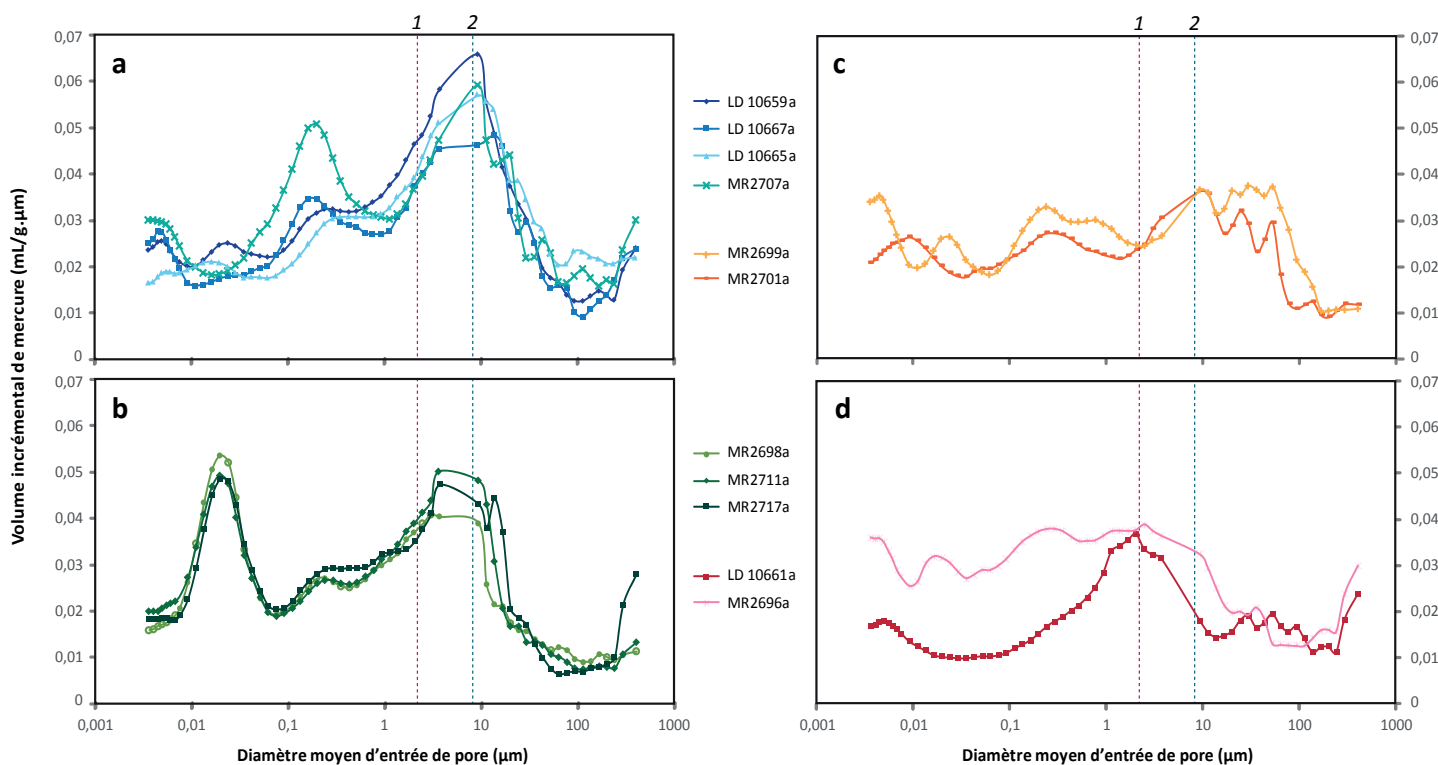


Fig. IV.33. Répartition de la gamme de porosité des tessons de Cuciurpula, mesurées en porosimétrie mercure et regroupée par groupe de signature porale. Données sur la porosité : M. Horgnies.

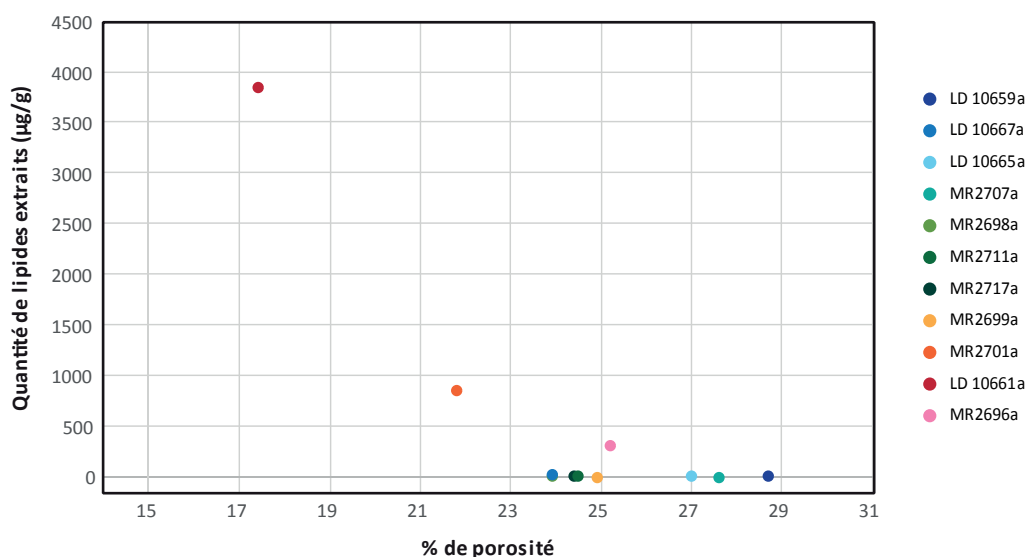


Fig. IV.34. Quantités de lipides extraits de chaque tessons de Cucurpula, en fonction du pourcentage de porosité totale. Les couleurs reportées sur le graphe correspondent aux échantillons de la Figure 33. Données sur la porosité : M. Horgnies.

*De plus, aucune donnée n'a pu être obtenue sur deux des tessons initialement sélectionnés car l'augmentation de la pression de mercure a engendré une fragmentation très importante de ces échantillons, ce qui a rendu les résultats inexploitable (communication personnelle M. Horgnies).*

Les mesures de porosité sur une partie du matériel céramique de Cucurpula ont permis d'identifier quatre groupes d'échantillons, représentés sur la Figure 33 en fonction de leur signature porale.

Les deux premiers groupes (Figure 33a et b) sont définis par une grande quantité de pores de diamètre d'entrée d'environ 10 µm (ligne pointillée 2). La distinction entre ces deux groupes se fait à deux niveaux. Tout d'abord, le premier groupe est caractérisé par un pourcentage de porosité important (supérieur à 27 % pour la plupart des échantillons, voir Figure 34), bien plus grand que celui des terres cuites en général (entre 20 et 25% de porosité ; Rice, 1987, p. 106). D'autre part, le deuxième groupe se distingue du premier par la présence de pores de plus petit diamètre : les pores de diamètres compris entre 0,1 et 0,01 µm sont présents en quantités équivalentes à celles des pores de dimensions micrométriques (Figure 33b). L'ensemble de ces fragments de céramiques ont généralement livré très peu de lipides : moins de 5 µg/g de lipides ont été extraits pour cinq d'entre eux ; les trois autres ont livré entre 7 et 25 µg/g de lipides (voir Figure 34).

Un troisième profil poral a été identifié pour deux échantillons (Figure 33c) : ils ont un pourcentage de porosité moins important (entre 22 et 25% de porosité, voir Figure 34) et une gamme de pores beaucoup plus homogène. Une partie de ces pores est située dans la même gamme que celle des groupes précédents (ligne pointillée 2), mais également entre 20 et 100 µm et en-dessous d'1 µm. L'un de ces échantillons n'a pas permis d'extraire de lipides, alors que l'autre a livré 856 µg/g de matière organique.

Enfin, les deux derniers échantillons restant forment le quatrième groupe de signature porale (Figure 33d) qui possède un pourcentage de porosité similaire à celui du groupe précédent (entre 19 et 25% de porosité, voir Figure 34). La gamme des pores est cependant différente, avec une faible majorité de pores de diamètre d'entrée de quelques microns (ligne pointillée 1). Ces échantillons ont livré une grande quantité de lipides, avec respectivement 316 et 3855  $\mu\text{g/g}$ .

A partir de ces données, une corrélation peut être établie entre la gamme de pores présente dans le tessou de céramique et la quantité de lipides qui en a été extraite.

De manière générale, il semble que **les récipients les plus poreux** (avec beaucoup de pores de grand diamètre), qui sont susceptibles d'absorber beaucoup de matière organique, **sont également les moins favorables à sa préservation** (Figure 34).

Pour l'échantillon LD10661a, qui a livré une grande quantité de lipides, **les pores ont globalement un diamètre de quelques microns**. Les microorganismes susceptibles de dégrader la matière organique, notamment les bactéries et les champignons, ont une taille similaire, **ce qui les empêche de pénétrer au sein des pores de cette céramique** (Evershed, 1993 ; 2008a ; Heron *et al.*, 1991 ; Heron et Evershed, 1993 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Saboyainsta et Maubois, 2000). L'échantillon MR2696a a un profil poral très proche, mais avec une plus grande quantité de pores entre 2 et 12  $\mu\text{m}$  de diamètre, accessibles à un plus grand nombre de microorganismes, ce qui peut expliquer la moindre conservation des lipides au sein de ce tessou.

Les pores des échantillons appartenant au premier groupe (Figure 33a), au contraire, ont en **majorité des diamètres proches de 10  $\mu\text{m}$ , dans lesquels les microorganismes peuvent s'insérer sans problème pour consommer les lipides qui y sont absorbés**, ce qui explique les faibles quantités de lipides obtenues lors de l'extraction.

Concernant le deuxième groupe (Figure 33b), une partie des pores, similaires à ceux du groupe précédent, permet une dégradation facile de la matière organique. Les tessous appartenant à ce groupe possèdent cependant une seconde catégorie de pores, de diamètre très petit, susceptibles de protéger les lipides absorbés de la dégradation.

Pour le quatrième groupe (Figure 33d), enfin, les pores de diamètres inférieur et supérieur à 1  $\mu\text{m}$  sont représentés de façon quasiment équivalente : une partie des lipides a probablement été bien préservée, alors que l'autre a été facilement dégradée par les microorganismes dans l'échantillon MR2701a.

Plusieurs échantillons (MR2698a, MR2699a, MR2707a, MR2711a et MR2717a) **n'ont livré que peu de lipides (entre 0 et 7  $\mu\text{g/g}$ ) alors que leur profil poral suggère qu'une partie de la porosité est inaccessible aux microorganismes**. Pour ces échantillons, on peut supposer que **le récipient n'a pas contenu de matière grasse**, ou très peu. L'analyse des résidus carbonisés présents en surface de ces tessous a, par ailleurs, confirmé cette hypothèse, puisque ceux-ci ont livré peu de lipides (entre 3 et 84  $\mu\text{g/g}$  de lipides, quand d'autres résidus de surface contiennent plusieurs centaines de  $\mu\text{g/g}$ ).



#### IV.3.1.2.3. Porosimétrie mercure sur le matériel céramique de Pendimoun

Les échantillons de l'**Abri Pendimoun** ont pu être répartis en quatre groupes, en fonction du type de pâte argileuse et de leur signature porale (voir Figure 35).

Les **pâtes glauconieuses** ont une porosité proche de beaucoup d'échantillons de Cuciurpula, entre 22 et 25% (voir Figure 36), dominée par les pores d'environ 4  $\mu\text{m}$  de diamètre (ligne pointillée 3 sur la Figure 35a), à l'exception d'un échantillon où la plus grande partie des pores est caractérisée par un diamètre d'environ 10  $\mu\text{m}$  (Figure 35b). L'ensemble des pâtes glauconieuses possède également des pores plus petits (entre 0,03 et 0,07  $\mu\text{m}$ ). Les deux tessons en pâte glauconieuse qui ont livré le plus de lipides ont des rendements d'extraction respectifs de 7,4 et 8,6  $\mu\text{g/g}$ , mais l'essentiel de ces lipides est constitué des alcanes à nombre pairs et impairs d'atomes de carbone, discutés plus haut (paragraphe 2.1). Pour l'ensemble de ces échantillons, aucun lipide lié à l'utilisation des récipients n'a pu être extrait, à l'exception de l'échantillon LD10700a (6,5  $\mu\text{g/g}$  de lipides), qui est l'un des échantillons avec la plus petite quantité de pores (22,5%, voir Figure 36), notamment dans la gamme de 3 à 6  $\mu\text{m}$  (Figure 35a).

Concernant les pâtes granitiques, leur porosité globale semble beaucoup plus réduite : elle occupe entre 14 et 23% du volume des tessons (voir Figure 36). Deux types de signature porale se distinguent pour ce groupe de pâte : trois échantillons ont une porosité

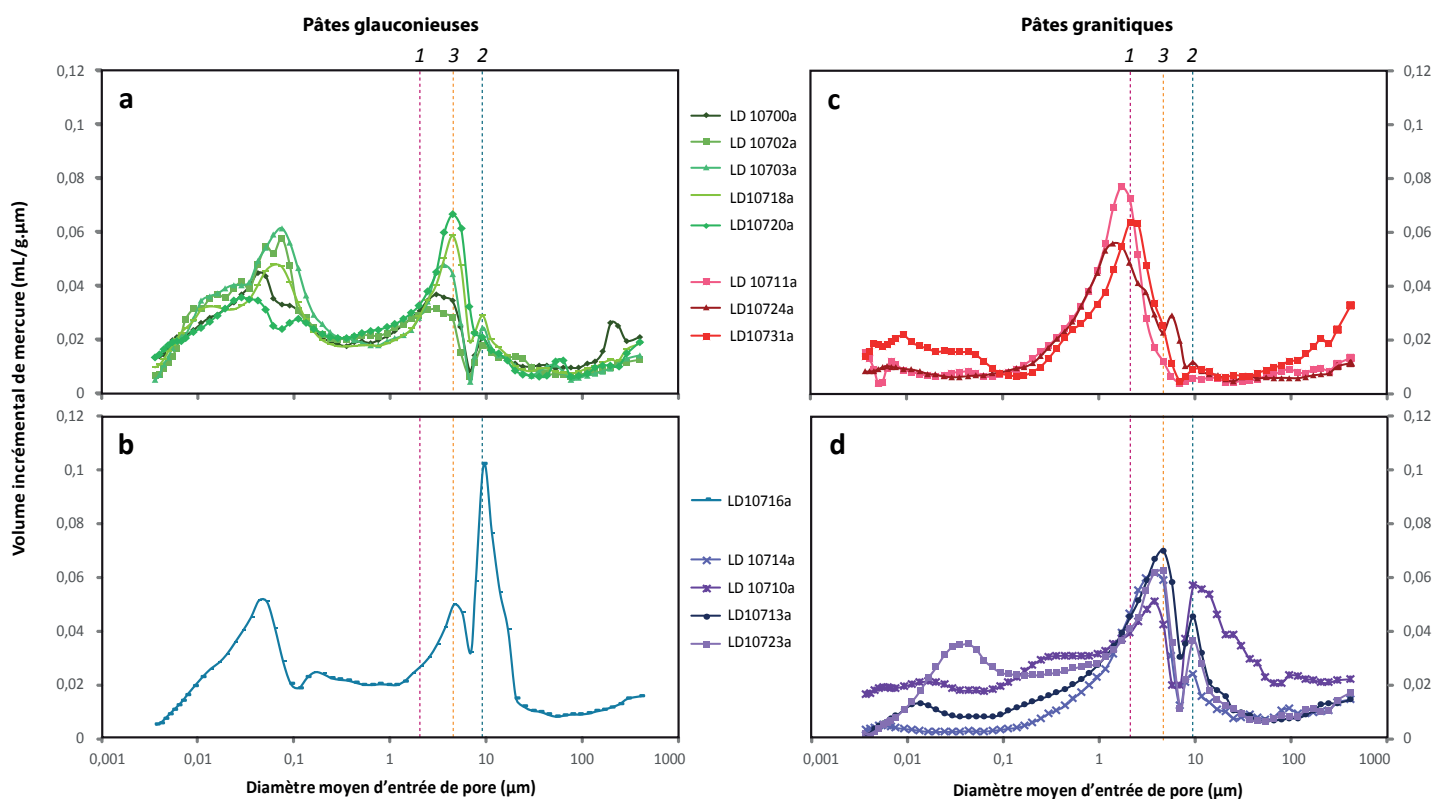


Fig. IV.35. Répartition de la gamme de porosité des tessons de l'Abri Pendimoun, mesurée en porosimétrie mercure et regroupée par groupe de signature porale. a et b) pâtes glauconieuses ; c et d) pâtes granitiques. Données sur la porosité : M. Horgnies.

principalement constituée de pores de 1 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre (ligne pointillée 1, Figure 35c). Les deux échantillons qui ont livré des lipides en quantité suffisante pour être interprétables (LD10724a et LD10731a, respectivement 11 et 34  $\mu\text{g/g}$ ) appartiennent à ce premier groupe de signature porale. Les autres échantillons sont caractérisés par deux types de taille de pores entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  et entre 7 et 11  $\mu\text{m}$  (lignes pointillées 2 et 3, Figure 35d).

Ces résultats sont en adéquation avec les données sur la porosité recueillies sur le site de Cuciurpula (voir paragraphe précédent). En effet, les céramiques dont **les pores ont majoritairement un diamètre entre 0,5 et 3  $\mu\text{m}$  semblent être bien plus favorables à la préservation des lipides**, par rapport aux pores les plus larges (supérieurs à 4  $\mu\text{m}$  de diamètre), facilement accessibles aux microorganismes. Les propriétés de ces récipients peuvent être comparées avec celles des membranes céramiques utilisées pour la microfiltration du lait, qui comportent généralement des pores de 1,4  $\mu\text{m}$ , un diamètre adéquat pour éliminer plus de 99,75% des bactéries du lait frais (Saboyainsta et Maubois, 2000 ; Trouvé *et al.*, 1991).

Les pâtes glauconieuses comportent également des pores de très petites dimensions (de diamètre inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$ ), probablement liées à leur fraction fine argileuse. On peut donc supposer que **ces récipients étaient favorables à la préservation de la matière organique**, puisqu'une partie de leurs pores est trop petite pour être atteintes par les microorganismes. Par conséquent, **l'absence de lipides dans ces récipients serait liée à une absence d'utilisation, ou une utilisation pour des contenus non gras**. Le même type de raisonnement peut s'appliquer pour l'échantillon LD10711a. Pour les autres récipients en terre granitique (Figure 35d), par contre, la matière organique était facilement accessible aux microorganismes ; **ces récipients ont donc pu être utilisés avec des substances grasses, sans qu'il n'en reste de traces**.

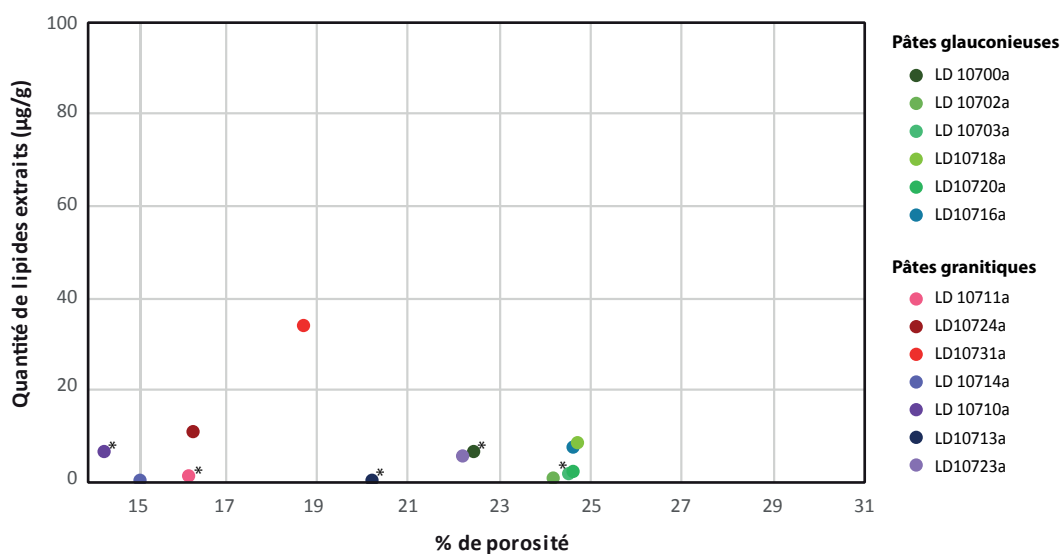


Fig. IV.36. Quantités de lipides extraits de chaque tessou de l'Abri Pendimoun, en fonction du pourcentage de porosité totale. Les couleurs reportées sur le graphe correspondent aux échantillons de la Figure 35. Les échantillons marqués d'un astérisque correspondent aux tessous portant des concrétions de carbonate de calcium très importantes. Données sur la porosité : M. Horgnies.

La présence de dépôts de carbonates de calcium, liés à des phénomènes de dépôt, semblent avoir peu d'impact sur les mesures de porosité des céramiques de Pendimoun, contrairement à ce qui a été suggéré dans la littérature (Bronitsky, 1986, p. 228 ; Rice, 1987, p. 353). En effet, cinq des échantillons sélectionnés sur ce site présentaient d'importantes concrétions de carbonate de calcium. Ces derniers ne semblent pourtant pas avoir un pourcentage de porosité plus faible que les autres (entre 14,3 et 24,6%, échantillons marqués d'un astérisque sur la Figure 36), ni une signature porale particulière. Par ailleurs, ces données ne présentent pas de différences majeures avec les échantillons de Cucurpula, sur lesquels aucune concrétion de carbonate de calcium n'a été identifiée.

Les données recueillies sur la porosité des échantillons archéologiques nous permettent, par ailleurs, de discuter de la composition des terres utilisées par les potiers du Néolithique à Pendimoun. **Les tessons en pâte granitique sont, de manière générale, beaucoup moins poreux que les tessons de terre glauconieuse.** Les pourcentages de porosité dans les terres granitiques sont, de plus, très inférieures, pour beaucoup d'échantillons, à la gamme classique de porosité dans les terres cuites (entre 20 et 25% de porosité ; Rice, 1987, p. 106). Cette observation est à mettre en parallèle des images obtenues au MEB dans le cadre de l'ANR CIMO, qui montrent une porosité plus importante dans les pâtes glauconiennes que dans les pâtes granitiques (communication personnelle M. Gabriele). Avec une quantité plus importante d'inclusions non-plastiques, les terres granitiques ne possèdent, de plus, que peu de fraction argileuse, susceptible d'apporter une porosité supplémentaire. Cette hypothèse est par ailleurs confortée par l'absence de pores de dimensions inférieures à 0,1  $\mu\text{m}$  dans la majorité des céramiques granitiques (voir Figure 35c et d). Un échantillon fait exception (LD10723a) : celui-ci possède des pores de diamètre inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$  et une porosité totale de 22,2%, très proche des valeurs des échantillons en pâte glauconieuse.

Cette porosité globale plus importante dans les pâtes glauconiennes était cependant peut-être compensée par le **brunissage soigné** des parois des récipients glauconieux (Correa-Ascencio et Evershed, 2013), beaucoup moins poussé sur les récipients en terres granitiques (Binder et Sénépart, 2010). Cette question ne pourra être étudiée qu'avec des mesures de la porosité qui ne prennent en compte que la porosité de surface. Comme nous l'avons déjà mentionné, les développements en cours, en collaboration avec M. Horgnics pour la porosimétrie mercure et dans le cadre du projet ToMaT (Projet IDEX UCA<sup>JEDI</sup>, dir. D. Binder, début septembre 2017) pour le traitement des données de microtomographie (à l'iBV et au synchrotron Soleil), devraient fournir des données supplémentaires pour aborder ces questions.

#### IV.3.2. PROPRIÉTÉS D'IMPERMÉABILISATION DE L'ENDUCTION À CHAUD

Dans l'un des paragraphes précédents (2.2), nous avons étudié le signal moléculaire issu du traitement des surfaces d'un récipient céramique à chaud. Ce type de traitement

des surfaces est généralement considéré comme une **méthode d'imperméabilisation des parois** des récipients, comme nous l'avons développé au Chapitre I (paragraphe 1.5.3). Si cette propriété imperméabilisante était avérée, il serait nécessaire de prendre en compte les données relatives aux traitements des surfaces lors de l'interprétation des quantités de lipides préservées dans les céramiques archéologiques.

Dans cette partie, nous nous intéresserons donc à l'effet que ces traitements de surface peuvent avoir sur l'absorption de la matière organique au cours de l'utilisation du récipient (voir Figure 37).

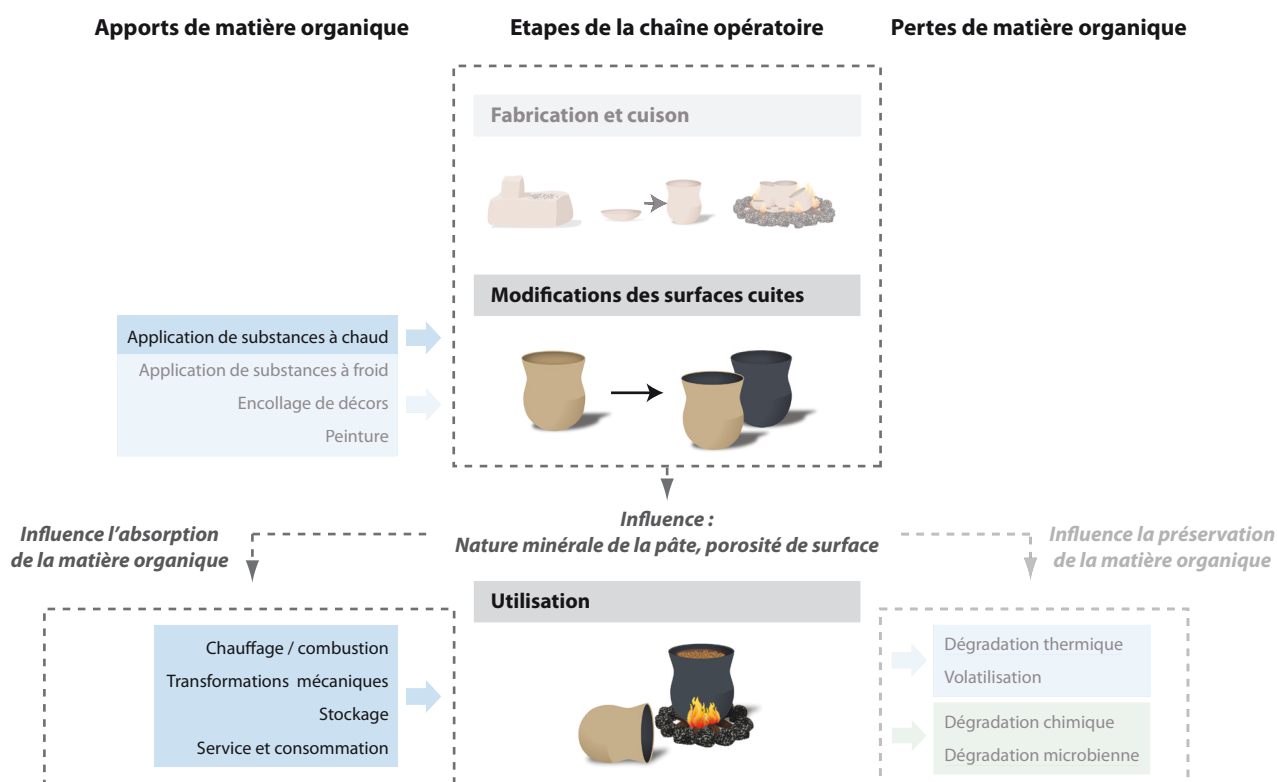


Fig. IV.37. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée aux propriétés d'imperméabilisation des surfaces par enduction à chaud. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.

#### IV.3.2.1. Absorption d'eau après une enduction à chaud

Des récipients expérimentaux avec différents traitements de surface (absence de traitement, enduction à chaud et cuisson de matière grasse) ont été **remplis d'eau** pendant une heure d'avant d'être vidés et pesés (voir Figure 38).

L'observation du comportement de l'eau était déjà riche d'informations : dans le récipient imperméabilisé grâce à une cuisson de saindoux (Figure 38b), le contenu aqueux forme un angle de contact très large avec la surface, rendue particulièrement hydrophobe par le dépôt de saindoux. L'eau du récipient non traité (Figure 38c), au contraire, possède

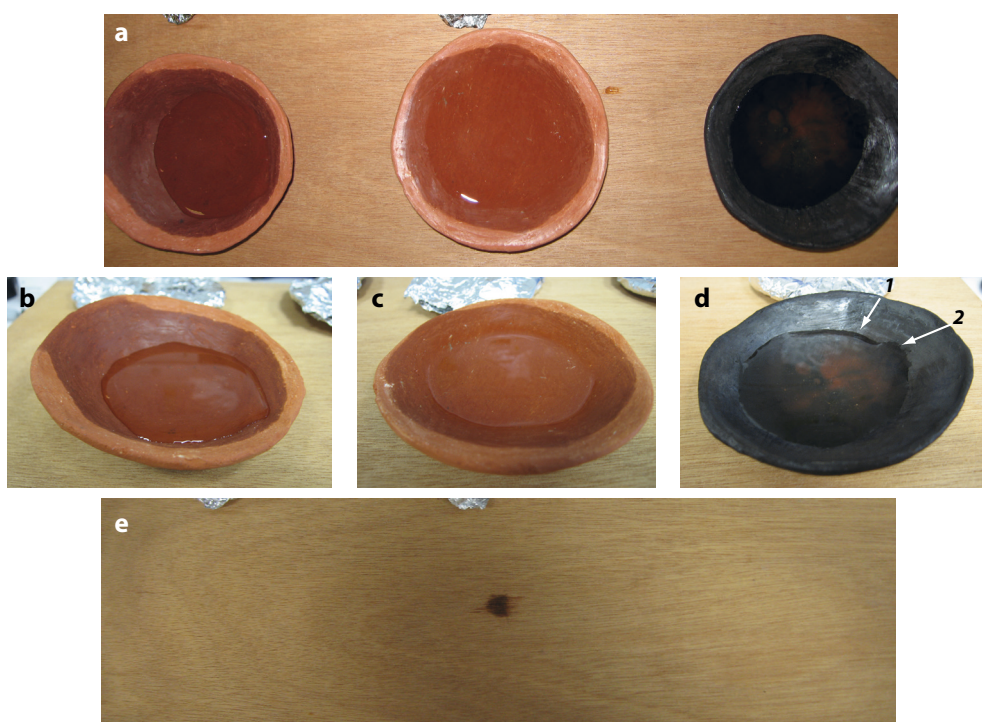


Fig. IV.38. Test de différents modes d'imperméabilisation : a) mise en place de l'expérimentation par remplissage des récipients expérimentaux avec de l'eau ; b) cuisson de saindoux ; c) aucun traitement ; d) enduction à chaud au saindoux ; e) plaque support à la fin de l'expérimentation. 1 : grand angle de contact ; 2 : angle contact réduit. Photos L. Drieu.

un angle de contact très faible. Enfin, le récipient enduit à chaud semble être une situation intermédiaire entre ces deux extrêmes, avec des variations localisées de l'angle de contact (Figure 38d), peut-être en fonction de la proportion de saindoux carbonisé et de saindoux peu transformé.

Une fois les récipients vidés, on observe qu'une partie de l'eau contenue dans le récipient non traité à percolé à travers la paroi jusqu'à la plaque support en bois (Figure 38e).

Ce résultats n'est pas surprenant puisque plusieurs études ont montré que l'eau pouvait traverser rapidement les parois des récipients, et que ceux-ci perdaient parfois une partie de leur contenu liquide avec le temps (Charters *et al.*, 1997 ; Rice, 1987, p. 231).

Le pourcentage d'eau absorbée (voir Chapitre III, paragraphe 1.2.2.2 pour les détails du calcul) est représenté pour chacun des récipients expérimentaux en Figure 39.

Le récipient non traité a effectivement absorbé presque 10% d'eau en une heure, alors que le récipient dans lequel a été cuit du saindoux n'en a pas du tout absorbé. **L'enduction**

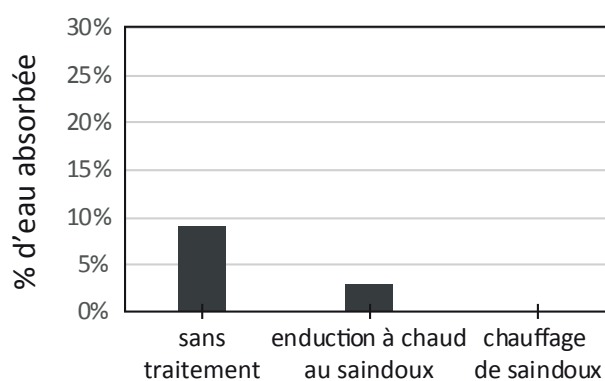


Fig. IV.39. Pourcentage d'eau absorbée dans les récipients expérimentaux.

à chaud semble avoir limité les propriétés d'absorption du récipient, sans les annuler complètement puisque 3% d'eau ont été absorbés. Dans le cas de ces expérimentations, l'enduction à chaud semble avoir un effet plus imperméabilisant que lors des tests décrits dans la littérature, même lorsque ceux-ci s'intéressent à des récipients à la fois engobés et traités à chaud (Longacre *et al.*, 2000 ; Schiffer, 1990). Ces variations s'expliquent probablement par les différences de techniques de traitement à chaud employées (frottage à la graisse dans notre cas, enfumage dans la littérature). Ces deux techniques semblent en effet avoir un effet couvrant très différent (Lepère, 2009, p. 464-465) et la graisse non carbonisée du saindoux a probablement conservé ses propriétés hydrophobes, ce qui n'est peut-être pas le cas de la fumée qui se dépose lors de l'enfumage.

L'absence d'absorption d'eau dans le récipient qui a servi à cuire du saindoux n'est pas surprenante du fait des propriétés hydrophobes du saindoux qui, nous le verrons plus loin, imprègne toute l'épaisseur de la paroi (voir paragraphe 4.1). L'utilisation d'une première cuisson dans le récipient comme technique d'imperméabilisation est, par ailleurs, une pratique communément observée en ethnoarchéologie (Gosselain, 2002, p. 191 ; Harry *et al.*, 2009 ; Henrickson et McDonald, 1983 ; Rye, 1981, p. 26) ; le temps de chauffage du contenu est alors considérablement réduit au cours des utilisations ultérieures de la céramique (Charters *et al.*, 1997).

#### IV.3.2.2. Absorption de lipides après une enduction à chaud

Une seconde expérimentation a été mise en place pour évaluer l'imperméabilité des récipients enduits à chaud au saindoux. Ceux-ci ont été utilisés pour faire une cuire de l'huile d'olive, au profil moléculaire très différent de la graisses de porc, de façon à évaluer la pénétration du contenu dans un récipient traité à chaud (voir Chapitre III, paragraphe 2.2.2.3 pour le protocole expérimental).

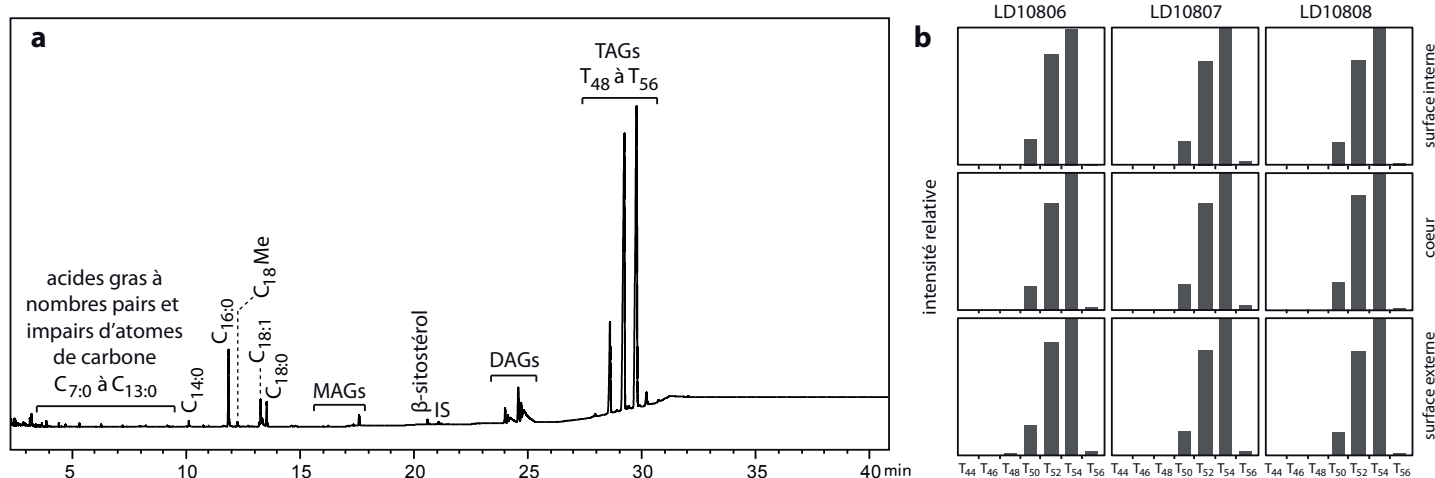


Fig. IV.40. Données obtenues dans les récipients enduits à chaud au saindoux, puis utilisés pour la cuisson d'huile d'olive : a) exemple de chromatogramme ; b) distribution des TAGs. C<sub>xx:x</sub> : acides gras triméthylsilylés ; C<sub>xx:Me</sub> : acides gras méthylés ; MAGs : monoglycérides ; DAGs : diglycérides ; TAGs ; triglycérides ; IS : standard interne ; \* : contaminations.

Confirmant les hypothèses formulées aux paragraphes précédents (paragraphes 2.2.3 et 3.2.1), ces expérimentations, montrent que **l'imperméabilisation des surfaces par enduction à chaud n'est que partielle**. Dans ces récipients, les marqueurs de matière grasse végétale sont en effet largement détectés : le  $\beta$ -sitostérol est identifié dans chacun des récipients, et le profil de TAGs, très différent de celui des récipients enduits à chaud, est très proche de celui de l'huile d'olive fraîche (voir Figure 40b ; Copley *et al.*, 2005e).

Les quantités de lipides absorbés semblent légèrement plus importantes que lors de l'expérimentation impliquant un refroidissement dans le saindoux fondu (voir Figure 41c et d). Cette différence pourrait être due à la solidification progressive du saindoux au cours de son refroidissement, alors que l'huile d'olive a conservé son état liquide tout au long de son contact avec la céramique.

Dans le cas d'un récipient archéologique qui aurait été enduit à chaud puis utilisé, le signal lipidique serait donc très difficile à interpréter, du fait de l'accumulation des différents matériaux organiques mis en contact avec le récipient au cours de sa fabrication puis de son utilisation.

#### IV.3.2.3. Synthèse sur les propriétés imperméabilisantes de l'enduction à chaud

A partir de ces données, il semble que l'enduction à chaud ait bien un **effet imperméabilisant, bien que partiel**, confirmant les conclusions de différents auteurs à partir de matériel ethnographique et expérimental traités par enfumage (Gosselain, 2002, p. 183 ; Longacre *et al.*, 2000 ; Schiffer, 1990 ; Skibo et Deal, 1995). Cette propriété peut être liée à deux phénomènes : d'une part, comme nous l'avons vu précédemment, la matière organique n'est que partiellement carbonisée par le procédé d'enduction à chaud et s'absorbe dans la paroi (voir paragraphe 2.2.1) : une partie du matériau, qui a conservé ses

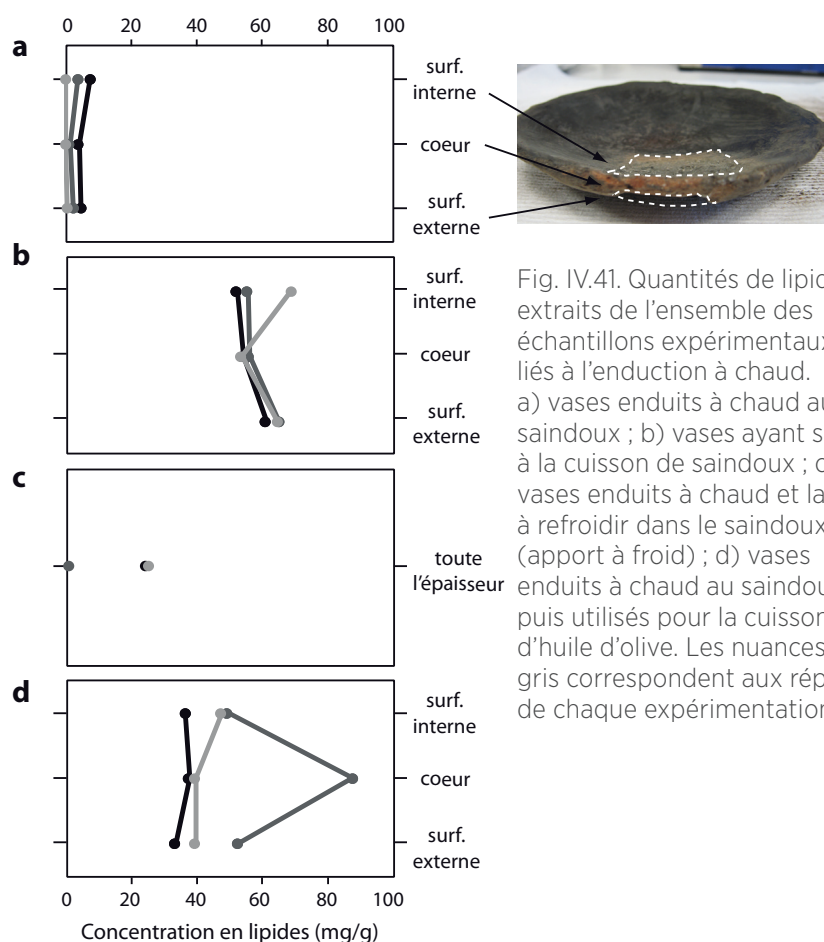


Fig. IV.41. Quantités de lipides extraits de l'ensemble des échantillons expérimentaux liés à l'enduction à chaud. a) vases enduits à chaud au saindoux ; b) vases ayant servi à la cuisson de saindoux ; c) vases enduits à chaud et laissés à refroidir dans le saindoux (apport à froid) ; d) vases enduits à chaud au saindoux, puis utilisés pour la cuisson d'huile d'olive. Les nuances de gris correspondent aux répliques de chaque expérimentation.

potentielles **propriétés hydrophobes** (lorsqu'il s'agit de substances lipidiques) empêche donc partiellement la percolation de l'eau dans les parois. D'autre part, le dépôt de matière organique, quel que soit son degré de dégradation avec la chaleur, **créé une couche sur les surfaces qui comble, au moins en partie, la porosité de surface**.

Le degré d'imperméabilisation du procédé dépend probablement du type de substance organique utilisé (graisse, décoction végétale, végétal brut), du mode d'application et peut-être de la température de surface des céramiques qui conditionnent le degré de carbonisation de la matière organique. Ces paramètres devront être testés en mettant en place de nouvelles expérimentations faisant varier les protocoles de traitement des surfaces à chaud.

#### IV.4. INFLUENCE DE L'USAGE SUR L'ABSORPTION DES LIPIDES

Au cours de cette partie, nous nous intéresserons aux **interactions** qui se mettent en place **entre la matrice céramique et la matière organique** au moment de **l'utilisation d'un récipient** (voir Figure 42), de façon à établir un cadre interprétatif pour les analyses fonctionnelles des céramiques des sites étudiés.

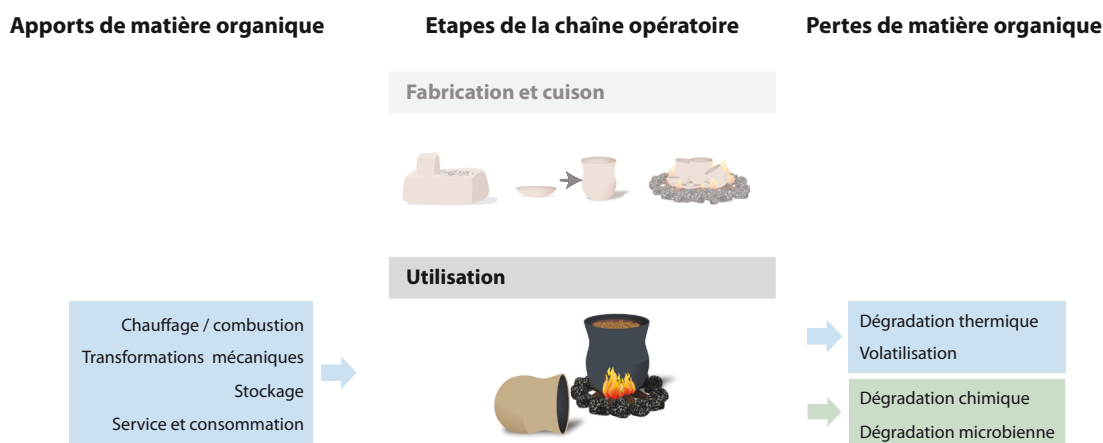


Fig. IV.42. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée aux modalités d'absorption de la matière organique lors de l'utilisation d'un récipient céramique. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.

##### IV.4.1. PROFIL D'ABSORPTION DANS LES PAROIS DES RÉCIPIENTS DE CUISSON

Lors de l'expérimentation sur les traitements à chaud (voir paragraphes 2.2.1 et 3.2 et le protocole expérimental décrit au Chapitre III, paragraphe 2.2.2), les récipients témoins utilisés pour la cuisson de saindoux ont, comme les récipients enduits à chaud, fait l'objet d'un échantillonnage différencié dans l'épaisseur de la paroi. En plus de fournir un référentiel de comparaison pour les traitements à chaud, ces données sont également intéressantes pour comprendre les **modalités d'absorption de la matière organique dans la paroi des céramiques au cours de l'usage** des récipients.



Le profil de pénétration de la matière organique dans la paroi obtenu grâce à cette stratégie d'échantillonnage est inattendu (Figure 43c). En effet, le saindoux contenu à l'intérieur des récipients a percolé dans l'épaisseur de la paroi et **semble s'accumuler au niveau dans la surface externe** – peut-être parce que le bain de sable dans lequel était posé le récipient présente moins d'affinités chimiques avec la matière grasse (voir Figure 43a et b). La grande capacité de la céramique à absorber la matière organique a été déjà observée grâce à la détection de matière organique dans les préhensions de céramiques ethnographiques (Evershed, 2008b) ou dans la surface externe de récipients archéologiques (Debono Spiteri, 2012, p. 249), ce qui témoigne de l'importance des mécanismes de diffusion au sein de la matrice céramique.

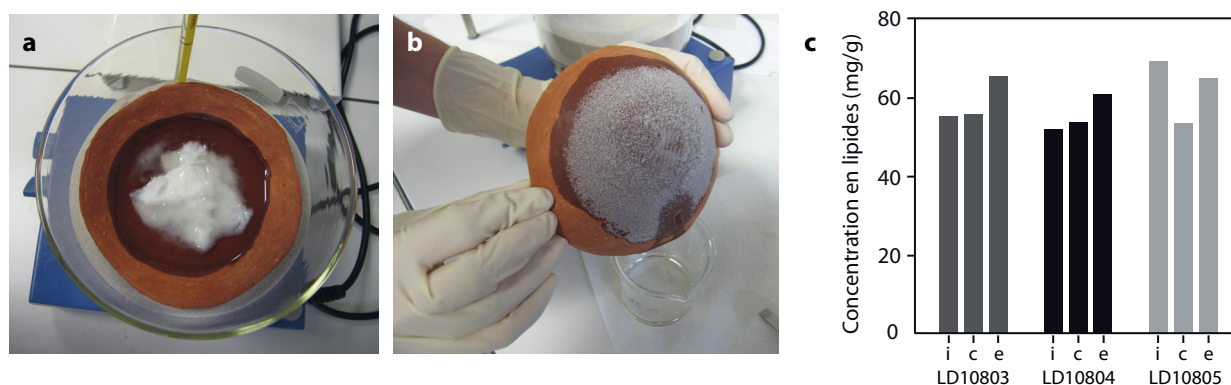


Fig. IV.43. Absorption du saindoux dans les récipients céramiques expérimentaux lors de son chauffage : a) chauffage du saindoux ; b) vue de dessous du récipient après la fin de la cuisson, mettant en évidence la percolation du saindoux vers la paroi externe ainsi que le sable adhérant à la paroi imprégnée ; c) Profils de lipides dans chacun des répliques. i : surface interne ; c : cœur ; e : surface externe. Photos L. Gomart et L. Drieu.

Ces résultats sont cependant en contradiction avec ceux obtenus dans les expérimentations de K. Romanus et ses coauteurs, au cours desquelles l'huile semble s'accumuler dans la surface interne du récipient (Romanus *et al.*, 2009). Cette différence pourrait peut-être s'expliquer par la différence de **composition chimique des matériaux organiques et minéraux** mais aussi par le fait que les tests de K. Romanus ont été réalisés en l'absence de **chauffage**, qui, dans le cas de nos expérimentations a augmenté la viscosité du matériau. Des analyses de céramiques archéologiques, avec plusieurs prélèvements effectués dans l'épaisseur des tessons, ont également montré l'existence d'un gradient décroissant de lipides au sein des parois de plusieurs récipients, depuis la paroi interne vers la paroi externe (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Craig *et al.*, 2003 ; 2005a ; Stern *et al.*, 2000). Nos résultats sont cependant proches de ceux obtenus par B. Stern et ses coauteurs sur deux échantillons archéologiques particuliers, avec des quantités de lipides relativement stables dans toute l'épaisseur de la paroi (Stern *et al.*, 2000). Dans ce travail, les auteurs suggéraient que la **porosité** des céramiques pouvait également jouer un rôle sur le degré de pénétration de la matière organique dans les parois des récipients.

D'autres expérimentations doivent donc être menées avec différentes substances, en présence ou non d'eau, avec ou sans chauffage et dans différents types de récipients, de façon à étudier la pénétration de la matière organique selon ces différentes modalités.

Dans la littérature, un prélèvement dans la surface externe du récipient est parfois effectué et utilisé comme blanc de comparaison de manière à vérifier que la matière organique extraite est bien issue du contenu du récipient et non d'une contamination (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Copley *et al.*, 2003 ; 2005d ; Knappett *et al.*, 2005 ; Stern *et al.*, 2000 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2008). Les analyses du profil d'absorption dans l'épaisseur de la paroi réalisées dans le cadre de nos expérimentations révèlent que **le prélèvement de la surface externe ne peut constituer un blanc pertinent**, puisqu'une matière grasse utilisée dans un récipient céramique est susceptible de percoler jusqu'à la surface externe des parois.

#### IV.4.2. TREMPAGE ET CUISSON DANS DES CONDITIONS VARIÉES

L'un des objectifs des analyses de lipides dans les céramiques archéologiques est d'aborder les aspects fonctionnels des corpus céramique, qui peuvent comporter des récipients destinés à la cuisson, mais aussi au stockage, au service et à la consommation. Dans le cadre de ce travail, nous avons échantillonné plusieurs de ces types de récipients archéologiques, en nous appuyant sur leur morphologie, lorsque les profils étaient restitués, ou sur la présence de résidus carbonisés de surface.

Or, dans la littérature, il est généralement considéré que les récipients de cuisson absorbent et préservent mieux les lipides (voir Chapitre II, paragraphe 2.4.2.1). De façon à vérifier cette hypothèse, et de façon à disposer d'un cadre interprétatif pour l'étude fonctionnelle des céramiques archéologiques, nous avons mis en place des expérimentations **simulant le stockage et la cuisson de lait dans des récipients**, avec des intensités variables, en termes de durée et de répétition (voir la description de ces expérimentations au Chapitre III, paragraphe 2.2.4).

Les résultats des analyses mises en œuvre pour évaluer l'effet du temps de cuisson et de la répétition de l'utilisation des récipients sont présentés en Figure 44. Dans cette expérimentation, les quantités de lipides extraits des tessons expérimentaux (de l'ordre de 200 à 1700  $\mu\text{g/g}$ ) sont proches la gamme des données obtenues dans la littérature pour le même type d'expérimentations impliquant du lait (1300  $\mu\text{g/g}$  de lipides dans Aillaud, 2001, p. 106 ; 400  $\mu\text{g/g}$  dans Dudd *et al.*, 1998).

Les tessons qui ont été simplement trempés dans le lait ont un rendement d'extraction entre 700 et 1600  $\mu\text{g/g}$  de lipides (voir Figure 44a). Cette quantité semble rester stable avec une cuisson de 30 minutes (entre 950 et 1450  $\mu\text{g/g}$  de lipides ont été extraits des plaquettes correspondantes ; voir Figure 44b).

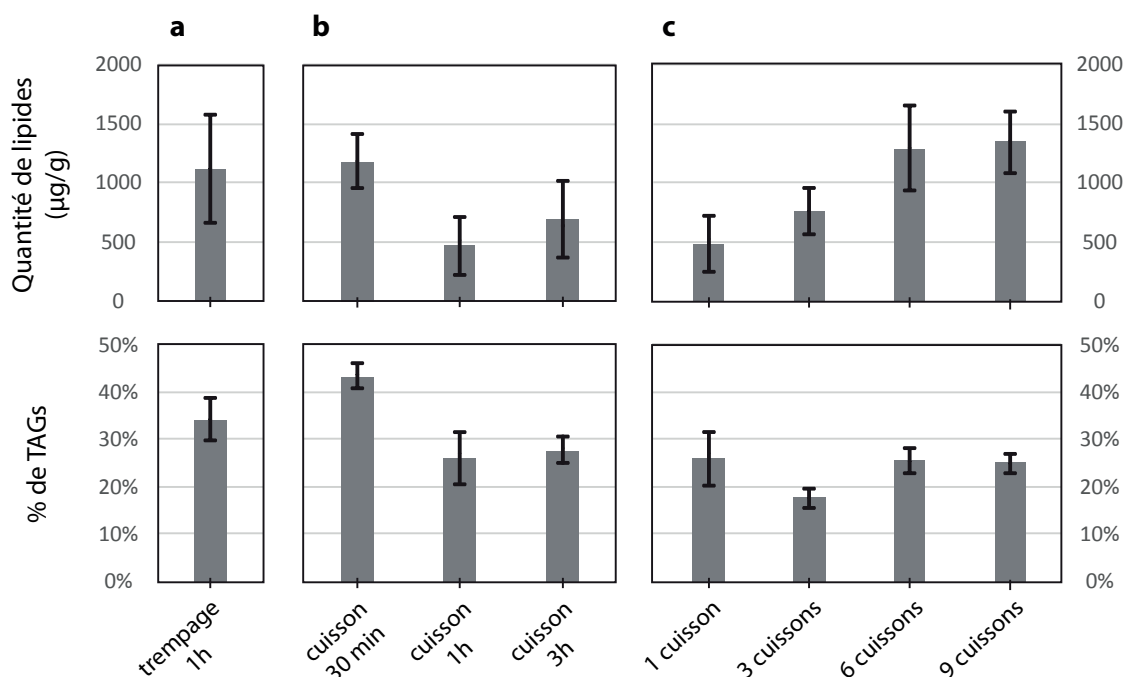


Fig. IV.44. Quantités de lipides et pourcentages de TAGs moyens dans les extraits lipidiques issus de récipients expérimentaux ayant contenu du lait : a) trempage dans le lait ; b) variations du temps de cuisson dans le lait ; c) variations du nombre de cuissons dans le lait du même tesson. Les barres d'erreur correspondent à  $\pm$  l'écart type. Les données brutes qui nous ont permis de construire ce graphique sont disponibles en Annexe 8.

Une cuisson de lait prolongée au-delà d'une heure engendre, d'une part, une diminution de la quantité de lipides absorbés au sein de la paroi du récipient céramique (Figure 44a), et d'autre part, une hydrolyse des TAGs (Figure 44b). L'absorption et la préservation du lait au sein de la paroi semble donc optimale à 30 minutes de cuisson. Ce résultat peut s'expliquer par la formation d'une peau, qui contient peut-être une partie des lipides, au bout d'une demi-heure, lorsque le lait atteint une température située entre 50 et 60°C.

La limitation de l'absorption due à la formation d'une peau lors du chauffage, ne commence à être compensée qu'au-delà de trois cuissons successives, jusqu'à atteindre un palier, entre 1000 et 1500  $\mu\text{g/g}$  de lipides, une valeur proche de celle obtenue par simple trempage.

D'après les quantités de lipides que peuvent absorber les matériaux céramique (voir paragraphe 4.1.1 et Aillaud, 2001 ; Evershed, 2008b), les **pores des plaquettes expérimentales ne sont donc pas saturés en lipides**. La stabilisation de la quantité de lipides absorbée pourrait être liée à une imperméabilisation des parois par les précédents chauffages, via la formation d'un film lipidique hydrophobe sur les surfaces. L'imperméabilisation des surfaces avec les premières utilisations est par ailleurs attestée puisque l'ébullition d'un contenu aqueux est atteinte beaucoup plus rapidement dans un récipient qui a déjà été utilisé (Charters *et al.*, 1997).

Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de nos expérimentations sont très différents des données rassemblées par C. Debono-Spiteri au cours de sa thèse de doctorat.

Dans le cadre de ses expérimentations de cuisson de lait et d'engrain (1h, répétées 6 fois de suite), elle a pu extraire 5857 µg/g de lipides, soit presque quatre fois la concentration maximale que nous avons obtenue (Debono Spiteri, 2012, p. 173). La présence d'engrain dans ses expérimentations ne doit jouer qu'à la marge sur la quantité de lipides extraits, car le chromatogramme obtenu est largement dominé par le signal moléculaire du lait (Debono Spiteri, 2012, p. 182). La différence de concentration est peut-être due au type de lait utilisé, car, dans le cadre de nos expérimentations, il s'agissait de lait commercial, avec une concentration en matière grasse normalisée (3,50 % en masse ; voir Spécification technique de l'achat public. Lait et produits laitiers, 2009).

Ces résultats démontrent que **des récipients de service ou stockage de substances grasses sont également susceptibles d'absorber des lipides en grande quantité**, parfois même mieux que les récipients de cuisson, en particulier s'il s'agit de produits laitiers. En effet, dans le cas de ce type de substance, les lipides sont déjà dispersés sous forme colloïdale dans le milieu aqueux, et le chauffage ne permet pas une augmentation de la viscosité favorisant l'absorption dans les parois céramiques, comme c'est le cas pour d'autres produits (Charters *et al.*, 1997 ; Correa-Ascencio et Evershed, 2013 ; Evershed, 2008b ; Heron et Evershed, 1993).

Ces expérimentations démontrent également que l'hydrolyse des TAGs reste limitée durant l'utilisation du récipient, ce qui confirme les résultats obtenus au cours d'expérimentations précédentes (Craig *et al.*, 2004). La succession des usages, en particulier, semble n'avoir que très peu d'effet sur le pourcentage de TAGs au sein des extraits lipidiques (voir Figure 44c). Concernant la durée de la cuisson, le pourcentage de TAGs semble diminuer au-delà de 30 min de chauffage (voir Figure 44b), peut-être parce que ceux-ci sont préférentiellement absorbés dans la peau du lait.

## IV.5. ÉVOLUTION DES LIPIDES APRÈS ENFOUISSEMENT

### IV.5.1. COMPARAISON DE LA DÉGRADATION DES LIPIDES DANS DES RÉCIPIENTS ENDUITS À CHAUD ET DES RÉCIPIENTS UTILISÉS POUR LA CUISSON

Dans les paragraphes précédents, nous avons examiné les modalités d'absorption de la matière organique ainsi que le type de marqueurs moléculaires résultant des processus de traitements à chaud (paragraphe 2.2), mais aussi l'effet imperméabilisant de ces derniers (paragraphe 3.2). Il est également nécessaire d'évaluer la **préservation des marqueurs moléculaires de ces traitements**, de façon à vérifier qu'ils peuvent être détectés dans les récipients archéologiques des corpus étudiés (voir Figure 45).

De premières hypothèses sur la préservation de ce type de signal ont été posées grâce à l'analyse des **tessons du site de Giribaldi** : celles-ci seront détaillées dans un premier temps dans cette partie.

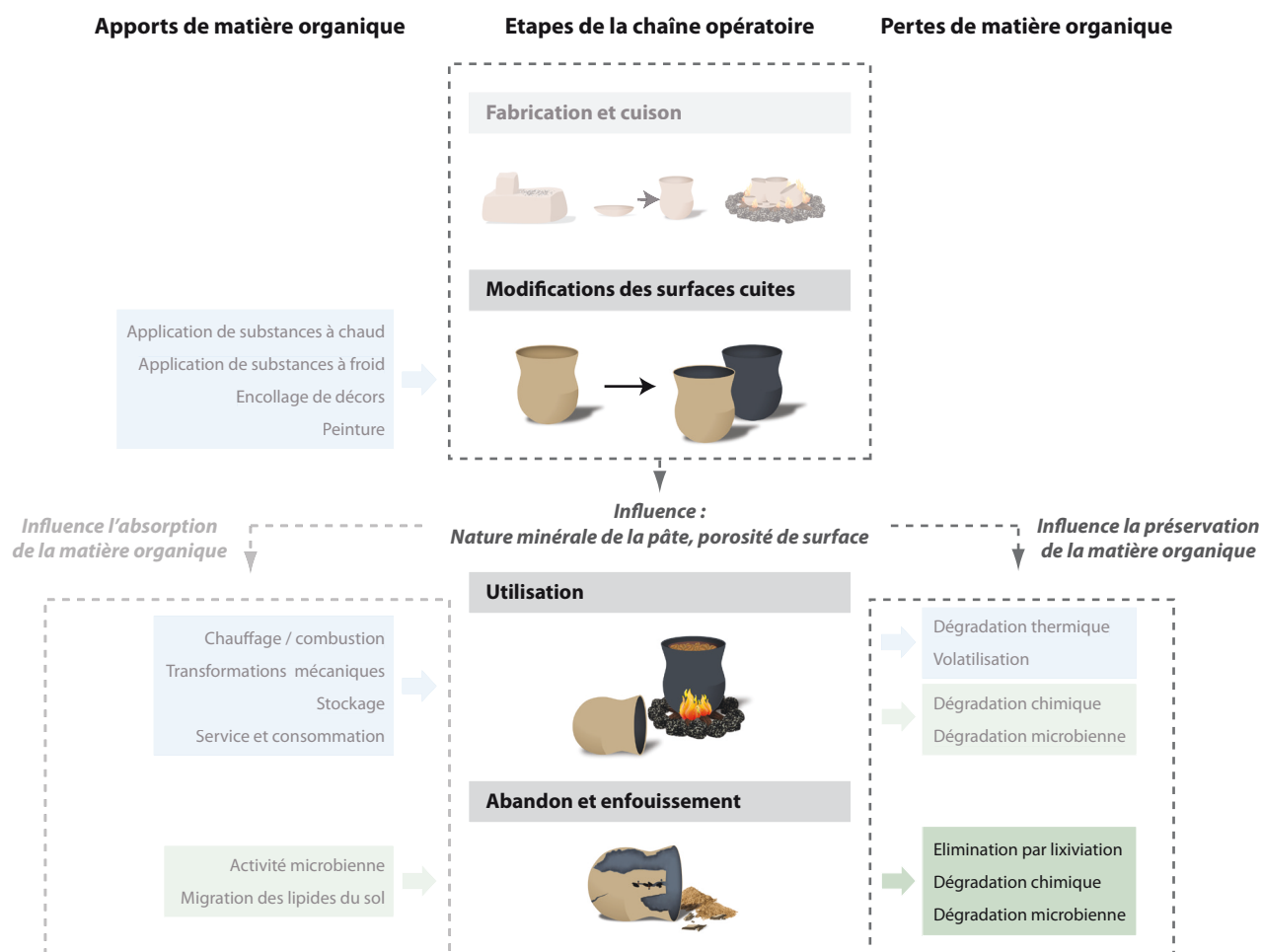


Fig. IV.45. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée à la dégradation des lipides absorbés au cours du traitement des surfaces ou de l'utilisation d'un récipient. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.

**Le vieillissement artificiel en enceinte climatique des échantillons expérimentaux** traités à chaud et utilisés pour faire cuire du saindoux, dont les résultats sont présentés dans une deuxième partie, a permis de compléter notre compréhension des phénomènes de dégradation des marqueurs spécifiques de ces processus de traitement des surfaces.

#### IV.5.1.1. Données préliminaires sur les récipients archéologiques

Par comparaison avec d'autres sites du Néolithique méditerranéen (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Fanti, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014), nous avons constaté que la matière organique était relativement bien conservée au sein des tessons de Giribaldi (voir Figure 46a), notamment si l'on prend en compte le fait que les tessons sont issus d'un site de plein air et non d'une grotte (voir Chapitre II, paragraphe 3.2.2.6).

Cependant, lorsque l'on considère les caractéristiques visuelles des tessons, deux groupes se distinguent (voir Figure 46b). Tout d'abord, un tiers des tessons **ne présentant pas de traitement de surface particulier** (10/15) ont préservé des lipides, un pourcentage

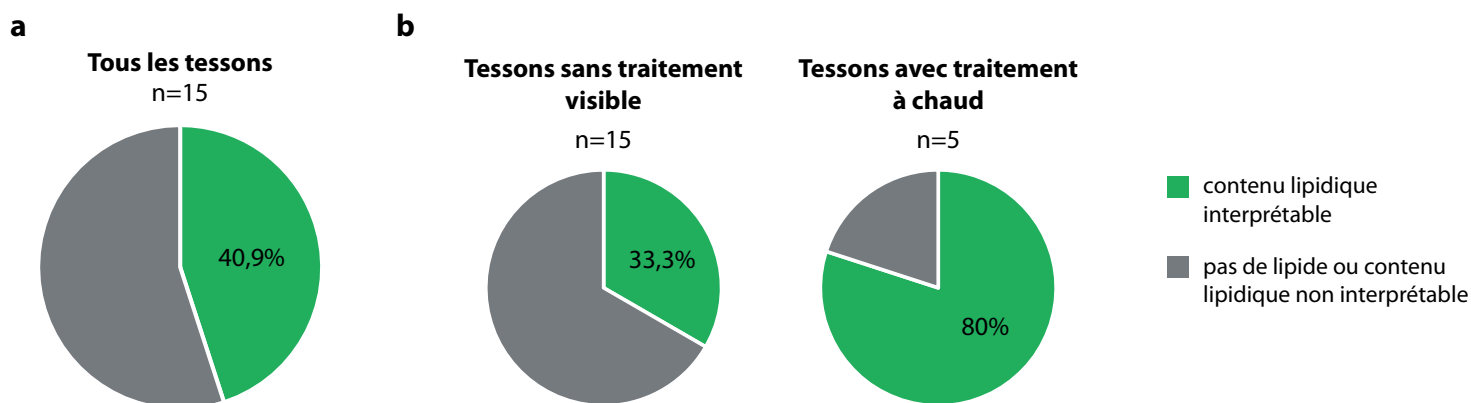


Fig. IV.46. Résultats des analyses de lipides sur les tessons de Giribaldi : a) ensemble des données ; b) répartitions en fonction de l'aspect de la surface des tessons.

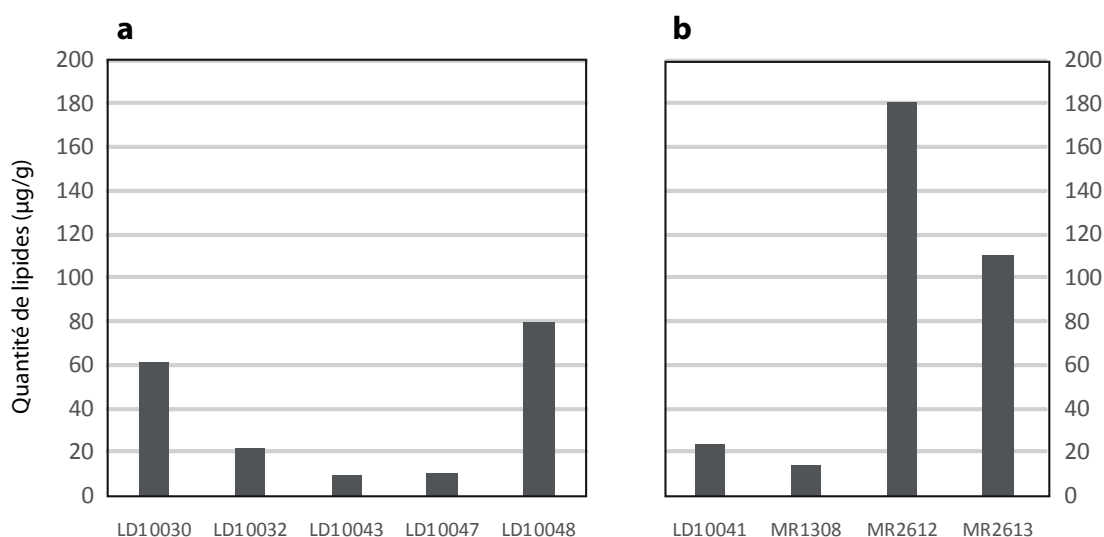


Fig. IV.47. Quantité de lipides extraits des tessons dont le contenu en lipide est interprétable : a) des tessons sans traitement visible ; b) des tessons avec un probable traitement à chaud.

proche de ce qu'on peut trouver dans de nombreux sites de l'Europe septentrionale (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Fanti, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014). D'autre part, les tessons dont les surfaces présentaient une teinte foncée, **résultant probablement d'un traitement à chaud post-cuisson, présentaient au contraire une très bonne conservation des lipides** (4/5 des tessons contenaient des lipides interprétables). De plus, la matière organique était particulièrement bien conservée dans deux d'entre eux (plus de 100 µg/g de lipides, voir Figure 47b).

#### IV.5.1.2. Résultats des dégradations artificielles

A partir des résultats archéologiques, nous avons formulé une hypothèse selon laquelle **les lipides pourraient se préserver mieux dans des récipients enduits à chaud que dans des céramiques utilisés pour une simple cuisson**. De façon à discuter de ces questions,

nous avons étudié la dégradation des lipides dans des éprouvettes expérimentales, un travail qui a été réalisé dans le cadre du stage d'E. Burgevin, que nous avons encadré.

Les résultats que nous avons obtenus sur les **réipients de cuisson expérimentaux** sont similaires à ceux décrits dans la littérature. **Le principal mécanisme de dégradation est l'hydrolyse des TAGs**. Ceux-ci représentent en effet presque 90% du TLE dans les récipients fraîchement utilisés, ils ne sont présents qu'à 73% du TLE dans les fragments qui ont été dégradés pendant 1 mois (voir Figure 48a). L'hydrolyse des TAGs s'est cependant mise en place de façon limitée par rapport aux autres données de dégradations expérimentales publiées (Aillaud, 2001 ; Dudd *et al.*, 1998) probablement du fait de la faible disponibilité en eau dans ce contexte de vieillissement artificiel. En effet, malgré un degré d'hygrométrie fixé à 80% dans l'enceinte climatique, nous avons constaté que le terreau était resté sec tout au long de la phase de dégradation, ralentissant probablement les réactions d'hydrolyse.

La **quantité d'acides gras insaturés ( $C_{18:1}$ ) semble par ailleurs diminuer** avec le temps de dégradation par rapport à la concentration des acides gras saturés (voir Figure 48a), ce qui a déjà été observé dans la littérature (Dudd *et al.*, 1998 ; Evershed *et al.*, 1991a ; 1999).

Dans le cas de **l'enduction à chaud**, il semble que les mécanismes qui se mettent en place sont légèrement différents. Tout d'abord, l'hydrolyse des TAGs ayant déjà partiellement eu

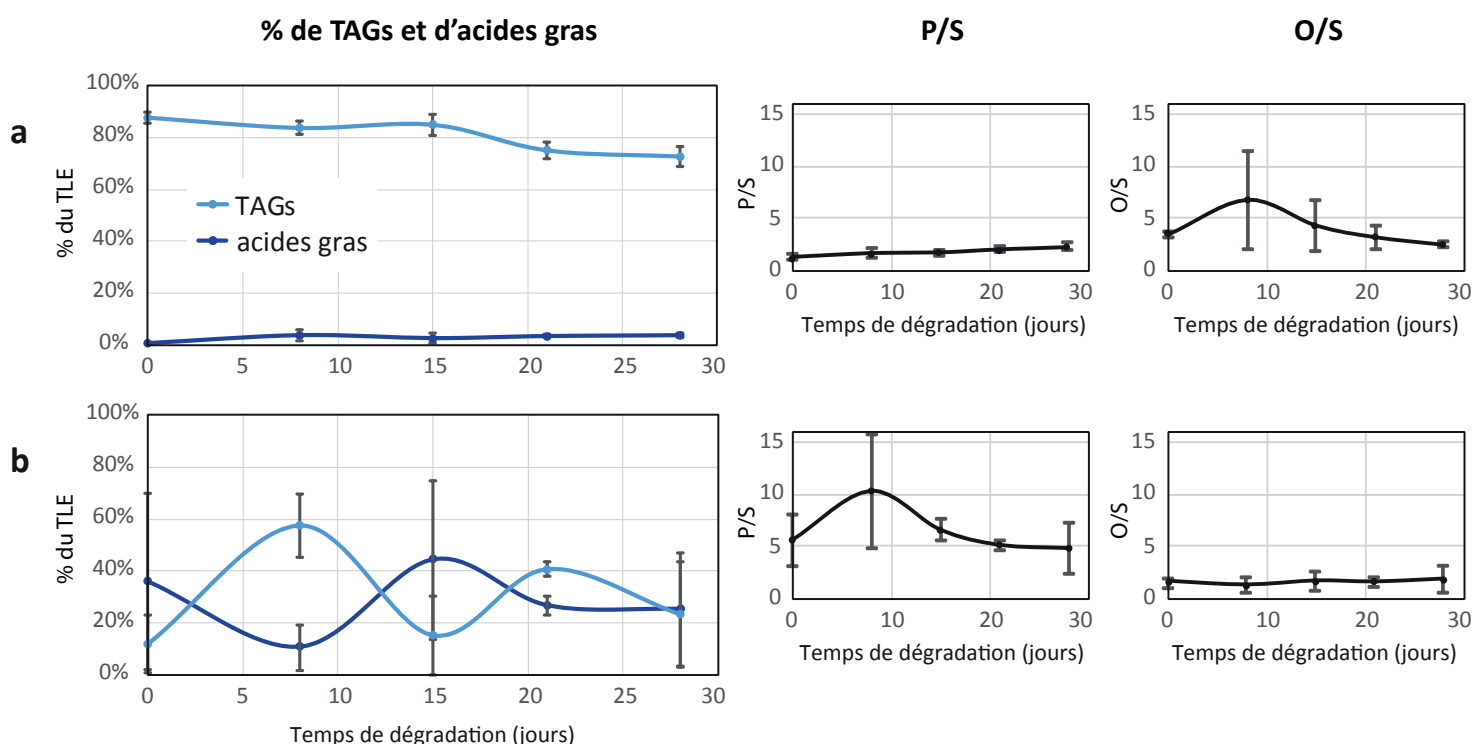


Fig. IV.48. Evolution des différents composés moléculaires dans les récipients expérimentaux avec la dégradation en enceinte climatique : pourcentages de TAGs et d'acides gras et rapports d'acides gras (P/S :  $C_{16:0}/C_{18:0}$  et O/S :  $C_{18:1}/C_{18:0}$ ). a) Récipients utilisés pour la cuisson de saindoux ; b) récipients enduits à chaud au saindoux. Les points représentés correspondent à une moyenne sur les trois répliques de récipients, les barres d'erreurs correspondent à  $\pm$  l'écart type sur ces valeurs.

lieu au cours du processus d'enduction à chaud, des produits de la saponification (acides gras libres, MAGs, et DAGs) sont déjà présents dans la paroi des récipients (voir paragraphe 2.2.2). Ces derniers **ont été dégradés, probablement par les microorganismes, dès la première semaine d'enfouissement, et ce mécanisme semble primer sur l'hydrolyse des TAGs**, puisque la proportion de ces derniers augmente au sein du TLE (voir Figure 48b). Les **acides gras les plus courts**, notamment ceux issus du craquage qui a lieu au cours de l'enduction à chaud (voir paragraphe 2.2.2), paraissent être **dégradés préférentiellement par rapport aux acides gras les plus longs** (voir Figure 49). Cette dégradation préférentielle n'est pas surprenante puisqu'elle a déjà été identifiée pour les acides gras courts des produits laitiers (Evershed, 1993). Hors contextes particuliers (gelés ou aride, par exemple), ces marqueurs de transformation thermique liés à l'enduction à chaud ont peu de chances d'être identifiés dans des céramiques archéologiques. De plus, les conditions de la dégradation artificielle ne permettaient pas de simuler les phénomènes de lixiviation, susceptibles d'amplifier la disparition des acides gras courts, plus solubles dans l'eau (Eerkens, 2007 ; Evershed *et al.*, 1999 ; Steele *et al.*, 2010).

Les **cétones de milieu de chaîne**, au contraire, sont toujours **aisément identifiables dans les échantillons dégradés**. Il est cependant difficile d'estimer leur évolution car on ne dispose pas d'autres composés moléculaires auxquels les comparer.

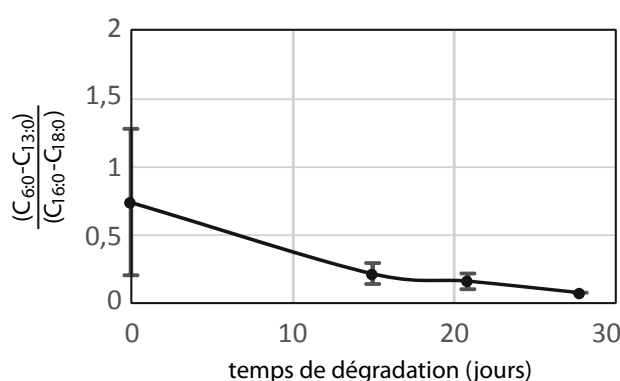


Fig. IV.49. Evolution du rapport des acides gras courts ( $C_{6:0}$ - $C_{13:0}$ ) sur les acides gras longs ( $C_{16:0}$ - $C_{18:0}$ ).

Enfin, les **esters méthylés d'acides gras**, identifiés dans les récipients fraîchement enduits ou fraîchement utilisés, ne sont jamais détectés dans les échantillons dégradés. Cette absence peut s'expliquer par une dégradation rapide de ces composés, présents initialement en petite quantité. L'hypothèse d'une contamination des fragments de récipients non dégradés n'est cependant pas à exclure.

#### IV.5.1.3. Discussion

Lors de l'analyse des récipients expérimentaux dégradés, nous n'avons pas noté **d'altération préférentielle du saindoux simplement cuit**. Il serait nécessaire de réaliser de nouvelles expérimentations, avec un enfouissement prolongé (au moins un an), par exemple en contexte naturel, de façon à évaluer la préservation de la matière organique sur



le temps long. Il n'est en effet pas à exclure, malgré un effet imperméabilisant limité, que le diamètre des pores soit réduit par l'application d'une substance lors de l'enduction à chaud, limitant de ce fait l'accès à la matière organique absorbée pour les microorganismes après l'abandon du récipient (Reber et Evershed, 2004b).

De plus, la formation d'une couche carbonisée sur les surfaces des céramiques pourrait favoriser la préservation de la matière organique. Les lipides absorbés (au moment de l'enduction à chaud ou au cours de l'usage du récipient) pourrait être protégés à la fois par les interactions avec la matrice céramique, mais aussi par la nature réfractaire de la couche carbonisée (Oudemans et Boon, 1991).

#### IV.5.2. APPORTS DE LIPIDES PAR CONTAMINATION DU SÉDIMENT ENCAISSANT

De façon à pouvoir interpréter correctement les lipides extraits des céramiques archéologiques, nous avons effectué des **analyses des sédiments** d'une partie des sites d'étude, lorsque ceux-ci étaient disponibles pour l'échantillonnage (sites de l'Abri Pendimoun et de Cuciurpula). Ces extraits, comparés à ceux des tessons archéologiques nous ont permis de vérifier que les molécules détectées n'étaient pas dues à des **migrations de lipides depuis le sédiment encaissant** (voir Figure 50).

Les cortèges moléculaires obtenus sur les sédiments de Cuciurpula et Pendimoun sont présentés en Figures 51 et 52.

Les quantités de lipides extraits des sédiments archéologiques sont comprises entre 4 et 51  $\mu\text{g/g}$ , un rendement d'extraction proche d'autres analyses de sédiments archéologiques publiées dans la littérature (Aillaud, 2001, p. 36 ; Debono Spiteri, 2012, p. 135), bien que

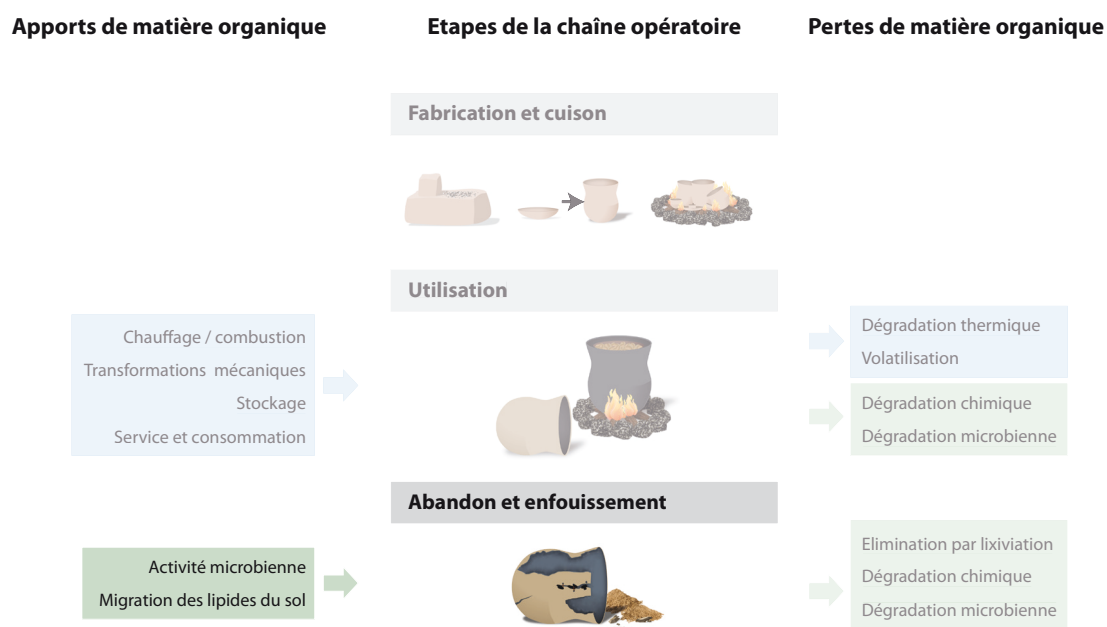


Fig. IV.50. Etape de la chaîne opératoire concernée par cette partie, consacrée aux apports de lipides par contamination du sédiment encaissant après abandon du récipient. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.

dans certains travaux, plusieurs centaines de microgrammes de lipides ont été détectés dans un gramme de sédiment (Heron *et al.*, 1991).

Dans le cas de l'**Abri Pendimoun**, les quantités de lipides extraits sont bien plus importantes pour les sédiments que pour les tessons de céramique (seuls 3 tessons sur 36 ont livré plus de lipides que les sédiments), ce qui indique que **la contamination issue des sédiments encaissants dans les tessons reste limitée** (Heron *et al.*, 1991). Pour le site de **Cuciurpula**, les deux sédiments ont un rendement de lipides très différent, mais presque un tiers des tessons ont livré plus de 51 µg/g de lipides, la quantité maximum de lipides extraits des sédiments (échantillon LD10678a).

Les extraits lipidiques (voir Figures 51 et 52) sont dominés par des **esters de cire** possédant entre 44 et 60 atomes de carbone et des alcools linéaires, qui sont probablement en partie issus de la dégradation de ces mêmes cires (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997b). Les spectres de masse des esters ont en effet permis de déterminer leur composition, légèrement variable selon les échantillons, en acides gras ( $C_{18:0}$  à  $C_{34:0}$ ) et en alcools.

Les **alcools** identifiés possèdent entre 22 et 30 atomes de carbone et sont dominés par le  $C_{26}OH$ , un profil classique parmi les cires végétales (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970). Le  $C_{18}OH$  est également présent en très grande quantité dans les échantillons de l'Abri Pendimoun (Figure 52), alors qu'il n'existe sous forme d'esters que de façon limitée. Ce composé moléculaire n'est pas ubiquiste parmi les cires de plantes, mais peut être identifié dans certains végétaux (Kolattukudy, 1970).

Des **acides gras saturés** à longue chaîne sont également présents dans l'un des échantillons de Cuciurpula (LD10678a), avec une prédominance nette des acides gras à

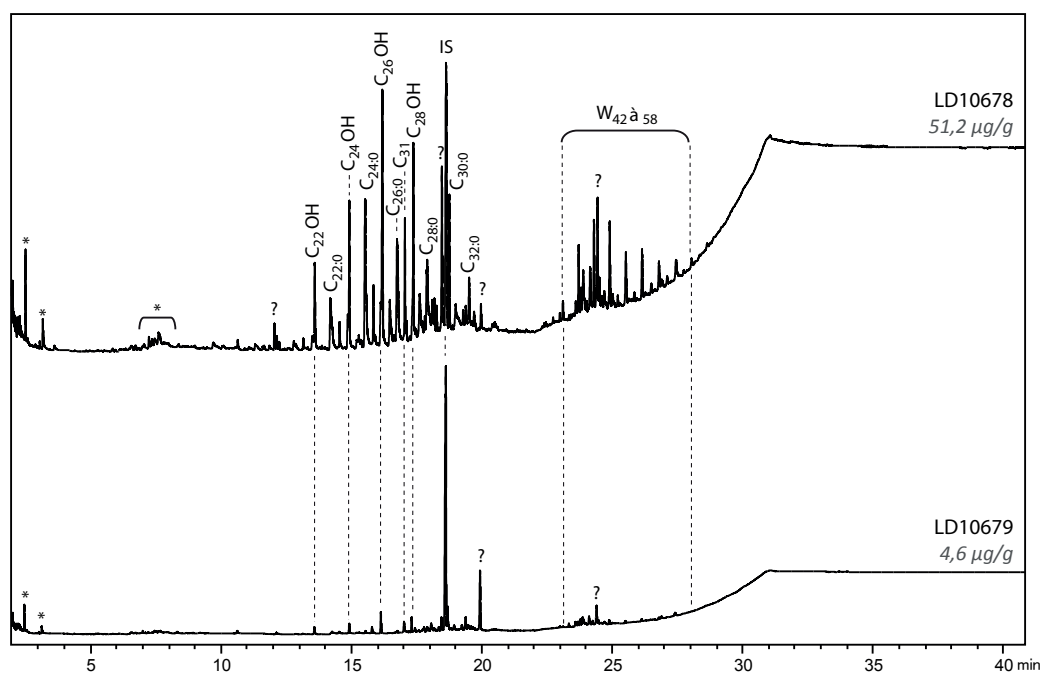


Fig. IV.51. Chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques des sédiments de Cuciurpula.  $C_{xx:x}$  : acides gras ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $C_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $W_{xx}$  : esters de cire ; IS : standard interne ; \* : contaminations ; ? : composé non identifié.

nombre pair d'atomes de carbone ( $C_{22:0}$  à  $C_{32:0}$ ) sur leur équivalents à nombre impair ( $C_{23:0}$  à  $C_{27:0}$ ). Des acides gras à plus courte chaîne hydrogénocarbonée ( $C_{16:0}$  et  $C_{18:1}$ ) sont identifiés en petite quantité dans certains échantillons. La présence très faible d'acides gras issus de l'hydrolyse des esters, alors que les alcools sont présents en grande quantité, pourrait s'expliquer par leur dégradation liée à l'activité des microorganismes ou par leur élimination dans les eaux de ruissellement (Evershed *et al.*, 2003).

Des **alcane linéaires** à nombre impair d'atomes de carbone sont aussi présents, avec un maximum pour le  $C_{31}$ , un profil typique des cires d'origine végétale (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Evershed *et al.*, 1994 ; Evershed et Lockheart, 2007 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973).

Les cortèges moléculaires identifiés dans les sédiments de Cuciurpula et de l'Abri Pendimoun sont très différents de ceux extraits des sédiments d'autres sites publiés dans

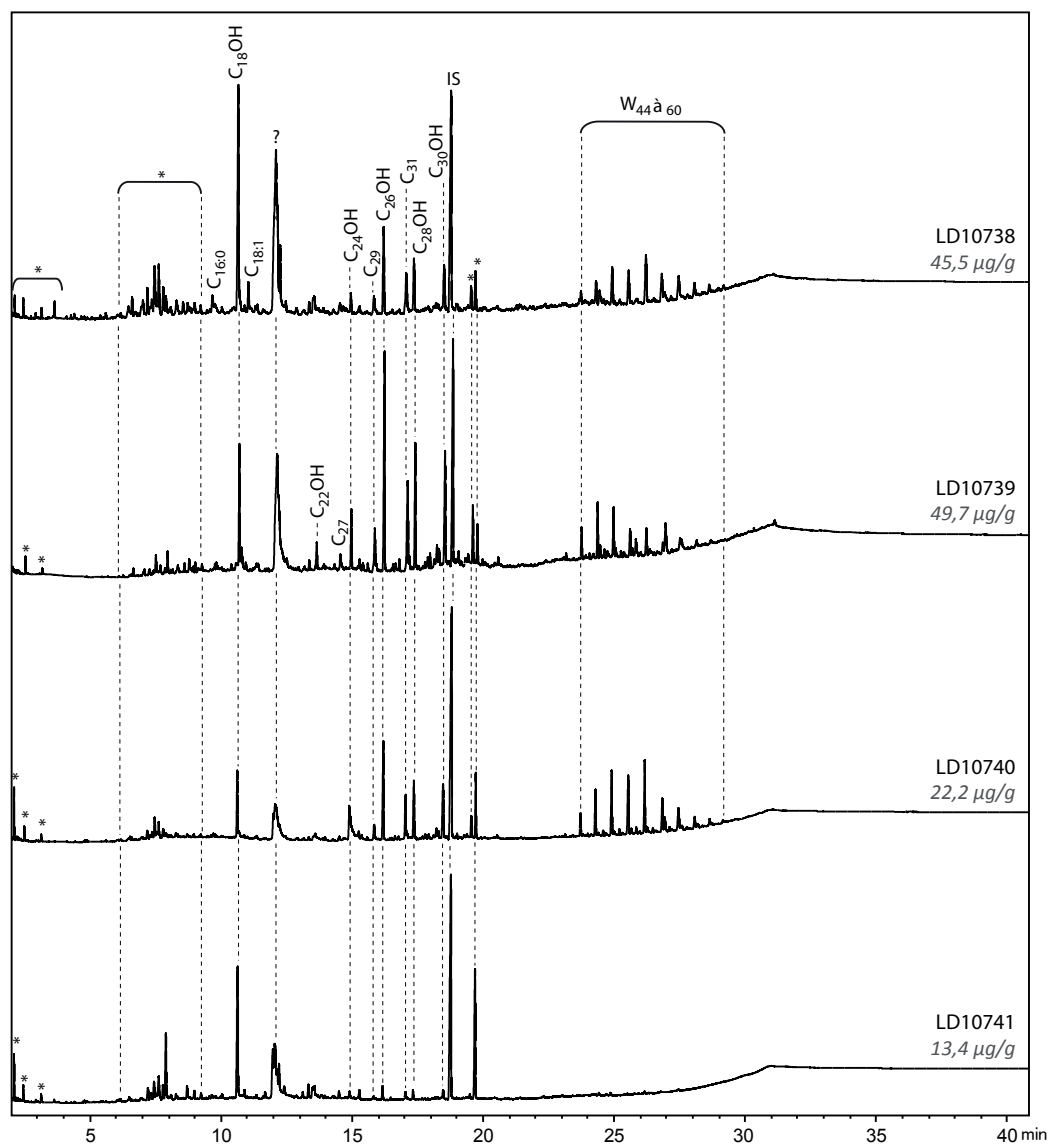


Fig. IV.52. Chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques des sédiments de Pendimoun.  $C_{xxx}$  : acides gras ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $C_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $W_{xx}$  : esters de cire ; IS : standard interne ; \* : contaminations ; ? : composé non identifié.

la littérature (Aillaud, 2001, p. 36 ; Debono Spiteri, 2012, p. 135-137 ; Evershed *et al.*, 1994 ; Heron *et al.*, 1991). Ces variations de composition, également observables entre nos deux sites d'étude, sont probablement dues aux différences de couvert végétal d'une part, et d'activité microbienne d'autre part (Heron *et al.*, 1991).

Au moins trois composés, élués à partir de 12 minutes dans les extraits lipidiques de l'Abri Pendimoun, forment un massif non résolu difficile à interpréter (massifs marqués d'un ? sur la Figure 52). Ces molécules semblent appartenir à la même famille des **amides d'acide gras**, avec des spectres de masse dominés par les ions  $m/z$  59 et 72 (voir paragraphe 1.2.9.1). Les autres pics des spectres de masse semblent indiquer que le massif est principalement constitué d'amides du  $C_{18:0}$  et du  $C_{18:1}$ . Ces composés peuvent se former par réaction d'acides gras avec des protéines lors d'un chauffage (Garnier, 2013, p. 98), une hypothèse peu convaincante dans le cas de sédiments. Ce type de composés est également couramment utilisé comme additif dans la synthèse de polymères (Cooper et Tice, 1995). Ces molécules proviennent donc probablement d'une **contamination liée au conditionnement des sédiments**, stockés dans des mini-grips depuis la fin de la fouille.

Dans de très nombreux tessons de l'Abri Pendimoun, on retrouve en petite quantité (moins de 2  $\mu\text{g/g}$  chacun) le  $C_{16:0}$ , le  $C_{18:1}$  et le  $C_{18}\text{OH}$ , également présents dans les sédiments. Ces molécules sont plus solubles dans l'eau que les alcanes et les alcools à longue chaîne également identifiés dans les sédiments, du fait de leur longueur de chaîne hydrogénéocarbonée plus courte. Cette propriété pourrait justifier que **seuls ces premiers composés, plus solubles, aient pu migrer au sein des tessons archéologiques**. Il est important de noter que la contamination des tessons par les lipides du sédiment est aisément identifiable parce que les échantillons archéologiques de ce site contiennent peu ou pas de lipides issus de l'utilisation des récipients (Heron *et al.*, 1991).

#### IV.5.3. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA DÉGRADATION DES LIPIDES : PH DU SOL

Comme nous l'avons développé au début de ce chapitre (paragraphe 1.1.1), la préservation de la matière organique est très faible sur les sites méditerranéens que nous avons étudiés, à l'exception du site de Cuciurpula.

D'après la littérature, il semblerait que cette conservation différentielle puisse être due à des contextes sédimentaires différents, et notamment à des **différences d'acidité du sol** (voir Chapitre II, paragraphe 3.2.2.5), puisque les conditions climatiques sont similaires pour l'ensemble des sites étudiés dans le cadre de ce travail, à l'exception du site de Clairvaux. Nous avons donc étudié les échantillons de sédiments disponibles sur deux sites où la préservation de la matière organique était très différente (l'Abri Pendimoun et Cuciurpula), grâce à des **mesures de pH, de calcaire total et de conductivité** (voir Chapitre III, paragraphe 1.3 pour le protocole d'analyse), de manière à comprendre

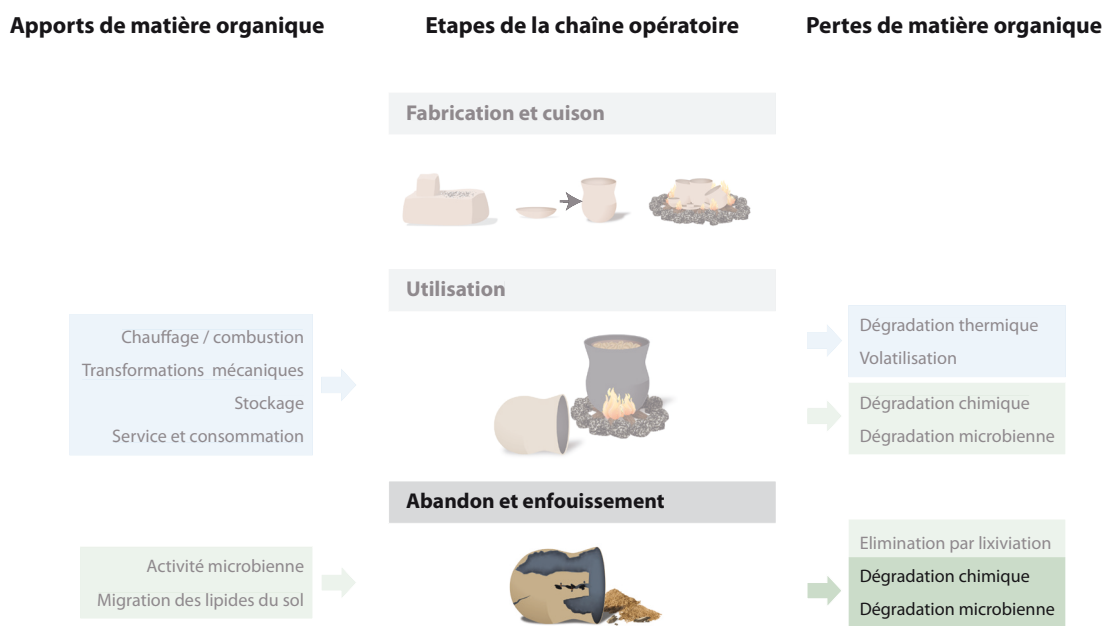


Fig. IV.53. Etape de la chaîne opératoire concernée par cette partie, consacrée aux modalités de dégradation de la matière organique en fonction des propriétés du contexte d'enfouissement. En bleu, les apports et les pertes liés à des activités anthropiques, en vert, les apports et les pertes liés à des processus naturels.

l'influence de l'environnement d'enfouissement sur les quantités de lipides préservés (voir Figure 53).

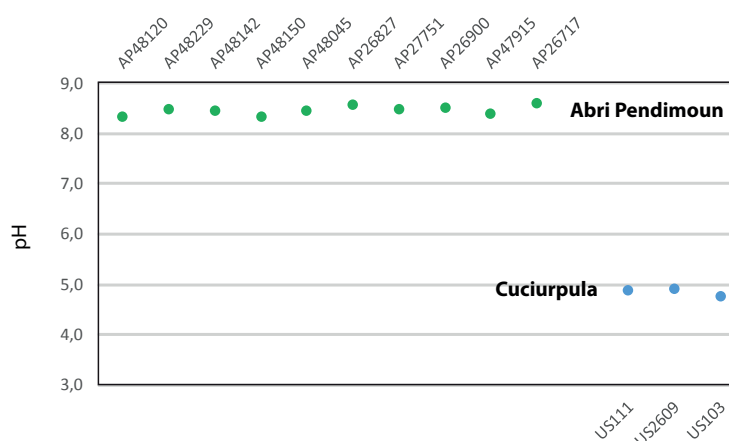
Les **valeurs de pH** des sédiments de Cuciurpula et de l'Abri Pendimoun, représentées sur la Figure 54, mettent en évidence une différence très claire d'acidité des sols entre les deux sites, qui peut être mise en relation avec la préservation de la matière organique dans les céramiques de ces deux sites.

Les **sédiments de l'Abri Pendimoun correspondent à un sol basique** (pH compris entre 8 et 9), typique des substrats calcaires, car le pH est tamponné au-dessus de 6,5 par une forte concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  (Fabian *et al.*, 2014). Ces résultats sont confortés par les mesures de calcaire total : les échantillons de sédiments de l'Abri Pendimoun ont effectivement une concentration en calcaire total élevée, voire très élevée, avec 37 à 81 % de calcaire en pourcentage de matière sèche.

Au contraire, à Cuciurpula, le pH des sédiments prélevés est situé entre 4,8 et 5 et correspond donc à des sols acides. Ces résultats sont cohérents avec le substrat granitique de la Corse, qui permet le développement de sols riches en  $\text{SiO}_2$  et pauvres en ions  $\text{Ca}^{2+}$ , favorables à l'acidification (Fabian *et al.*, 2014). La mesure de calcaire total permet effectivement de confirmer ces résultats avec une teneur très faible en calcaire (0,6 à 1%) dans les sédiments du site.

**Dans le contexte de Cuciurpula, les conditions de pH acide sont donc défavorables à la dégradation de la matière organique** (DeLaune *et al.*, 1981 ; Moucawi *et al.*, 1981), ce qui explique la très bonne conservation des lipides sur le site. La mesure de la conductivité

Fig. IV.54. pH mesurés sur les sédiments de l'Abri Pendimoun (en vert) et de Cuciurpula (en bleu).



(entre 46 et 93  $\mu\text{S}$ ) dans les sédiments du site indique effectivement une très faible minéralisation de la matière organique par les microorganismes, bien que cette valeur basse puisse aussi être liée à un lessivage important des sols.

Concernant l'**Abri Pendimoun**, les conditions de pH basiques sont plus favorables au développement de l'activité microbienne (DeLaune *et al.*, 1981 ; Moucawi *et al.*, 1981), permettant d'expliquer, au moins en partie, les mauvais rendements d'extraction de la matière organique dans les tessons issus du site. De plus, en contexte basique, les acides gras présents sous forme de sels solubles sont plus facilement éliminés par lixiviation (Evershed *et al.*, 1997b). La conductivité électrique mesurée sur les sédiments de Pendimoun, bien que plus élevée que dans les échantillons de Cuciurpula, reste cependant relativement faible (entre 144 et 273  $\mu\text{S}$ ), probablement du fait de la circulation d'eau importante dans l'abri qui lessive les sels solubles.

## IV.6. SYNTHÈSE DES RELATIONS CÉRAMIQUE – LIPIDES

De manière générale, les premières interprétations sur les échantillons archéologiques et expérimentaux confirment la **grande complexité des interactions entre les lipides et la matrice argileuse ou céramique**. En effet, de très nombreux paramètres entrent en jeu, depuis la nature des terres argileuses, jusqu'aux caractéristiques du sédiment dans lesquelles sont enfouis les tessons de céramique après l'abandon du récipient, en passant par la porosité des pâtes argileuses cuites.

Il semblerait tout d'abord que **la matière organique présente dans la paroi poreuse des céramiques puisse être héritée de tous les stades de la chaîne opératoire**, et non pas uniquement de la phase d'utilisation, comme cela est implicitement postulé dans la quasi-totalité de la littérature en archéologie biomoléculaire.

Bien que nos expérimentations n'aient jusqu'à présent livré que des quantités très limitées de lipides après cuisson de terres riches en matière organique, il apparaît que **la préservation de certains composés moléculaires est possible, malgré une cuisson à plusieurs centaines de degrés**.

Nous avons également pu démontrer que **les procédés de traitement à chaud peuvent engendrer une absorption de matière organique dans les parois, avec des marqueurs moléculaires spécifiques**. Des **cétones de milieu de chaîne**, en particulier, ont été identifiées dans des récipients expérimentaux dont les surfaces ont fait l'objet d'un traitement à chaud avec des graisses sous-cutanées de porc. Ces marqueurs moléculaires étant généralement considérés comme des marqueurs de récipients de cuisson (Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2005a ; Evershed *et al.*, 2008b ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014), l'identification de ces composés dans des récipients qui n'ont pas fait l'objet d'une utilisation est à souligner, **puisque ce résultat vient nuancer leur interprétation traditionnelle**. De plus, nous avons mis en évidence le caractère partiel de l'imperméabilisation liée à certains procédés de traitements à chaud, ce qui suggère que **les profils moléculaires que l'on extrait des céramiques archéologiques peuvent résulter non seulement d'utilisations successives, mais également de la combinaison d'un geste technique (l'enduction de la surface) et de l'utilisation du récipient**.

Les **choix effectués lors de la chaîne opératoire de fabrication** des récipients peuvent également **modifier les propriétés de leurs parois, notamment leur porosité et influencer l'absorption de la matière organique**. Il semble en particulier que le **type de terre argileuse utilisée et le brunissage des surfaces aient un impact très important sur les interactions céramique - matière organique**, notamment sur l'absorption globale des lipides mais qu'elle ait également un caractère discriminant pour les plus grosses molécules (TAGs et peut-être esters de cire).

Nous avons également confirmé **que des analyses des lipides peuvent s'effectuer aussi bien sur des récipients de stockage, de service ou de consommation que des récipients de cuisson**, puisque ces derniers peuvent s'absorber dans des proportions similaires quel que soit le mode d'utilisation de la céramique. Il apparaît en revanche que, selon le type de substance organique contenue dans un récipient, celle-ci pénètre plus ou moins profondément au sein des parois céramiques.

Enfin, nous avons étudié la **dégradation de la matière organique** dans différents contextes et nous avons pu confirmer que **le pH du sédiment joue un rôle fondamental**. Il semble également que les lipides liés au traitement à chaud ne se préservent pas mieux que ceux absorbés au cours de l'utilisation du récipient, mais qu'**une partie des marqueurs de ce traitement des surfaces est susceptible de se préserver après l'enfouissement du récipient**.

L'ensemble des données discutées dans ce chapitre sera utilisé au chapitre suivant pour guider l'interprétation des cortèges moléculaires identifiés dans les récipients céramiques des sites étudiés, à la fois en termes de fabrication et d'utilisation.

# chapitre V

## INTERPRÉTATION DU CONTENU LIPIDIQUE DE CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES EN TERMES DE FABRICATION ET D'UTILISATION

---

**A**u cours de ce chapitre, nous allons examiner les **extraits lipidiques des céramiques** **des différents sites archéologiques** que nous avons étudiés. Les résultats des expérimentations que nous avons développées au chapitre précédent seront mis à profit pour aider à l'interprétation des cortèges moléculaires extraits des tessons, en termes d'**utilisation** des poteries, mais aussi de **chaîne opératoire de fabrication**, pour certains sites. Les sites ont été regroupés par grande période chronologique de façon à faciliter les synthèses et les comparaisons avec les sites contemporains publiés dans la littérature.

Lorsque les chromatogrammes nous ont semblé indispensables à la discussion, notamment à des fins de comparaison des données, nous les avons inclus sous forme de figures au sein de ce chapitre. L'ensemble des chromatogrammes est, par ailleurs, disponible en Annexes 9 à 14.

*Rappel : Sur deux des sites étudiés (Clairvaux XIV et Cuciurpula), une partie des récipients céramiques portait des résidus carbonisés visibles sur la surface. Lorsque c'était possible, ces derniers ont été échantillonnés, en parallèle du prélèvement d'un fragment de la paroi céramique correspondante. Les échantillons de tesson ont été notés « a », et les résidus carbonisés prélevés sur leur surface « r ». Lorsque des résidus étaient présents sur les surfaces internes et externes, ils ont été notés respectivement « ri » et « re ».*

### V.1. VI<sup>ÈME</sup> MILLÉNAIRE BC - NÉOLITHIQUE ANCIEN

**Trois sites** du Néolithique ancien liguro-provençal, appartenant au complexe **Impresso-cardial**, ont fait l'objet d'un échantillonnage pour l'extraction et l'analyse des lipides contenus dans les parois des récipients céramiques dans le cadre de ce travail : l'Abri Pendimoun, la grotte des Arene Candide et la Grotte Lombard (voir Figure 1). Ces recherches font partie intégrante de l'ANR CIMO dirigée par D. Binder.



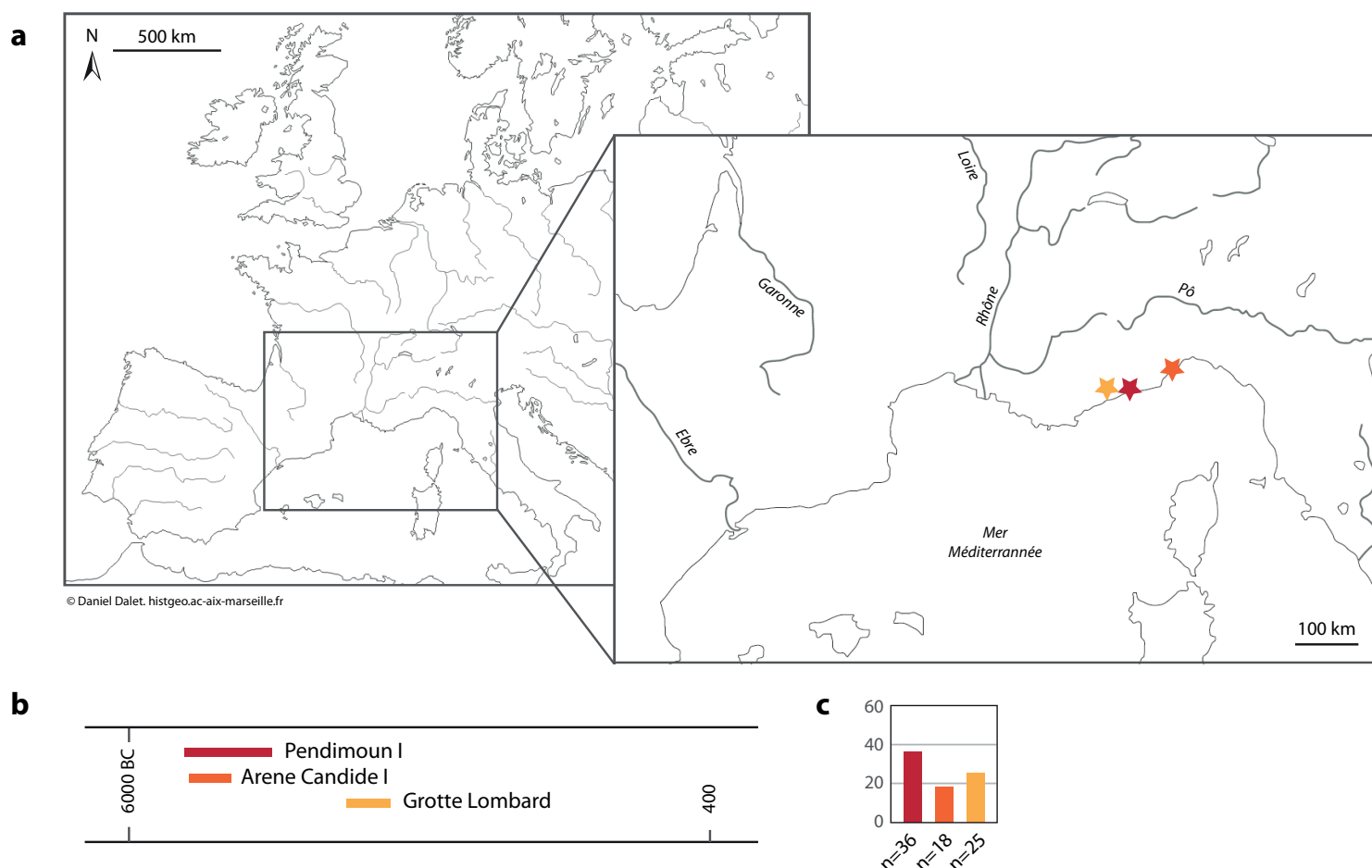


Fig. V.1. Synthèse des sites archéologiques du Néolithique ancien dont les corpus céramiques ont été étudiés dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés (aucun résidu carbonisé de surface n'a été analysé sur ces récipients).

## V.1.1. ABRI PENDIMOUN : FABRICATION ET UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### V.1.1.1. Fabrication – matière organique dans la pâte argileuse crue

#### V.1.1.1.1. Origine naturelle des alcanes

Comme nous l'avons développé au chapitre précédent (paragraphe 2.1.1), plusieurs récipients de l'Abri Pendimoun (LD10716a, LD10717a, LD10721a, LD10722a, LD10725a, LD10726a et LD10727a) contiennent une **série homologue d'alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone** (entre 20 et 27). Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour l'origine de ces séries d'alcanes.

Tout d'abord, la présence de **bitume** dans les céramiques de l'abri ne serait pas impossible, puisqu'il existe un gisement de schistes bitumineux au nord de la ville actuelle de Fréjus, à une centaine de kilomètres du site (Toutin-Morin *et al.*, 1994), mais également dans le massif de l'Argentera Mercantour, dans des zones proches des secteurs d'approvisionnement en terres granitiques (Gabriele, 2014, p. 25). Du bitume a par ailleurs

été identifié dans des céramiques de sites datant du VI<sup>ème</sup> millénaire BC dans les Abruzzes, et notamment à Colle Santo Stefano, un site contemporain de Pendimoun et appartenant également au complexe de la Céramique Imprimée (Rageot, 2015, p. 219). L'identification de substances bitumineuses se fait généralement via la détection de marqueurs moléculaires supplémentaires, telles que **les stéranes et les terpanes** (Connan *et al.*, 2004 ; 2008 ; 2013 ; Gregg *et al.*, 2007 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Rageot, 2015, p. 213-214). La recherche de ces composés, en particulier grâce à des chromatogrammes partiels pour les ions  $m/z$  191 (terpanes) et  $m/z$  217 (stéranes), s'est avéré infructueuse. L'absence de ces composés, plus stables dans le temps que les alcanes linéaires (Rageot, 2015, p. 43), suggère que ces derniers ne sont pas issus de dérivés pétroliers.

D'autre part, les céramiques de ce site ont été considérablement manipulées au cours de leur étude : un grand nombre d'entre eux ont été encollés pour permettre le remontage, et l'ensemble du corpus a fait l'objet d'un marquage à l'encre, parfois sur des aplats de blanc correcteur. Il n'est donc pas exclu que les échantillons contiennent des **contaminants liés aux adhésifs et au marquage moderne ainsi qu'aux solvants**. Dans le cas de l'Abri Pendimoun, cependant, ces composés n'existent **que dans certains échantillons**, ce qui ne plaide pas en faveur d'une contamination moderne liée au traitement des tessons.

Ces cortèges d'alcanes pourraient être liés à une **contamination du sédiment**, ainsi que cela a été suggéré dans d'autres contextes archéologiques liés à la Céramique Imprimée (Debono Spiteri, 2012, p. 207, 220, 226 et 244). Les analyses moléculaires menées sur plusieurs échantillons de sédiments de l'Abri Pendimoun n'ont cependant pas permis d'identifier ce type de signal.

L'ensemble de ces arguments laisse penser que ces alcanes ne seraient pas issus de substances bitumineuses archéologiques, ni d'une contamination par le sédiment encaissant ou le traitement post-fouille des échantillons.

Une dernière hypothèse pourrait expliquer la présence de ce signal moléculaire : il pourrait s'agir de la **présence d'un matériau organique dans la pâte crue, qui s'est dégradé avec la cuisson du récipient**. Considérant la nature du signal, constitué d'alcanes, ce matériau pourrait être lié à un matériau d'origine végétale (cire épicuticulaire) ou cire d'abeille, tous deux riches en alcanes. Le signal résulterait alors de **mécanismes de craquage des alcanes linéaires** à nombre impair d'atomes de carbone (Killops et Killops, 2009, p. 154-155 ; Wiesenberg *et al.*, 2009). Il n'est cependant pas exclu qu'une graisse d'origine animale ou une huile végétale puissent être également à l'origine d'un tel signal via un **mécanisme de décarboxylation d'acides gras** (Hartgers *et al.*, 1995 ; Killops et Killops, 2009, p. 197).

De manière à étudier cette question, nous avons extrait les **lipides contenus dans un pain de pâte argileuse crue** retrouvée sur le site de Pendimoun (LD10736a) et qui présente des traces de travail de la pâte (malaxage). Cet extrait lipidique, présenté sur la Figure 2a,

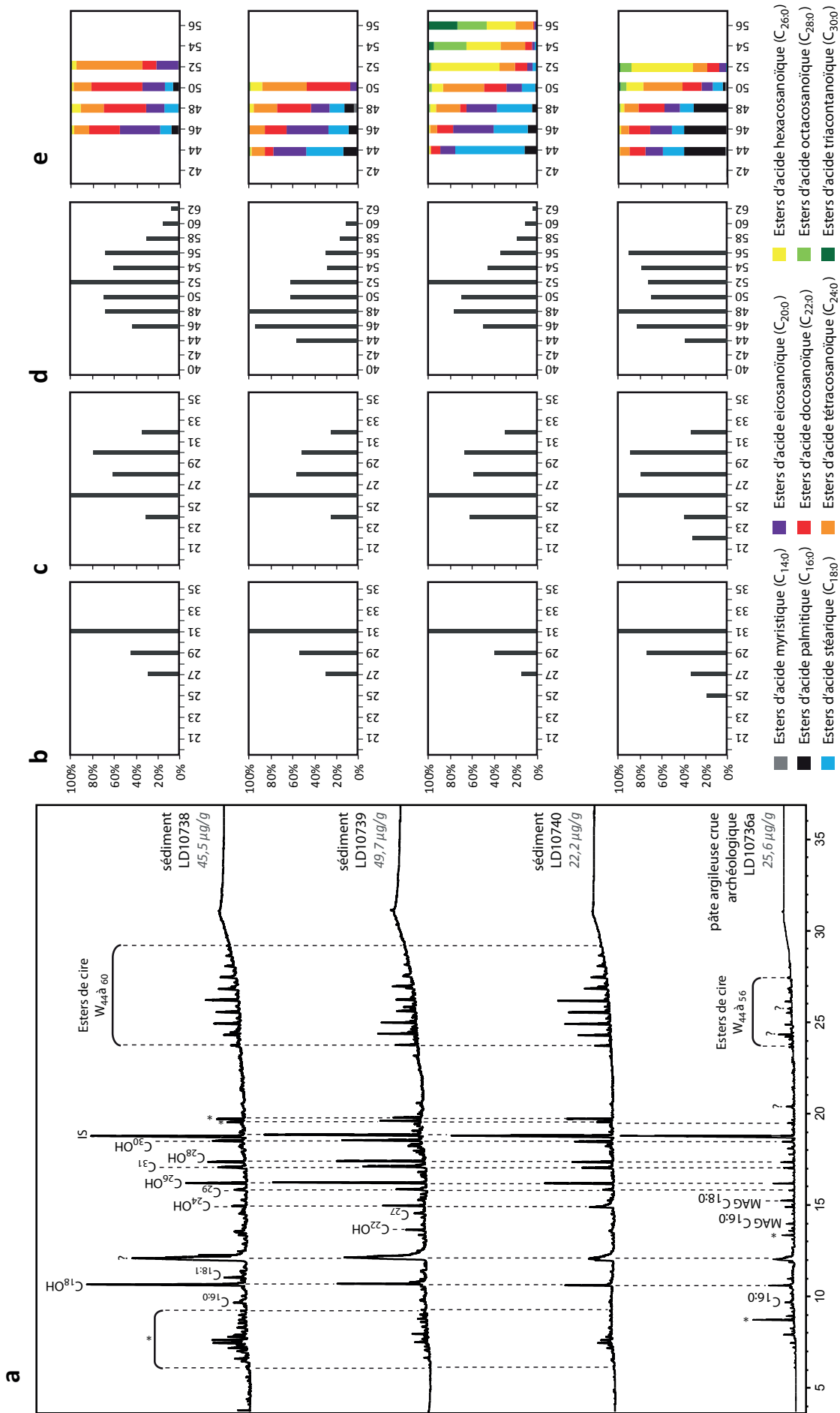


Fig. V.2. Données obtenues sur les TLE des échantillons de sédiments (LD10738, LD10739 et LD10740) et de pain de pâte argileuse crue (LD10736a) sur le site de l'Abri Pendimoun. a) chromatogrammes ; b) distribution des alcanes linéaires ; c) distribution des alcools linéaires ; d) distribution des esters ; e) répartition des esters de cire, identifiée à partir des proportions respectives des fragments correspondant à la partie acide. C<sub>xx</sub>: acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; C<sub>xx</sub>: alcanes linéaires ; W<sub>xx</sub>: esters de cire ; IS : standard interne, \* : contamination moderne, ? : composé non identifié.

semble être de nature cireuse : il est principalement constitué d'alcools linéaires ( $C_{22}OH$  à  $C_{32}OH$ , dominé par le  $C_{26}OH$ ), d'alcanes linéaires à nombre impair d'atomes de carbone ( $C_{25}$  à  $C_{31}$ , avec un maximum pour ce dernier), et d'esters de cire ( $W_{44}$  à  $W_{56}$ ). Des phytostérols sont également présents dans cette pâte crue : du  $\beta$ -sitostérol et du stigmastérol ont été identifiés. D'autres composés moléculaires, élués dans la même gamme de temps de rétention que les esters de cire, sont également présents mais n'ont pas pu être identifiés.

Les molécules composant cet extrait sont très **similaires à celles du sédiment encaissant** : les profils d'alcanes et d'alcools sont semblables (voir Figure 2b et c), et la présence de l'alcool linéaire  $C_{18}OH$  et de dérivés amides d'acides gras semble témoigner d'une contamination par le sédiment. Le profil d'esters, est très différent de celui de deux échantillons de sédiments (LD10738 et LD10740), pour lesquels l'ester majoritaire possède 52 atomes de carbone (voir Figure 2d). Dans le pain de pâte argileuse crue, la plupart des esters sont en effet présents en quantités équivalentes, avec une faible prédominance du composé à 48 atomes de carbone. Ce profil se rapproche de celui du sédiment LD10739, sans être équivalent.

De plus, l'analyse fine des spectres de masse de ces esters met en évidence **de grandes différences entre ces profils d'esters** (voir Figure 2e). Dans chacun des échantillons étudiés, chaque pic correspond à plusieurs esters qui sont coélués, avec des fractions acides très variées (du  $C_{14:0}$  au  $C_{30:0}$ ). Pour l'échantillon de pâte argileuse crue archéologique, plus de 30% des esters les plus légers ( $W_{44}$  à  $W_{48}$ ) sont des esters d'acide palmitique, ce qui n'est pas le cas dans les échantillons de sédiment. Il semblerait donc que les **esters contenus dans ce pain de pâte argileuse crue ne soient pas uniquement issus du sédiment, mais sont peut-être liés à un mélange avec une autre substance** (Ribechini *et al.*, 2008), comme de la cire d'abeille, dont les esters sont quasi-exclusivement des esters d'acide palmitique, avec une prédominance des esters  $W_{46}$  et  $W_{48}$  (Charters *et al.*, 1995 ; Regert *et al.*, 2001a).

Des analyses supplémentaires sont envisagées, notamment la cuisson d'échantillons de ce pain de pâte argileuse crue à différentes températures, de façon à étudier l'évolution du signal moléculaire qu'il contient. Des mesures des valeurs des isotopes stables du carbone sur ces composés moléculaires, dans les tessons de céramique et le pain de pâte argileuse crue, pourraient également permettre d'apporter des éléments pour comprendre l'origine naturelle de ces alcanes. Des expérimentations de cuisson seraient cependant nécessaires, de façon à évaluer le fractionnement isotopique lié aux mécanismes de dégradation, par craquage ou décarboxylation.

#### V.1.1.1.2. Quel intérêt de l'ajout de matière organique ?

Les récipients liés au complexe de la céramique imprimée à l'Abri Pendimoun sont fabriqués à partir de deux types de pâte, l'un de type glauconieux et d'origine locale, l'autre issu de l'altération de roches cristallines, probablement du massif du Mercantour (voir Chapitre III, paragraphe 3.1.1.2). Ce dernier matériau, **très riche en inclusions minérales et relativement pauvres en minéraux argileux, semble impropre au façonnage de**

**réipients céramiques** (communication personnelle L. Gomart ; Binder et Sénépart, 2010). Cette observation a par ailleurs été confortée par nos analyses en porosimétrie mercure (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.2.3), qui témoignent de l'absence de pores de petite taille (diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ ), probablement liée à la présence limitée de la fraction argileuse. La fabrication de ces réipients a donc probablement nécessité des transformations du géomatériau initial pour y introduire un liant, que ce soit grâce à un apport d'autres terres argileuses plus plastiques (Binder et Sénépart, 2010) ou de substances organiques, permettant de **cimenter les inclusions minérales**.

Comme nous l'avons discuté au Chapitre I (paragraphe 2.2.1.2), des ajouts de matière organique dans les pâtes argileuses crues avant la cuisson du réipient sont régulièrement mentionnés dans la littérature.

Dans les céramiques modernes, l'ajout de substances organiques et notamment de cires (cire d'abeille, cire de carnauba, paraffine, etc.) mais aussi de matières grasses (acides gras) ou de résines, sont également

courantes (Elarde *et al.*, 1968 ; Elarde, 1970 ; Scott, 1934). Ces ajouts sont souvent justifiés comme **liant à la pâte céramique** (Elarde *et al.*, 1968 ; Elarde, 1970 ; London, 1981 ; Rye, 1981, p. 31 ; Scott, 1934 ; Shepard, 1956, p. 52). Nos expérimentations ont effectivement permis de confirmer cette propriété des ajouts organiques. L'ajout de cire d'abeille en quantités modérées (entre 1 et 10% en masse) a en effet **rendu possible le façonnage** de colombins puis de patchs, par enroulement en spirale de ces derniers, **avec des terres granitiques qui étaient très difficile à travailler** (voir Figure 3). En revanche, avec un ajout de 20% en masse de cire d'abeille, il devenait à nouveau impossible de former un colombin.

L'étude des méthodes de façonnage des céramiques de l'Abri Pendimoun réalisés dans le cadre de l'ANR CIMO a mis en évidence une chaîne opératoire impliquant la fabrication de patchs en spirale à partir de colombins, juxtaposés et fusionnés pour construire les parois des réipients (Gomart *et al.*, sous presse). Au cours de nos expérimentations, nous avons pu observer que cette méthode de montage particulière **nécessite une pâte suffisamment plastique** pour que les colombins ne se fendillent pas au moment où ils sont enroulés en spirale. Cette spécificité de la chaîne opératoire pourrait donc justifier l'ajout d'une substance organique comme plastifiant.



Fig. V.3. Façonnage de colombins en terre granitique du massif des Maures-Tanneron, a) sans ajout de matière organique ; b) avec 1% (en masse) de cire d'abeille. Photo L. Gomart.

Une autre hypothèse permettant de justifier l'ajout d'une substance organique à la pâte crue pourrait être une volonté d'**obtenir des parois imperméables**. En effet, des exemples ethnographiques ont montré que l'ajout de substances organiques (graisses et sang de mammifères marins) dans la pâte crue ou en surface des récipients crus permettait d'obtenir un récipient utilisable pour la cuisson par ébullition, même pour des récipients très peu cuits ou restés crus, en imperméabilisant les parois (Harry *et al.*, 2009). Ces observations ont cependant été faites pour des populations arctiques, pour lesquelles la cuisson des récipients est compliquée par la difficulté à sécher les pots avant cuisson et à collecter suffisamment de bois pour une véritable cuisson des récipients. Dans le cas de l'Abri Pendimoun, où les conditions climatiques et environnementales étaient beaucoup plus favorables aux activités de potiers, cette hypothèse semble donc peu pertinente.

#### V.1.1.1.3. Implications sur l'étude de la chaîne opératoire

S'il semble que de la matière organique (peut-être de la cire d'abeille) ait été ajoutée aux pâtes argileuses crues, la détection des séries homologues d'alcane à nombre pair et impair d'atomes de carbone **dans une partie seulement du corpus** permet de formuler plusieurs hypothèses concernant les chaînes opératoires de fabrication des céramiques à l'Abri Pendimoun (voir Tableau 1). Ces séries d'alcane ont en effet été identifiées, sur le site de l'Abri Pendimoun, dans des tessons en **pâte glauconieuse** (LD10716a, LD10718a, LD10721a et LD10722a) ou **mixte** (LD10725a, LD10726a et LD10727a).

Un **ajout de matière organique aux seules pâtes glauconiuses** est une première hypothèse qui permettrait de justifier l'absence de ces cortèges d'alcane dans les pâtes granitiques (voir Hypothèse 1, Tableau 1). Cette explication est cependant contradictoire avec l'hypothèse d'une matière organique utilisée comme liant de la pâte céramique, suggérée au paragraphe précédent, puisque ce sont les terres granitiques, peu plastiques, qui nécessiteraient de telles adjonctions.

	Hypothèse 1		Hypothèse 2		Hypothèse 3	
	Pâtes Glauconiuses Pâtes mixtes	Pâtes granitiques	Pâtes Glauconiuses Pâtes mixtes	Pâtes granitiques	Pâtes Glauconiuses Pâtes mixtes	Pâtes granitiques
Ajout de matière organique	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Conditions de cuisson	Courte Basse température	Indéterminée	Courte Basse température	Longue Haute température	Courte Basse température	Courte Basse température
Explications	Pas d'ajout de matière organique aux pâtes granitiques		Dégradation totale de la matière organique lors de la cuisson plus longue et à plus haute température		Formation et protection des alcane grâce à des interactions la matière organique - minéraux de la pâte	

Tab. V.1. Hypothèses de chaînes opératoires céramiques à l'Abri Pendimoun.

L'ajout de matière organique peut également avoir été une étape en soit de la chaîne opératoire céramique, quel que soit le type de terre utilisé (voir Hypothèse 2 et 3, Tableau 1).

Si l'on suppose que de la matière organique a été ajoutée à toutes les pâtes argileuses, quelle que soit leur nature (glaucnieuse ou granitique), la préservation différentielle des alcanes pourrait également être liée à des **conditions de cuisson différentes des récipients en fonction du type de pâte** (Hypothèse 2, Tableau 1). Comme nous l'avons discuté au Chapitre I (paragraphe 2.3.1) et au Chapitre IV (paragraphe 2.1.3), une cuisson courte ou à faible température (Tite, 1999, p. 188) est en effet susceptible de favoriser la préservation de la matière organique dans les récipients céramiques. Les récipients en terre granitique ont donc pu être cuits à plus haute température ou sur des durées plus longues, ce qui expliquerait la disparition de toute la matière organique dans ces récipients.

Comme nous en avons discuté au Chapitre IV (paragraphe 2.1.3.1 et 2.1.3.2), la matière organique présente dans la pâte argileuse crue est également plus ou moins transformée et dégradée à la cuisson, en fonction de la nature de la terre utilisée. Il n'est donc pas exclu que de la matière organique ait été ajoutée à tous les types de pâtes et que tous les récipients aient été cuits dans les mêmes conditions. La formation et la préservation différentielle du signal d'alcane, serait alors liées aux **interactions entre la matière organique et la matrice argileuse** (Hypothèse 3, Tableau 1). Les propriétés particulières des terres glauconieuses pourraient être liées à la plus grande quantité de minéraux argileux les constituant qui permettent la mise en place d'interactions chimiques protégeant la matière organique (Rice, 1987, p. 88), contrairement aux terres granitiques, pauvres en fraction fine.

Aucune donnée n'est actuellement disponible concernant la température et la durée de cuisson des récipients de l'Abri Pendimoun pour nous permettre de favoriser l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Les modalités d'incorporation de la matière organique à la pâte restent par ailleurs complexes à appréhender. En effet, nous avons noté au cours de nos expérimentations qu'incorporer de la cire d'abeille à la pâte argileuse crue nécessite un malaxage important de façon à ce que les fragments de cire d'abeille se désagrègent puis s'homogénéisent dans la pâte. Or l'observation au MEB de lames minces de récipients en pâte mixte montre que cette homogénéisation n'est pas toujours très poussée : on distingue nettement des grandes zones de composition minéralogique bien distinctes de dimensions millimétriques (communication personnelle M. Gabriele).

## V.1.1.2. Utilisation

### V.1.1.2.1. Porosité des récipients

Comme nous en avons discuté au Chapitre IV (paragraphe 3.1.2.3), les récipients en terres granitiques semblent être caractérisés par l'absence de pores de diamètres d'ouverture inférieurs à 0,2  $\mu\text{m}$ . Cette particularité, qui distingue ce type de pâte de la majorité des autres terres que nous avons analysés (argile industrielle, argile de grotte, tessons en terres glauconieuses de Pendimoun), permet de **mieux comprendre les rendements d'extraction des lipides dans les récipients fabriqués dans ce matériau**. En effet, en l'absence de ces pores les plus petits, la porosité dans ces récipients est entièrement constituée de pores dont

le diamètre est de l'ordre du micron ou de plusieurs microns. La dégradation de la matière organique dépendant en grande partie de la capacité des microorganismes à pénétrer dans les pores (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.2), parmi les récipients granitiques, **seuls ceux qui possèdent des pores de diamètre inférieur à quelques microns sont donc susceptibles de préserver la matière organique** absorbée dans leurs parois.

A la lumière de ces premiers résultats, bien que des mesures de porosité sur des tessons supplémentaires soient nécessaires pour aboutir à des conclusions fermes, de premières hypothèses interprétatives peuvent être proposées. **Une partie des récipients en terre granitique** (LD10710, LD10713, LD10714 et LD10123), avec des pores facilement accessibles aux microorganismes, semblent avoir une **capacité limitée à préserver la matière organique**. Aucune conclusion sur la fonction de ces récipients ne peut être établie, puisque, mêmes si ces derniers ont absorbé de la matière organique au moment de leur utilisation, celle-ci a rapidement été consommée par les microorganismes en l'absence de protection de la matrice céramique.

Pour **l'autre groupe de récipients en terre granitique** (LD10711, LD10724 et LD10131), ainsi que pour **ceux en terre glauconieuse** (LD10700, LD10702, LD10703, LD10716, LD10718 et LD10720), les gammes de porosité, bien que présentant des profils variables, **sont favorables à la préservation de la matière organique** susceptible de s'y absorber, avec des pores trop petits pour permettre l'introduction des microorganismes. L'absence de lipides dans la majorité de ces récipients suggère que ceux-ci n'ont pas été utilisés ou qu'ils ont contenu des substances non grasses (eau, céréales, etc.).

Il est cependant important de préciser que cette analyse ne prend pas en compte l'effet potentiel du **brunissage des surfaces**, que nous n'avons pas pu approfondir dans le cadre de ce travail. A partir des premiers résultats de nos expérimentations d'absorption de matière organique dans des plaquettes céramiques brunies et non brunies, il semblerait en effet que le brunissage limite la pénétration de la matière organique, probablement en diminuant la porosité de surface (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.1.2). Ce phénomène reste à étudier, mais il n'est pas exclu que le brunissage réduise suffisamment la porosité de surface pour faire disparaître les pores de plus gros diamètre, susceptibles de laisser pénétrer les microorganismes. Les récipients en terres glauconieuses ayant été généralement soigneusement brunis (Binder *et al.*, 2008 ; Binder et Sénépart, 2010), ils avaient peut-être une porosité suffisamment faible pour limiter l'absorption de la matière organique, mais aussi une meilleure capacité à la préserver.

#### V.1.1.2.2. Nature de la pâte

Il semblerait que les grains de quartz absorbent très peu les composés lipidiques insaturés, contrairement aux grains de calcite et aux minéraux argileux (Goldenberg *et al.*, 2014). Dans le cas des céramiques en terres granitiques, riches en quartz et assez pauvres en minéraux argileux, cette propriété peut également expliquer en partie la mauvaise conservation de la matière organique dans ces récipients. De plus, la répartition des inclusions non-plastiques



au sein de nombreux récipients de Pendimoun étant particulièrement hétérogène (communication personnelle L. Gomart et M. Gabriele), un échantillonnage réalisé à une autre localisation aurait pu résulter en un rendement d'extraction des lipides différent, notamment dans les récipients fabriqués dans une terre mixte.

#### V.1.1.2.3. Contexte d'enfouissement

L'Abri Pendimoun est situé dans un massif calcaire (Binder *et al.*, 1993), ce qui explique les **valeurs basiques du pH** mesurées sur les échantillons de sédiments du site que nous avons étudié (entre pH 8 et pH 9). Comme nous l'avons discuté au Chapitre IV (paragraphe 5.3), ces conditions de pH favorisent d'une part, le développement de l'activité microbienne (DeLaune *et al.*, 1981 ; Moucawi *et al.*, 1981) et d'autre part, la lixiviation des acides gras sous forme de sels solubles (Evershed *et al.*, 1997c).

La **circulation d'eau** étant importante sur le site, du fait de la situation de l'abri (Binder *et al.*, 1993), une partie de la matière organique a ainsi pu être éliminée dans les eaux de ruissellement. Les dépôts de carbonate de calcium sur la céramiques témoignent, en outre, d'étapes successives d'humidification et de séchage du sédiment et des tessons de céramique au cours de l'enfouissement, qui pourraient également favoriser la dégradation de la matière organique (Cramp, 2008 ; Evershed, 2008a).

L'absence de pollen dans les sédiments et la mauvaise conservation d'une partie des carporestes, très corrodés, suggèrent également que les conditions environnementales de l'Abri Pendimoun (nature du sédiment, circulation d'eau) sont défavorables à la préservation de la matière organique (Binder *et al.*, 1993). Cet argument est cependant à tempérer car des graines bien conservées (carbonisées, minéralisées mais aussi parfois desséchées), comme des glands et des céréales, ont également été identifiées pour ces horizons (communication personnelle L. Bouby ; Binder *et al.*, 1993 ; Binder *et al.*, 2008).

#### V.1.1.2.4. Synthèse : préservation de la matière organique et fonction des céramiques

Plusieurs facteurs, liés à la fois aux propriétés des terres argileuses constituant les récipients, à leur utilisation effective et aux conditions environnementales du site, expliquent donc probablement le faible rendement d'extraction des lipides dans les céramiques de l'Abri Pendimoun.

Seuls deux échantillons de l'Abri Pendimoun ont livré des extraits lipidiques qui semblent être **liés à leur utilisation** (LD10724a et LD10731a). Ceux-ci sont principalement constitués d'**acides gras** (de C<sub>10:0</sub> à C<sub>18:0</sub>), dominés par l'acide palmitique (C<sub>16:0</sub>) dans les deux échantillons (voir Figure 4). Pour l'échantillon LD10724a, aucun autre marqueur, à l'exception du C<sub>18:1</sub>, n'a été détecté ; l'interprétation des analyses moléculaires ne peut donc être plus précise qu'une matière grasse indéterminée.

La présence d'**acides gras insaturés** (C<sub>18:1</sub> et C<sub>16:1</sub>), en quantités relativement importantes dans l'échantillon LD10731a, ainsi que la prédominance du C<sub>16:0</sub> par rapport

au C<sub>18:0</sub>, pourraient en revanche indiquer une substance d'origine végétale ou aquatique (Aillaud, 2001 ; Dubois *et al.*, 2007 ; Heron *et al.*, 2015 ; Malainey *et al.*, 1999b ; Yang et Kallio, 2001). La détection des deux isomères (*threo*- et *erythro*-) de l'acide 9,10 dihydroxy-octadécanoïque sous forme de traces confirme que le C<sub>18:1</sub> a été présent en grande quantité avant d'être dégradé (Aillaud, 2001, p. 136-138 ;

Copley *et al.*, 2005e ; Cramp *et al.*, 2014b ; Evershed *et al.*, 2008b ; Hansel et Evershed, 2009 ; Hansel *et al.*, 2011 ; Solazzo et Erhardt, 2007). Aucun autre marqueur de substance aquatiques, tels que les acides phytanique, pristanique, 4,8,12TMTD et  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques (Ackman et Hooper, 1968 ; Copley *et al.*, 2004 ; Craig *et al.*, 2007 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel *et al.*, 2004 ; Hansel et Evershed, 2009), n'a cependant été détecté. Cette absence pourrait être due, d'une part, à la faible concentration naturelle des acides isoprénoïdes dans les substances aquatique (de 0,5 à 1,5% ; Ackman et Hansen, 1967), qui ont pu être complètement dégradés du fait du contexte peu favorable à la préservation de la matière organique. D'autre part, les acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques ne sont formés que lorsque des substances aquatiques ou végétales sont chauffées à haute température (supérieure à 260°C ; Evershed *et al.*, 2008a ; Hansel *et al.*, 2004). Il n'est pas impossible que des graisses d'origine aquatique aient pu être contenues dans ce récipient, sans faire l'objet d'un chauffage à une température si importante.

Ces deux échantillons ont également fait l'objet d'une analyse isotopique (voir Figure 5). Les acides palmitique et stéarique de l'échantillon LD10731a, sont relativement enrichis en <sup>13</sup>C ( $\delta^{13}\text{C}_{16:0} = 24,0\text{‰}$  et  $\delta^{13}\text{C}_{18:0} = -25,5\text{‰}$ ), et leurs valeurs correspondent à celles de substances marines (Copley *et al.*, 2004 ; Craig *et al.*, 2011 ; 2013 ; Cramp et Evershed, 2014), notamment d'origine méditerranéenne (Debono Spiteri, 2012). Cette interprétation serait en accord avec l'hypothèse formulée à partir de l'analyse moléculaire de cet échantillon, celle d'une graisse d'origine aquatique. Il n'est cependant pas exclu que cet échantillon corresponde à une graisse sous-cutanée de ruminant, dont l'alimentation était enrichie en <sup>13</sup>C, soit parce qu'elle était en partie d'origine marine (algues, par exemple ; Craig *et al.*, 2005b), soit en partie constituée de plantes en C<sub>4</sub> (Šoberl *et al.*, 2014).

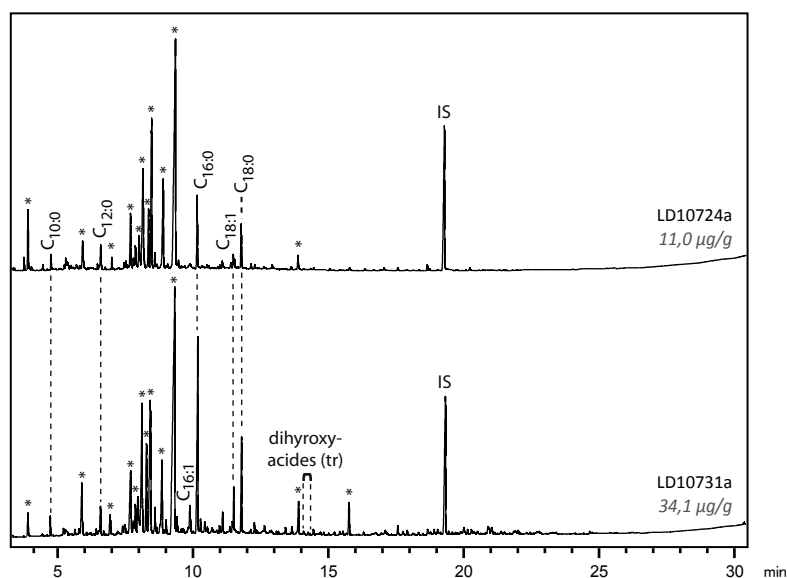


Fig. V.4. Chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de l'Abri Pendimoun, interprétables en termes de contenu. C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; IS : standard interne, \* : contamination moderne.

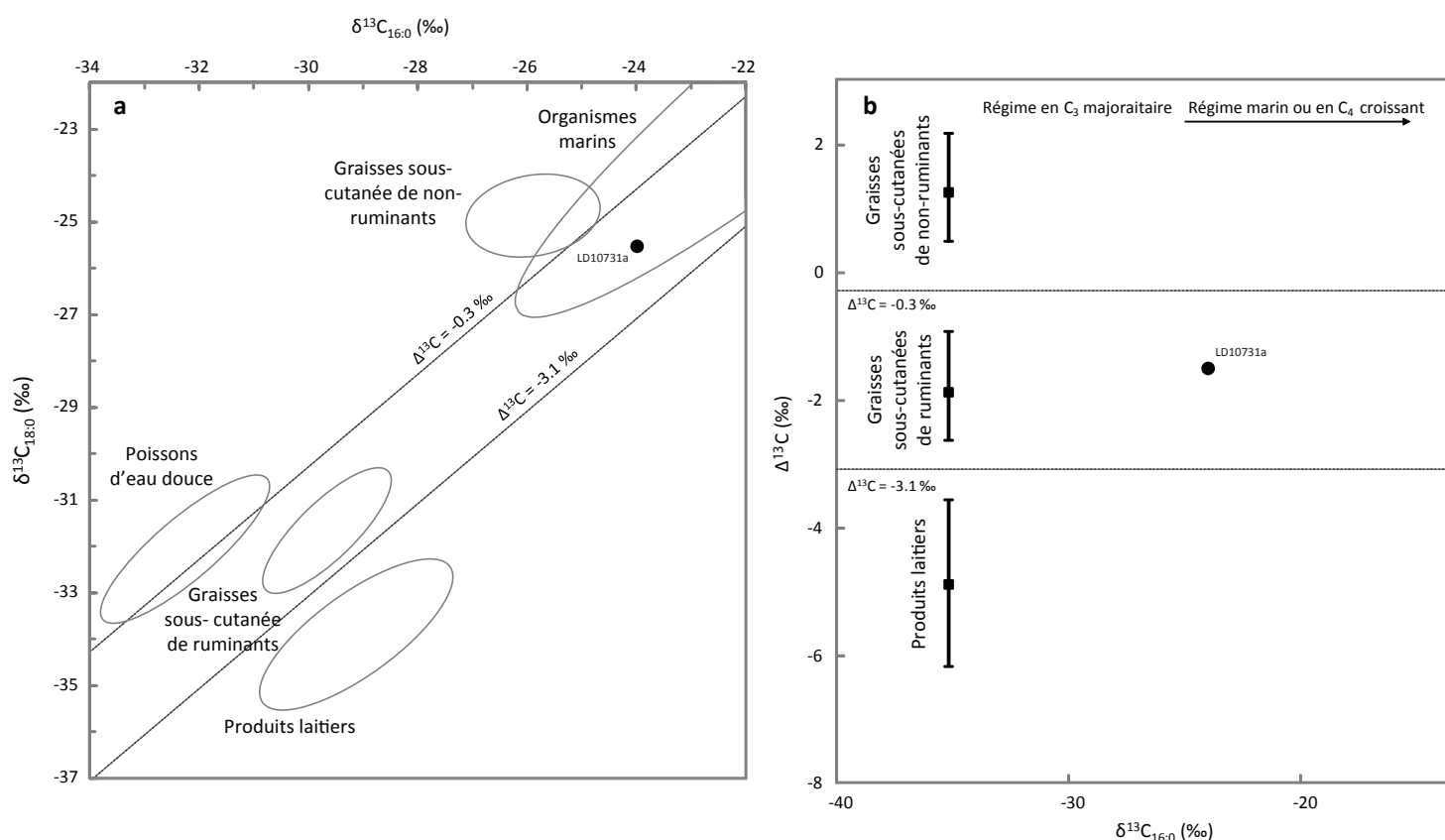


Fig. V.5. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons issus du site de Pendimoun. a) valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du  $\Delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ . Les ellipses représentées correspondent aux ellipses de confiances calculées à partir des premiers référentiels du Royaume-Uni et de Scandinavie (Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2011).

Concernant l'échantillon LD10724a, la coélution du  $\text{C}_{16:0}$  avec un phtalate a donné une valeur aberrante du point de vue interprétatif (12,6‰). La valeur isotopique du  $\text{C}_{18:0}$  est, en revanche, très proche de celle obtenue pour l'échantillon LD10731a (25,7‰).

A l'Abri Pendimoun, il est peu probable que les animaux domestiques aient été nourris avec des produits marins, puisque ce type de pratique est généralement identifié dans des régions peu favorables à la production de fourrage (Europe septentrionale notamment ; Craig *et al.*, 2005b). L'hypothèse d'une **alimentation riche en plante en  $\text{C}_4$  est, en revanche, parfaitement envisageable**, car des phytolithes de plantes à métabolisme en  $\text{C}_4$  (genres *Setaria*, *Digitaria* et/ou *Echinochloa*) ont été identifiés en grande quantité dans les niveaux de fumier correspondant à la phase *Impressa* du site (Delhon *et al.*, 2016), témoignant peut-être de leur consommation par les animaux domestiques.

Des **graisses d'origine marine sont également une hypothèse plausible** puisque la collecte des coquillages (principalement de patelles et troques) est attestée sur le site (Binder *et al.*, 1993). Les extraits lipidiques pourraient également être issues de poissons ou de mammifères marin pêchés et préparés sur la côte, et ramenés sur le site dans des céramiques, sans laisser de restes osseux *in situ*.

Si la présence de graisses d'origine marine venait à être confirmée dans ce récipient, elle constituerait l'**unique attestation de consommation de substances d'origine marine à l'échelle du Néolithique méditerranéen**, mais également d'Europe centrale et occidentale. En effet, à notre connaissance, aucune graisse d'origine aquatique n'a été détectée dans l'ensemble du corpus céramique du Néolithique européen ayant déjà fait l'objet d'analyses moléculaires et isotopiques, à l'exception de récipients d'Europe septentrionale (Scandinavie, Belgique et pays baltes ; Craig *et al.*, 2007 ; 2011 ; Heron *et al.*, 2015 ; Oras *et al.*, 2017).

En l'absence de biomarqueurs de substances marines (notamment les acides isoprénoïdes), il reste cependant délicat de conclure par rapport à l'origine naturelle du contenu de ce récipient. Une extraction acide (Correa-Ascencio et Evershed, 2013) sur ce dernier permettra de vérifier si ce type de composés moléculaires peut être extrait avec cette méthode plus efficace.

Concernant la fonction de l'assemblage céramique dans sa globalité, **il est difficile**, du fait du nombre très restreint de récipients ayant livré des lipides, **de travailler sur le contenu des céramiques en termes de modalités d'utilisation**. Plusieurs hypothèses peuvent cependant être formulées, à partir des quantités de lipides extraites.

Tout d'abord, une partie des céramiques a pu être utilisée pour **contenir des substances non grasses, telles que de l'eau, des céréales ou des glands** par exemple, bien attestés sur le site (Binder *et al.*, 1993 ; Binder *et al.*, 2008). Des activités de traitement des céréales ont en particulier été identifiées dans les niveaux *Impressa* du site, notamment grâce aux analyses de phytolithes, des carporestes et du macro-outillage de meulage (communication personnelle L. Bouby ; Binder *et al.*, 1993 ; Binder *et al.*, 2008 ; Delhon *et al.*, 2016). Il n'est donc pas exclu que les récipients céramiques aient pu servir à stocker et transporter les grains de céréales sous forme entière ou transformée.

La poterie de l'Abri Pendimoun a également pu être utilisée pour contenir ou transformer des matières grasses ou cireuses, mais **de façon très peu intense**. Le statut du site, qui semble être, au début du IV<sup>ème</sup> millénaire, une occupation temporaire liée à des activités spécialisées, pourrait être corrélé à une faible intensité d'utilisation des récipients céramiques. Une des activités principalement représentée sur le site étant la **fabrication des céramiques**, il n'est pas exclu qu'une partie de cette production, fabriquée en terre glauconieuse d'origine locale (Binder *et al.*, 1993 ; Binder *et al.*, 2008 ; Binder et Sénépart, 2010), n'ait pas ou peu été utilisée. D'autres types de récipients, en matière périssable, ont aussi pu être utilisés sur le site. L'analyse tracéologique sur les outils lithiques suggère par exemple des traitements des végétaux pouvant être liés à des activités de vannerie (De Stefanis, en cours). Un parallèle peut être établi avec le site de Mala Triglavca (Slovénie, Néolithique), un site d'occupation temporaire dont les céramiques ont conservé moins de lipides (48% des récipients au contenu interprétable) qu'un site contemporain, occupé toute l'année (Moverna vas, 66% des récipients avec un contenu interprétable ; Šoberl *et al.*, 2014). Il serait intéressant de comparer le contenu lipidique des céramiques de l'Abri

Pendimoun avec celui d'un site contemporain d'occupation plus permanente comme le site de plein air de Caucade, qui semble avoir une position plus centrale sur le territoire (Binder et Sénépart, 2010).

## V.1.2. ARENE CANDIDE : FABRICATION ET UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### V.1.2.1. Fabrication : traitement des surfaces

Plusieurs vases des Arene Candide présentent des **traces macroscopiques de traitement de surface à chaud** : surfaces internes et/ou externes sombres avec, dans la tranche, un cœur clair et parfois des marges foncées, plus ou moins épaisses, le long des surfaces (Lepère, 2009, p. 451). Ces aspects sont particulièrement bien observables sur les lames minces des échantillons<sup>1</sup> : des marges relativement larges sont présentes dans les récipients correspondant aux échantillons LD10213a et LD10215a (entre 1,5 et 2,5 mm) ; elles sont plus fines dans le cas des échantillons LD10201a, LD10204a, LD10209a et LD10217a (entre 300 et 600  $\mu\text{m}$  ; voir Figure 6b et c). Les tessons LD10211a, LD10214a, LD10220a, LD10221a et LD10223a sont, pour leur part, caractérisés par des surfaces sombres avec un très fin liseré foncé de quelques dizaines de microns (voir Figure 7b et c).

Dans plusieurs de ces échantillons, nous avons détecté la présence des **marqueurs moléculaires de traitement à chaud** que nous avons identifiés au Chapitre IV (paragraphe 2.2.2) : cétones à longue chaîne ( $\text{K}_{31}$ ,  $\text{K}_{33}$  et  $\text{K}_{35}$  ; LD10204a et LD10205a) ou acides gras à courte chaîne à nombre pair et impair d'atomes de carbone ( $\text{C}_{8:0}$ ,  $\text{C}_{9:0}$ ,  $\text{C}_{10:0}$  ; LD10201a, LD10209a, LD10213a et LD10215a ; voir Figure 6). Ces données suggèrent que les récipients correspondants ont pu être traités à chaud avec une matière grasse, peut-être d'origine animale.

L'absence ou la faible quantité de TAGs dans ces échantillons pourraient être liées à la mise en place de mécanismes d'hydrolyse dès le traitement des surfaces (voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.2), qui se sont poursuivis avec l'abandon du récipient. Dans les échantillons LD10204a, LD10205a et LD10217a aucun acide gras à courte chaîne hydrogénéocarbonée ( $\text{C}_{6:0}$  à  $\text{C}_{13:0}$ ) n'a été détecté. La **dégradation préférentielle de ce type de composés** par rapports aux acides gras les plus longs ( $\text{C}_{16:0}$  et  $\text{C}_{18:0}$ ) explique peut-être leur absence dans ces tessons archéologiques (voir Chapitre IV, paragraphe 5.1.2 et Evershed, 1993). Dans les échantillons LD10201a, LD10209a, LD10213a, LD10215a et LD10217a, aucune trace de cétone de milieu de chaîne n'a été détectée. Cette différence de composition des cortèges moléculaires résulte probablement de **différences de composition des pâtes céramiques**. La présence spécifique de  $\text{CaCO}_3$  (communication personnelle M. Gabriele) dans la pâte de l'échantillon LD10204a pourrait, par exemple, avoir catalysé la formation de cétones de milieu de chaîne dans ce récipient, comme cela a déjà été montré pour le CaO dans la littérature (Raven *et al.*, 1997). La différence de composition de la pâte de

1. Lames minces réalisés par M. Gabriele dans le cadre de l'ANR CIMO.

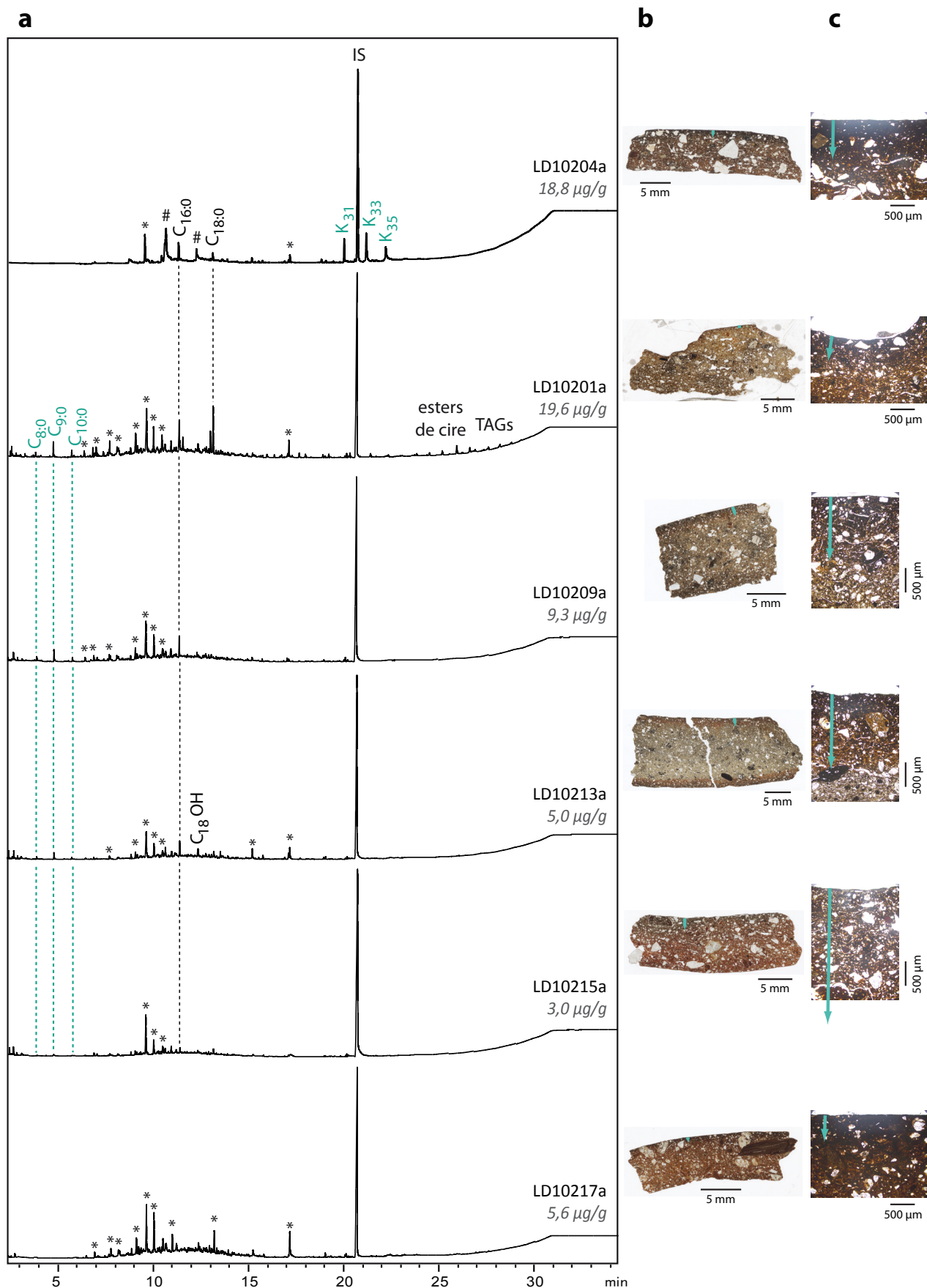


Fig. V.6. Etude des tessons de la phase Impressa des Arene Candide avec un traitement de surface à chaud visible sur les surfaces et de larges marges foncées dans la tranche : a) chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques ; b) scans des lames minces (lumière polarisée dans un plan) ; c) photos des lames minces au microscope pétrographique (5x, lumière polarisée dans un plan).  $\text{C}_{xxx}$  : acides gras triméthylsilylés ;  $\text{C}_{xx}\text{OH}$  : alcools linéaires ;  $\text{K}_{xx}$  : cétones à longue chaîne ; TAGs : triglycérides ; IS : standard interne ; # : acides gras non dérivés ; \* : contaminations. En vert, les molécules identifiées dans les récipients expérimentaux traités à chaud dans le cadre de ce travail (Chapitre IV, paragraphe 2.2.2) et le degré de pénétration de la matière organique dans les parois sous forme de flèches. Lames minces, scans et photos microscope : M. Gabriele.

l'échantillon LD10217a, riche en roches sédimentaires (communication personnelle M. Gabriele), pourrait également expliquer l'absence de formation de marqueurs moléculaires de traitements à chaud.

La mise en parallèle des données moléculaires et des observations macro- et microscopiques permet d'affiner ces interprétations.

Tout d'abord, pour l'échantillon LD10205a, les **surfaces internes et externes du récipient sont restées claires**, l'hypothèse d'un traitement à chaud n'est donc que peu vraisemblable. Les cétones détectées dans cet échantillon, qui possèdent par ailleurs une distribution différente de l'échantillon LD10204a, pourraient donc être liées à l'**utilisation du récipient**.

Concernant les autres échantillons, dont la couleur sombre des surfaces suggère des traitements à chaud, il semblerait qu'ils se divisent en plusieurs catégories :

- Quatre échantillons (LD10201a, LD10209a, LD10213a et LD10215a, voir Figure 6) ont livré des acides gras à courtes chaînes à nombre pair et impair d'atomes de carbone ( $C_{8:0}$ ,  $C_{9:0}$ ,  $C_{10:0}$ ) et sont caractérisés par une pénétration importante de la matière organique dans l'épaisseur de la paroi (entre 300  $\mu\text{m}$  et 2,5 mm) ;
- Des cétones à longue chaîne ( $K_{31}$ ,  $K_{33}$  et  $K_{35}$ ) ont été extraites d'un échantillon (LD10204a, voir Figure 6) dans lequel la matière organique semble avoir pénétré de façon importante (entre 400 et 600  $\mu\text{m}$ ) ;
- Aucun marqueur moléculaire de traitement à chaud n'a été identifié dans l'échantillon LD10217a (voir Figure 6), qui est pourtant caractérisé par une pénétration relativement importante de la matière organique dans la paroi du récipient (entre 300 et 400  $\mu\text{m}$ ).

Ces échantillons semblent correspondre à des récipients dont les surfaces ont été traitées à chaud avec une **matière grasse, peut-être d'origine animale, sous forme liquide, qui a pénétré en profondeur dans les parois des céramiques**. La substance organique utilisée était peut-être la même pour tous les récipients, les différences de composition des extraits moléculaires pouvant être liées à des **mécanismes de formation et de dégradation variables**, notamment selon la composition de la pâte (voir *supra*).

- Cinq autres échantillons (LD10211a, LD10214a, LD10220a, LD10221a et LD10223a, voir Figure 7) sont caractérisés par l'absence, à la fois des larges marges sombres et des marqueurs moléculaires que nous avons identifiés lors des expérimentations d'enduction à chaud au saindoux (voir Chapitre IV paragraphe 2.2.2).

Les récipients correspondants semblent avoir été soumis à des **traitements n'engendrant qu'une faible pénétration de matière organique dans l'épaisseur de la paroi, peut-être de type enfumage** (Lepère, 2009, p. 451). Cette hypothèse expliquerait l'absence de marqueur moléculaire de matière grasse transformée à haute température dans les échantillons correspondants. Les cortèges moléculaires issus du traitement à chaud des surfaces avec des matériaux végétaux sont en effet encore mal connus, à l'exception de ceux résultant d'une application de décoctions d'écorces de plantes sub-sahariennes (Diallo *et al.*, 1995), ce qui ne nous permet pas d'aller plus loin dans l'interprétation.

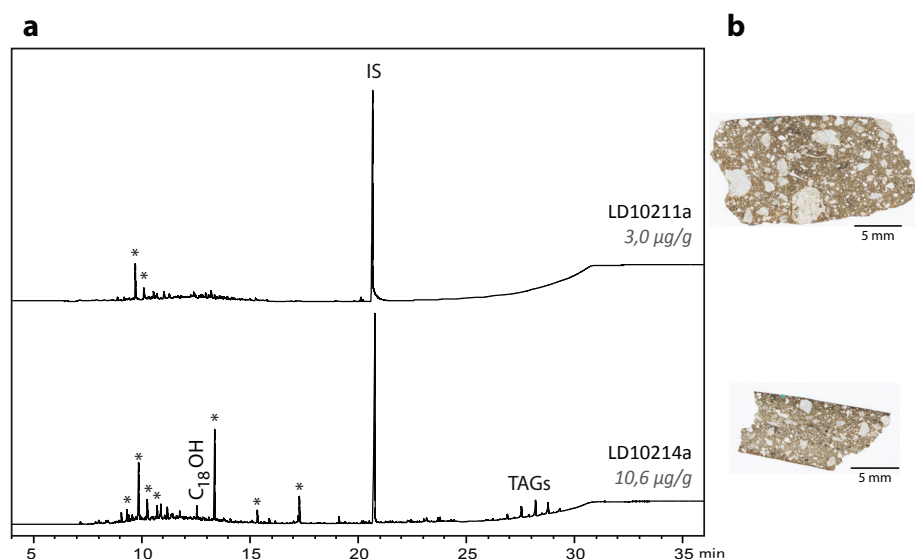


Fig. V.7. Etude des tessons de la phase Impressa des Arene Candide avec un traitement de surface à chaud visible sur les surfaces mais pas de marge foncée dans la tranche : a) chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques ; b) scans des lames minces (lumière polarisée dans un plan) ; c) photos des lames minces au microscope pétrographique (5x, lumière polarisée dans un plan). C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; TAGs : triglycérides ; IS : standard interne ; \* : contaminations. En vert, le degré de pénétration de la matière organique dans les parois sous forme de flèches. Lames minces, scans et photos microscope : M. Gabriele.

D'un point de vue chronologique, il semblerait que la **phase Impressa** (échantillons LD10201a, LD10204a, LD10209a, LD10211a, LD10213a, LD10214a, LD10215a et LD10217a) soit caractérisée par **les deux type de transformation des surfaces à chaud** : enduction par des graisses animales (lait ou graisses sous-cutanées, par trempage, aspersion ou frottage) et traitement à base de matériaux solide, probablement d'origine végétale (mousse, paille, feuilles, etc., par enfumage, mais peut-être aussi frottage). Pour la **phase Cardial**, il semblerait que **seule persiste cette dernière méthode**, bien qu'un élargissement du corpus serait souhaitable afin de confirmer cette hypothèse (seuls trois récipients du Cardial traités à chaud ont été analysés : LD10220a, LD10221a et LD10223a).

## V.1.2.2. Utilisation

### V.1.2.2.1. Préservation

La préservation de la matière organique dans les céramiques des Arene Candide concorde avec les données précédemment publiées sur les céramiques de la Préhistoire méditerranéenne, tant en termes de quantités de lipides extraits (entre 0 et 58 µg/g) que de nombre de récipients ayant préservé de la matière organique (7/30 soit 23%). Les **propriétés du sédiment, probablement peu acide**, comme en atteste la bonne conservation des os de poissons et d'animaux terrestres (Desse-Berset et Desse, 1999 ; Sorrentino, 1999), semblent défavorables à la préservation de la matière organique. Il est cependant nécessaire de noter que la quasi-totalité des récipients au contenu interprétable ont **préservé des TAGs** en quantités suffisantes pour identifier un profil précis. Cette préservation, relativement rare en contexte méditerranéen (Debono Spiteri, 2012), peut être attribuée **aux conditions très stables de température et d'hygrométrie dans la grotte**. Il est cependant intéressant de noter que la préservation de la matière organique semble légèrement meilleure dans les céramiques *Impressa* que dans les récipients du Cardial, ce qui traduit peut-être une évolution de la fonction des assemblages céramiques.



#### V.1.2.2.2. Origine naturelle des substances contenues dans les céramiques

Dans les céramiques où les **profils de TAGs sont conservés** (LD10200a, LD10205a, LD10214a, LD10226a et LD10229a), ceux-ci, relativement étroits ( $T_{44}$  à  $T_{54}$ , voir Figure 8), semblent indiquer la présence de **graisses sous-cutanées de ruminants ou de produit laitier dégradé** (Dudd et Evershed, 1998). Des analyses isotopiques sur ces échantillons, qui n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, permettront de distinguer ces deux types de substances. Nous pouvons cependant d'ores et déjà suggérer que ces graisses étaient surtout issues du mouton, l'espèce majoritaire dans les assemblages fauniques du site (Rowley-Conwy, 1997 ; Sorrentino, 1999).

Nous avons évoqué les **cétones** à longue chaîne dans une perspective d'étude de la chaîne opératoire de fabrication (paragraphe 1.2.1), mais celles-ci peuvent également se former lors de l'utilisation du récipient (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997). Dans l'échantillon LD10205a (voir Figure 8c) en particulier, qui ne présente pas de traces macroscopiques de traitement à chaud, ces composés moléculaires ont pu se former lors d'**utilisation successive du récipient pour cuire des graisses d'origine animale** (Evershed *et al.*, 2008b ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014).

Enfin, un extrait lipidique semble être principalement composé de **marqueurs de cire d'abeille** (LD10201a, voir Figure 8b). En effet, la présence d'esters d'acide palmitique ( $W_{40}$  à  $W_{50}$ ), associés à des alcanes ( $C_{25}$  à  $C_{31}$ ) et des alcools ( $C_{24}OH$  à  $C_{30}OH$ ) linéaires sous forme de traces, témoigne de la présence, bien qu'en faible quantité, de ce matériau. Celui-ci a pu être **mélangé avec une substance grasse, d'origine animale ou végétale**, comme l'atteste la présence d'acides gras saturés et insaturés qui ne sont pas issus de la cire d'abeille ( $C_{16:1}$ ,  $C_{18:0}$  et  $C_{18:1}$ ).

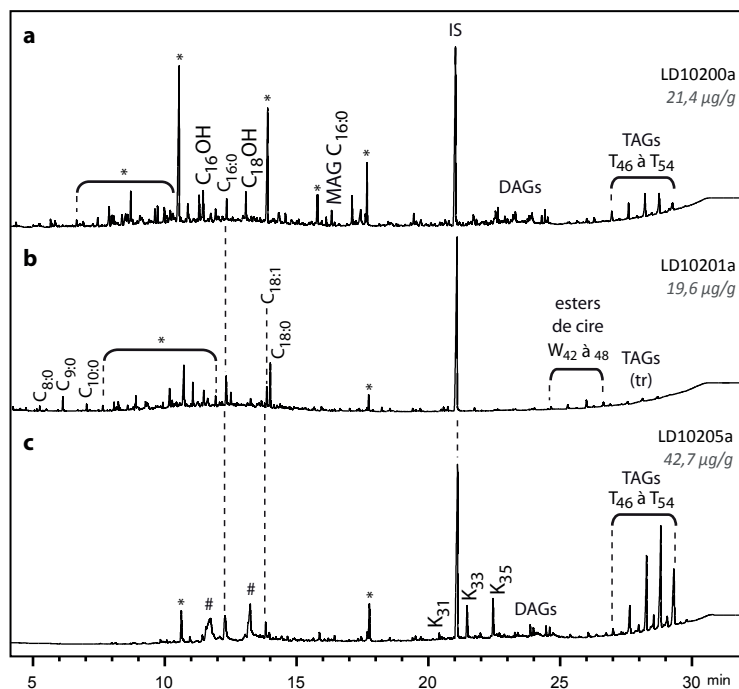


Fig. V.8. Exemples de chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients des Arene Candide, interprétables en termes de contenu.  $C_{xx:xx}$  : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $K_{xx}$  : cétones de milieu de chaîne ; DAGs : diglycérides ;  $W_{xx}$  : esters de cire ;  $T_{xx}$  : TAGs ; # : acides gras non dérivés ; IS : standard interne, \* : contamination moderne.

### V.1.3. GROTTÉ LOMBARD : FABRICATION ET UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

#### V.1.3.1. Fabrication

La majorité des tessons de la Grotte Lombard a livré un **cortège d'alcane à nombre pair et impair d'atomes de carbone**, alors que ces composés n'ont été détectés que dans quelques échantillons de l'Abri Pendimoun. L'hypothèse d'une **contamination moderne** est donc à prendre en compte dans le cas de ces échantillons, d'autant plus que ces tessons ont été considérablement transformés lors de leur étude post-fouille. Un grand nombre d'entre eux ont, en effet, été encollés pour permettre le remontage, et l'ensemble du corpus a fait l'objet d'un marquage à l'encre, parfois sur des aplats de blanc correcteur. Il n'est donc pas exclu que des échantillons contiennent des dérivés pétroliers liés aux composés adhésifs et de marquage modernes ainsi qu'aux solvants.

D'autre part, le gisement de schistes bitumineux précédemment évoqué dans ce chapitre, au paragraphe 1.1.1.1 (situé au nord de Fréjus, Toutin-Morin *et al.*, 1994) n'est distant du site que d'une trentaine de kilomètres. Les occupants de la Grotte Lombard auraient donc pu très facilement s'approvisionner en **matériaux bitumineux** et le stocker ou le transformer dans des céramiques.

**Plusieurs profils d'alcane différents** ont cependant été identifiés (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1.1) et leur identification ne semble pas être corrélée avec la présence de colle ou d'aplat de blanc correcteur, par exemple. De plus, comme pour les échantillons de l'Abri Pendimoun, la recherche d'autres biomarqueurs de substances bitumineuses comme **les stéranes et les terpanes**, notamment grâce aux ions  $m/z$  191 (terpanes) et  $m/z$  217 (stéranes), s'est révélée infructueuse.

Une contamination moderne ou la présence de matériaux bitumineux ne permettant pas d'expliquer la présence de ces profils d'alcane, nous avons privilégié, sur ce site comme pour l'Abri Pendimoun, l'hypothèse d'une **dégradation à la cuisson de matière organique contenue dans les récipients crus**.

Trois groupes de récipients ont été constitués, sur la base de leur distribution en alcane (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1.1). La diversité des profils peut être expliquée par la présence de **différents matériaux organiques** dans la pâte argileuse crue, par des **variations de constitution des pâtes** ou dans les **conditions de cuisson** des récipients.

L'hypothèse d'un ajout de matière organique à la pâte crue qui n'aurait pas été entièrement altérée par la cuisson est renforcée, lorsque l'on considère la température de cuisson des récipients céramiques. En effet, à l'exception des récipients fabriqués à partir de terres d'altération du cristallin, les céramiques de la Grotte Lombard semblent avoir été **cuites à basse température**, car les récipients en terre glauconieuse sont relativement mal conservés et, lorsqu'il existe, le dégraissant de calcite pilée n'a pas été altéré (la température de cuisson était donc inférieure à 750°C ; Binder *et al.*, 1991, p. 78 et 87).

### V.1.3.2. Utilisation

Bien qu'aucune analyse n'ait été réalisée sur les sédiments du site, on peut supposer que les céramiques ont été enfouies dans un **sol basique**, du fait de la localisation de la grotte dans un plateau calcaire (Binder *et al.*, 1991, p. 15-16). L'abondance des restes fauniques qui ont été retrouvés, ainsi que leur bonne conservation (Binder *et al.*, 1991, p. 135), atteste également du caractère peu acide des sédiments. Le contexte d'enfouissement des récipients céramiques est donc, comme à l'Abri Pendimoun, plutôt **favorable à la dégradation de la matière organique**, ce qui explique le peu de lipides, liés à l'utilisation de ces récipients, qui ont pu en être extraits.

Trois échantillons (LD10004a, LD10008a et LD10025a) ont livré un signal organique constitué majoritairement d'**acides gras**, avec, pour l'un des échantillons (LD10025a), le cortège d'alcane dont nous avons discuté au paragraphe précédent (voir Figure 9). Des stérols sont également présents, en très petite quantité, mais ils existent dans la totalité des échantillons analysés, même en l'absence d'acides gras, et n'ont donc pas été considérés comme des marqueurs du contenu des récipients.

Les acides gras, principalement le C<sub>16:0</sub> et le C<sub>18:0</sub> étant les uniques marqueurs moléculaires présents dans ces trois extraits, l'interprétation de leur origine naturelle à partir de simples analyses moléculaires est très délicate. Un seul de ces échantillons a fait l'objet d'une analyse en GC-C-IRMS (LD10004a, voir Figure 10). Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides palmitique et stéarique de cet échantillon (respectivement 30,01‰ et -34,23‰) correspondent aux valeurs typiques d'un **produit laitier** (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998).

Les analyses de la faune domestique du site attestent effectivement de l'exploitation des petits ruminants pour la production de lait dans le cadre d'activités pastorales (Binder et Sénépart, 2010 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013 ; Vigne et Helmer, 2007), comme sur d'autres sites contemporains (Helmer *et al.*, 2005). Ce premier résultat relatif au contenu des céramiques confirme l'exploitation des produits laitiers en parallèle de l'utilisation du site comme halte de chasse (Binder et Sénépart, 2010).

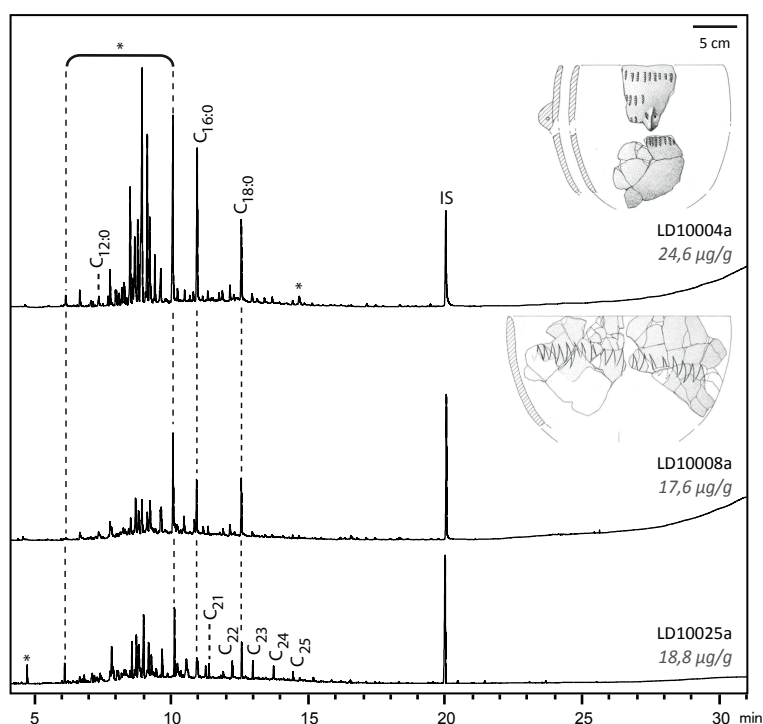


Fig. V.9. Chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de la Grotte Lombard, interprétables en termes de contenu.

C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; C<sub>xx</sub> : alcanes linéaires ; IS : standard interne, \* : contamination moderne. Dessins D. Binder.

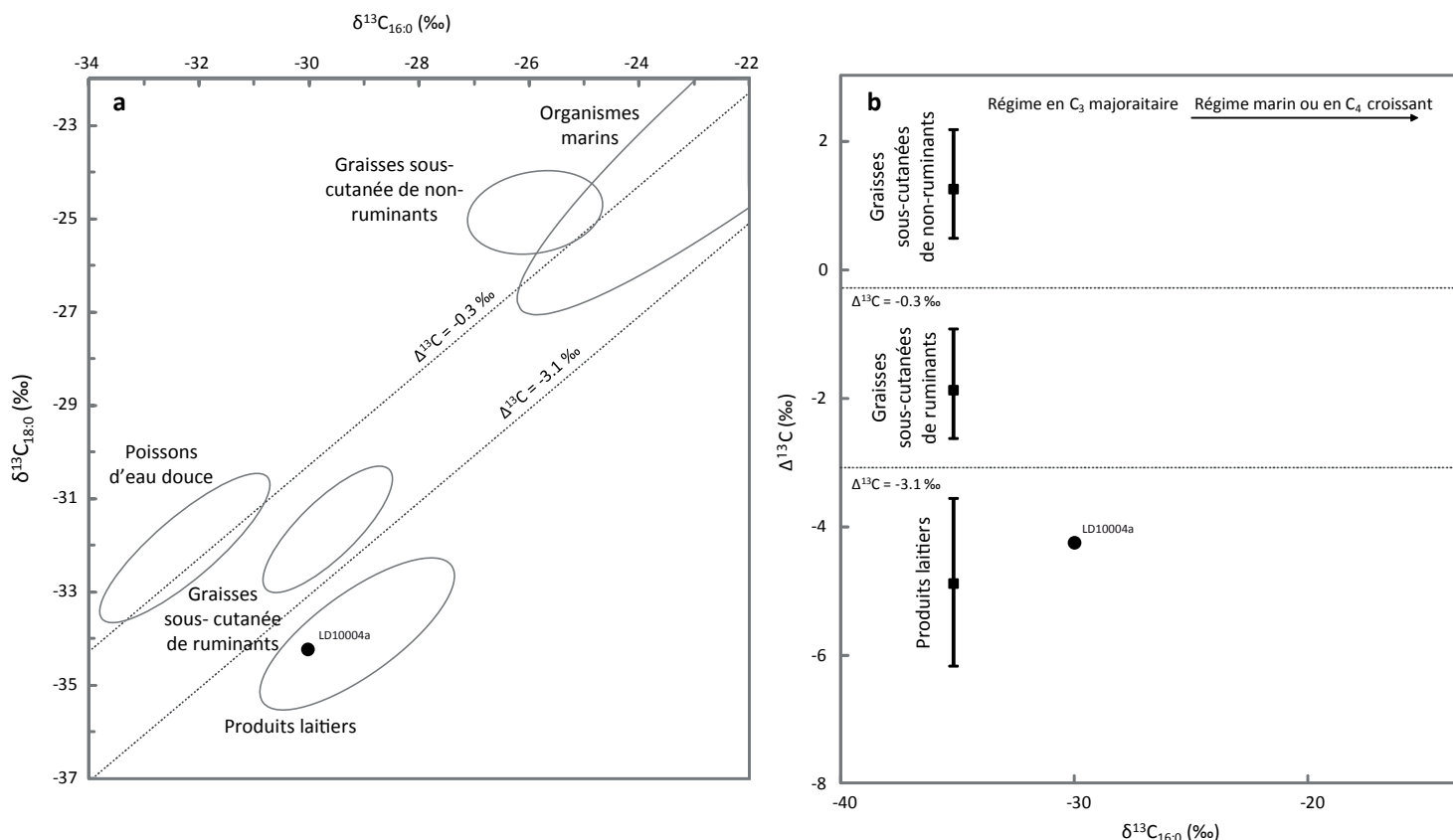


Fig. V.10. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons issus du site de la Grotte Lombard. a) valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du  $\Delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ . Les ellipses représentées correspondent aux ellipses de confiances calculées à partir des premiers référentiels du Royaume-Uni et de Scandinavie (Copley et al., 2003 ; Craig et al., 2011).

## V.1.4. SYNTHÈSE

### V.1.4.1. Chaînes opératoires

Les cortèges d'alcane linéaires identifiés dans plusieurs récipients de l'Abri Pendimoun et la quasi-totalité de ceux de la Grotte Lombard ne sont pas présents dans les récipients des Arene Candide. Cette **différence de composition des extraits lipidiques** pourrait s'expliquer par des **différences de chaînes opératoires de fabrication des récipients céramiques** sur ces sites (voir Tableau 1) : ajout ou non de matière organique à la pâte crue, conditions de cuissons différentes, variations de la nature et des propriétés des pâtes argileuses.

Des séries homologues d'alcane à nombre pair et impair d'atomes de carbone semblent, en revanche, présentes dans **plusieurs échantillons issus de contextes Impressa de l'Italie du sud et de l'Italie centrale** (voir Figure 11, sites de Ciccotto, Balsignano, Serri-San Gabriele et La Marmotta ; Debono Spiteri, 2012, p. 213, 217, 222, 239), mais aussi d'un contexte Cardial de la côte méditerranéenne espagnole (Can Sadurní ; Debono Spiteri, 2012, p. 256-257). Sur le site de La Marmotta, en particulier, il est intéressant de constater que les profils d'alcane semblent très différents entre les résidus carbonisés de surface (riches en matière organique et contenant rarement des alcanes, ou seulement à nombre

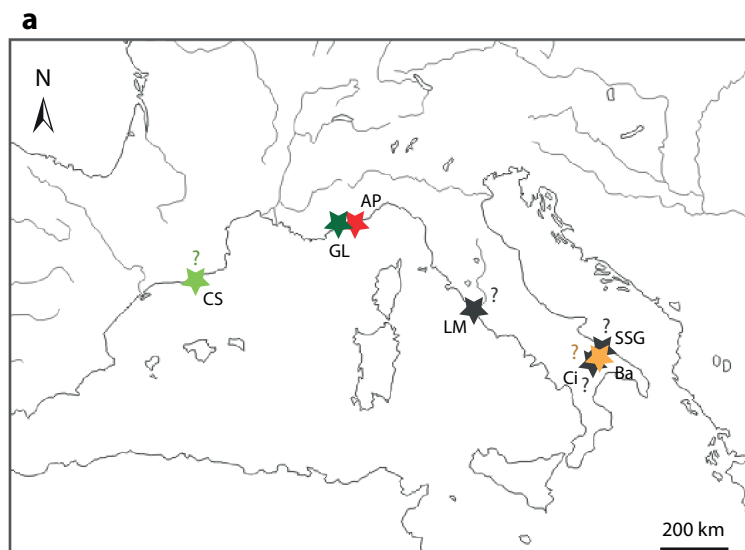
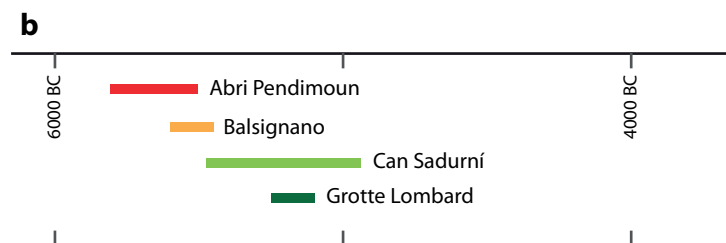


Fig. V.11. Sites archéologiques où des cortèges d’alcane à nombre pair et impair d’atome de carbone ont été identifiés : a) situation géographique ; b) chronologie (pour les sites pour lesquels des datations fiables sont disponibles). AP : Abri Pendimoun, Ba : Balsignano ; Ci : Ciccotto ; CS : Can Sadurní ; GL : Grotte Lombard ; LM : La Marmotta ; SSG : Serri-San Gabriele (d’après Debono Spiteri, 2012). En gris foncé sont représentés les sites pour lesquels nous ne disposons pas de datations précises.



impair d’atomes de carbone) et les pâtes céramiques (très pauvres en matière organique, et contenant des alcanes entre  $C_{22}$  et  $C_{31}$  ; Debono Spiteri, 2012, p. 239). Dans le cadre de la thèse de C. Debono-Spiteri, ces alcanes ont été identifiés parmi d’autres molécules et n’ont pas fait l’objet d’une attention particulière. Seule une analyse fine de ces composés permettrait donc une véritable comparaison avec les extraits lipidiques que nous avons obtenus sur les sites de la Grotte Lombard et de l’Abri Pendimoun.

Afin d’approfondir ces problématiques, il serait intéressant de confronter ces données avec les **différents autres aspects de la chaîne opératoire céramique *Impressa*** et cardiale : méthodes de façonnage (Gomart *et al.*, sous presse), ajout de dégraissant (en particulier la présence de chamotte ; Binder *et al.*, 2010 ; Manen *et al.*, 2006), décors (Binder *et al.*, 2010 ; Cassard, en cours ; Manen, 2007). La synthèse de ces résultats pourraient contribuer à mieux comprendre, d’une part, les liens entre les différents sites du complexe Impresso-cardial et d’autre part, les mécanismes de diffusion du Néolithique en Méditerranée occidentale.

L’étude de cortèges moléculaires extraits d’assemblages céramiques supplémentaires appartenant au faciès Impresso-cardial sera également nécessaire pour élargir le corpus d’analyse à d’autres sites et s’assurer définitivement que ce type de signal moléculaire n’est pas lié à une contamination (par le sédiment ou les matériaux de marquage ou de remontage des tessons).

#### V.1.4.2. Substances exploitées

De manière générale, les résultats obtenus sur les échantillons des sites de l'Abri Pendimoun, des Arene Candide et de la Grotte Lombard sont très proches de ce qui a déjà été discuté pour les sites du Néolithique ancien méditerranéen (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Salque *et al.*, 2012).

Tout d'abord, la **préservation des lipides dans les céramiques est très faible**, probablement du fait d'une combinaison de facteurs associant le climat, les propriétés du sédiment encaissant et les modalités d'utilisation des récipients céramiques. En effet, les alternances de climat chaud et sec avec des périodes de fortes précipitations, typique de la Méditerranée, est très défavorable à la préservation de la matière organique, puisque se succèdent des conditions favorables à la fois à l'oxydation et à l'hydrolyse (Aillaud, 2001, p. 145-146 ; Cramp, 2008 ; Evershed, 2008a ; Gregg *et al.*, 2009, p. 56). De plus, du fait des substrats géologiques souvent calcaires, les sols du pourtour méditerranéen sont souvent peu acides (Fabian *et al.*, 2014), et favorisent le développement de l'activité microbienne (DeLaune *et al.*, 1981 ; Moucawi *et al.*, 1981) et la lixiviation des acides gras sous forme de sels solubles (Evershed *et al.*, 1997c).

D'autre part, en termes de **substances naturelles exploitées**, ce sont essentiellement des **matières grasses d'origine animale, probablement de ruminants domestiques** qui ont été identifiées dans les céramiques que nous avons étudiées à la Grotte Lombard et aux Arene Candide, sous la forme de graisses sous-cutanées ou de produits laitiers. Des analyses isotopiques sur les échantillons des Arene Candide devraient permettre de préciser ces identifications. Ces nouveaux résultats s'insèrent parfaitement au sein des données disponibles sur l'utilisation des premières céramiques en Méditerranée occidentale (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2012). L'exploitation des petits ruminants à cette période, notamment pour la production de lait est également attestée grâce aux analyses archéozoologiques (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013 ; Vigne et Helmer, 2007).

L'**identification potentielle de graisses d'origine marine** dans une céramique de l'Abri Pendimoun est plus délicate à interpréter. En effet, les produits aquatiques, de milieux marins ou d'eau douce, ont été très peu exploités dans les céramiques au Néolithique dans l'ensemble de l'Europe (Copley *et al.*, 2005e ; Cramp *et al.*, 2014a ; Spangenberg *et al.*, 2008), et en particulier sur le pourtour méditerranéen (Debono Spiteri, 2012, p. 288-291). Les résultats issus des analyses de lipides extraits des céramiques néolithiques ont, par ailleurs, été confirmés par des analyses isotopiques réalisées sur les ossements humains qui montrent une absence de ces produits dans les régimes alimentaires néolithiques en Europe (Le Bras-Goude *et al.*, 2006 ; Le Bras-Goude et Claustre, 2009 ; Lelli *et al.*, 2012 ; Lightfoot *et al.*, 2011 ; Richards et Hedges, 1999 ; Van Klinken *et al.*, 2000).

L'utilisation de céramique à l'Abri Pendimoun pour contenir ou transformer des denrées d'origine marine constituerait donc une exception à l'échelle du Néolithique

méditerranéen. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'il est issu de l'unique récipient du site ayant livré des lipides liés à son utilisation, alors que les graisses d'origine aquatique, très insaturées, sont généralement rapidement dégradées en contexte d'enfouissement (Evershed *et al.*, 2008a ; Heron et Evershed, 1993).

Parmi les squelettes humains retrouvés dans l'Abri Pendimoun, tous appartiennent aux horizons du Cardial (Binder *et al.*, 2008), nous ne disposons donc d'aucune donnée relative aux régimes alimentaires des occupants de l'Abri Pendimoun au cours des premières étapes d'occupations du site (phase *Impressa*). L'identification potentielle de graisses d'origine marine est probablement à mettre en parallèle avec le statut d'occupation temporaire du site, fréquenté dans le cadre d'activités variées et spécialisées, impliquant, entre autres, l'exploitation des produits de la mer, comme en témoignent les coquilles de patelles et de troques identifiées sur le site (Binder *et al.*, 1993).

Aucun récipient des Arene Candide (*Impressa* et Cardial) n'a livré de tels cortèges moléculaire, alors que la collecte de coquillages est également attestée dans les niveaux du Néolithique ancien et moyen du site des Arene Candide (Cade, 1999 ; Ghisotti, 1997). En l'attente d'une distinction claire des horizons *Impressa* et Cardial (exploitation des données de fouilles récentes en cours), il reste cependant difficile de comparer ce site avec celui de Pendimoun en termes d'évolution de l'économie de subsistance au Néolithique ancien.

De façon générale, il semble que les **produits de la ruche** aient été très peu exploités en Méditerranée occidentale au VI<sup>ème</sup> millénaire BC (Roffet-Salque *et al.*, 2015). Aucun récipient d'Italie, d'Espagne, de Croatie ou de Slovénie du Néolithique ancien n'a, en effet, livré de cortèges moléculaires caractéristiques de la cire d'abeille (Debono Spiteri, 2012 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014). L'exploitation de cette substance est pourtant attestée dans des récipients issus de sites turcs du VII<sup>ème</sup> millénaire, mais aussi dans des céramiques grecques dès le milieu du VI<sup>ème</sup> millénaire (Roffet-Salque *et al.*, 2015). L'identification de cire d'abeille, en faible quantité dans un tessou du site des Arene Candide est donc, à notre connaissance, l'attestation la plus ancienne de l'exploitation des produits de la ruche en Méditerranée occidentale.

## V.2. V<sup>ÈME</sup> ET VI<sup>ÈME</sup> MILLÉNAIRES BC - NÉOLITHIQUE MOYEN

**Quatre sites de la seconde moitié du V<sup>ème</sup> millénaire** ont fait l'objet d'une étude des lipides extraits des parois des récipients céramiques (voir Figure 12) : le site de Giribaldi (Alpes-Maritimes) et trois sites de Sardes (Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu) appartenant au complexe *San Ciriaco*. Sur ces derniers, les analyses complémentaires que nous avons menées ont permis de préciser les données obtenues par L. Fanti dans le cadre de sa thèse de doctorat (Fanti, 2015).

Enfin, des céramiques liées au complexe du Néolithique Moyen Bourguignon (NMB) issues du **site de Clairvaux XIV (première moitié du IV<sup>ème</sup> millénaire)**, situé sur les

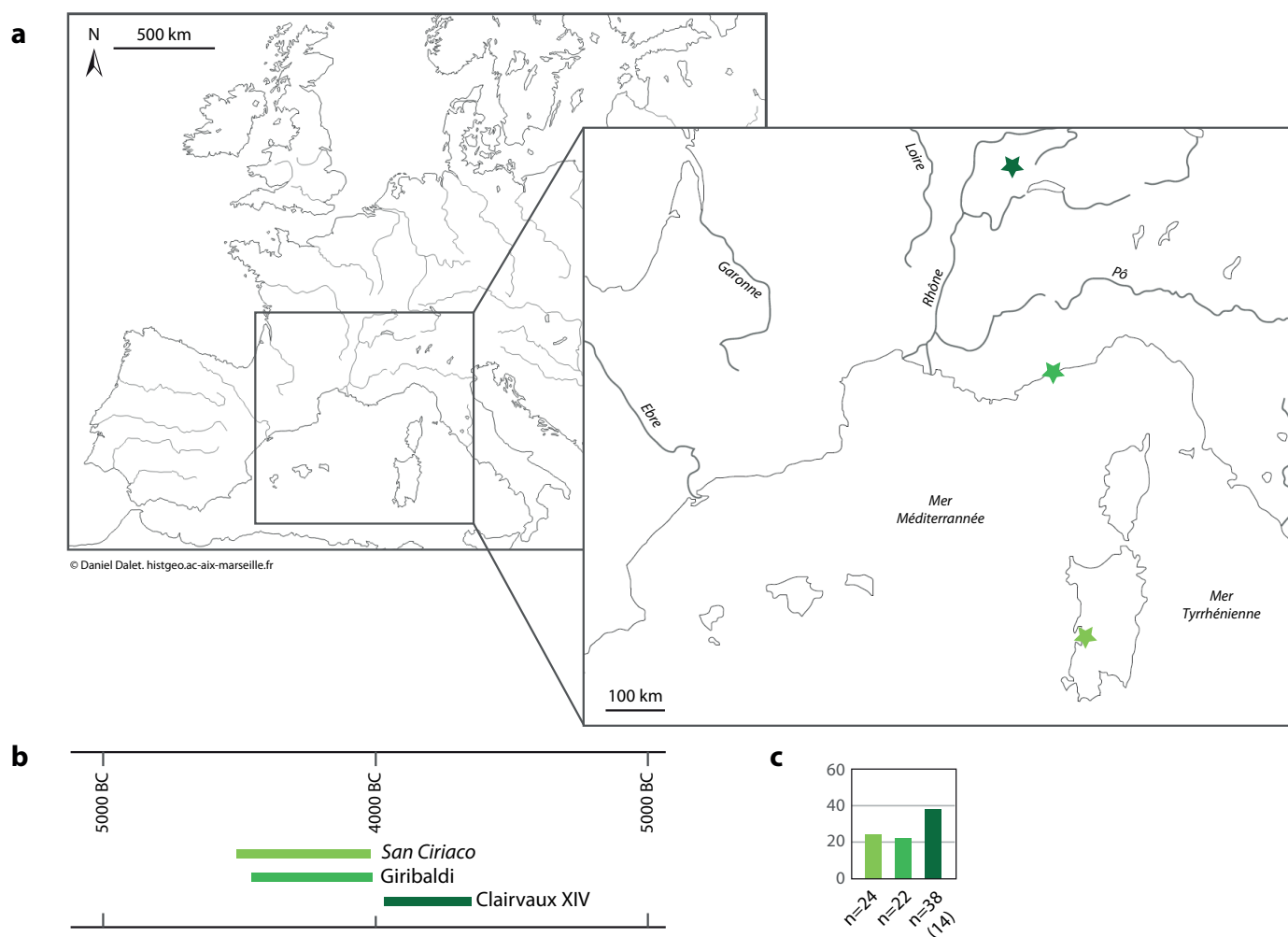


Fig. V.12. Synthèse des sites archéologiques du Néolithique moyen dont les corpus céramiques ont été étudiés dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés (nombre de résidus carbonisés de surface).

contreforts du Jura ont également fait l'objet d'une étude, de façon à compléter les premiers résultats obtenus au cours des thèses de S. Mirabaud (Mirabaud, 2007) et M. Roffet-Salque (Salque, 2012).

## V.2.1. GIRIBALDI : FABRICATION ET UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### V.2.1.1. Fabrication (traitements de surface à chaud)

Après observation macroscopique des surfaces et des tranches des échantillons de Giribaldi, il semblait que plusieurs tessons présentaient des caractéristiques liées à un **traitement à chaud** (voir Chapitre III, paragraphe 3.4.2) : couches foncées sur les surfaces internes et externes avec un cœur de la tranche oxydé (Lepère, 2009, p. 451 ; Schneider *et al.*, 1991). **Aucun marqueur moléculaire de traitement à chaud**, identifié dans le cadre de



nos expérimentations, telles que les cétones de milieu de chaîne ou les acides gras à courte chaîne ( $C_{6,0}$  à  $C_{13,0}$ , voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.2), n'a cependant été identifié dans ces échantillons (voir Figure 13).

L'absence de ces marqueurs ne permet pourtant pas d'affirmer que ces récipients n'ont pas subi de traitement de surface à chaud. En effet, comme nous l'avons développé au Chapitre IV (paragraphe 5.1.2), **une partie des composés qui se forment lors d'une induction à chaud est très sensible aux dégradations** (c'est notamment le cas des acides gras à courtes chaînes hydrogénocarbonées). L'absence de cétones de milieu de chaîne dans les échantillons suggère que si un traitement à chaud des surfaces de ces récipients a été effectué, celui-ci n'a **peut-être pas mis en jeu de graisses sous-cutanées animales**, susceptibles, lorsqu'elles sont exposées à de fortes températures de former de tels composés. Les expérimentations que nous avons menées dans le cadre de notre travail ont cependant été limitées à un type de traitement post-cuisson, impliquant l'utilisation de saindoux (voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.1).

Nous ne savons pas, par exemple, si l'utilisation de lait, moins riche en TAGs et en acides gras que le saindoux, mènerait à la formation de cétones de milieu de chaîne. D'autres matériaux organiques peuvent également être utilisés : sang, sève, décoctions d'écorces, feuilles, mousse, etc. (Diallo *et al.*, 1995 ; Gosselain, 2002, p. 193 ; 1992b ; Harry *et al.*, 2009 ; Longacre *et al.*, 2000 ; Mahias, 1994 ; Shepard, 1956, p. 93 ; Skibo, 2013, p. 80). Si, pour la majorité de ces matériaux, le signal moléculaire résultant du traitement à chaud est inconnu, il semblerait que d'autres marqueurs moléculaires puissent également se former, notamment dans le cas de l'utilisation de végétaux (Diallo *et al.*, 1995). De plus, la **composition minéralogique des pâtes céramiques** à Giribaldi n'a peut-être pas permis de catalyser la formation de cétones de milieu de chaîne.

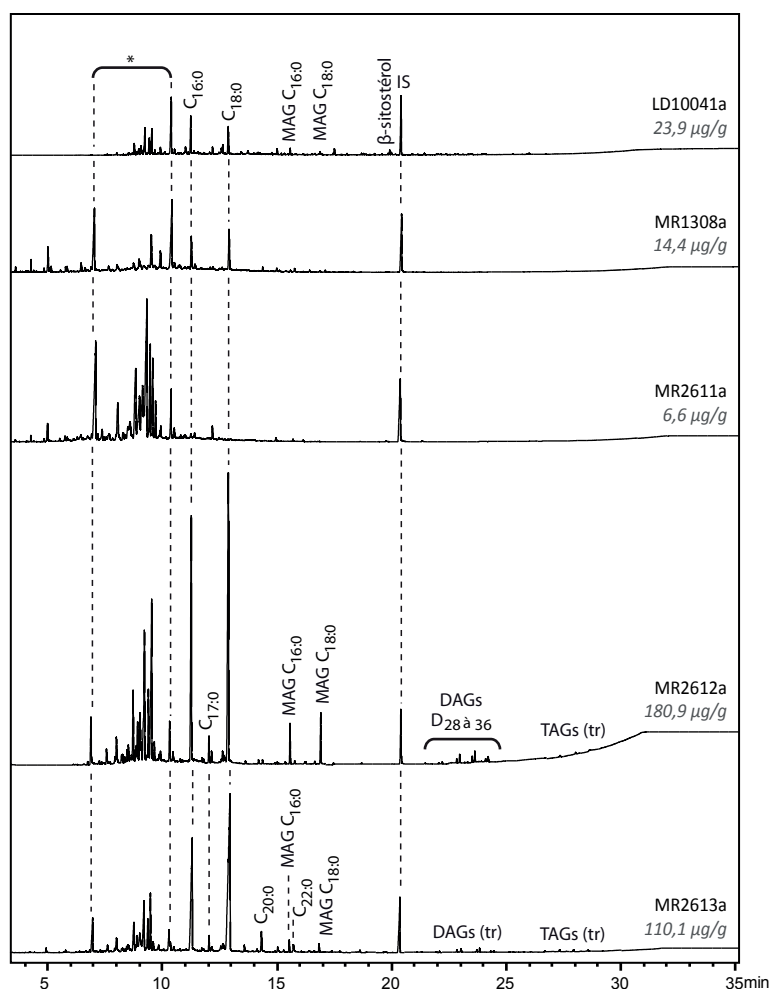


Fig. V.13. Chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques des tessons de Giribaldi avec un traitement de surface à chaud visible sur les surfaces.  $C_{xxx}$  : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ; DAGs : diglycérides ; TAGs : triglycérides ; IS : standard interne ; \* : contaminations.

L'hypothèse d'un traitement de surface de ces récipients n'est donc pas à écarter, notamment grâce aux observations macroscopiques des tessons, mais les analyses que nous avons réalisées ne nous permettent pas de caractériser le type de matériau organique utilisé lors de cette étape de la chaîne opératoire.

### V.2.1.2. Utilisation

La part de récipients céramiques ayant préservé des lipides liés à leur utilisation est plus importante à Giribaldi que sur la majorité des autres sites néolithiques méditerranéens que nous avons étudiés. Cette meilleure conservation des lipides dans les céramiques s'explique peut-être par des conditions d'enfouissement différentes. En effet, bien que nous n'ayons pas pu réaliser de mesure de pH sur les sédiments du site, la mauvaise conservation des outils en os et des restes fauniques (fragmentation, altérations chimiques importantes des surfaces ; Binder *et al.*, 2004, p. 28 et 59) **suggère que le sédiment puisse être légèrement acide**. Il est également à noter que des fragments de galettes de céréales ont été retrouvés à Giribaldi, témoignant de bonnes conditions de conservation de la matière organique sur le site (Binder *et al.*, 2004, p. 56).

Comme dans les céramiques des autres sites de la région liguro-provençale cependant, ce sont essentiellement des **acides gras saturés** ( $C_{16:0}$  et  $C_{18:0}$ , parfois ou  $C_{20:0}$  et  $C_{22:0}$ ) et des monoglycérides, qui ont été identifiés dans les récipients analysés à Giribaldi (voir Figure 14).

D'autres composés sont également présents, en quantité moins importante, dans la majorité des extraits lipidiques analysés : alcools linéaires ( $C_{16}OH$  et  $C_{18}OH$ ), assemblages de stérols (cholestérol,  $\beta$ -sitostérol et fucostérol) et massifs d'amides d'acides gras (voir Figure 14a). Selon les raisonnements

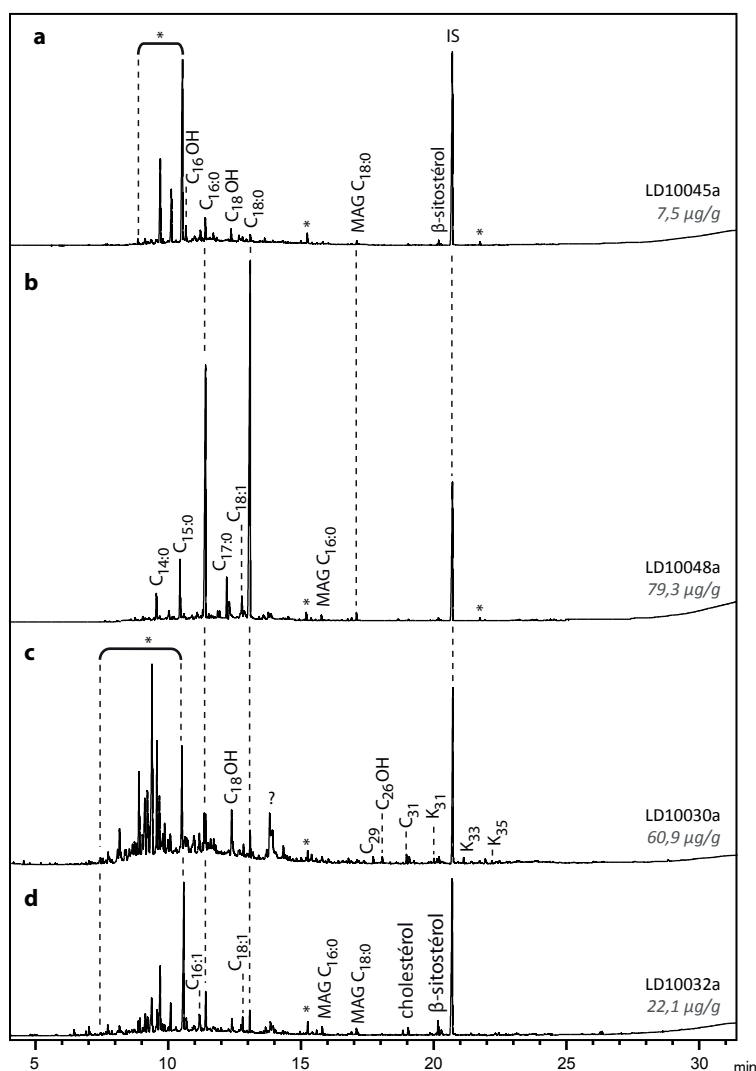


Fig. V.14. Chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de Giribaldi, interprétés en termes de contenu.  $C_{xxx}$  : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ;  $C_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $K_{xx}$  : cétones de milieu de chaîne ; ? : composés non identifiés (amides d'acides gras ?) ; IS : standard interne, \* : contamination moderne.

développés au Chapitre IV (paragraphe 1.2.3.2, 1.2.7 et 1.2.9), nous avons considéré ces derniers cortèges moléculaires comme des **contaminations issues du sédiment**.

Nous avons également identifié des **acides gras à nombre impair d'atomes de carbone** ( $C_{15:0}$  et  $C_{17:0}$ , sous forme linéaire et ramifiée) dans quelques-uns des échantillons (LD10041a, LD10048a, MR2612a et MR2613a, voir Figure 14b) que nous avons interprétés comme des marqueurs de graisses de ruminants (Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed, 1993). Des diglycérides et des **TAGs** sous forme de traces sont également présents dans deux échantillons (MR2612a et MR2613a). Des **cétones de milieu de chaîne** ( $K_{29}$ ,  $K_{31}$ ,  $K_{33}$  et  $K_{35}$ ) ont été retrouvées dans un échantillon (LD10030a), témoignant du chauffage à haute température de matières grasses, probablement d'origine animale (voir Figure 14c ; Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997). En l'absence d'indice de traitement à chaud à l'échelle macroscopique sur ce tesson (surfaces noires, marges foncées le long des surfaces, visibles dans les tranches ; Gosselain, 2002, p. 188 ; Lepère, 2009, p. 330 ; Martineau et Pétrequin, 2000), nous avons interprété ces molécules comme des marqueurs de l'utilisation de ce récipient pour la cuisson de graisses d'origine animale (Evershed *et al.*, 2008b ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014).

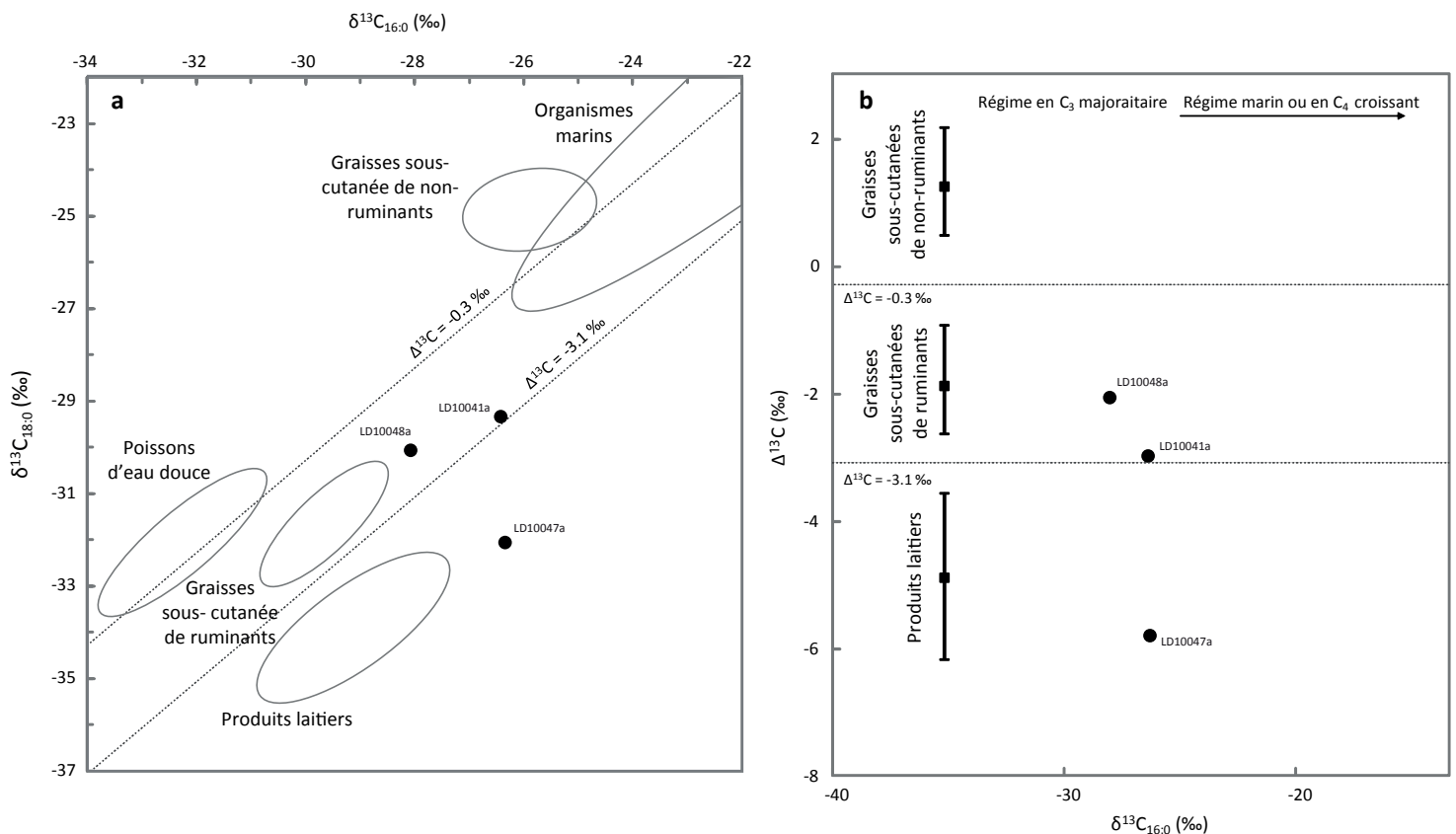


Fig. V.15. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons et des résidus carbonisés de surface du site de Giribaldi. a) valeurs de  $\delta^{13}C$  des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du  $\Delta^{13}C$  ( $\delta^{13}C_{18:0} - \delta^{13}C_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du  $\delta^{13}C_{16:0}$ . Les zones représentées correspondent aux ellipses de confiance calculées à partir des premiers référentiels du Royaume-Uni et de Scandinavie (Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2011).

Du fait des faibles quantités de lipides préservés dans les tessons de Giribaldi, seuls trois échantillons ont fait l'objet d'une mesure des valeurs isotopiques des acides palmitique et stéarique (LD10041a, LD10047a et LD10048a). Les données obtenues sont représentées sur la Figure 15. L'ensemble de ces échantillons est légèrement enrichi en  $^{13}\text{C}$ , ce qui s'explique par la situation géographique du site, avec un climat méditerranéen défavorable au fractionnement isotopique (Debono Spiteri, 2012 ; Van Klinken *et al.*, 1994), ou par le mélange de graisses de ruminants (graisses sous-cutanées et produits laitiers) avec de faibles quantités de graisses sous-cutanées de non-ruminants (Copley *et al.*, 2005d ; Mukherjee *et al.*, 2008) ou de graisse d'origine marine (Craig *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2015).

Deux des échantillons (LD10048a et LD10041a) ont des valeurs isotopiques proches de celles des **graisses sous-cutanées de ruminants domestiques** (leur  $\Delta^{13}\text{C}$  est compris entre -0,3 et -3,1 ‰, voir Figure 15b). Dans le cas de l'échantillon LD10041a, il peut également s'agir d'un mélange de graisses sous-cutanées de ruminant et de produits laitiers (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014).

Concernant l'échantillon LD10047a, la présence de **produits laitiers** peut être affirmée sans équivoque (Copley *et al.*, 2003 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014). Ces données viennent affiner les analyses moléculaires, et confirment que ce sont principalement des graisses de ruminants (graisses sous-cutanées ou produits laitiers) qui ont été exploitées dans ces céramiques. D'après les résultats de l'étude des assemblages fauniques, il pourrait s'agir de graisses de mouton, de bœuf ou de chèvre, des animaux dont l'exploitation est attestée sur le site (Binder *et al.*, 2004, p. 60).

Si de façon générale, il semblerait que les substances préservées dans les récipients de Giribaldi soient plutôt d'origine animale, la présence d'autres matériaux, en petite quantité n'est pas à exclure.

En effet, des **acides gras insaturés** ont été identifiés, notamment le  $\text{C}_{18:1}$  dans la plupart des échantillons, mais aussi le  $\text{C}_{16:1}$  (LD10032a et LD10041a, voir Figure 14d). Lorsqu'ils sont présents en grande quantité, ces composés peuvent indiquer la présence de matières grasses d'origine végétale ou aquatique. Aucun autre marqueur de substances d'origine aquatique n'a cependant été identifié dans ces tessons<sup>2</sup> (Ackman et Hooper, 1968 ; Copley *et al.*, 2004 ; Craig *et al.*, 2007 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel *et al.*, 2004 ; Hansel et Evershed, 2009). De plus, les valeurs isotopiques obtenues sur l'échantillon LD10041a sont trop basses pour correspondre à un apport de graisses marines. Ce résultat est particulièrement intéressant, puisque la majorité des tessons analysés est issue d'une cuvette qui contenait également un grand nombre de coquilles de patelles (structure 1 ; Binder *et al.*, 2004, p. 14). Il semble donc que les céramiques retrouvées dans cette structure n'aient pas servi à cuisiner ou à consommer ces coquillages, mais plutôt des denrées d'origine terrestre.

2. La recherche de ces biomarqueurs a été faite notamment grâce à la sélection en GC-MS des ions caractéristiques  $m/z$  87, 157, 213, 101 pour les acides isoprénoïdes et  $m/z$  105, 290, 318 et 346 pour les acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alkanoïques, sur les extraits méthylés (Cramp et Evershed, 2014).

Enfin, des **alcanes linéaires** à longue chaîne à nombre impair d'atomes de carbone ( $C_{27}$  à  $C_{33}$ , avec le  $C_{31}$  majoritaire) sont également présents dans deux des tessons analysés (LD10030a, LD10043a, voir Figure 14c), ce qui semble indiquer la présence de **matériaux d'origine végétale**.

Les données carpologiques attestent de l'exploitation de différents types de végétaux sur le site : céréales (froment, amidonnier, engrain, orge, Binder *et al.*, 2004, p. 55 ; Thiébault, 2001), légumineuses et fruits (petit pois, lentille, la gesse chiche, noisettes, glands, fruits du prunellier et de l'églantier ; Binder *et al.*, 2004, p. 57), mais aucune de ces denrées ne peut être reconnue spécifiquement à partir de marqueurs chimiques.

Les substances identifiées sur le site s'inscrivent dans un schéma global de l'utilisation des céramiques néolithiques de Méditerranée, et plus généralement d'Europe occidentale, avec une **prédominance des produits d'origine animale et des ajouts ponctuels de plantes** (Copley *et al.*, 2005c ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Mirabaud, 2007 ; Salque *et al.*, 2012 ; 2013 ; Spangenberg *et al.*, 2006). L'absence de produits marins est en accord avec l'ensemble des études de contenus de céramiques néolithiques méditerranéennes, même sur des sites proches des côtes (Debono Spiteri, 2012, p. 288-291). Sur le site de Giribaldi, les patelles qui ont été retrouvées étaient donc exploitées transformées et consommées sans utiliser de récipient céramique, peut-être même dans le cadre d'activité non-alimentaires (fabrication d'outil, parure, etc.).

## V.2.2. SARDAIGNE : UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

### V.2.2.1. Fabrication

Dans un échantillon de Gribaia (LF3288), nous avons pu identifier des **cétones symétriques et asymétriques à longue chaîne** ( $K_{31}$ ,  $K_{33}$  et  $K_{35}$ , avec le  $K_{35}$  majoritaire). La présence de ces cétones à longue chaîne dans ce récipient en particulier est intéressante à étudier car celui-ci ne semble pas avoir été utilisé comme récipient de cuisson (Fanti, 2015, p. 394). Il s'agit d'un bol caréné d'environ 1L de capacité, sur les surfaces duquel aucune trace de suie n'a pu être mise en évidence, mais seulement une abrasion sur la base et les parois externes inférieures (Fanti, 2015, p. 393-394). De plus, il possède des parois fines et un fond peu épais (communication personnelle L. Fanti), peu adaptés pour la cuisson, mais adéquats pour un récipient de service ou de consommation.

Au regard de ces considérations, deux hypothèses pourraient permettre d'expliquer la présence de ces cétones.

Tout d'abord, une graisse animale a pu être **préalablement chauffée à haute température dans une autre céramique**, plus adaptée à la mise en contact prolongée avec le feu et permettant d'atteindre les températures nécessaires à la formation de ces cétones, avant d'être servie ou consommée dans le récipient que nous avons analysé.

A partir de nos expérimentations, nous pouvons également proposer une seconde hypothèse pour expliquer la formation de ces cétones à longue chaîne. Nous avons en effet démontré que ce type de composés moléculaires pouvait **se former lors d'une étape de traitement à chaud des surfaces d'une céramique** (voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.2). Aucun autre marqueur de transformation thermique n'a été identifié, notamment aucun acide gras à courte chaîne et à nombres pairs et impairs d'atomes de carbone. Cette absence n'est cependant pas diagnostique puisque nous avons observé une dégradation préférentielle de ces composés (Chapitre IV, paragraphe 5.1.2), un comportement déjà décrit dans la littérature (Evershed, 1993). La détection de TAGs préservés dans cet échantillon archéologique n'est, en outre, pas incompatible avec un traitement à chaud, puisque nous en avons également observé dans les tessons expérimentaux traités à chaud avec du saindoux.

L'observation de la tranche des tessons révèle, en outre, des différences de teinte marquées dans la tranche, avec des surfaces et les marges externes sombres, alors qu'elles sont restées claires sur la surface interne du récipient (communication personnelle L. Fanti). Un tel profil pourrait s'expliquer par un apport de carbone en fin de cuisson sur la surface externe : mise en place d'une atmosphère réductrice, ou enfumage, pour un récipient retourné reposant sur ses lèvres, ou badigeonnage / aspersion des surfaces externes avec une substance organique immédiatement après la sortie du feu. La mise en parallèle de ces données semble indiquer que les surfaces de ce récipient ont été **traitées à chaud, avec une matière grasse d'origine animale**, et riche en  $C_{18:0}$ , du fait de la quantité importante de  $K_{35}$ .

Bien que le profil de TAGs soit proche d'une graisse sous-cutanée de ruminant (Dudd, 1999, p. 139), nous resterons prudente sur l'interprétation de l'origine naturelle de cette graisse animale à partir de ce critère. En effet, au cours de nos expérimentations, nous avons observé une altération du profil de TAGs après une enduction à chaud par rapport au saindoux frais, altération susceptible de biaiser les interprétations (Chapitre IV, paragraphe 2.2.2).

Les mesures isotopiques réalisées sur les acides palmitique et stéarique de cet échantillon semblent indiquer une graisse sous-cutanée de ruminant (voir paragraphe 2.2.2.1, ce chapitre). Il est toutefois difficile d'affirmer que les acides gras (libres et issus de l'hydrolyse des TAGs) que nous avons analysés dans le cadre de ces mesures isotopiques sont liés au traitement des surfaces et non à un contenu lié à l'usage de ces récipients. Comme nous l'avons démontré grâce à nos expérimentations (Chapitre IV, paragraphe 3.2), le traitement à chaud des surfaces ne les imperméabilise que partiellement et des lipides sont susceptibles de s'absorber lors de l'utilisation de récipients enduits à chaud et ainsi de transformer le signal moléculaire extrait. Des analyses isotopiques sur ces cétones (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997) et la comparaison avec les valeurs des acides gras pourraient permettre de discuter de ces questions.

D'après les observations macroscopiques, d'autres récipients issus de ces sites pourraient également avoir subi un traitement de surface à chaud (Fanti, 2015, p. 289-290). Une analyse fine des extraits lipidiques de ces échantillons permettra de détecter d'autres composés liés au chauffage de graisses animales et de discuter d'une corrélation entre les marqueurs moléculaires d'enduction à chaud et les traces macroscopiques.

#### V.2.2.2. Utilisation

Les nouvelles analyses réalisées dans le cadre de ce travail en GC-MS et en GC-C-IRMS ont permis de compléter les résultats obtenus par L. Fanti au cours de son travail de thèse, qui avaient été principalement acquis grâce à des analyses en GC-FID (Fanti, 2015).

Les mesures isotopiques que nous avons effectuées présentent parfois des incertitudes très larges, du fait d'un problème dans le four de combustion de la GC-C-IRMS. Les données dont nous allons discuter dans les paragraphes suivants ne sont donc que des données préliminaires, qu'il faudra confirmer avec la nouvelle série d'analyse en cours au LOV (collaboration T. Blasco).

##### V.2.2.2.1. Substances identifiées

Les analyses isotopiques nous ont permis d'identifier des **produits laitiers** dans des échantillons issus des trois sites (voir Figure 16), pour lesquels la valeur du  $\Delta^{13}\text{C}$  était inférieure à  $-3,1\text{‰}$  (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Dunne *et al.*, 2012 ; 2013 ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014).

Dans certains échantillons, les produits laitiers semblent présents seuls (LF3201, LF3208, LF3260, LF3230 et LF3331), avec des valeurs classiques de produits laitiers (Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2011).

Les valeurs isotopiques de certains échantillons sont plus délicates à interpréter. C'est le cas des échantillons LF3321 (Gribaia), LF3210 et LF3211 (Bau Angius, voir Figure 16). Bien qu'étant situés sous la limite du  $\Delta^{13}\text{C} = -3,1\text{‰}$ , ils sont globalement plus enrichis en  $^{13}\text{C}$  que les échantillons classiques de produits laitiers. Cet enrichissement peut être lié à plusieurs facteurs.

Tout d'abord, les produits laitiers peuvent avoir été mélangés avec des graisses de non-ruminants (Copley *et al.*, 2005d ; Mukherjee *et al.*, 2008) ou d'organismes marins (Craig *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2015). De manière à étudier la question de ces mélanges, nous avons cherché à identifier des marqueurs moléculaires de produits de la mer dans ces échantillons méthylés, notamment des acides isoprénoïdes et des acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques, avec la recherche des ions  $m/z$  87, 157, 213, 101 et  $m/z$  105, 290, 318 et 346 en GC-MS (Copley *et al.*, 2004 ; Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel *et al.*, 2004 ; Hansel et Evershed, 2009 ; Hansel *et al.*, 2011). L'absence de composés laisse supposer que les produits laitiers n'étaient pas mélangés avec des graisses d'origine marine dans ces récipients céramiques.

Outre le mélange avec des graisses sous-cutanées de non-ruminant, une seconde hypothèse pourrait être évoquée, en lien avec une alimentation des ruminants domestiques enrichie en  $^{13}\text{C}$ . Ce type d'alimentation pourrait être un fourrage à base de végétaux en  $\text{C}_4$

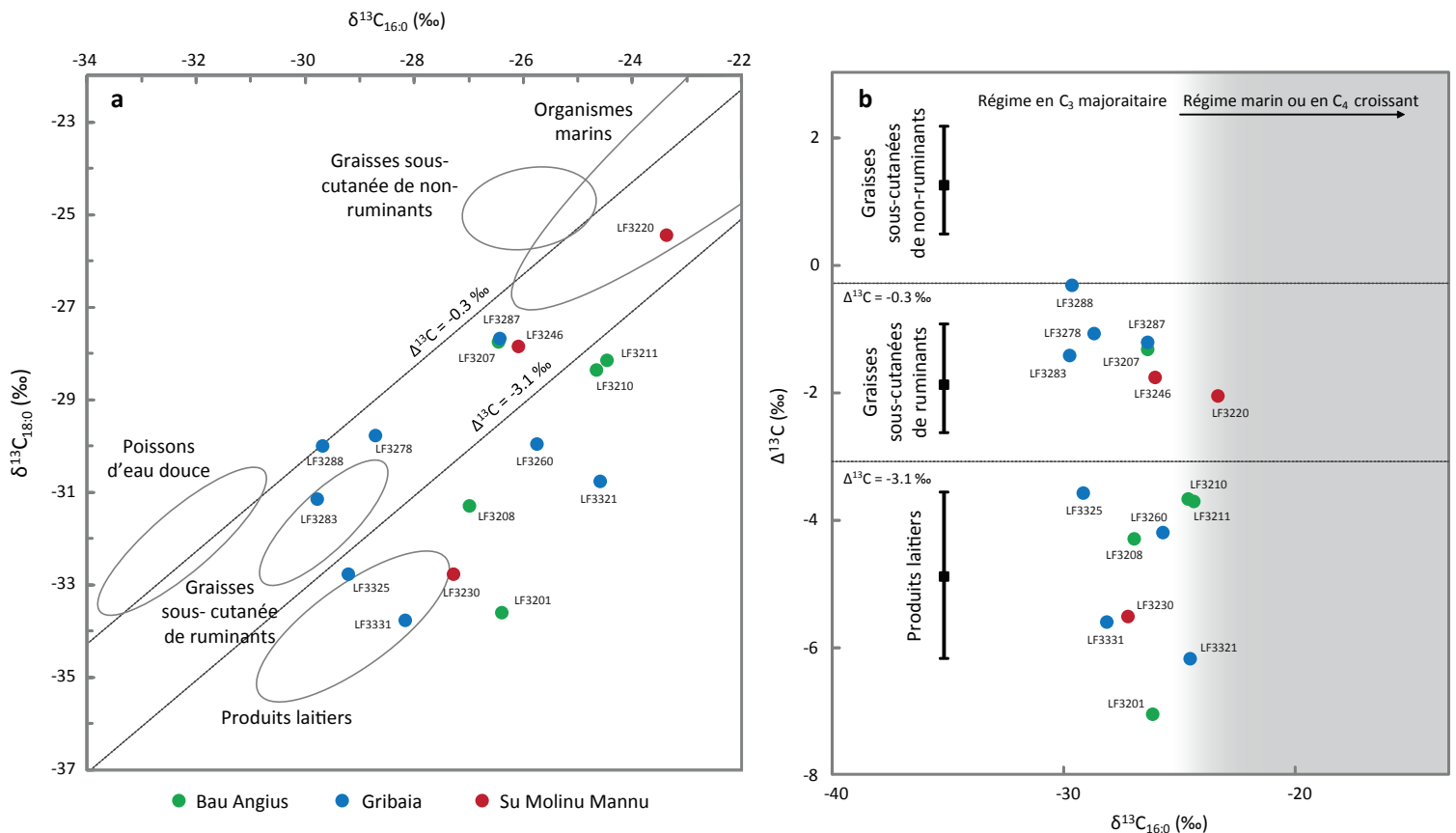


Fig. V.16. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons des sites du Néolithique moyen sarde (Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu). a) valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du  $\Delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ . Les ellipses représentées correspondent aux ellipses de confiance calculées à partir des premiers référentiels du Royaume-Uni et de Scandinavie (Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2011). La zone grisée sur le graphique b correspond à des échantillons dont le  $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$  est plus enrichi en  $^{13}\text{C}$  que les échantillons de référence du Royaume-Uni, du fait d'une alimentation des animaux enrichie en plantes en  $\text{C}_4$ , en produits marins ou en plantes marécageuses (Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014).

comme le millet. Ce type de plantes ne semble cependant pas introduit en Sardaigne avant le début de l'Âge du Bronze (Tafari *et al.*, 2009). Des algues ont également pu être utilisées, avec pour conséquence d'enrichir les tissus et les graisses animales en  $^{13}\text{C}$ , comme cela a déjà été évoqué pour les îles britanniques septentrionales, où l'apport en fourrage classique peut-être limité durant l'hiver (Craig *et al.*, 2005b). Dans le cas de la Sardaigne, dans un climat favorable à l'agriculture, une telle hypothèse semble toutefois peu convaincante. En revanche, les sites étudiés sont **situés dans une zone de marais**, proche du niveau de la mer (Pittau *et al.*, 2012), et il n'est pas exclu que les animaux aient pâturé dans ce type d'environnement, ce qui expliquerait le léger enrichissement isotopique de leurs graisses (Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014). Enfin, ce fractionnement isotopique pourrait simplement être lié au climat méditerranéen, avec un apport en eau limité, qui favorise un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  des plantes, par rapport aux climats plus tempérés (Debono Spiteri, 2012 ; Farquhar *et al.*, 1989 ; Heaton, 1999).



Un dernier échantillon (LF3325, Gribaia), avec une valeur de  $\Delta^{13}\text{C}$  proche de  $-3,1\text{‰}$ , pourrait avoir contenu une graisse sous-cutanée de cerf (Craig *et al.*, 2012). Cependant, l'absence de ce type de d'animaux dans la faune des sites du Néolithique ancien et moyen sarde (Carenti *et al.*, 2014), laisse penser qu'il s'agit plutôt d'un mélange de graisse sous-cutanée de ruminant domestique et de produit laitier.

Les sept autres échantillons (LF3288, LF3278, LF3283, LF3297, LF3207, LF3246 et LF3220, voir Figure 16) analysés en GC-C-IRMS ont une valeur de  $\Delta^{13}\text{C}$  comprise entre  $3,1\text{‰}$  et  $0,3\text{‰}$ , indiquant plutôt des **graisses sous-cutanées de ruminants** (Dunne *et al.*, 2012 ; 2013 ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014). Pour trois de ces échantillons, l'attribution n'est pas problématique car ils ont des valeurs classiques de graisses sous-cutanées de ruminants (Copley *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2011). Trois autres échantillons (LF3287, LF3207 et LF3246), sont légèrement plus enrichis en  $^{13}\text{C}$  que les trois précédents. Comme pour les produits laitiers, ce fractionnement spécifique pourrait être lié à un mélange avec des graisses sous-cutanées de non-ruminants ou d'animaux marins ou à une alimentation des ruminants domestiques en plantes poussant sous un climat méditerranéen ou dans des zones marécageuses.

Pour l'échantillon LF3220 (Su Molinu Mannu), ses valeurs  $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{16:0}}$  et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{18:0}}$  marquent plutôt une origine marine. Cependant, l'absence de marqueurs moléculaires de produits aquatiques, et la quantité importante de  $\text{C}_{18:0}$  viennent contredire cette hypothèse. Nous avons donc supposé que ce récipient avait plutôt contenu une graisse sous-cutanée de ruminant, nourri principalement de plantes marécageuses.

Les analyses supplémentaires que nous avons réalisées en GC-MS nous ont également permis de compléter les premières interprétations dressées par L. Fanti au cours de sa thèse (Fanti, 2015), notamment sur le site de Gribaia.

Des **alcane linéaires** ( $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{29}$ ,  $\text{C}_{31}$  et  $\text{C}_{33}$ , avec un maximum à  $\text{C}_{31}$  ou  $\text{C}_{33}$ ) ont été identifiés dans plusieurs échantillons de Gribaia (LF3261, LF3278, LF3283, LF3321 et LF3327), parfois conjointement à des **alcools linéaires** ( $\text{C}_{22}\text{OH}$  à  $\text{C}_{30}\text{OH}$ , dominés par le  $\text{C}_{28}\text{OH}$ ). Ces cortèges moléculaires ont été attribués à la présence de **matériaux cireux d'origine végétale** (Eglinton et Hamilton, 1967 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Tulloch et Hoffman, 1973). D'autres composés indiquent aussi probablement la présence d'**huile végétale**, tels que les **TAGs** détectés dans un échantillon (LF3327, Gribaia), dont le profil est dominé par le  $\text{T}_{48}$ , avec une quantité décroissante de  $\text{T}_{50}$ ,  $\text{T}_{52}$  et  $\text{T}_{54}$ , déjà identifiés par L. Fanti. A partir du spectre de masse du pic du  $\text{T}_{48}$ , il semble, de plus, que les TAGs qui sont élués à ce temps de rétention soient, au moins en partie, constitués de  $\text{C}_{16:1}$ . Certains échantillons présentaient de plus une quantité inhabituelle de  $\text{C}_{16:1}$  sous forme libre (LF3327, LF3247). La présence de ce type de composé pourrait s'expliquer par une origine marine, comme de la graisse de phoque (Heron *et al.*, 2015), mais l'absence d'autre marqueur de substances marines dans les céramiques et d'ossement de mammifères marins sur le site de Gribaia ne plaide pas pour cette interprétation. Une autre hypothèse pourrait être celle d'une origine

végétale qui reste à déterminer, comme par exemple le sumac (genre *Rhus*, Regert *et al.*, 2005). De tels profils de TAGs ont déjà été identifiés dans la littérature en archéologie biomoléculaire sans que leur origine naturelle n'ait pu être identifiée, dans des échantillons originaires de Grèce (Decavallas, 2011, p. 177 ; Evershed *et al.*, 2003).

#### V.2.2.2.2. Exploitation des substances naturelles et fonction des poteries

Le contenu des céramiques archéologiques du site de **Bau Angius** semble être **préférentiellement d'origine animale** (voir Figure 17a) : produits laitiers et graisses animales sous-cutanées, principalement de ruminants mais peut-être aussi de non-ruminants, en petite quantité. Malgré la bonne conservation des lipides sur ce site (voir Chapitre IV, paragraphe 1.1.1), aucune trace de matériaux issus de plantes (de type cire ou huile) n'a été identifiée.

Les marqueurs de **cires végétales** (principalement des alcanes et des alcools linéaires) sont, au contraire, nombreux dans les céramiques de **Gribaia** (6 échantillons sur 16 récipients au contenu interprétable). Les **huiles végétales** qui nous avons détectées, avec un profil de TAGs dominé par la tripalmitoléine ( $T_{48:3}$ ) et/ou de grandes quantités de  $C_{16:1}$ ,

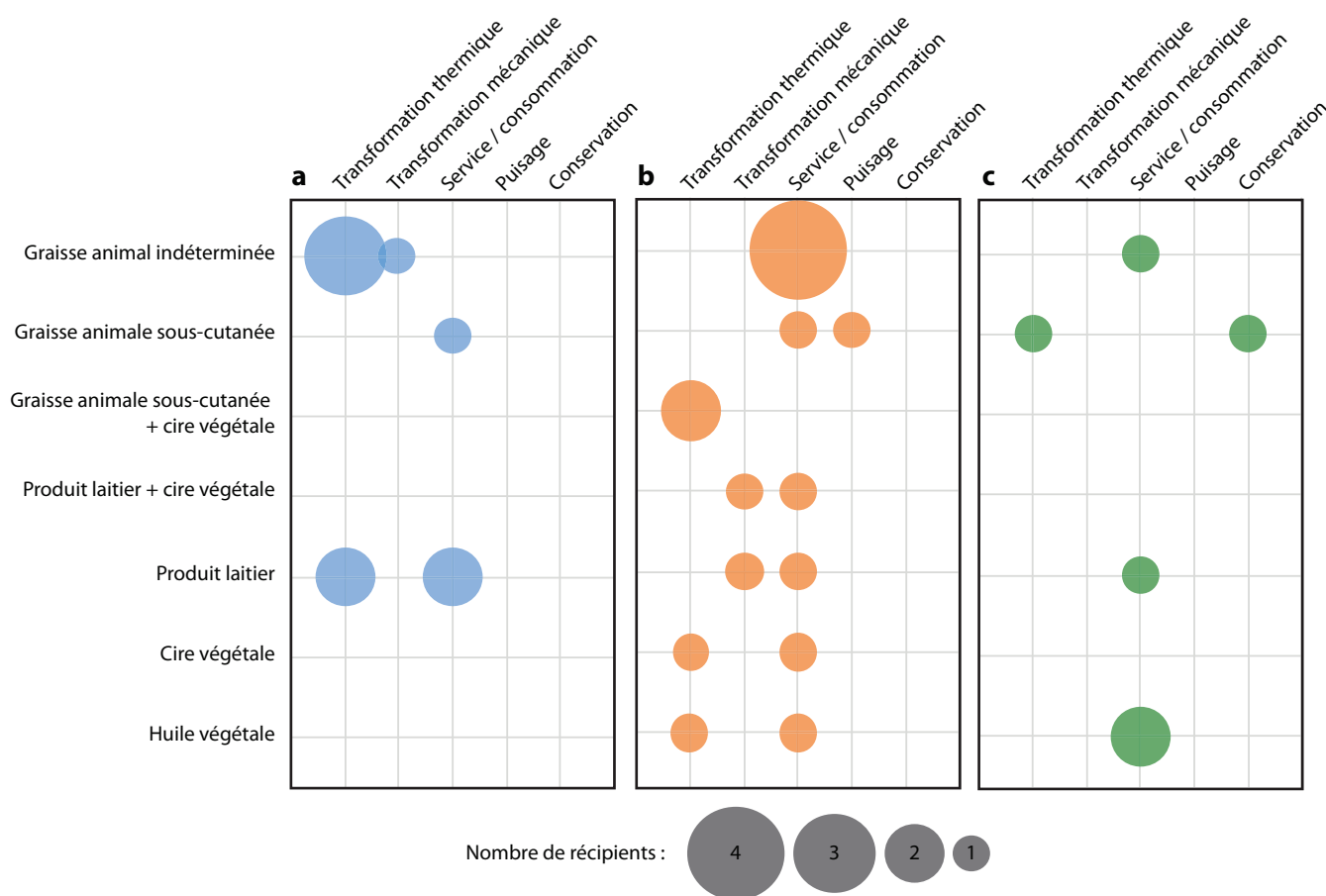


Fig. V.17. Répartition des substances naturelles dans les céramiques des sites du Néolithique moyen sarde, selon la catégorie fonctionnelle définie par L. Fanti (Fanti, 2015) : a) Bau Angius ; b) Gribaia ; c) Su Molinu Mannu.

ont été identifiées dans deux céramiques de **Su Molinu Mannu** et deux de **Gribaia** (voir Figure 17b et c).

S'il est difficile de discuter de la fonction des céramiques sur le site de Su Molinu Mannu, du fait de la faible quantité de récipients qui ont préservé de la matière organique, nous pouvons en revanche examiner la distribution des substances naturelles dans les poteries de Gribaia et de Bau Angius. Malgré le plus grand nombre de récipients interprétables sur ces deux sites, **aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les contenus des céramiques et leur fonction** : les produits laitiers, les graisses sous-cutanées de ruminants et les substances végétales (à Gribaia seulement) ont été retrouvés sans prédominance particulière dans les récipients dédiés à la transformation (thermique ou mécanique) ou au service et à la consommation (voir Figure 17a et b).

**La large prédominance des graisses de ruminants** (graisses sous-cutanées et produits laitiers) par rapport aux graisses sous-cutanées de non-ruminants dans les céramiques de ces trois sites est à comparer avec la présence de restes de porcs ou de sangliers sur les sites de Su Molinu Mannu et de Gribaia (communication personnelle L. Fanti). Bien que des graisses de suidés aient pu être contenues occasionnellement dans les céramiques, en mélange avec d'autres substances ou lors d'usages occasionnels, aucun récipient ne semble majoritairement dédié à ce type de graisse et leur présence paraît anecdotique. **Les suidés, domestiques ou sauvages, étaient donc probablement transformés et consommés sans utiliser de récipients en céramique**, peut-être rôtis, salés ou fumés, comme sur d'autres sites du Néolithique moyen et récent (Craig *et al.*, 2015 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2014). La céramique semble donc, comme sur de nombreux sites contemporains, plutôt destinée à la transformation et à la consommation des graisses de ruminants domestiques, telles que les graisses sous-cutanées et les produits laitiers.

Comme nous l'avons déjà discuté précédemment (paragraphe 2.2.1), il semblerait que l'un des récipients analysé ait subi un traitement à chaud uniquement sur sa surface externe. Une fonction de service ou de consommation lui a été attribuée, sur la base de sa morphologie et des traces d'usure qui ont été identifiées sur ses surfaces. Une graisse animale a pu être appliquée sur la surface externe de ce récipient, lui donnant une profonde couleur noire, dans un but esthétique pour un récipient destiné à être vu.

L'ensemble de ces données, ainsi que les résultats obtenus au cours de la thèse de L. Fanti (Fanti, 2015) ont été synthétisées dans un article concernant la fonction des assemblages céramiques des sites de Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu, qui sera soumis prochainement (Fanti *et al.*, en cours de rédaction).

### V.2.3. CLAIRVAUX XIV : UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

#### V.2.3.1. Substances identifiées dans les récipients céramiques

Comme nous en avons déjà discuté au Chapitre IV (paragraphe 1.1.1), la préservation de la matière organique est remarquable dans les céramiques de Clairvaux, du fait du contexte lacustre du site qui limite la quantité d'oxygène disponible pour la mise en place de dégradations chimiques et biologiques. Cette préservation reste très bonne, malgré une dégradation partielle de la matière organique dans les tessons au cours de leur stockage après la fouille.

##### V.2.3.1.1. Matières grasses animales

Des matières grasses d'origine animales ont été identifiées à partir de plusieurs critères : **distribution des TAGs, valeurs isotopiques** des acides palmitique et stéarique et présence de **marqueurs moléculaires supplémentaires** (acides gras à nombre impair d'atomes de carbone C<sub>15:0</sub> et C<sub>17:0</sub>, cholestérol).

Lorsque les TAGs étaient préservés, ceux-ci ont été classés en fonction de leur profil en calculant, pour chaque échantillon, le nombre moyen d'atomes de carbone<sup>3</sup> et le facteur de dispersion<sup>4</sup> (Mirabaud, 2007, p. 332 ; Mirabaud *et al.*, 2007). Les résultats obtenus sur ces nouveaux échantillons ont été comparés à ceux obtenus par S. Mirabaud lors de la première campagne d'analyse (voir Figure 18 ; Mirabaud, 2007, p. 333 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016). Bien que ces nouveaux échantillons aient globalement un facteur de dispersion moins élevé que ceux de la première campagne d'analyse (du fait de l'hydrolyse des TAGs au sein des tessons au cours de leur stockage après la fouille), la répartition en trois groupes reste très nette.

Des **produits laitiers** ont ainsi pu être identifiés grâce à leur large profil de TAGs (T<sub>40-42</sub> à T<sub>54</sub> ; Dudd et Evershed, 1998), caractérisés par un nombre moyen d'atomes de carbone compris entre 46 et 49 et un facteur de dispersion supérieur à 1,8 (en vert sur la Figure 18), comme au cours de la première campagne d'analyse (Mirabaud, 2007, p. 333). Cette caractérisation a été confirmée grâce aux analyses isotopiques dans trois de ces récipients (LD10115a, LD10118a et LD10126a, voir Figure 19). Les profils de TAGs seuls ont permis d'identifier des produits laitiers dans deux récipients (LD10116a et r, LD10117a et r) dont les extraits n'ont pas fait l'objet d'analyse isotopique.

Certains extraits lipidiques avec une distribution moyenne de TAGs (T<sub>44</sub> à T<sub>54</sub>, LD10131a) ou des TAGs sous forme de traces (LD10105a, LD10128a, LD10130a, LD10136a et LD10137a) ont été caractérisés comme des produits laitiers grâce aux valeurs isotopiques obtenus sur

3. Le nombre moyen d'atomes de carbone (M) est calculé à partir de la formule suivante :  $\frac{\sum P_i C_i}{\sum P_i}$ , avec P<sub>i</sub>, le pourcentage relatif de chaque TAG et C<sub>i</sub>, le nombre d'atomes de carbone composant les acides gras de chaque TAG (Mirabaud *et al.*, 2007).

4. Le facteur de dispersion (FD) est calculé selon la formule suivante :  $FD = \frac{\sqrt{\sum [(C_i - M)^2 C_i P_i]}}{\sum P_i}$ , avec P<sub>i</sub>, le pourcentage relatif de chaque TAG, C<sub>i</sub>, le nombre d'atomes de carbone composant les acides gras de chaque TAG et M le nombre moyen d'atomes de carbone, (Mirabaud, 2007, p. 332 ; Mirabaud *et al.*, 2007).

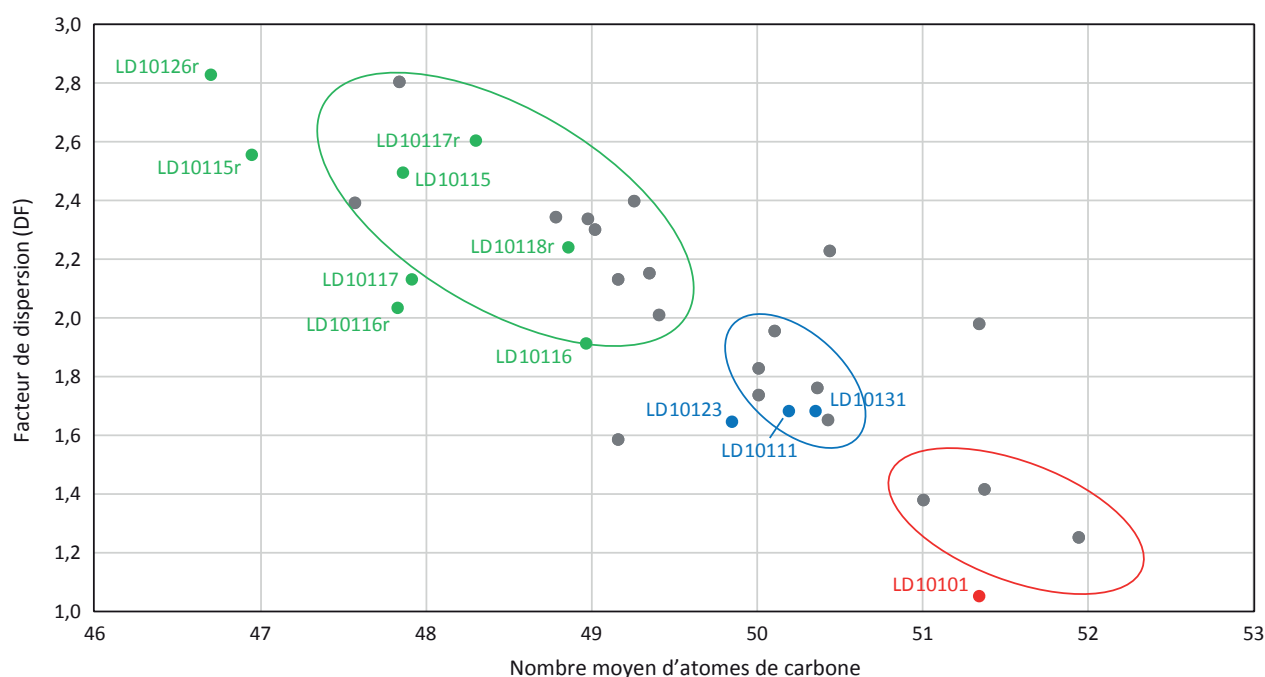


Fig. V.18. Distribution des TAGs extraits des nouveaux échantillons de Clairvaux, analysés dans le cadre de cette étude, en fonction de leur nombre moyen d'atomes de carbone et de leur facteur de dispersion. Chaque point de couleur correspond à un échantillon (tesson ou résidu carbonisé de surface) analysé. Les points en gris représentent les données obtenues par S. Mirabaud dans le cadre de son travail de thèse (*d'après, Mirabaud, 2007, p. 333; Mirabaud et al., 2007; Mirabaud et Regert, 2016*). Les ellipses de couleurs correspondent aux regroupements statistiques calculés dans le cadre de ce même travail.

les acides palmitique et stéarique ( $\Delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{18:0}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{16:0}} < -3,1\text{‰}$ , voir Figure 19 ; Copley *et al.*, 2003).

Des graisses sous-cutanées d'origine animale ont également été identifiées grâce à leurs profils de TAGs étroits ( $T_{46}$  à  $T_{54}$ , LD10101a ; Dudd et Evershed, 1998) ou leurs valeurs isotopiques ( $\Delta^{13}\text{C} > 3,1\text{‰}$  ; LD10101a, LD10113a et LD10127a, voir Figure 19 ; Copley *et al.*, 2003). La plupart de ces extraits correspondent à des **graisses sous-cutanées de ruminants**, d'après leur profil de TAGs très homogène et leurs valeurs isotopiques ( $0,3\text{‰} > \Delta^{13}\text{C} > -3,1\text{‰}$ , Copley *et al.*, 2003). Dans le récipient LD10101, cependant, le profil particulier de TAGs, largement dominé par le  $T_{52}$ , ainsi que les valeurs isotopiques des acides palmitique et stéarique ( $\Delta^{13}\text{C}$  proche de  $-0,3\text{‰}$ , voir Figure 19b et c) témoignent de la présence d'une **graisse sous-cutanée de non-ruminant** (Evershed *et al.*, 1997b).

Deux échantillons sont caractérisés par un profil moyen de TAGs ( $T_{44}$  à  $T_{54}$ , LD10111a et LD10123a) mais n'ont pas pu faire l'objet d'une analyse isotopique. Ces échantillons peuvent donc correspondre à des **produits laitiers dégradés ou à des graisses sous-cutanées bien préservées**.

Six échantillons n'ont pas pu être analysés en GC-C-IMRS et la présence de TAGs seulement sous forme de traces, ou leur absence dans leurs extraits lipidiques ne permet pas d'identifier l'origine naturelle de ces matières grasses (LD10129a, LD10130a, LD10135a). La grande quantité d'acides gras identifiée dans ces échantillons, avec une prédominance de l'acide stéarique permet cependant de supposer que ces **graisses sont d'origine animale**.

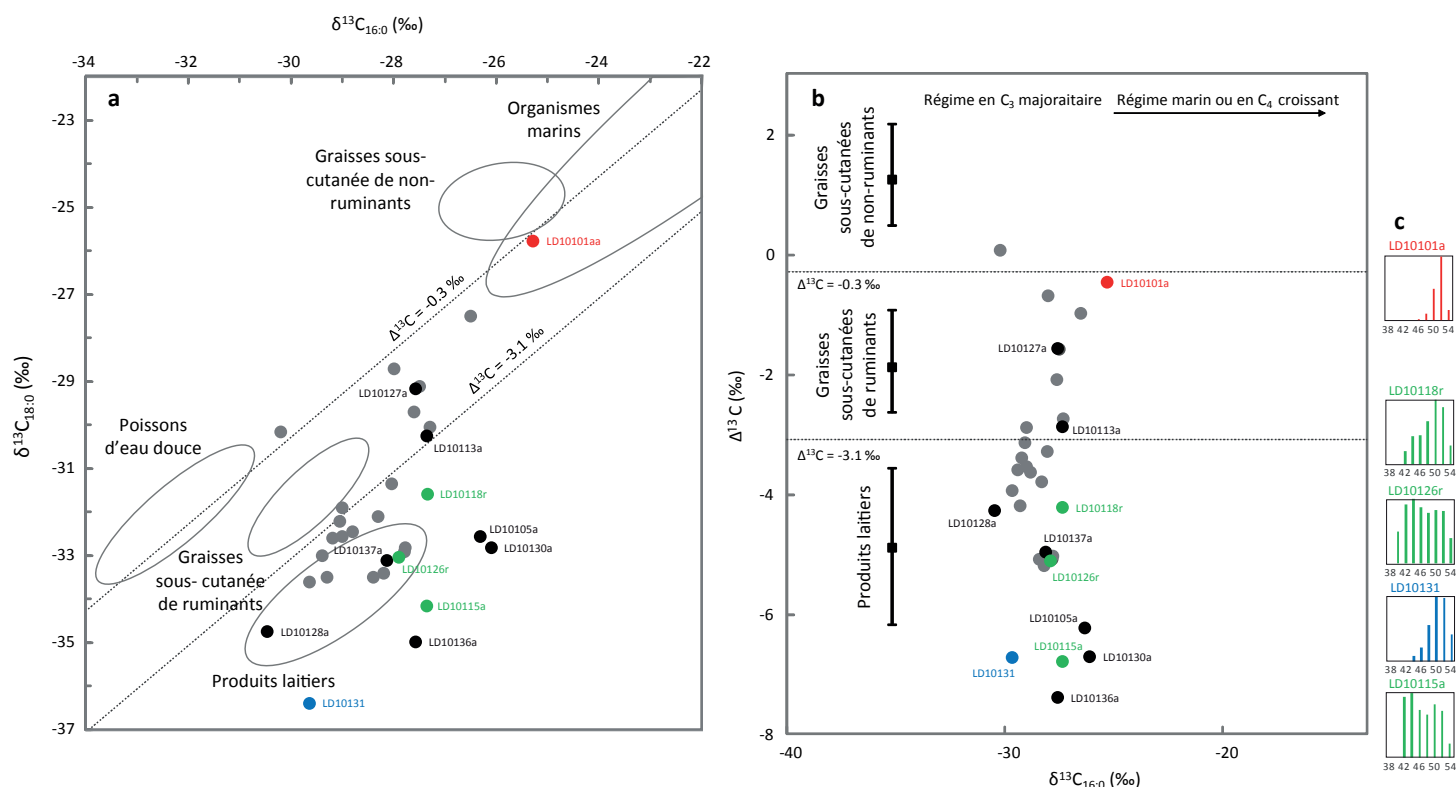


Fig. V.19. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons et des résidus carbonisés de surface du site de Clairvaux, réalisées dans le cadre de ce travail. a) valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du  $\Delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du  $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$  ; c) profils des TAGs dans les échantillons correspondant. Points rouges : distribution étroite des TAGs ( $T_{46-48}$  à  $T_{54}$ ) ; points bleus : distribution moyenne ( $T_{44}$  à  $T_{54}$ ) ; points verts : distribution large ( $T_{40-42}$  to  $T_{54}$ , voir Figure 18 pour la distribution des groupes) ; points noirs : TAGs sous forme de traces ou absents de l'extrait lipidique ; points gris : données obtenues par M. Roffet-Salque dans le cadre de sa thèse de doctorat sur les échantillons de la première campagne d'analyse (Salque, 2012). Les zones représentées correspondent aux ellipses de confiance calculées à partir des premiers référentiels du Royaume-Uni et de Scandinavie (Copley et al., 2003 ; Craig et al., 2011).

### V.2.3.1.2. Substances d'origine aquatique

Un acide gras insaturé, le  $\text{C}_{20:1}$  a été identifié en quantités inhabituelles dans deux échantillons (LD10127a et LD10113a). Ce type de composé pourrait être issu de graisses de poissons d'eau douce (Heron et al., 2015). Malheureusement, aucun autre biomarqueur de substances aquatiques, tels que les acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques ou les acides isoprénoïdes (acide phytanique, acide pristanique et TMTD ; Cramp et Evershed, 2014 ; Evershed et al., 2008a ; Hansel et al., 2004), n'ont été identifiés dans ces échantillons, contrairement à ce qui avait été détectés dans certains échantillons de la première campagne d'analyse (Salque, 2012, p. 243-246). De plus, l'un de ces extraits a également fait l'objet de mesures isotopiques (LD10113a) et les valeurs obtenues correspondent plutôt à une graisse sous-cutanée de ruminant, peut-être en mélange avec des produits laitiers (voir Figure 19b).

L'origine de ces substances est donc difficile à déterminer avec précision, ce type de molécules insaturées pourrait également provenir de substances végétales.

Fig. V.20. Exemples de chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de Clairvaux XIV avec des profils d'huile végétale (en mélange avec des produits laitiers, d'après les données isotopiques, a et b) et de cires végétales en mélange avec une graisse animale (c) ou pure (d et e). C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ; C<sub>xx</sub> : alcanes linéaires ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; W<sub>xx</sub> : esters de cire ; TAGs : triglycérides ; IS : standard interne, \* : contamination moderne. Dessins A.-M. Pêtrequin.

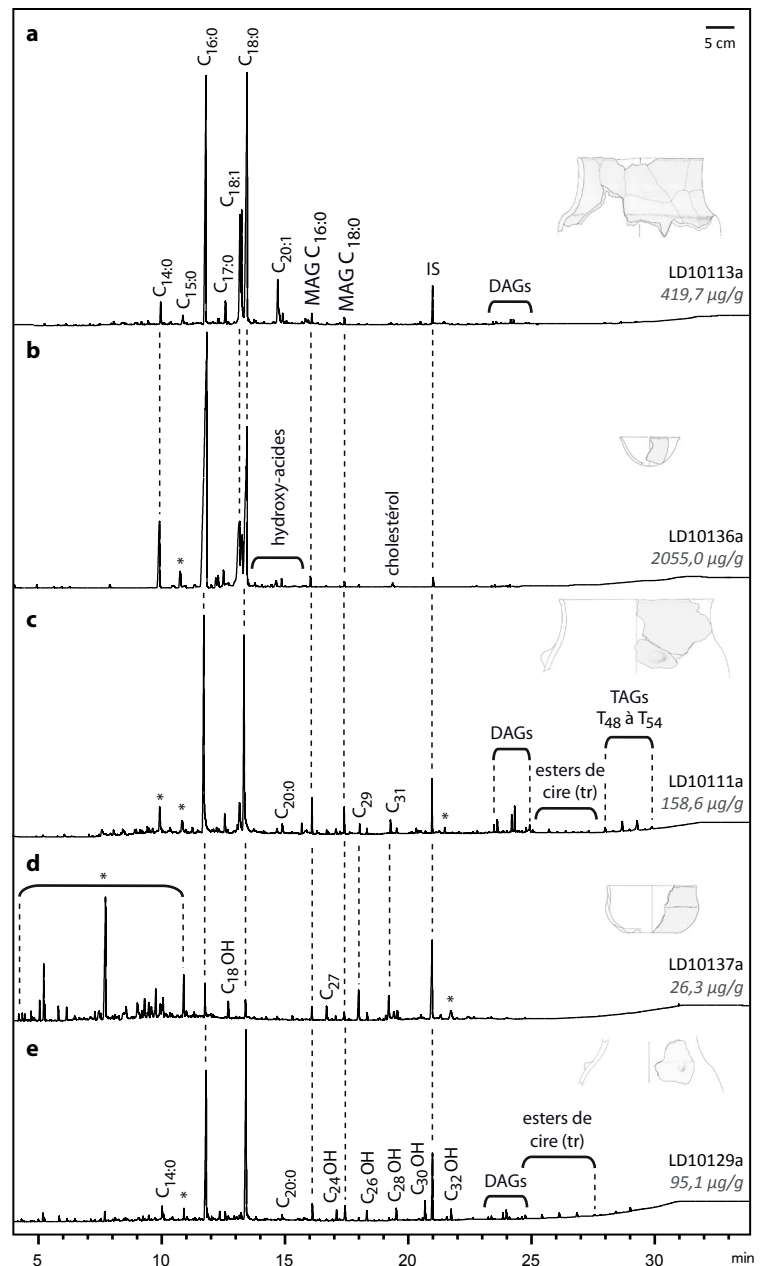
### V.2.3.1.3. Substances d'origine végétales

Comme lors de la première campagne d'analyse (Mirabaud, 2007, p. 297-299), l'identification d'**huiles d'origine végétale** dans les céramiques du site repose sur la détection de grandes quantités de C<sub>16:0</sub> et C<sub>18:1</sub> (LD10113a et LD10136a, voir Figure 20a et b). Dans l'échantillon LD10136a, des produits de dégradation du C<sub>18:1</sub> ont également été détectés sous la forme d'hydroxy et de dihydroxy acides, notamment les deux isomères (*threo*- et *erythro*-) de l'acide 9,10 dihydroxy-octadécanoïque (Copley *et al.*, 2005e).

Dans certains extraits lipidiques (LD10111a et LD10137a, voir Figure 20c et d), des **alcanes linéaires à longue chaîne** ont été identifiés (C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub>), avec un maximum à C<sub>29</sub> ou C<sub>31</sub>. Des **alcools linéaires à longues chaîne** (C<sub>24</sub>OH-C<sub>30</sub>OH) sont également parfois présents (Figure 20c, d et e) ainsi qu'une **cétone de milieu de chaîne symétrique**, la 16-hentriacontanone.

De plus, des profils d'**esters de cire** inhabituels (W<sub>42</sub>-W<sub>46</sub>), composés à la fois d'esters d'acides palmitique et stéarique dans les échantillons LD10111a et LD10129a confirment la présence de cires épicuticulaires végétales (voir Figure 20c et e ; Ribechini *et al.*, 2008).

Il est cependant difficile d'approfondir ces interprétations concernant les substances végétales car ces distributions d'acides gras insaturés, d'alcanes et d'alcools linéaires et d'esters sont ubiquistes au sein du règne végétal.



#### V.2.3.1.4. Cire d'abeille

Dans certains échantillons, l'origine naturelle des substances cireuses détectées a pu être déterminée grâce au profil moléculaire spécifique de la cire d'abeille, comme dans cinq autres récipients analysés par S. Mirabaud (Mirabaud, 2007, p. 309-313). Des **profils de cire d'abeille peu dégradés**, associant esters d'acide palmitique, alcanes linéaires à nombre impair d'atomes de carbone (à la distribution dominée par le C<sub>27</sub>) et alcools linéaires (avec un maximum à C24OH, Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a), ont été identifiés dans deux récipients (LD10123a et LD1025a).

Contrairement à ces deux récipients, dans lesquels la cire d'abeille n'a probablement pas été chauffée, ou très peu (Regert *et al.*, 2001a), de la **cire d'abeille dégradée**, peut-être du fait d'une transformation thermique, a été identifiée dans quatre autres céramiques (LD10117a et r, LD10119ri et LD10129a). Dans ces tessons, la cire d'abeille présente un profil altéré, avec généralement la diminution des esters de cire et des alcanes les plus légers (Evershed *et al.*, 1997c ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001a). De plus, celle-ci est présente en mélange avec des matières grasses, d'origine animale ou végétale.

#### V.2.3.1.5. Brai de bouleau

Des biomarqueurs du **brai de bouleau** (lupénone, bétuline, allo-betul-2-ène, lupa2,20(29)lupadièn-28-ol ; Charters *et al.*, 1993 ; Regert *et al.*, 2003b) ont été identifiés dans l'échantillon LD10130a, en mélange avec un produit laitier. La présence de ce matériau dans la paroi de cette céramique pourrait provenir de restes d'adhésif utilisés pour la réparer ou la décorer (Mirabaud *et al.*, 2016).

### V.2.3.2. Fonction des poteries

Les substances identifiées au cours de cette deuxième campagne d'analyse des lipides ont permis de compléter les informations dont nous disposions depuis les travaux de S. Mirabaud et M. Roffet-Salque (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Salque, 2012). Nous avons synthétisé l'ensemble de ces résultats, qui concernent 95 récipients sur les 397 du corpus et nous les avons mis en regard des données relatives à la morphologie des récipients, aux traces de chauffage, ainsi qu'à une étude de leur capacité volumique, de façon à étudier leur fonction (Burri, 2003 ; Fanti, 2015 ; Vieugué, 2010).

#### V.2.3.2.1. Morphologie des récipients

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressée aux **catégories typologiques principales**, identifiées lors de l'étude des morphologies des céramiques de Clairvaux XIV (Pétrequin *et al.*, 2016b) : vases à épaulement, tulipiformes, pseudo-tulipiformes et à profils en S, godets, microvases, coupes et gobelets (voir Figure 21), qui, ensemble, représentent 80% de l'assemblage céramique. Ces récipients possèdent des morphologies variées qui peuvent notamment être classées en fonction de leur **profondeur** (voir Figure 21) : les coupes, les gobelets, les microvases et les godets sont peu profonds et relativement **ouverts, ce qui facilite l'accès à leur contenu** (Henrickson et McDonald, 1983 ; Rice, 1987, p. 238-241). Les vases, au contraire, sont **profonds et beaucoup plus fermés**, ce qui laisse



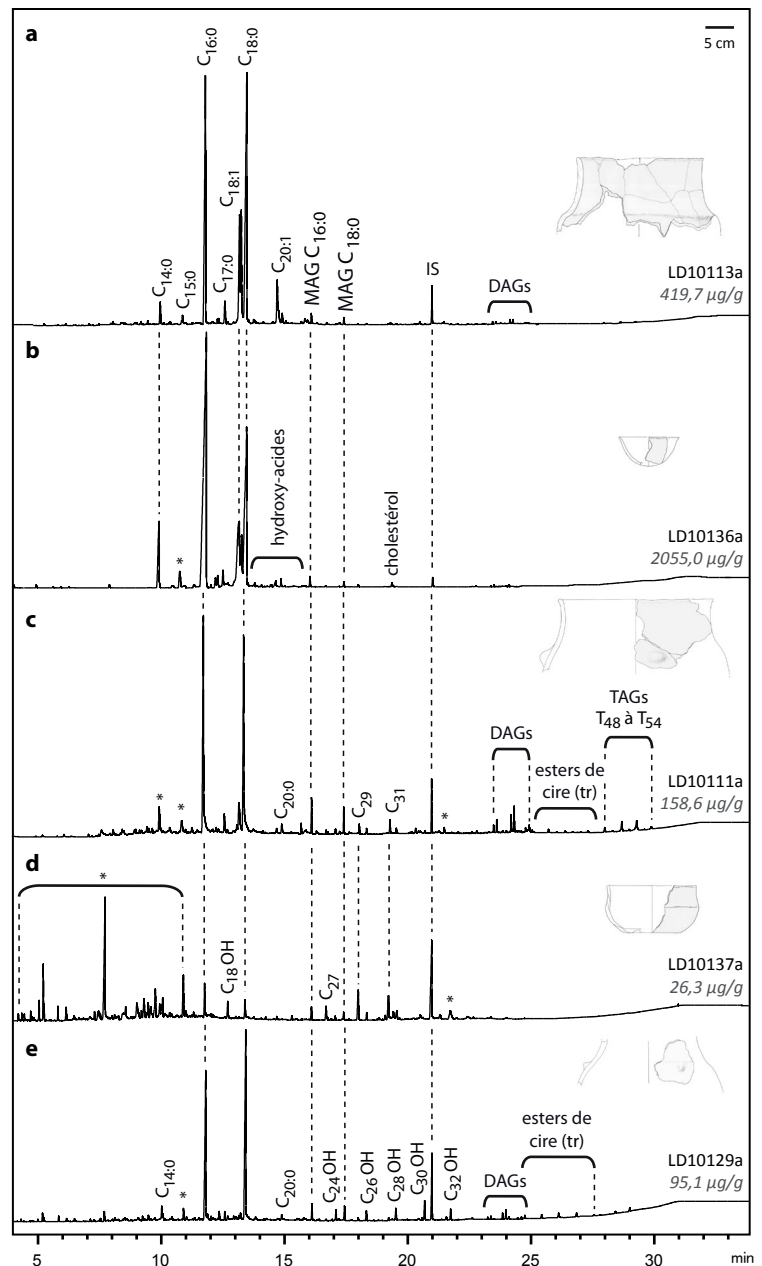
Fig. V.21. Catégories typologiques identifiées lors de l'étude des morphologies des céramiques de Clairvaux XIV (Pétrequin et al., 2016b), classées en fonction de leur profondeur. Dessins A.-M. Pétrequin.

supposer qu'ils étaient **plus facile à obturer** (Arthur, 2002 ; Benoist, 2001 ; Giligny, 1990 ; Henrickson et McDonald, 1983 ; Rice, 1987, p. 238 ; Skibo, 2013, p. 32-34), qu'ils pouvaient être **déplacés sans risque** de renverser leur contenu (Smith, 1988) et qu'ils **favorisaient le chauffage** de ce dernier en limitant l'évaporation lors d'une utilisation sur le feu (Henrickson et McDonald, 1983 ; Vieugué, 2012).

#### V.2.3.2.2. Résidus carbonisés de surface

Les céramiques du site ont été divisées en deux grandes catégories à partir de l'observation de ces traces d'utilisation sur le feu. Tout d'abord, tous les types de vases présentent très souvent des **résidus carbonisés sur leur surface** (plus de 40% d'entre eux), ce qui suggère qu'ils ont régulièrement été exposés au feu (voir Figure 22a). D'autre part, moins de 30% des microvases, godets, coupes et gobelets ayant fait l'objet d'une analyse en chimie présentent ce type de résidus (ce pourcentage tombe à 10% si l'on considère la totalité du corpus, voir Figure 22a).

Cette distinction en deux catégories de récipients se retrouve également lorsqu'on examine les **pourcentages de TAGs** dans les extraits lipidiques (voir Figure 22b). Les microvases, les godets, les coupes et les gobelets semblent effectivement contenir de plus grandes proportions de TAGs que les vases. Cette corrélation entre le pourcentage de TAGs et la présence/absence de résidus carbonisés de surface peut s'expliquer par l'influence du



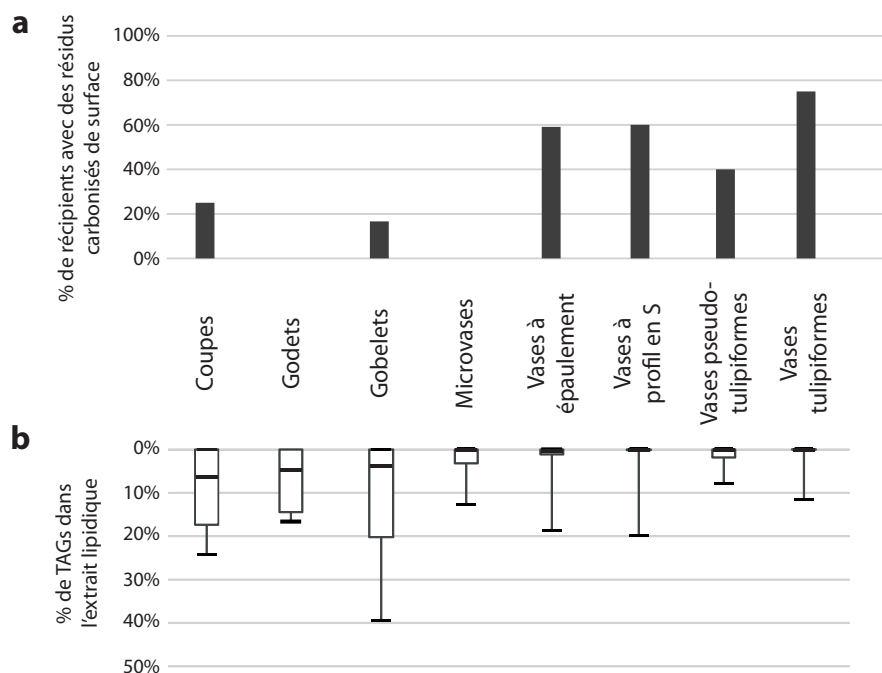


Fig. V.22. a) pourcentage de récipients analysés (analyses chimiques) présentant des résidus carbonisés visibles en surface, en fonction de leur morphologie; b) pourcentage de TAGs dans les extraits lipidiques (les minimum et maximum de pourcentages de TAGs sont représentés, ainsi que la médiane et les 1<sup>er</sup> 3<sup>ème</sup> quartiles).

chauffage sur la dégradation des lipides, car celui-ci favorise l'hydrolyse des TAGs (Choe et Min, 2007). La dégradation préférentielle de ces derniers dans les vases témoignerait donc de chauffages répétés des contenus de ce type de récipients.

#### V.2.3.2.3. Mesure de capacité volumique

Le corpus céramique du site de Clairvaux présente une **large gamme de capacité volumique**, allant de 20 mL à plus de 25 L. A nouveau, une distinction peut être faite entre les groupes de récipients. Certaines typologies regroupent uniquement des récipients de petite et très petite capacité (coupes, gobelets, microvases et godets). Les vases, au contraire, affichent une plus grande diversité de volumes, s'étalant sur une gamme comprise entre 500 mL et plus de 25 L.

#### V.2.3.2.4. Identification des catégories fonctionnelles de récipients

**Trois grandes catégories de récipients ont été distinguées** en considérant à la fois leur capacité volumique, les indices de chauffage et leurs contenus identifiés grâce aux analyses chimiques (voir Figure 23). Certaines d'entre elles ont été divisées en sous-catégories, selon une partie seulement de ces critères, tels que la capacité volumique ou la morphologie.

Quelle que soit leur morphologie, les **vases les plus petits (moins d'1L)** ont, de façon générale, de nombreux points communs avec **les godets et les microvases**. L'ensemble de ces récipients semblent en effet avoir été largement utilisés pour contenir des produits laitiers,

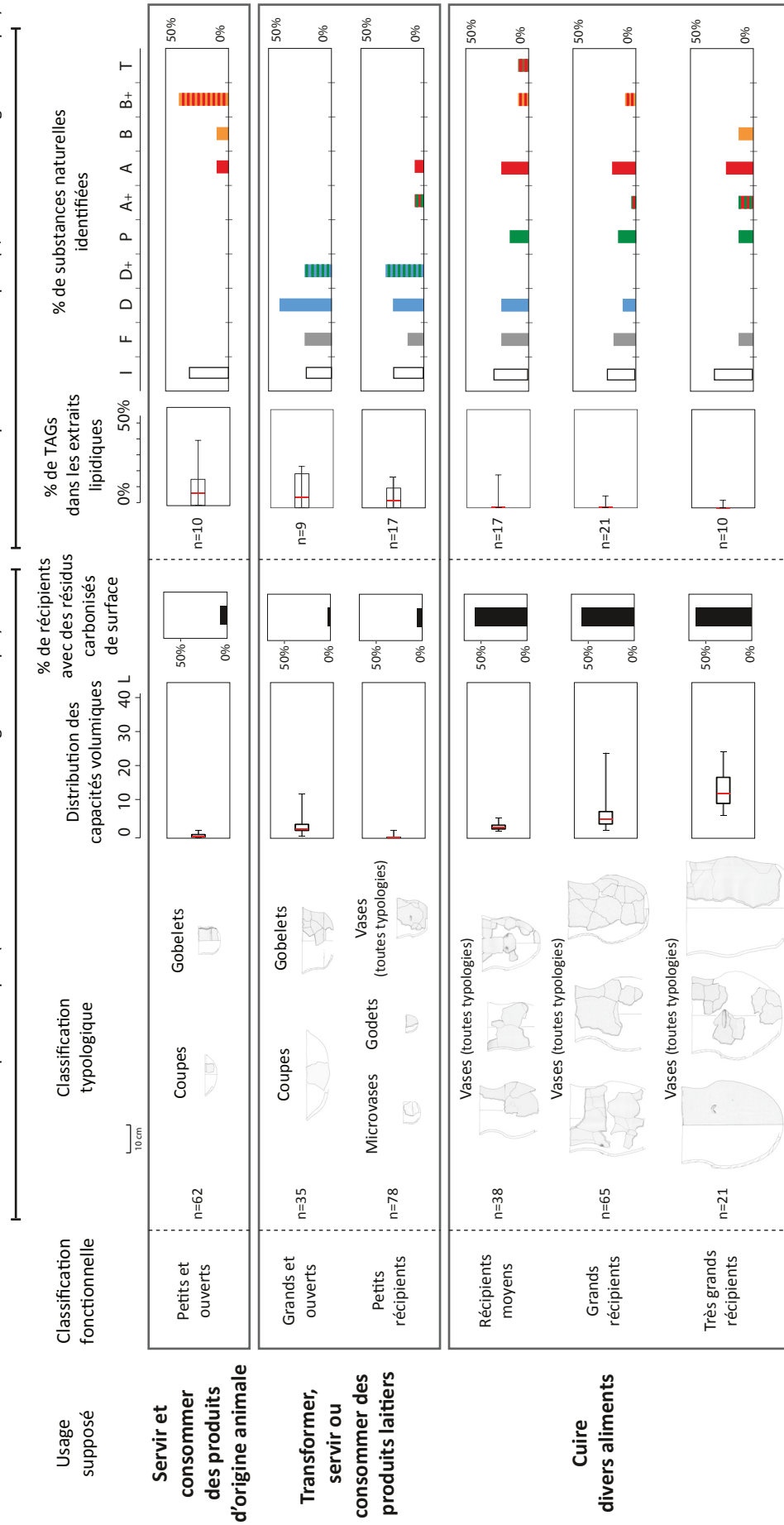


Fig. V.23. Classification fonctionnelle des récipients de Clairvaux XIV à partir de l'étude intégrée de tous les critères fonctionnels (typologie, mesure de capacité volumique, observations macroscopiques et analyse des lipides); I: non interprétable; F: matière grasse; D: produits laitiers; D+: produits laitiers, en mélange avec des substances d'origine végétale ou aquatique; P: substances végétales; A+: graisse sous-cutanée animale, en mélange avec des substances d'origine végétale ou aquatique; A: graisses sous-cutanées de ruminants domestiques, non-ruminants ou cerf, pures ou en mélange; B: cire d'abeille; B+: cire d'abeille, en mélange avec des graisses sous-cutanées animales ou des produits laitiers; T: brai de bouleau, en mélange avec des graisses sous-cutanées animales ou des produits laitiers.

sous forme pure ou en mélange avec des substances d'origine végétale ou aquatique. En outre, presque 90% d'entre eux ne présentent pas de résidus carbonisés de surface. Un grand nombre de ces récipients a également préservé les profils de TAGs des produits laitiers (la moitié d'entre eux a livré entre 4 et 20% de TAGs dans les extraits lipidiques correspondant). Enfin, tous ces récipients ont une petite ou très petite capacité volumique : ils peuvent être facilement manipulés, saisis et transportés à l'aide d'une seule main, ce qui peut signifier qu'ils étaient destinés à un usage individuel (Henrickson et McDonald, 1983 ; Smith, 1988).

Un premier groupe fonctionnel a donc été constitué à partir **des petits et très petits récipients** (voir Figure 23 : petits récipients), spécifiquement dédiés à **la transformation, le service ou la consommation des produits laitiers**. La présence **d'autres substances, notamment d'origine végétale**, pourrait être liée à des mélanges volontaires, peut-être pour aromatiser les produits laitiers, ou pour faciliter la transformation du lait en le faisant cailler ou fermenter par exemple. Par ailleurs, l'utilisation de récipients de petites dimensions pour contenir des produits laitiers est une pratique déjà identifiée sur des sites datés du Néolithique en Grande-Bretagne (Copley *et al.*, 2005c).

Les coupes et les gobelets sont deux catégories morphologiques de récipients qui sont caractérisées par leur *accessibilité*, du fait de leur forme peu profonde (Rice, 1987, p. 225-226). Dans les récipients appartenant à ces deux groupes, il semble qu'une large gamme de substances ait été utilisée. Ces céramiques ont en commun d'avoir été, nous l'avons vu, peu utilisées sur le feu puisque seuls 11% d'entre elles présentent des résidus carbonisés de surface, et qu'elles ont en général bien préservé les TAGs et les esters (la moitié de ces récipients a livré plus de 10% de TAGs dans leur extrait lipidique).

Les **coupes et les gobelets avec de larges diamètres d'ouverture** (plus de 22 cm, Figure 23 : grands et ouverts) ont, par ailleurs, livré des cortèges moléculaires similaires à ceux des petits récipients (produits laitiers sous forme pure ou en mélange, voir paragraphe précédent). Ces céramiques ont pu être utilisées pour **servir ou consommer des produits laitiers** mélangés avec des denrées pauvres en matières grasses (céréales, fruits, etc.). Une autre hypothèse pourrait être leur implication dans la **transformation de produits laitiers**, en parallèles des petits récipients, par exemple pour collecter le petit lait après la coagulation du fromage (Gouin, 1997 ; Salque *et al.*, 2013).

Dans les **coupes et les gobelets de plus petit diamètre** (moins de 20 cm, voir Figure 23 : petits et ouverts), c'est majoritairement de la cire d'abeille qui a été détectée, souvent en mélange avec des graisses animales. Ces produits semblent avoir été peu chauffés, car les profils moléculaires de ces substances sont peu altérés, notamment celui de la cire d'abeille. Une hypothèse interprétative est celle de **l'utilisation de la cire d'abeille pour imperméabiliser des récipients destinés à servir ou à consommer des denrées d'origine animale** (Copley *et al.*, 2005c ; Šoberl *et al.*, 2014).

Comme nous l'avons vu, **les vases les plus grands** (plus d'1L de capacité) semblent avoir été beaucoup plus exposés au feu que les autres catégories de récipients : 69% d'entre eux

présentent des résidus carbonisés de surface. De plus, le fond de ces récipients a souvent été difficile à restituer du fait de phénomènes d'effritement et d'altération, probablement liés à une intense exposition à la chaleur (Pétrequin et Pétrequin, 2016a). Par ailleurs, très peu de TAGs ont été détectés dans ces céramiques (77% d'entre eux n'ont livré aucun TAG), et les cortèges moléculaires caractéristiques de la cire d'abeille, lorsqu'ils sont présents, sont généralement altérés. La dégradation des alcanes et l'hydrolyse des esters et des TAGs sont susceptibles de s'être mis en place au cours de cuissons répétées dans ces récipients, en milieu aqueux (Choe et Min, 2007 ; Regert *et al.*, 2001a), comme par exemple pour cuire des soupes, des brouets ou pour griller des denrées riches en eau. L'absence de cétones de milieu de chaîne, qui se forment lorsque des substances riches en graisses sont exposées à des températures supérieures à 300°C (Raven *et al.*, 1997), pourrait signifier que les denrées cuites dans ces récipients étaient exposées à des températures modérées, et que les céramiques n'étaient peut-être pas déposées directement dans le feu. Leur forme serait, par ailleurs, parfaitement adaptée à des cuissons prolongées, bouillies ou mijotées, puisque leur bord légèrement refermé évite une évaporation trop rapide de l'eau. Cette forme d'ouverture garantit, en outre, un accès relativement facile au contenu pour le mélanger ou y ajouter des ingrédients supplémentaires et permet l'évaporation de l'excès de vapeur, évitant ainsi les débordements (Henrickson et McDonald, 1983 ; Skibo, 2013, p. 33-34). La très grande quantité de ce type de récipients retrouvée sur le site (30% de l'assemblage total) pourrait être expliquée par un renouvellement régulier de ces récipients de cuisson fragilisés par une utilisation intense et une exposition fréquente aux chocs thermiques (Pétrequin et Pétrequin, 2016a).

Certains vases pouvant atteindre plus de 20L de capacité (voir Figure 23 : très grands récipients), il devait être difficile pour un seul individu de les poser et de les sortir du feu. Cette catégorie de céramiques était donc probablement utilisée pour cuisiner des denrées pour un groupe plutôt que pour une seule personne (Vieugué *et al.*, 2016). La large gamme de capacité volumique parmi ces récipients de cuisson peut être interprétée en termes de diversité d'utilisations, depuis l'usage familial (Figure 23 : récipients moyens et grands récipients) à un emploi pour la communauté (Figure 23 : très grands récipients), peut-être lors d'événements particuliers, comme cela a été décrit dans la littérature ethnoarchéologique (Skibo, 2013, p. 77).

Une grande diversité de substances a été détectée dans ces récipients de cuisson : des produits laitiers, des graisses sous-cutanées animales, des substances d'origine végétale et de la cire d'abeille, sous forme pure ou en mélange (voir Figure 23: récipients moyens, grands et très grands récipients). L'identification de plusieurs denrées dans le même récipient peut être interprétée comme un mélange volontaire ou comme une succession d'usages déferents. Ces récipients sont, en outre, caractérisés par une large gamme de concentration en lipides, ce qui suggère qu'ils ont été utilisés à la fois pour des substances riches et pauvres en graisses. L'ensemble des vases de capacité supérieure à 1L a donc été considéré comme **des récipients de cuisson**, quotidiennement utilisés pour cuisiner une

large gamme d'aliments, comme cela a été identifié sur d'autres sites néolithiques (Fanti, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014).

Cette interprétation est cependant à tempérer pour certains récipients particuliers. C'est par exemple le cas d'un très grand vase, d'une capacité supérieure à 20L et sans résidu carbonisé de surface, qui a livré des cortèges moléculaires très proche de ceux de la cire d'abeille fraîche (Mirabaud, 2007, p. 310). Ce dernier a donc pu être utilisé comme **réceptacle de stockage** pour des substances non grasses comme de l'eau ou des grains, ou pour la cire d'abeille elle-même.

Plusieurs études sur les céramiques néolithiques ont déjà permis d'identifier des récipients spécifiquement dédiés à la cuisson des aliments (Debono Spiteri, 2012 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Fanti, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Vieugué, 2010). En revanche, une **distinction claire entre des pots à cuire et des céramiques dédiées aux produits laitiers** n'a pu être mise en évidence que sur un unique site du Néolithique ancien en Pologne (Salque *et al.*, 2013), bien que certains auteurs aient souligné une certaine corrélation entre la détection de produits laitiers et un type de récipients spécifique, les *Carinated bowls* du Néolithique britannique (Copley *et al.*, 2005c ; Smyth et Evershed, 2015).

D'après nos analyses, il semble qu'**aucun récipient céramique n'ait été utilisé pour des activités techniques**, telles que la fabrication d'adhésifs. Cette absence pourrait être liée au fait que ce type d'activité était mené à l'extérieur du village (Mirabaud *et al.*, 2016), peut-être à cause des inconvénients que peuvent générer la fabrication d'adhésifs tels que le brai de bouleau (dimensions du foyer, odeurs, etc. ; Rageot *et al.*, 2016).

#### V.2.3.3. Exploitation des substances naturelles

Les **graisses d'animaux sauvages** (cerfs, sanglier, etc.) **et de non-ruminants domestiques**, qui représentent la majorité des restes fauniques (Arbogast, 2016), sont étonnamment rares dans la poterie de Clairvaux XIV. Cette absence relative suggère que la viande et les graisses de ces animaux ont pu être **cuisinées sans récipient céramique**, par rôtissage au-dessus du feu ou sur des pierres chaudes, comme le suggère la présence de nombreux os brûlés sur le site, majoritairement issus de suidés (Arbogast, 2016).

Les analyses moléculaires et isotopiques des deux campagnes d'analyse confirment l'**exploitation des produits laitiers** à Clairvaux XIV, une pratique déjà identifiée grâce à l'étude des profils d'abattage des animaux domestiques (Arbogast, 2016). Détectés dans un quart des échantillons analysés, avec notamment des récipients qui semblent spécifiquement dédiés à leur transformation et/ou à leur consommation, les produits laitiers semblent avoir eu une importance toute particulière pour les communautés vivant à Clairvaux, une caractéristique déjà identifiée sur d'autres sites néolithiques (Craig *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013). Ces substances ont en effet été exploitées dès le début de la domestication animale (Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b) et leur

consommation a perduré dans les millénaires suivant à travers le Néolithique européen, probablement du fait de leurs qualités nutritionnelles, mais également leurs propriétés de conservation sur le long terme. Le lait a pu être consommé tel quel, mélangé ou cuit avec d'autres ingrédients, ou transformé en divers produits laitiers, tels que du yaourt, du beurre ou du fromage. L'ajout de substances d'origine végétale a pu être une méthode pour faire cailler le lait dans le cadre de la fabrication de fromage car certaines plantes peuvent être utilisées comme présure (Egito *et al.*, 2007 ; Macedo *et al.*, 1993). Ce type de mélange peut aussi avoir été réalisé dans d'autres buts, pour aromatiser les produits laitiers ou pour prolonger leur durée de conservation, par exemple (Guarrera *et al.*, 2005).

Des **huiles et les cires végétales** ont été identifiées dans de nombreux récipients céramiques, mais leurs distributions moléculaires ne sont pas caractéristiques d'une origine naturelle particulière. Les études carpologiques réalisées sur le site de Clairvaux ont cependant révélé que les céréales, les pois, les glands, les noisettes, le lin et le pavot étaient disponibles et consommés sur le site (Schaal et Pétrequin, 2016). L'hypothèse de l'exploitation du lin pour la production textile peut être écartée car cette plante n'a jamais été identifiée parmi les cordes et les tissages du site, pourtant bien préservés (Schaal et Pétrequin, 2016). Le lin était donc probablement utilisé, comme le pavot et les noisettes, pour ses propriétés oléifères, une pratique attestée sur des sites contemporains liés à la culture Pfyn (Maier et Schlichtherle, 2011). Malgré son odeur et son goût très marqué, l'huile de lin est en effet parfaitement consommable (Ertuğ, 2000). L'extraction de l'huile pourrait avoir été effectuée par ébullition des graines préalablement broyées (Amouretti, 2005 ; Ertuğ, 2000 ; Marival, 2005: 25). Ce même procédé a peut-être également été utilisé pour éliminer les tannins toxiques des glands dans le but d'une consommation humaine (Aurenche, 1997 ; Deforce *et al.*, 2009 ; Saul *et al.*, 2012). Des biomarqueurs moléculaires de plantes ont notamment été identifiés seuls dans des grands et très grands vases (voir Figure 23) présentant des résidus carbonisés de surface. Ce type de récipient serait, de fait, particulièrement adapté pour faire bouillir de grande quantité de graines ou de fruits pendant une durée prolongée. Des substances d'origine végétale ont également été identifiées en mélange avec des graisses animales : elles ont pu être mélangées avec d'autres ingrédients pour rehausser le goût des plats.

La **quasi-absence de biomarqueurs de substances aquatiques** dans les tessons analyses peut paraître surprenante lorsqu'on considère le caractère lacustre du site. Des activités de pêche sont attestées sur des sites contemporains autour du lac (vertèbres de poissons, fragments de filets, etc.) mais il semble qu'il s'agissait d'une activité occasionnelle, se déroulant plutôt dans des rivières que dans les lacs. Les poissons issus de cette pêche ont, en outre, pu être préparés sans l'utilisation de récipients céramiques. Un mode de consommation sous forme crue, salée, séchée ou fumée est, par ailleurs, bien corrélé avec l'identification d'œufs de parasites dans les déjections humaines du site liés à la consommation de poisson cru ou mal cuit (Dommelier-Espejo et Pétrequin, 2016).

La **cire d'abeille**, bien attestée sur le site de Clairvaux XIV, a été parfois identifiée en mélange avec des matières grasses, des graisses sous-cutanées animales ou de produits laitiers, avec des indices de chauffage (résidus carbonisés de surfaces, profils moléculaires altérés). Ces restes de cire pourraient donc indiquer que du **miel était utilisé dans le cadre de recettes impliquant d'autres ingrédients d'origine animale**, comme cela a déjà été identifié dans des récipients du site de Chalain 3 (Néolithique récent, Regert *et al.*, 1999).

Dans de nombreuses autres poteries, la cire d'abeille ne semble pas avoir été chauffée, ou très peu. Cette bonne conservation du signal moléculaire suggère que la cire était **stockée dans des céramiques avant leur usage**, ou qu'elle était utilisée pour **imperméabiliser les parois de récipients** non exposés au feu (récipients de stockage, de service ou de consommation).

L'exploitation des produits de la ruche est attestée depuis les débuts du Néolithique (Roffet-Salque *et al.*, 2015), et en particulier dans des céramiques issues de site contemporains de Clairvaux XIV en Allemagne (Heron *et al.*, 1994) et en France (Regert *et al.*, 1999). Ces matériaux ont probablement été collectés dans des ruches sauvages dans l'environnement forestier du lac, qui était également largement exploité pour la collecte de bois (Dufraisse, 2016) et de fruits sauvages (Schaal et Pétrequin, 2016) ainsi que pour la chasse (Arbogast, 2016).

Du fait de la **large gamme de substances identifiées dans les céramiques** de Clairvaux, le site se place à part par rapport aux autres sites du Néolithique moyen en particulier, et du Néolithique européen en général. Seuls quelques sites en Italie (Debono Spiteri, 2012), Slovaquie (Šoberl *et al.*, 2014) et Angleterre (Copley *et al.*, 2005c) ont mis en évidence une telle variabilité de denrées préservées dans les parois des récipients céramiques, avec, en particulier, la présence de substances d'origine végétale. Plusieurs paramètres complémentaires peuvent expliquer cette diversité : l'exceptionnelle préservation de la matière organique dans ce contexte lacustre, la diversité des morphologies de récipients analysés dans le cadre de ce travail, ne comprenant pas uniquement des récipients de cuisson et, enfin, la diversité et la complémentarité des écosystèmes exploités par les néolithiques à Clairvaux.

#### V.2.3.4. Répartition spatiale et évolution temporelle

Les catégories fonctionnelles de céramiques identifiées dans le cadre de ce travail sont réparties de façon équivalente sur la surface fouillée du site de Clairvaux XIV. Cette homogénéité pourrait indiquer que les activités impliquant l'utilisation de récipients céramiques (transformation des produits laitiers, préparation et consommation de repas, principalement) étaient réalisées sur l'ensemble du village, à l'échelle domestique, un schéma déjà identifié sur d'autres sites néolithiques (Matlova *et al.*, 2017 ; Vieugué, 2010). La répartition spatiale des récipients est cependant peut-être biaisée par le fait que la zone fouillée correspondait à une aire de dépotoir (Pétrequin, 2016).



La diversité des fonctions et des contenus des récipients céramiques semble globalement constante durant la majorité des phases d'occupation du site, ce qui plaide en faveur d'une **relative stabilité de l'économie de subsistance** (Smith, 1988). Au cours des dernières phases d'occupation (phases 5 et 6) cependant, le pourcentage de récipients dédiés aux produits laitiers au sein de l'ensemble de l'assemblage céramique décroît légèrement (d'environ 30% au cours des phases 1 à 4 à 22% pour les phases 5 et 6). Cette diminution reflète par ailleurs la réduction de la part de petits ruminants domestiques dans les assemblages fauniques et l'accroissement des espèces chassées avant l'abandon du village (Arbogast, 2016).

Cette étude fonctionnelle, rassemblant les données obtenues au cours de ce travail ainsi que durant les thèses de S. Mirabaud (Mirabaud, 2007) et de M. Roffet-Salque (Salque, 2012) sera soumise pour publication dans des actes de colloque résultant de la session « *Settling watery landscapes in Europe: archaeology of pile-settlements of Neolithic-Bronze Age* » du 22<sup>ème</sup> congrès annuel de l'EAA (août-septembre 2016, Vilnius, Lituanie, Drieu et al., en cours de rédaction).

#### V.2.4. SYNTHÈSES

De même que pour les sites du Néolithique ancien que nous avons étudiés (voir paragraphe 1.4, ce chapitre), la majorité des céramiques du V<sup>ème</sup> et IV<sup>ème</sup> millénaire analysées mettent principalement en évidence des **graisses d'origine animale**, que ce soit des graisses sous-cutanées ou des produits laitiers.

Parmi les graisses animales qui ont été identifiées sur les sites du Néolithique moyen que nous avons étudiés, il semble que les **graisses sous-cutanées de non-ruminants** soient souvent sous-représentées dans les céramiques par rapport à leur exploitation identifiée à partir des assemblages fauniques, notamment sur les sites sardes et à Clairvaux XIV.

Cette observation s'insère dans un schéma déjà constaté pour le Néolithique européen, où la transformation et la consommation des graisses de suidés dans les céramiques semble limitée, au profit des graisses sous-cutanées de ruminants et des produits laitiers (voir Figure 24 ; Copley et al., 2005a ; Cramp et al., 2014b ; Debono Spiteri, 2012 ; Mukherjee et al., 2007 ; 2008 ; Salque et al., 2013 ; Šoberl et al., 2014).

Pour le cas de Giribaldi, la faible utilisation des céramiques pour ce type de graisse semble liée à la nette dominance des ovi-caprinés sur le site (principalement des moutons ; Binder et al., 2004, p. 60), mais aussi dans les assemblages fauniques d'autres sites de Provence (Manning et al., 2013 ; Rowley-Conwy et al., 2013). En revanche, pour les sites de Gribaia, Su Molinu Mannu et Clairvaux, dans des régions où l'exploitation des suidés domestiques est attestée par les assemblages fauniques (Arbogast, 2016 ; Rowley-Conwy et al., 2013), **l'absence de graisses de non-ruminants ne semble pas corrélée avec les pratiques d'élevage**. La céramique semble donc plutôt destinée à contenir et à transformer des graisses sous-cutanées de ruminants ou des produits laitiers, comme cela a déjà été observés sur

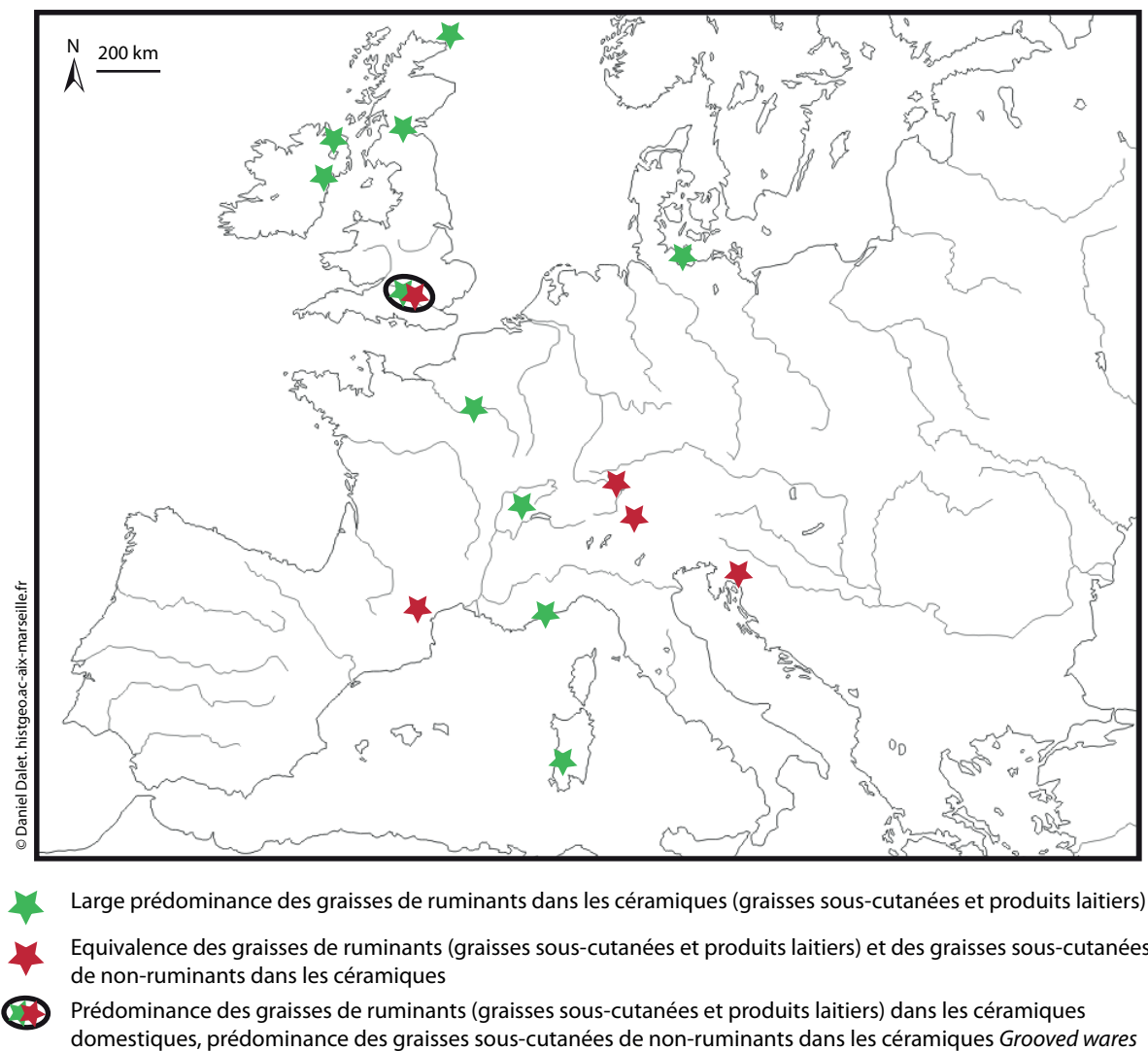


Fig. V.24. Carte des sites du V<sup>ème</sup> et du IV<sup>ème</sup> millénaires dont les céramiques ont fait l'objet d'analyse de leurs extraits lipidiques : répartition des graisses de ruminants (graisses sous-cutanées et produits laitiers) et des graisses sous-cutanées de non-ruminants (d'après les données de ce travail et Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2005c ; Craig *et al.*, 2011 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Regert *et al.*, 2003a ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008).

d'autres sites néolithiques du Royaume-Uni (Cramp *et al.*, 2014b ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Smyth et Evershed, 2015) ou du nord de la France (Regert *et al.*, 2003a ; voir Figure 24). Sur ces sites, les non-ruminants étaient probablement transformés et consommés autrement : rôtis entiers au-dessus du feu, en morceaux sur des pierres chaudes, salés, séchés, etc. (Arbogast, 2016 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2014).

Cet usage spécifique des récipients céramiques s'oppose, par ailleurs, à d'autres sites néolithiques sur lesquels certaines poteries, ou la majorité de l'assemblage, semble avoir majoritairement été utilisé pour les graisses sous-cutanées de suidés (voir Figure 24) : récipients « *Grooved wares* » sur plusieurs sites britanniques (Copley *et al.*, 2005c ; Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997b ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008), sites slovènes (Šoberl *et al.*, 2014) et suisses (Carrer *et al.*, 2016 ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008).

Pour tempérer ces observations, il est cependant important de rappeler que l'identification de graisses sous-cutanées de non-ruminants se fait généralement grâce à des mesures des isotopes stables du carbone. Or la position théorique des valeurs isotopiques d'un mélange reste relativement proche de celle des graisses sous-cutanées de ruminants pures, même jusqu'à 50% en graisses de non-ruminants (Copley *et al.*, 2005d ; Mukherjee *et al.*, 2008). La proportion de graisses de non-ruminants dans les assemblages céramique a donc peut-être été sous-estimée parce ces dernières sont présentes en mélange avec d'autres graisses (Regert, 2011). En outre, pour chaque site de Méditerranée occidentale considéré ici (Giribaldi et les sites de Sardaigne inclus dans ce travail, ainsi que le site de Font Juvénal ; Debono Spiteri *et al.*, 2016), il est important de noter que moins d'une dizaine de récipients a pu faire l'objet d'une caractérisation des extraits lipidiques, du fait de la mauvaise conservation de la matière organique, ce qui biaise peut-être les interprétations.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus sur les sites de Clairvaux, Gribaia et Su Molinu Mannu permettent de souligner **l'importance de coupler les approches biomoléculaires aux autres données archéologiques, issues notamment des études archéozoologiques**. Il a été souvent considéré que le contenu des céramiques permettait de comprendre les modalités de gestion des animaux domestiques, notamment lorsque les conditions de conservation de la faune ne sont pas optimales (Copley *et al.*, 2005b ; Mukherjee *et al.*, 2008). Une corrélation entre les interprétations des données archéozoologiques et chimiques a en effet été démontrée à plusieurs reprises, dans certains contextes archéologiques (Copley *et al.*, 2005b ; Evershed *et al.*, 2008b ; Mukherjee *et al.*, 2008). Il semble cependant que cette conclusion soit à tempérer et que seule la combinaison des analyses chimiques et archéozoologiques permette une compréhension globale des modalités d'exploitation et de consommation des produits d'origine animale, puisque ceux-ci ne sont pas nécessairement contenus et transformés dans les poteries.

Concernant les autres types de substances naturelles, nous avons également identifié des **marqueurs moléculaires de plantes**, sur les sites de Clairvaux et de Gribaia, qui ont le mieux conservé la matière organique. Ces résultats sont à rapprocher de sites contemporains de Slovénie, sur lequel les céramiques ont également mis en évidence une exploitation des substances végétales (Šoberl *et al.*, 2014), ce qui est rarement identifié.

Aucune trace de **cire d'abeille** n'a été détectée dans les céramiques de Sardaigne et de Giribaldi que nous avons analysé, alors que ce type de matériaux semble présent dans des récipients contemporains en Slovénie (Šoberl *et al.*, 2014) et dans le Sud-Ouest et le Nord de la France (Regert *et al.*, 2001a ; 2003a ; Roffet-Salque *et al.*, 2015). Cette absence pourrait être liée aux conditions d'enfouissement, généralement peu favorable à la préservation de la matière organique. La cire d'abeille est cependant une substance qui se conserve particulièrement bien en contexte archéologique (Heron *et al.*, 1994), son absence dans les céramiques de ces sites suggère peut-être que les produits de la ruche étaient peu exploités, ou que les poteries n'étaient pas du tout impliquées dans leur stockage et leur utilisation.

### V.3. ÂGE DES MÉTAUX – CUCIURPULA : UTILISATION DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES

Un seul site protohistorique a fait l'objet d'une étude des lipides absorbés dans ses céramiques : il s'agit du site de Cuciurpula (Corse-du-Sud), datant de la fin de l'Âge du Bronze et du 1<sup>er</sup> Âge du Fer.

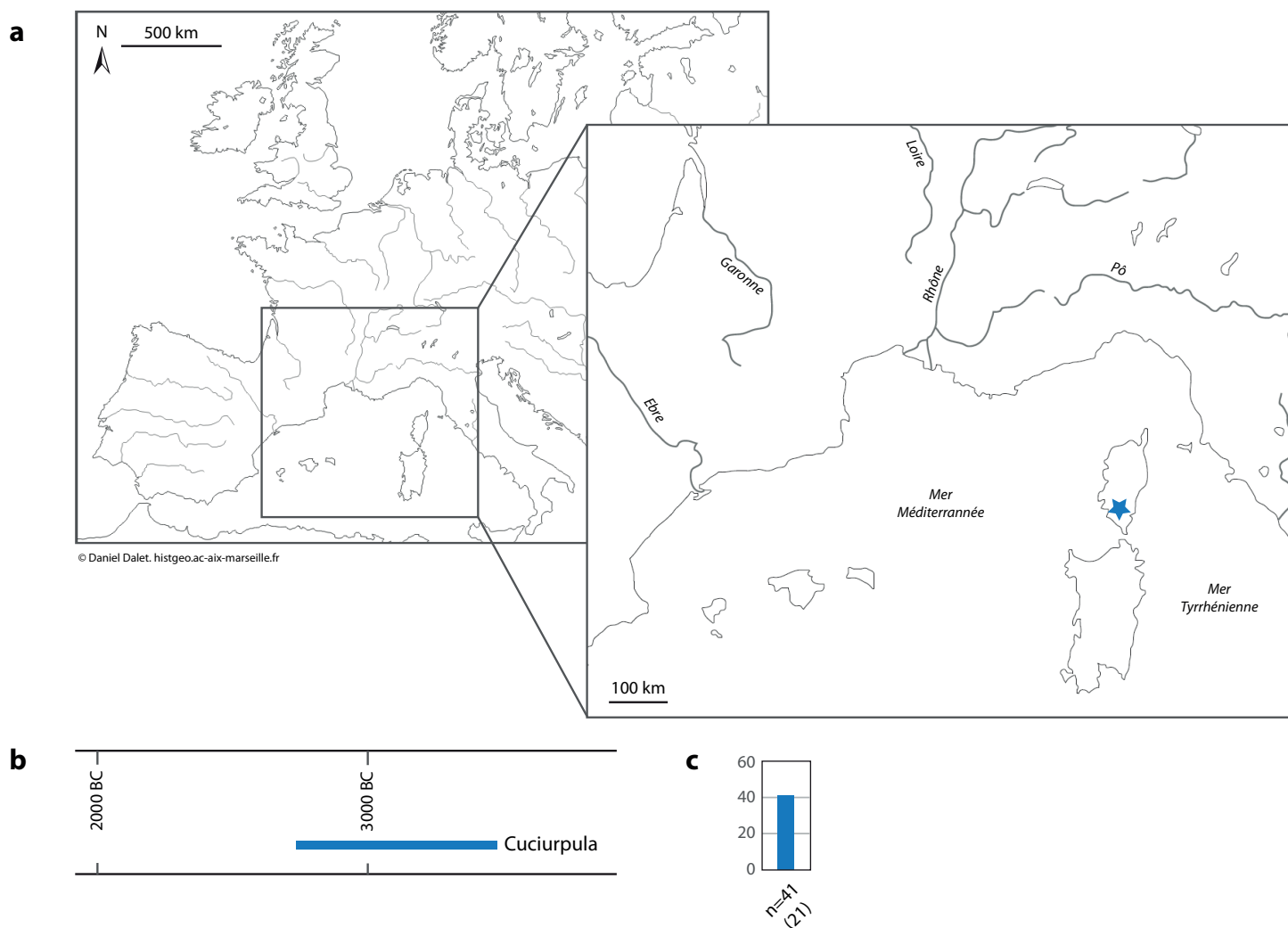


Fig. V.25. Site archéologique protohistorique de Cuciurpula dont le corpus céramique a été étudié dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés (nombre de résidus carbonisés de surface).

#### V.3.1. PRÉSERVATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Comme nous l'avons évoqué au Chapitre IV (paragraphe 1.1.1), la matière organique a été **particulièrement bien conservée** dans les céramiques de Cuciurpula. De nombreux échantillons ont livré des **TAGs insaturés**, mais aussi des **sucres** dans leurs TLE, ce qui

témoigne de conditions de préservation exceptionnelles. En effet, les sucres ne sont que rarement identifiés en contexte archéologique (Buckley *et al.*, 2004 ; Heron *et al.*, 2010 ; Tchaplal *et al.*, 2004) car ils sont rapidement consommés par les microorganismes et facilement dissous dans les eaux de ruissellement (Buckley *et al.*, 2004 ; Evershed *et al.*, 2004 ; Evershed, 2008a). Cuciurpula est, à notre connaissance, l'un des rares contextes archéologiques où des TAGs insaturés, très sensibles à la dégradation (Dudd *et al.*, 1998 ; Nawar, 1969), ont été préservés, avec des céramiques néolithiques et protohistoriques grecques (Decavallas, 2011, p. 176-177 ; Evershed *et al.*, 2003).

### V.3.2. SUBSTANCES IDENTIFIÉES

Un grand nombre de substances naturelles a été identifié sur le site de Cuciurpula : graisses d'origine animale, huiles et cires végétales, résine de pin et cire d'abeille.

#### V.3.2.1. Graisses animales

Six échantillons (LD10651a, LD10660a, LD10674a, LD10676a, MR2701a) ont livré des profils de **TAGs typiques des graisses animales**. Ces profils, relativement étroits (de  $T_{46}$  à  $T_{54}$ ) et centrés sur le  $T_{52}$ , sont probablement issus de **graisses sous-cutanées de ruminants** (Dudd et Evershed, 1998 ; Dudd *et al.*, 1999 ; Kimpe *et al.*, 2002 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; Regert *et al.*, 1999). En se basant ainsi uniquement sur les profils de TAGs, les produits laitiers semblent absents du corpus de Cuciurpula, mais seules des analyses isotopiques, qui n'ont pas pu être entreprises dans le cadre de ce travail, permettront de conclure sur cette question. Tous ces échantillons contiennent également des produits de dégradation des TAGs : DAGs, MAGs, et des acides myristique, palmitique et stéarique, avec une prédominance de ce dernier (le rapport P/S est compris entre 0,52 et 0,71). Les isomères linéaires et ramifiés des acides  $C_{15:0}$  et  $C_{17:0}$ , sont également présents. Ceux-ci, synthétisés dans le rumen des ruminants (Dudd *et al.*, 1999 ; Evershed, 1993), confirment les hypothèses de graisses de ruminants que nous avons formulées à partir du profil de TAGs.

Ces premières données sont en accord avec les informations sporadiques issues de l'analyse des restes fauniques, très mal conservés. Il semble en effet que ce soient surtout des ruminants qui ont été exploités à Cuciurpula : bœufs, moutons et chèvres (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 21 et 124). Seules les chevilles osseuses<sup>5</sup> de ces animaux ont cependant été retrouvées sur le site : les restes fauniques faisaient probablement l'objet d'un rejet en dehors de la zone d'occupation (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 124), et il n'est pas exclu que d'autres espèces aient également été consommées.

Les extraits lipidiques de plusieurs échantillons (LD10656a, LD10659a, LD10664a, LD10665a, LD10667a, LD10673a, LD10670a, LD10675, MR2696a, MR2699r, MR2702r, MR2706a, MR2727a) sont essentiellement composés d'acides palmitique et stéarique,

5. Eléments de support des cornes chez les ruminants (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 124)

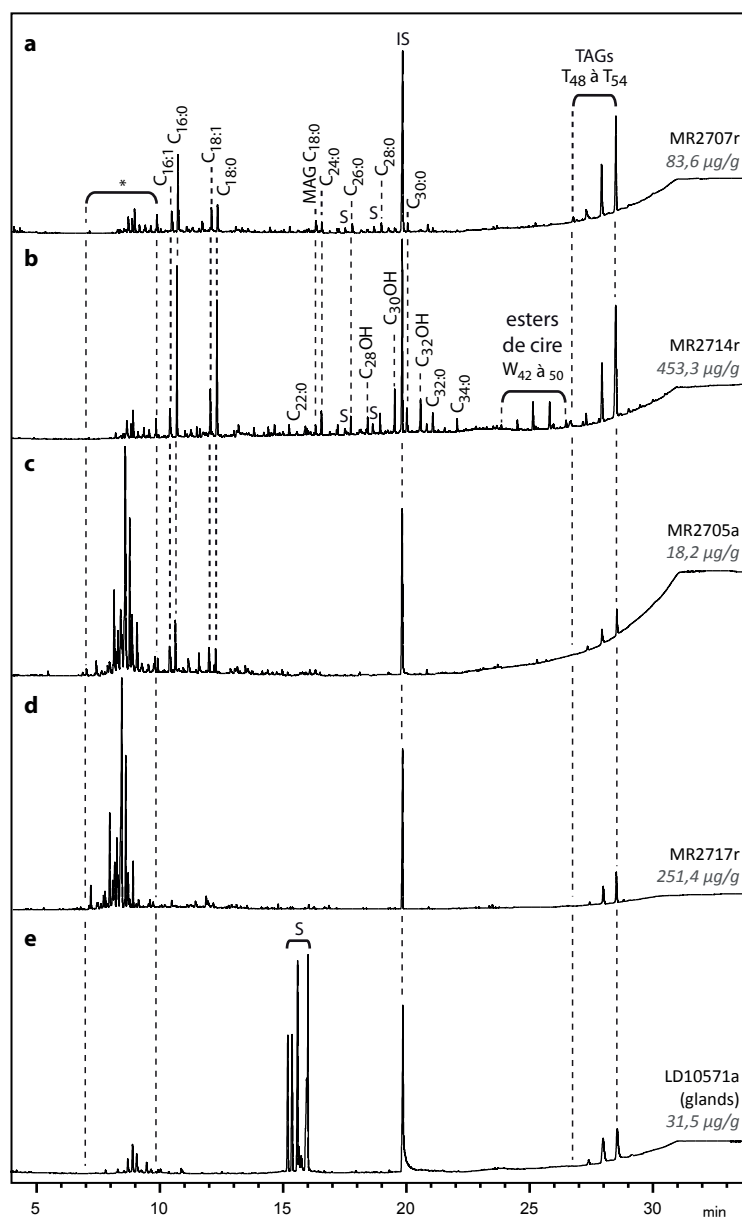
peu diagnostiques lorsqu'ils sont détectés seuls. Nous avons donc identifié ces substances comme des matières grasses, de façon à ne pas sur-interpréter les données. Dans trois de ces échantillons (LD10665a et LD10667a et LD10673a), trois composés de haut poids moléculaires, élués après le standard interne sous la forme d'un massif, ont également été détectés, mais l'étude de leur spectre de masse n'a pas permis de les identifier.

### V.3.2.2. Matières grasses d'origine végétale

Un profil de **TAGs particulier** a été détecté dans plusieurs échantillons issus de la structure 1 du site de Cuciurpula, notamment dans des résidus carbonisés de surface (MR2705a, MR2707r, MR2714r, MR2727r, MR2701ri, MR2711a, MR2713r, MR2714a et MR2717a, voir Figure 26). Le pic de T<sub>54</sub>, qui domine cette distribution, est en effet uniquement constitué de trioléine (TAG constitué de trois C<sub>18:1</sub>), d'après les spectres de masse étudiés.

Les pics T<sub>52</sub> et T<sub>50</sub> sont, eux, constitués de triglycérides comprenant des acides palmitique et oléique. Ce profil de TAGs est associé, dans la plupart des échantillons (MR2696r, MR2705a, MR2707r, MR2714r, MR2727r, MR2701ri), aux acides gras libres classiques (C<sub>16:0</sub> et C<sub>18:0</sub>), ainsi qu'une plus faible quantité de C<sub>16:1</sub> et de C<sub>18:1</sub>, en proportions équivalentes. Les extraits concernés sont très proches de ceux obtenus par O. Decavallas sur des récipients pré- et protohistoriques grecs (Decavallas, 2011, p. 177). Dans beaucoup de ces échantillons, des **sucres** ont également été détectés en petite quantité (grâce à aux ions *m/z* 204, 217 et 361 ;

Fig. V.26. Exemples de chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de Cuciurpula avec un profil de type huile végétale et comparaison avec une référence moderne. a) profil complet ; b) profil complet, en mélange avec de la cire d'abeille ; c) profil dégradé (seuls les acides gras et les TAGs sont présents) ; d) profil très dégradé (traces de TAGs) ; e) profil extrait de glands modernes. C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ; C<sub>xx</sub> : alcanes linéaires ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; W<sub>xx</sub> : esters de cire ; TAGs ; triglycérides ; S : sucres (structure non déterminée) ; IS : standard interne, \* : contamination moderne.



Medeiros et Simoneit, 2007), ainsi que des **acides gras à longue chaîne**, à nombre pair et impair d'atomes de carbone ( $C_{20:0}$  à  $C_{34:0}$ ).

L'ensemble de ces marqueurs pourrait refléter une **substance végétale**, riche en lipides insaturés et en sucres, telle que des glands, des pignons de pin ou des céréales (l'orge par exemple), attestés sur le site (Pêche-Quilichini *et al.*, 2014a ; 2015, p. 275).

Si le profil des TAGs extrait de ces résidus carbonisés est proche de ceux que nous avons obtenus lors de l'analyse de glands modernes (voir Figure 26e), mais aussi des pignons de pin (Nergiz et Dönmez, 2004), c'est une distribution peu diagnostique puisque commune à de nombreuses substances végétales, comme l'huile d'olive, par exemple (Copley *et al.*, 2005e ; Garnier *et al.*, 2009). L'exploitation de l'oléastre n'a pas pu être mise en évidence sur le site de Cuciurpula, mais elle est en revanche attestée sur d'autres sites corses plus anciens (Bronzini de Caraffa *et al.*, 2005 ; Magdeleine et Ottaviani, 1983 ; Terral *et al.*, 2005), peut-être même dans le cadre d'activités d'extraction de l'huile (de Lanfranchi, 2005).

Si nous n'avons pas pu déterminer la nature des sucres présents dans les échantillons, par manque de librairie de spectres adaptée, les temps de rétention en GC et les spectres de masse de ces composés sont très différents de ceux des sucres présents dans les glands et les pignons de pin modernes (voir Figure 26e et Ruiz-Aceituno *et al.*, 2012).

La composition des profils d'acides n'est, de plus, pas cohérente avec les acides gras qui ont été identifiés dans les grains d'orge, les glands, l'huile d'olive ou les pignons de pin, dans lesquels les acides gras insaturés à 18 atomes de carbone ( $C_{18:1}$  et  $C_{18:2}$ ) sont largement prédominants (Al-Rousan *et al.*, 2013 ; Buonasera, 2007 ; Cramp, 2008, p. 215 ; De Man, 1985 ; Debono Spiteri, 2012, p. 139-140 ; Nergiz et Dönmez, 2004).

Les profils d'acides gras (relativement riches en  $C_{16:1}$ ) et de TAGs que nous avons observé dans les récipients de Cuciurpula sont, en revanche, proches de ceux du fruit de l'argousier (*Hippophaë rhamnoides* L.), mais cet arbuste, commun en Europe septentrionale, n'est pas attesté en Corse (Dubois *et al.*, 2007 ; Yang et Kallio, 2001 ; 2006).

La recherche de grains d'amidon ou de phytolithes préservés dans ces résidus carbonisés de surface pourrait permettre de formuler des hypothèses plus précises sur l'origine naturelle de ces substances.

Quatre résidus de surface supplémentaires ne contiennent l'ensemble de ces composés moléculaires que sous forme de traces (LD10651r, MR2698r, MR2701re et MR2717r, voir Figure 26d), peut-être du fait d'une altération plus importante, ou d'une utilisation moins intense du récipient.

### V.3.2.3. Cire d'abeille et cires végétales

Un signal moléculaire typique des **substances cireuses** est présent dans de très nombreux échantillons, contenant des esters de cire, des alcools et des alcanes linéaires (respectivement à nombre pair et impair d'atomes de carbone), ainsi que des acides gras à longue chaîne. La diversité des profils de chaque famille de molécule, ainsi que la composition

des pics d'esters, identifiée grâce à l'étude des spectres de masse correspondant (voir Figure 27), nous ont conduite à nous interroger sur l'origine naturelle de ces matériaux.

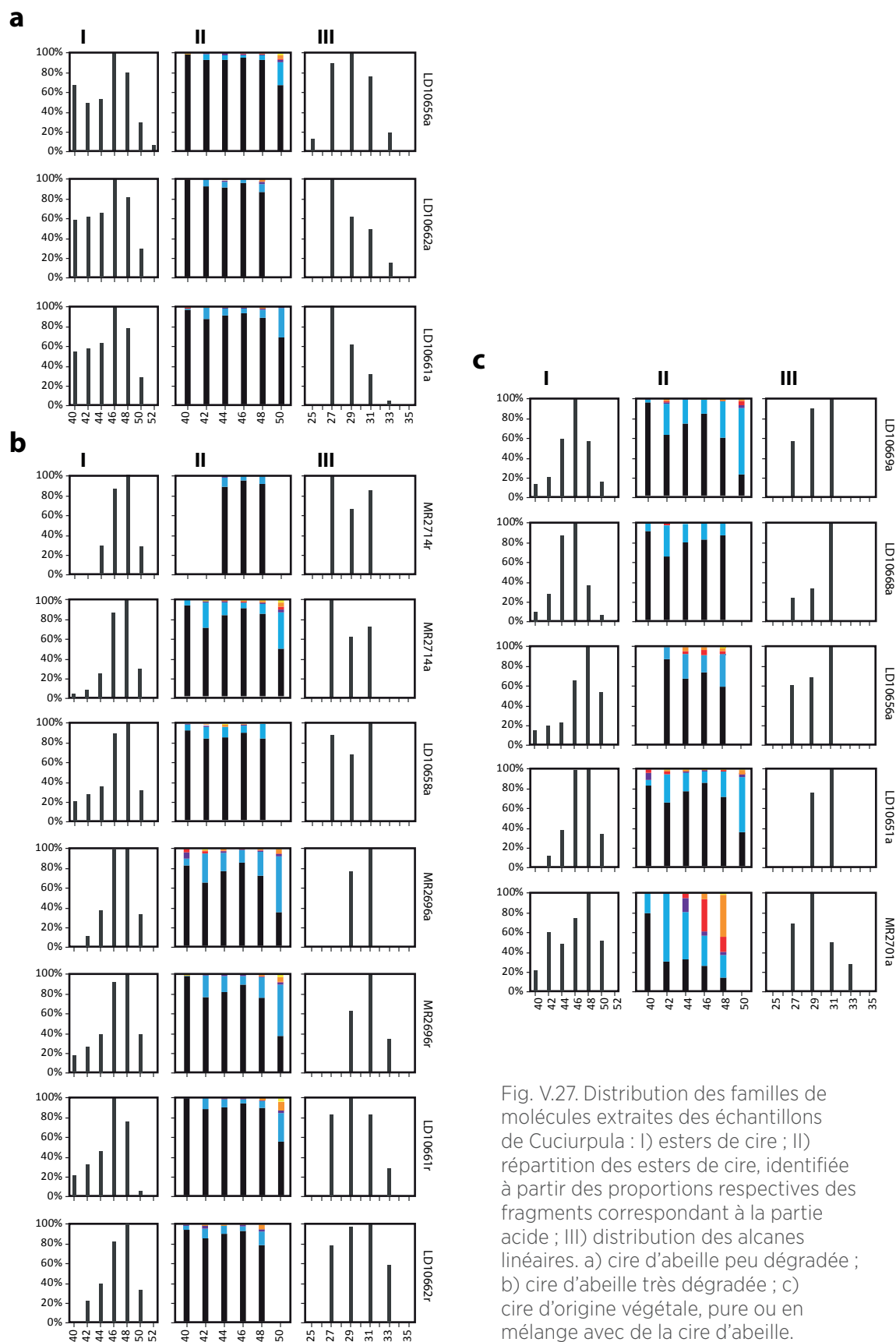
Un profil typique de la **cire d'abeille peu dégradée** a tout d'abord été identifié dans deux échantillons (LD10661a et LD10662a, voir Figure 27a), avec des esters de cire compris entre le  $W_{40}$  et le  $W_{50}$  (avec prédominance du  $W_{46}$ ), accompagnés des hydroxy esters correspondant (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; 2003 ; Garnier *et al.*, 2002 ; Heron *et al.*, 1994 ; Regert *et al.*, 2001a ; 2005 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Tulloch, 1970 ; 1971 ; 1972). Des alcanes linéaires à nombre impair d'atomes de carbone du  $C_{27}$  au  $C_{31}$  sont également présents, avec le  $C_{27}$  en grande quantité, ainsi que des acides gras à longue chaîne (entre  $C_{24:0}$  et  $C_{32:0}$ , avec le  $C_{24:0}$  peu altéré). Les alcools linéaires à nombre pair d'atomes de carbone ( $C_{24}OH$  à  $C_{32}OH$ ) témoignent, en outre, de l'hydrolyse partielle des esters (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c).

Ces mêmes cortèges moléculaires ont également été identifiés dans plusieurs échantillons (LD10658a, LD10661r, LD10662r, MR2696a et r, MR2714a et r), mais avec des profils légèrement différents (voir Figure 27b) : diminution de la proportion d'esters les plus courts ( $W_{40}$  à  $W_{44}$ ) par rapport aux plus longs et profils d'alcanes linéaires plus ou moins altérés. Les extraits de ces échantillons sont proches de celui observé dans un récipient du Néolithique moyen grec (site de Dikili Tash, Regert *et al.*, 2001a). Une partie des extraits de ces échantillons peut être interprétée comme de la **cire d'abeille dégradée**, par hydrolyse des esters et peut-être par un chauffage volontaire (Regert *et al.*, 2001a).

D'autres échantillons comportent également cette série de composés moléculaires, mais leur distribution semble indiquer une origine complètement ou partiellement différente de celle de la cire d'abeille (LD10651a, LD10656a, LD10668a, LD10669a, MR2701a, voir Figure 27c). Tout d'abord, les profils d'esters, dominés par le  $W_{46}$  ou le  $W_{48}$  sont parfois légèrement différents de ceux de la cire d'abeille fraîche ou dégradée. Lorsqu'on observe les spectres de masses des pics correspondant à chaque ester en chromatographie, on constate de plus que ceux-ci sont constitués d'esters d'acide palmitique, mais aussi d'autres acides gras, du  $C_{18:0}$  au  $C_{26:0}$ . Cette composition suppose qu'un **autre type de cire, probablement d'origine végétale**, est présent dans les échantillons, sous forme pure ou en mélange avec de la cire d'abeille (Ribechini *et al.*, 2008). Les profils d'alcanes sont dominés par le  $C_{29}$  ou le  $C_{31}$  et les échantillons sont parfois caractérisés par des acides gras à longue chaîne de distribution variable. Ces variations dans les distributions d'alcanes, d'alcools et d'acides gras à longue chaîne peuvent elles aussi être dues à la présence d'une substance cireuse d'origine végétale (éventuellement en mélange avec de la cire d'abeille ; Eglinton et Hamilton, 1967 ; Gülz, 1994 ; Kolattukudy, 1970 ; Ribechini *et al.*, 2008 ; Tulloch et Hoffman, 1973).

Ces cortèges moléculaires sont également parfois identifiés dans certains échantillons, mais avec les esters, les alcanes ou les alcools sous forme de traces. En l'absence de l'ensemble des marqueurs, l'interprétation devient plus délicate ; l'origine naturelle de ces substances n'a alors pas pu être élucidée (LD10676a, LD10672a, MR2701re, MR2727r).





### V.3.2.4. Exsudats végétaux

Des **diterpénoïdes** sont les principaux constituants de l'extrait lipidique d'un échantillon (LD10671a), mais ils sont également présents en grande quantité dans trois autres tessons (LD10661a, LD10662a et LD10672a) et, dans une moindre mesure, dans des résidus carbonisés de surface associés (LD10661r, LD10662r et LD1072r). Parmi ces composés, on trouve principalement des produits de dégradation de l'acide abiétique (acides déhydroabiétique, didéhydroabiétique, 7-oxo-déhydroabiétique et 15-hydroxy-7-oxo déhydroabiétique) qui suggèrent la présence d'**exsudat de conifères, notamment de pin** (Colombini *et al.*, 2005b ; Regert et Rolando, 2002). Deux autres dérivés de l'acide déhydroabiétique, caractérisés par un spectre dominé par l'ion  $m/z$  239, sont également présents, mais nous n'avons pas pu déterminer leur structure exacte par manque de spectres de référence. La détection des acides pimarique et isopimarique appuie l'hypothèse d'un exsudat de pin. Dans certains échantillons, ce matériau semble avoir été soumis à un traitement thermique, puisque du 2-isopropyl-10-méthyl-phenanthrene a également été identifié.

D'autres composés, qui sont élués après les esters de cire, en petite quantité, ont également été identifiés dans trois tessons et un résidu carbonisé de surface (LD10661, LD10662a et r et LD10672a, voir Figure 28a). D'après les spectres de masse que nous avons pu étudier pour les composés les plus légers d'entre eux (voir Figure 28b), ceux-ci pourraient être des **esters d'acide déhydroabiétique ou d'acide 7-oxo-déhydroabiétique et d'alcools à longue chaîne hydrogénocarbonée**. En effet, dans ces spectres, les pics de base correspondent à la fragmentation respective de l'acide déhydroabiétique ( $m/z$  239) et de l'acide 7-oxo-déhydroabiétique ( $m/z$  253 ; Regert et Rolando, 2002 ; Ribechini, 2009). L'ion  $m/z$  268 pourrait correspondre au même fragment que l'ion  $m/z$  253, sans perte du méthyle.

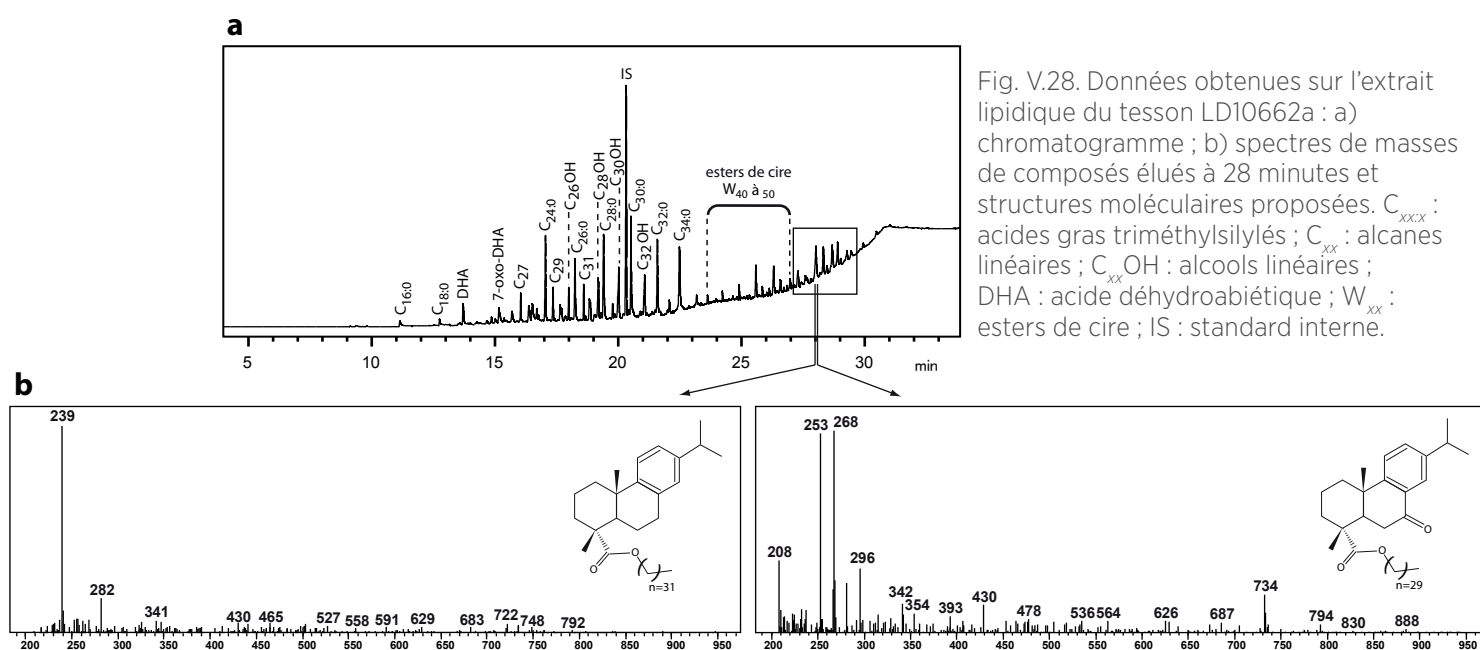


Fig. V.28. Données obtenues sur l'extrait lipidique du tesson LD10662a : a) chromatogramme ; b) spectres de masses de composés élués à 28 minutes et structures moléculaires proposées.  $C_{xxx}$  : acides gras triméthylsilylés ;  $C_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ; DHA : acide déhydroabiétique ;  $W_{xx}$  : esters de cire ; IS : standard interne.

De plus, les pics moléculaires d'une partie de ces spectres correspondent aux masses d'esters d'acide 7-oxo-déhydroabiétique et d'alcools gras de C<sub>26</sub>OH à C<sub>30</sub>OH ( $m/z$  678, 706 et 734). De façon à confirmer la structure de ces composés moléculaires inhabituels, il serait nécessaire de mettre en œuvre une extraction et une analyse spécifiques de ces composés, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de ce travail.

A notre connaissance, c'est la première fois que de tels composés ont été identifiés en archéologie biomoléculaire. D'autres types d'esters, à partir d'acides gras et de sesquiterpènes (Charrié-Duhaut *et al.*, 2007) ou de triterpènes (Dudd et Evershed, 1999) portant une fonction alcool ont déjà été identifiés, mais pas d'esters composés d'alcools linéaires et d'acides terpéniques. Ce type de molécules pourrait avoir été synthétisé après une hydrolyse partielle des esters de cire (les alcools linéaires de C<sub>26</sub>OH à C<sub>32</sub>OH sont également présents dans l'échantillon sous forme libre) et probablement via un chauffage avec un exsudat de pin légèrement dégradé.

#### V.3.2.5. Autres composés moléculaires

Des **acides gras méthylés** (C<sub>16:0</sub> et C<sub>18:0</sub>) ont été détectés dans un échantillon (LD10656a), dans des proportions respectives similaires à celles de leurs homologues triméthylsilylés, alors que cet extrait n'a été soumis qu'à une étape de dérivation au BSFTA. Compte tenu du fait que nous avons détecté ce type de composés dans des échantillons expérimentaux liés à la cuisson de diverses substances naturelles d'origine animale ou végétale, nous avons supposé que la formation de ces composés était liée à la cuisson d'une substance grasse dans ce récipient, catalysée par des sels métalliques de la paroi céramique.

Dans l'échantillon LD10658a, un grand nombre de molécules, notamment une série homologue de composés avec un nombre de CH<sub>2</sub> croissant (différence de  $m/z$  14 entre les pics de base des spectres de chaque composé) n'a pas pu être identifié, car leurs spectres de masse ne correspondent ni à ceux de la librairie de référence, ni aux composés moléculaires classiquement retrouvés dans les céramiques archéologiques. L'identification de l'origine naturelle de la substance liée à ce signal moléculaire reste donc inconnue.

### V.3.3. EXPLOITATION DES SUBSTANCES NATURELLES

De manière générale, au sein de ce corpus, **les graisses animales sont assez peu représentées** : 5 récipients sur 41 contiennent des TAGs dont le profil permet d'identifier des graisses animales sans ambiguïté et 12 sont caractérisées uniquement par un profil d'acide gras dominé par l'acide stéarique. Cette faible représentation de graisses animales (moins de la moitié des récipients analysés), est inhabituelle dans la littérature en archéologie biomoléculaires dans laquelle ces dernières sont omniprésentes, qu'il s'agisse de graisses sous-cutanées ou de produits laitiers (Carrer *et al.*, 2016 ; Copley *et al.*, 2003 ; 2005c ; Craig *et al.*, 2003 ; 2005a ; 2011 ; 2015 ; Cramp *et al.*, 2014a ; Debono Spiteri *et al.*,

2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Gregg et Slater, 2010 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Mukherjee *et al.*, 2008 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Regert *et al.*, 1999 ; 2001b ; 2003a ; Salque *et al.*, 2012 ; 2013 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Spangenberg *et al.*, 2008).

Le corolaire de cette observation est la **quantité importante de substances végétales** (2 récipients avec des cires végétales, 10 avec des huiles et 3 avec les deux types de substances) qui a été détectée dans les échantillons. Ce grand nombre de récipients contenant des produits d'origine végétale est probablement lié à la préservation exceptionnelle de la matière organique sur le site, mais elle témoigne également d'une exploitation importante de ce type de substances par la population de Cucurpula à la Protohistoire.

La plupart des données disponibles sur le contenu des récipients protohistoriques concerne des régions d'Europe plus septentrionales que la Corse : Alpes (Carrer *et al.*, 2016), Autriche (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997), Royaume-Uni (Copley *et al.*, 2005b ; 2005d ; Craig *et al.*, 2005b ; Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 2002b), Pologne (Heron *et al.*, 2016b), Suède (Isaksson *et al.*, 2010). Seule quelques données, peu précises, sont disponibles pour la Méditerranée (Manzano *et al.*, 2015 ; Roumpou *et al.*, 2003), ce qui rend difficile toute comparaison avec les résultats de Cucurpula, notamment en terme d'exploitation des substances d'origine animale et végétale.

La présence de **cire d'abeille** dans plusieurs récipients du site de Cucurpula vient confirmer les premiers résultats obtenus par M. Rageot dans le cadre de sa thèse sur l'exploitation de ce matériau par les populations protohistoriques corses (Rageot, 2015 ; Rageot *et al.*, 2016). D'autres études ont également mis en évidence la présence de cire d'abeille dans des céramiques d'un site étrusque contemporain de Cucurpula (Garnier *et al.*, 2002). En l'absence de données archéologiques supplémentaires, il est difficile de déterminer si les produits de la ruche exploités à Cucurpula provenaient de ruches sauvages ou domestiques, bien que la domestication des abeilles soit attestée durant la Protohistoire dans d'autres régions de la Méditerranée (Bloch *et al.*, 2010 ; Bonet Rosado et Mata Parreño, 1997).

Il est intéressant de constater que la cire d'abeille n'est jamais détectée seule, mais toujours en mélange, avec des exsudats de pin (LD10661a et r, LD10662a et r), dans le cadre d'activités techniques, ou avec des graisses d'origine végétale (MR2696r, MR2714a et r) ou indéterminée (MR2696a, LD10658a). Lorsqu'elle est présente en mélange avec des graisses comestibles, la cire d'abeille, qui présente généralement un profil altéré, peut être interprétée comme un reste de miel, mélangé avec d'autres aliments (Regert *et al.*, 1999). La cire fond en effet à basse température (60°C ; Regert *et al.*, 2001a) et devient soluble dans les graisses à l'état liquide (Charters *et al.*, 1995 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Mirabaud et Regert, 2016), ce qui rend moins probable l'hypothèse de son utilisation comme imperméabilisant de la surface de récipients de cuisson.

**Aucun marqueur de brai de bouleau n'a été détecté** dans les échantillons que nous avons analysés, alors que ce matériau a déjà été identifié par M. Rageot sur de très nombreux

réipients du site (Rageot, 2015 ; Rageot *et al.*, 2016). A la différence de notre travail, limitée au contenu des céramiques, cette première étude s'était concentrée sur les matériaux adhésifs utilisés pour réparer les céramiques, traiter leurs surfaces internes ou décorer leur surface externe, ce qui peut expliquer ces différences de résultats. Les résultats de nos analyses suggèrent que les céramiques n'ont pas été utilisées pour fabriquer, transformer ou stocker du brai de bouleau. Cette absence s'explique peut-être parce que ce matériau était produit à l'écart des habitations ou que d'autres méthodes de fabrication étaient employées (Rageot *et al.*, 2016).

#### V.3.4. FONCTION DES RÉCIPIENTS

##### V.3.4.1. Fonction alimentaire et fonction technique

Deux grands types de contenus ont été identifiés dans les réipients céramiques du site. Tout d'abord, des **substances comestibles, probablement exploitées à des fins alimentaires** ont été identifiées dans un grand nombre de réipients : graisses animales, huiles et cires d'origine végétale notamment. Les réipients qui ont contenu ce type de substances ont étonnamment peu de résidus carbonisés de surface, et lorsque c'est le cas, seules des huiles végétales, avec parfois de la cire d'abeille, ont été identifiées. On peut donc supposer les céramiques de cuisson de Cuciurpula ont principalement servi à la cuisson de **denrées d'origine végétale**. Comme nous en avons discuté au paragraphe 3.2.2, les glands sont probablement une hypothèse à exclure, bien que les céramiques puissent être utilisées pour les rendre consommables par ébullition (Aurenche, 1997 ; Deforce *et al.*, 2009). Ces réipients ont cependant pu être utilisés pour faire bouillir des végétaux oléifères et récupérer l'huile surnageant (Amouretti, 2005, p. 48 ; Marinval, 2005, p. 25).

De manière générale, les **graisses d'origine animales** ne semblent pas liées à des résidus carbonisés de surface, ce qui indique peut-être que celles-ci ne faisaient pas l'objet de transformations thermiques dans les céramiques. La viande était peut-être préparée autrement, rôtie, séchée ou salée, puis conservée, servie ou consommée par la suite dans la poterie. Malheureusement, seuls les bords des réipients ont généralement été restitués, ce qui empêche de travailler sur la morphologie et la capacité des réipients pour aller plus loin dans l'interprétation de leur fonction.

D'autres céramiques semblent avoir eu un **usage technique**, puisque les matériaux retrouvés absorbés dans leurs parois et leurs épais résidus carbonisés de surface sont principalement **des exsudats de pin, parfois en mélange avec de la cire d'abeille**. Ces céramiques servaient probablement à la fabrication d'adhésifs, avec des propriétés variées selon les proportions d'exsudat de pin et de cire d'abeille (Rageot *et al.*, 2016). L'ajout de cire d'abeille pourrait par exemple se justifier pour l'obtention d'un matériau plus plastique et plus facile à manipuler que la résine seule (Rageot *et al.*, 2016). Ce type de mélange a notamment été identifié sous formes de minces couches sur la surface interne de réipients

céramiques du site (structure 1), probablement à des fins d'imperméabilisation (Rageot *et al.*, 2016).

Les récipients que nous avons analysés présentent, en outre, d'épais résidus carbonisés de surface, qui sont également riches en cire d'abeille et en exsudat de pin. La cire d'abeille, lorsqu'elle est identifiée, présente, par ailleurs, un profil altéré, qui se traduit notamment par la disparition du C<sub>27</sub>, probablement du fait de traitements thermiques (Regert *et al.*, 2001a). Le contenu de ces récipients a vraisemblablement été chauffé de manière à ramollir la résine de pin et la cire d'abeille et à faciliter le mélange des deux substances, ainsi que d'autres matériaux potentiels, comme des charges minérales, par exemple. Peu de marqueurs de dégradation thermique des exsudats de pin ont été identifiés. Cela peut-être dû à un chauffage modéré, propre à rendre les substances suffisamment liquides pour être mélangées, sans transformer le matériau comme lors de la fabrication de poix ou de goudron (Connan et Nissenbaum, 2003 ; Evershed *et al.*, 1985).

Dans le cas de ces récipients, aucun élément de leur profil n'a pu être restitué, il est donc impossible d'identifier une potentielle morphologie spécifiquement liée à la fabrication d'adhésif.

#### V.3.4.2. Récipients à paroi épaisse

Si les caractéristiques des tessons à parois épaisses laissent supposer que les récipients correspondants pouvaient avoir été destinés au **stockage** de grandes quantités de denrées (céréales, eau, etc.), les analyses chimiques contredisent cette interprétation (voir Figure 29).

En effet, deux d'entre eux contiennent respectivement 57 et 15 µg/g de lipides (respectivement LD10651a et LD10659a), avec une quantité de 294 µg/g de lipide dans l'un des résidus carbonisés de surface (LD10651r). L'extrait lipidique de l'un d'eux (LD10659a) est principalement constitué d'acides gras, peut-être d'origine animale d'après les proportions d'acides palmitique et stéarique. De l'huile végétale est également sûrement présente, d'après la présence de TAGs insaturés sous forme de traces. Dans l'autre échantillon, un mélange de substances d'origines animale (TAGs) et végétale (acides gras dominés par le C<sub>16:0</sub> et esters de cire) a été détecté (LD10651a et r). Enfin, le dernier tesson ne contient pas de matière organique, ni absorbé dans le tesson, ni dans le résidu carbonisé de surface correspondant (LD10650a et r).

Il semble donc que ces céramiques aient contenu, au moins pour une partie d'entre elles, des substances alimentaires d'origine animale et végétale riches en lipides qui ont été **chauffées**, laissant des résidus carbonisés sur les surfaces des récipients. Des parois épaisses sont défavorables à l'utilisation d'un récipient pour la cuisson d'aliments car elles ne permettent pas un chauffage efficace du contenu et sont plus sensibles aux chocs thermiques (Rice, 1987, p. 227 et 229 ; Rye, 1981, p. 27 ; Tite *et al.*, 2001). Ce type de récipient est cependant **plus résistant aux chocs mécaniques**, lié au mélange du contenu par exemple (Rice, 1987, p. 227-228 ; Tite *et al.*, 2001), une propriété qui a pu être recherchées par les potiers de Cuciurpula. Des récipients de cuisson avec des parois épaisses ont, en outre, déjà été attestés sur des sites néolithiques d'Iran (Henrickson et McDonald, 1983)

Fig. V.29. Chromatogramme de l'extrait lipidique des récipients à parois épaisses de Cuciurpula (LD10xxxa) et de leurs résidus carbonisés de surface associés (LD10xxxr).

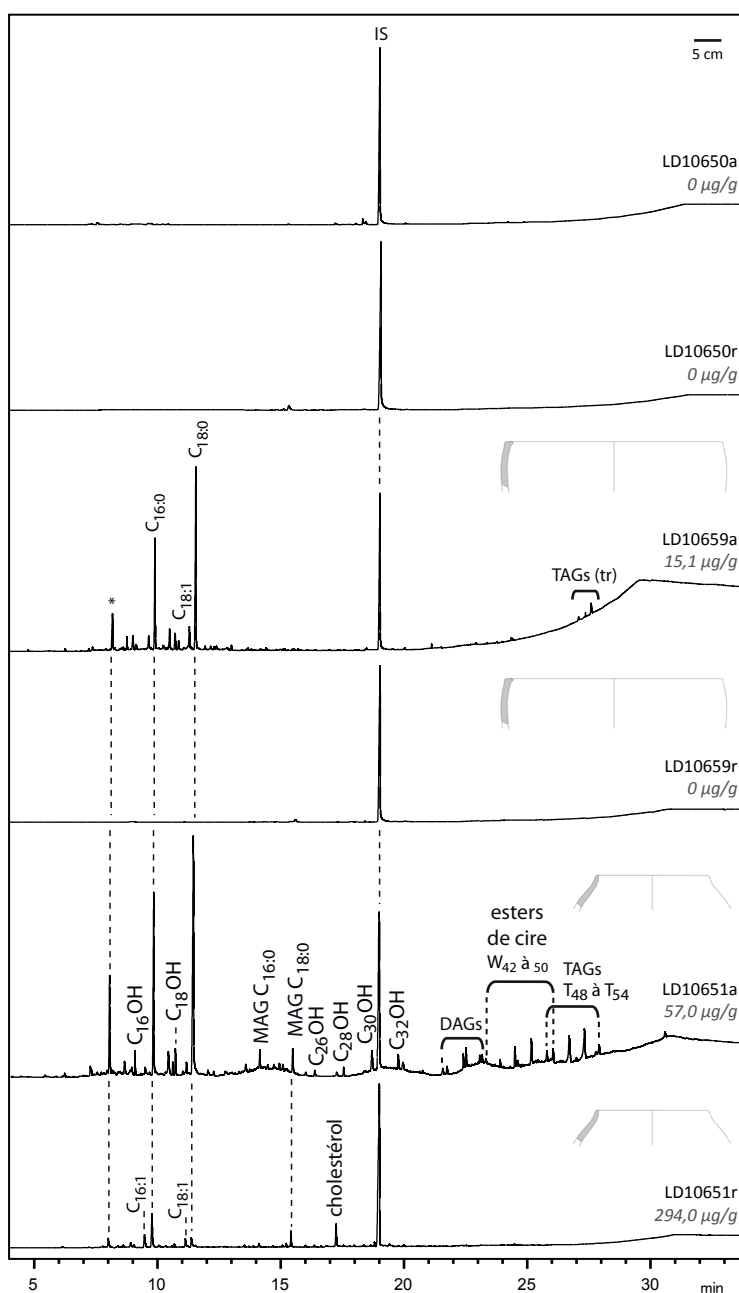
C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; MAGs : monoglycérides ; DAGs : diglycérides ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; W<sub>xx</sub> : esters de cire ; TAGs : triglycérides ; IS : standard interne, \* : contamination moderne. Dessins K. Peche-Quilichini.

et de Bulgarie (Vieugué, 2012). Les auteurs de ces études avaient déjà noté que la faible conductivité thermique de ces récipients pouvait être compensée par une ouverture réduite, limitant l'évaporation du contenu (Henrickson et McDonald, 1983 ; Vieugué, 2012), ce qui est également le cas de l'un des récipients que nous avons analysé (LD10651).

#### V.3.4.3. Récipients aux parois multiforées

Les extraits issus de quatre **récipients aux parois multiforées** ont été étudiés (LD10652a, LD10653a, LD10654a, LD10655a), de manière à fournir des informations relatives à leur fonction, supposée être liée à la domestication des abeilles. Aucun de ces quatre échantillons n'a livré de lipides en quantité suffisamment importante pour être interprétable. En particulier, **aucune trace de cire d'abeille n'a été détectée**, alors que ce type de matériau est omniprésent dans les récipients du site et qu'il se conserve particulièrement bien du fait de sa composition en molécules saturées et dotées de groupements fonctionnels peu réactifs (Heron *et al.*, 1994).

L'utilisation de ces récipients comme ruche, comme l'avait suggéré une première analyse morphologique, est donc peu convaincante, notamment par comparaison avec d'autres exemples archéologiques où des ruches ont effectivement été identifiées grâce à la détection de cire d'abeille (Evershed *et al.*, 2003).



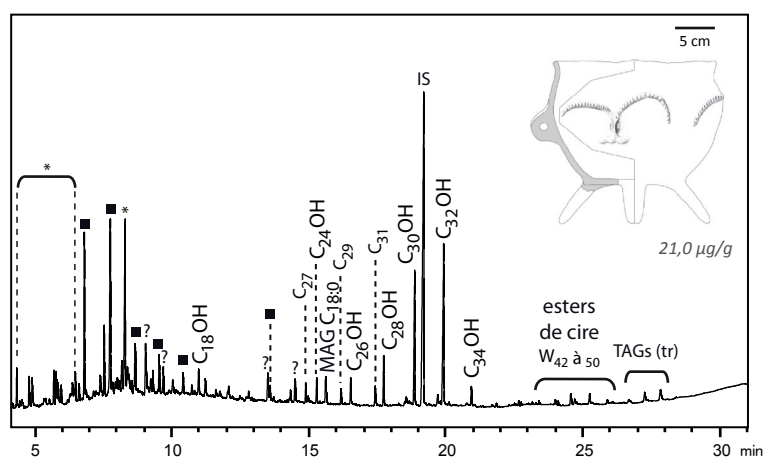
La seconde hypothèse étudiée est celle d'une utilisation de ces récipients pour **griller des denrées, par exemple des glands**. En effet, de nouvelles découvertes sur le site archéologique de Valchiria (Sartène, Corse-du-Sud), ont permis d'identifier la morphologie de ces récipients, qui se sont révélés bas et peu profonds (Peché-Quilichini *et al.*, 2015, p. 232). Ce type d'utilisation n'implique pas de milieu aqueux permettant la remobilisation des lipides et suppose des expositions répétées à une température importante. Une fonction de grilloirs à glands est donc susceptible de laisser peu de marqueurs moléculaires interprétables en archéologie biomoléculaire, ce qui est cohérent avec les données que nous avons obtenues sur ces échantillons.

Si ces récipients étaient bien utilisés pour faire griller les glands, cela signifie peut-être que les habitants de Cuciurpula ne faisaient pas bouillir ces fruits pour les consommer. En effet, le rôtissage est également une des méthodes permettant de rendre les glands consommables par l'homme, en éliminant les tannins toxiques (Aurenche, 1997 ; Deforce *et al.*, 2009 ; Hally, 1986 ; Mason et Nesbitt, 2009). Ces éléments sont à mettre en regard des céramiques dans lesquelles nous avons retrouvé des substances végétales, mais qui ne semblent pas provenir de glands. Les céramiques de cuisson étaient donc probablement utilisées pour faire cuire d'autres types de substances (céréales, graines oléagineuses, etc.).

#### V.3.4.4. Vase zoomorphe

L'analyse de l'extrait lipidique du vase zoomorphe (LD10658a, voir Chapitre III, paragraphe 3.7.2), a livré un signal moléculaire très particulier (voir Figure 30). De la **cire** d'abeille, au profil dégradé, notamment par l'hydrolyse des esters entraînant la libération d'une grande quantité d'alcools linéaires ( $C_{26}OH$  à  $C_{34}OH$ ), a été identifiée. Des TAGs, peut-être insaturés, ont également été détectés sous forme de traces. D'autres composés moléculaires assez volatiles (principalement élués entre 6 et 11 minutes) sont également présents mais leur structure n'a pas pu être caractérisée (voir paragraphe 3.2.5, ce chapitre). Ces composés moléculaires pourraient être liés au contenu initial de la céramique, mais également à des contaminations modernes, puisque le récipient, à la morphologie très particulière, a été intensément manipulé dans le cadre de son étude.

Fig. V.30. Chromatogramme de l'extrait lipidique du récipient zoomorphe de Cuciurpula (LD10658a). MAGs : monoglycériles ;  $C_{xx}$  : alcanes linéaires ;  $C_{xx}OH$  : alcools linéaires ;  $W_{xx}$  : esters de cire ; TAGs : triglycériles ; ■ : série homologue de composés non identifiés ; ? : autres composés non identifiés ; IS : standard interne. \* : contamination moderne. Dessin K. Peché-Quilichini.





A l'exception de l'identification de la cire d'abeille, notre compréhension de la fonction de ce récipient, probablement utilisé dans un contexte symbolique lié à la fondation d'une habitation (Peche-Quilichini, 2010), reste donc partielle.

#### V.3.4.5. Récipient avec une trace de fougère allochtone

Lors de son étude macroscopique, un récipient a révélé une empreinte d'une fougère de marais (*Thelypteris palustris*) sur son fond, probablement allochtone puisque le site de Cuciurpula est situé à flanc de montagne (Peche-Quilichini *et al.*, 2014b, p.13). Une extraction de la matière organique a été réalisée, de manière à étudier le contenu de cette céramique, potentiel témoignage d'un transfert de substances naturelles à Cuciurpula depuis d'autres zones de l'île. L'analyse des lipides sur le tesson correspondant (LD10657a) n'a cependant révélé aucune trace de matière organique. Celle-ci peut avoir été entièrement dégradée au cours de l'usage ou de l'enfouissement du récipient. Cependant, en considérant la très bonne conservation de la matière organique dans les céramiques de ce site, nous pouvons supposer que ce récipient n'a pas servi à contenir une substance lipidique, mais peut-être des céréales, des fruits ou une substance aqueuse.

#### V.3.5. RÉPARTITION SPATIALE

Deux structures du site, contemporaines et proches géographiquement, la structure 3 et la structure 23, ont fait l'objet d'une étude de la **répartition spatiale des récipients en fonction de leur contenu**, afin d'étudier leurs zones d'activité respectives.

Dans les céramiques de la **structure 3**, la matière organique est très bien préservée, puisque l'ensemble des récipients a livré un contenu interprétable (entre 6,3 et 1432,6 µg/g de lipides ont été détectés).

Les récipients qui ont contenu une graisse animale (probablement une graisse sous-cutanée de ruminant domestique, d'après le profil de TAGs) sont tous les deux situés au niveau du foyer, à l'entrée de l'habitation (voir Figure 31). Un autre récipient, situé dans la zone d'activité au fond de la structure, a pu également contenir une graisse animale, mais son identification reste incertaine, en l'absence d'analyse isotopique sur les acides gras.

L'une des céramiques contenant une cire végétale a été identifiée dans cette deuxième zone d'activité, potentiellement un espace de stockage (voir Figure 31). Un deuxième récipient, contenant le même type de substance a été également retrouvé dans cette zone, mais dans une fosse, où il était peut-être stocké (Peche-Quilichini *et al.*, 2012, p. 233).

Les graisses **d'origine animales semblent être liées à la zone de foyer** et donc de préparation alimentaire, alors que les **substances cireuses d'origine végétale**, présentes sur les feuilles, les tiges, mais aussi certaines graines et fruits sont **associées à la zone de stockage**. Malgré la présence d'un foyer dans l'habitation, aucun de ces récipients ne porte de traces laissant supposer une utilisation sur le feu, pour la cuisson du contenu (suie, résidu carbonisé de surface). Les récipients liés **aux activités techniques** ne semblent en

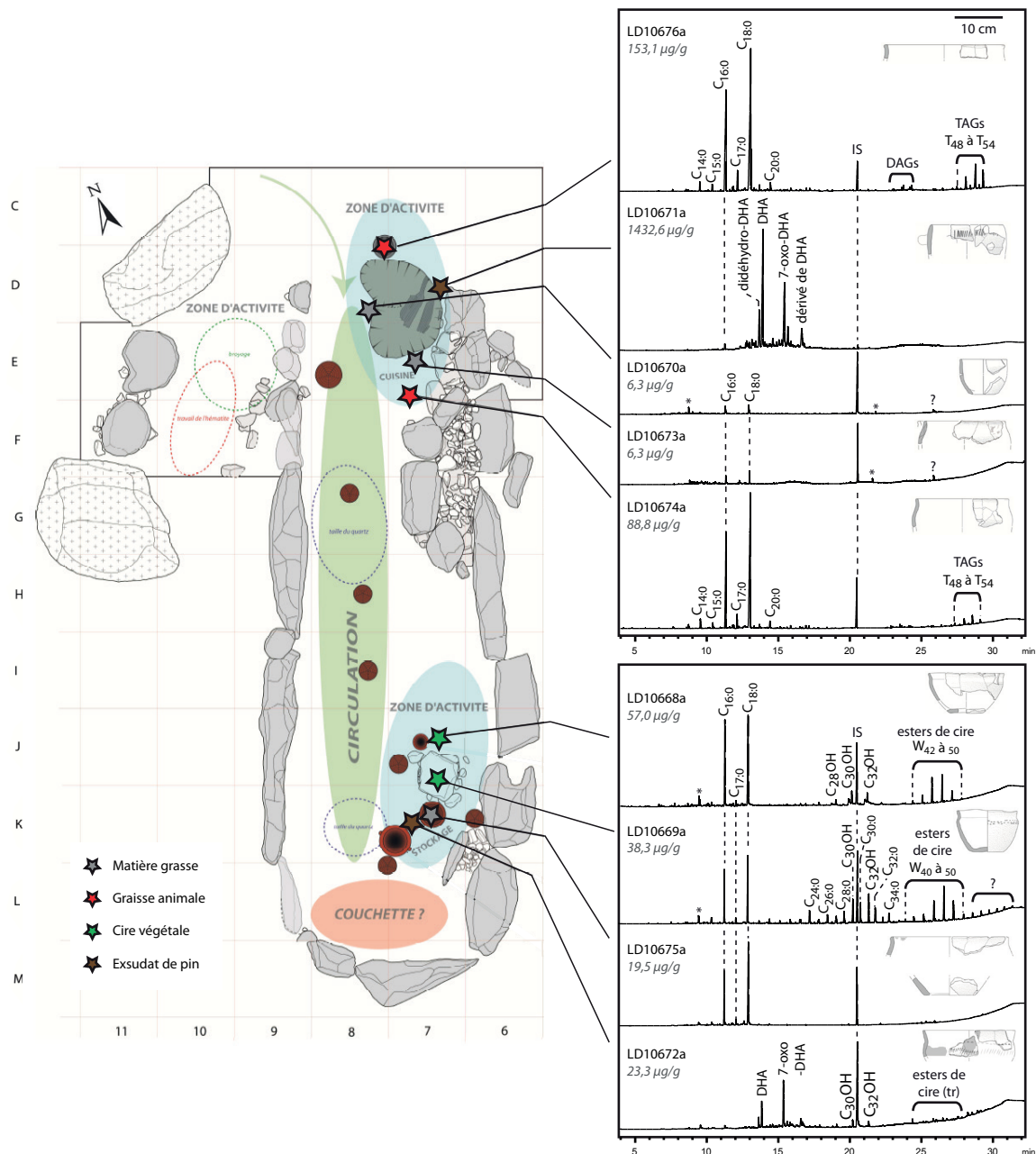


Fig. V.31. Répartition spatiale des récipients céramiques de la Structure 3 de Cucurpula (d'après Peche-Quilichini et al., 2013, p. 42), et les extraits lipidiques associés. C<sub>xxx</sub> : acides gras triméthylsilylés ; DAGs : diglycérides ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; W<sub>xx</sub> : esters de cire ; TAGs : triglycérides ; DHA : acide déhydroabiétique ; ? : composé non identifié ; IS : standard interne, \* : contamination moderne. DAO Structure 3 et dessins des vases T. Lachenal.

revanche, **pas être associés à une zone d'activité particulière** de la structure, puisque les récipients contenant des exsudats de pins sont situés indifféremment à proximité du foyer et dans la zone de stockage.

La préservation de la matière organique dans les céramiques de la Structure 23 semble légèrement moins bonne que dans les récipients de la Structure 3. En effet, seuls deux

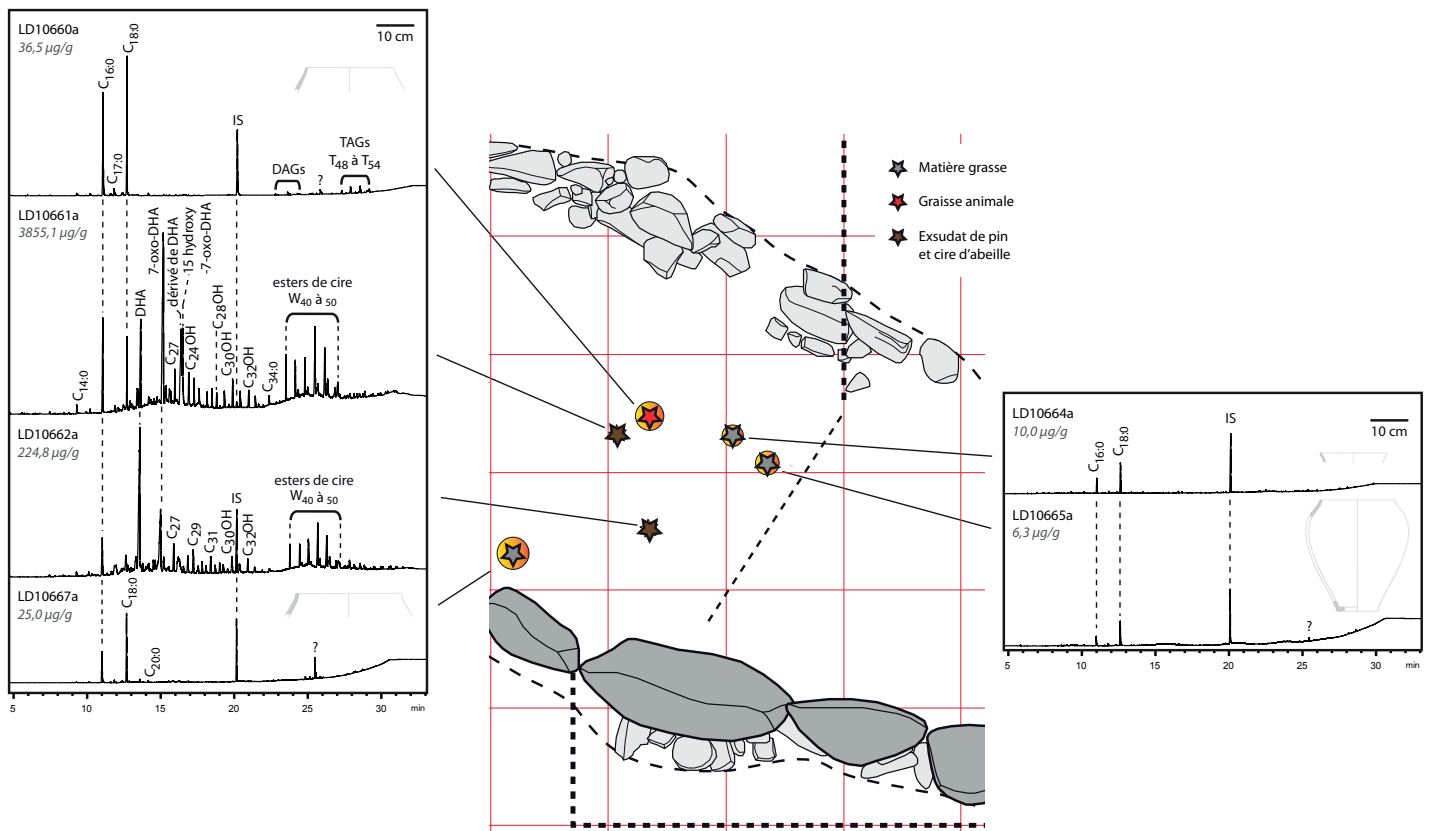


Fig. V.32. Répartition spatiale des récipients céramiques de la Structure 23 de Cuciurpula, et les extraits lipidiques associés. C<sub>xxx</sub>: acides gras triméthylsilylés ; DAGs : diglycérides ; C<sub>xx</sub>OH : alcools linéaires ; W<sub>xx</sub> : esters de cire ; TAGs : triglycérides ; DHA : acide déhydroabiétique ; ? : composé non identifié ; IS : standard interne, \* : contamination moderne. DAO Structure 23 et dessins des vases K. Peche-Quilichini.

réipients ont livré de grandes quantités de lipides (respectivement 3855,1 et 224,8 µg/g de lipides pour les échantillons LD10661 et LD10662). Ces quantités de matière organique importantes sont liées à un contenu d'exsudat de pin, mélangés ici avec de la cire d'abeille. Les autres récipients, en revanche, n'ont livré que quelques dizaines de microgrammes de lipides au maximum, et deux d'entre eux moins de 5 µg/g. La conservation relativement moins favorable de la matière organique est à mettre en regard de la bonne conservation relative de restes fauniques dans cette structure (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 279), ce qui témoigne peut-être d'un milieu légèrement moins acide.

Il est plus difficile d'interpréter la répartition spatiale du contenu des récipients de la Structure 23, car ceux-ci ont plutôt été retrouvés dans la partie centrale de l'habitation, sans positions clairement distinctes. De plus, l'organisation de l'espace semble assez simple, avec un unique foyer identifié, peut-être préexistant à la structure elle-même (Peche-Quilichini *et al.*, 2015, p. 278). On notera cependant que, comme dans la Structure 3, les **réipients probablement liés à l'alimentation (graisses animales) ne sont pas séparés spatialement des céramiques liées à la sphère technique** et contenant de la résine de pin et de la cire d'abeille.

## V.4. SYNTHÈSE

De manière générale, les interprétations que nous avons pu tirer des lipides extraits des céramiques archéologiques que nous avons étudiées sont fortement **dépendantes de la préservation du signal moléculaire**.

Les céramiques issues de la plupart **des sites méditerranéens de notre corpus ont ainsi très mal préservé la matière organique** (Abri Pendimoun, grotte des Arene Candide, Grotte Lombard, Giribaldi). Les interprétations que nous avons pu formuler concernant l'utilisation de ces récipient restent peu précises, comme c'est le cas dans la plupart de la littérature concernant ce type de contexte (Debono Spiteri, 2012 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Gregg *et al.*, 2009 ; Gregg et Slater, 2010 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Quye et Ritson, 1998 ; Thissen *et al.*, 2010).

Cette faible préservation des lipides liés à l'usage nous a cependant conduit à nous intéresser aux **molécules issues de la fabrication des récipients**. En effet, nous avons pu réfléchir à la préservation de la matière organique liée à la pâte argileuse crue et aux traitements à chaud, ce qui n'aurait pas été mis en œuvre dans le cas de récipients aux extraits riches en lipides avec des profils classiques de graisses animales. Ces premiers résultats nous ont permis de poser des hypothèses sur des étapes spécifiques de la chaîne opératoire, en termes de **choix des pâtes argileuses** (Abri Pendimoun, Grotte Lombard) et de **traitement des surfaces** (Arene Candide, Giribaldi, Gribaia). Ces données novatrices serviront de base à des études ultérieures, puisqu'elles ont permis de démontrer le potentiel des lipides comme marqueurs des chaînes opératoires de fabrication des céramiques.

La différence de préservation de la matière organique sur les différents sites de notre corpus d'étude nous a, en outre, permis de réfléchir aux **conditions de préservation de la matière organique** et d'**identifier les contextes archéologiques les plus favorables** pour des études en archéologie biomoléculaire à venir.

Enfin, sur ces sites très favorables à la préservation de la matière organique (Clairvaux XIV et Cuciurpula), nous avons identifié une **grande diversité de substances d'origine naturelle** (graisses sous-cutanées animales, produits laitiers, huiles et cires végétales, cire d'abeille, exsudats de conifères et brai de bouleau). Ces résultats nous ont permis de travailler sur l'utilisation des récipients céramiques et d'**identifier des gammes fonctionnelles spécifiques**, mais également d'étudier leur **répartition spatiale et leur évolution temporelle**.



# chapitre VI

## SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES : Méthodologie d'analyse des lipides pour l'étude des céramiques pré- et protohistoriques

---

### VI.1. **VERS UNE OPTIMISATION DE L'ÉCHANTILLONNAGE POUR L'ANALYSE DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES**

#### VI.1.1. **POUR UNE CONSERVATION OPTIMISÉE DES ÉCHANTILLONS ARCHÉOLOGIQUES DESTINÉS AUX ANALYSES ORGANIQUES**

**T**out au long de ce travail, nous avons été régulièrement confrontée à la question de la conservation des tessons de céramique archéologiques après leur mise au jour. Le traitement et le stockage post-fouille des échantillons doivent en effet être mis en place de façon à limiter leur dégradation, afin de conserver un maximum d'informations. De plus, les contaminations liées à l'étude et au stockage des échantillons doivent être aussi réduites que possible, de façon à ne pas aboutir à des interprétations biaisées.

##### VI.1.1.1. Préservation des indices macroscopiques et moléculaires

Les tessons doivent faire l'objet d'un examen attentif avant tout lavage pour vérifier qu'ils ne comportent pas de **traces de suie**, susceptibles d'être dissoutes par le passage de l'eau (L. Fanti, communication personnelle ; Martineau et Pétrequin, 2000 ; Skibo, 2013, p. 84-85). En effet, les traces de suie, comme les résidus carbonisés de surface, témoignent de l'utilisation d'un récipient sur le feu. Ce type d'indice peut permettre d'étayer une discussion sur l'utilisation de céramiques comme récipients de cuisson (Beck *et al.*, 2002 ; Fanti, 2015 ; Hally, 1986 ; Martineau et Pétrequin, 2000 ; Regert, 2007 ; Skibo, 2013, p. 88-92).

Dans le cadre de la thèse de L. Fanti, ces marqueurs ont, par exemple, permis de discuter de la fonction des récipients du Néolithique moyen sarde (Fanti, 2015), et nous avons pu nous appuyer sur ces données pour approfondir l'étude de ces corpus au cours de ce travail. En revanche, le lavage des tessons sur les autres sites que nous avons étudiés a **limité nos interprétations en termes de fonction des poteries**. La présence de ce type de traces

est notamment importante pour interpréter l'origine des marqueurs moléculaires formés à haute température (cétones à longue chaîne hydrogencarbonée, acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl)alkanoïques). Lorsque ces composés sont identifiés dans des récipients possédant des traces de suie, on peut ainsi aisément supposer qu'ils se sont formés au sein du récipient, lors d'un ou de plusieurs chauffages intenses de son contenu. Avec l'un des échantillons du site de Gribaia, nous avons vu que l'absence de traces de suie, combinée à la morphologie du récipient et aux traces d'abrasions, **permettait de supposer que les cétones détectées dans ce tesson n'était probablement pas liées une utilisation directe sur le feu**. D'autres hypothèses ont pu être élaborées, notamment celle d'un procédé de traitement à chaud des surfaces (voir Chapitre V, paragraphe 2.2.1).

Le lavage à l'eau est également susceptible de dissoudre une partie des protéines potentiellement préservées dans les parois céramiques (Barnard *et al.*, 2007b ; Evershed, 1993), il devra donc être évité dans les cas où l'on s'intéresse à l'étude de ce type de composés.

Enfin, les **conditions de stockage (température, hygrométrie, exposition à la lumière)** des échantillons doivent être maîtrisées de façon à ce que la matière organique se dégrade le moins possible. Nous avons, en effet, constaté l'importance de la **dégradation des lipides dans les échantillons du site de Clairvaux XIV entre la première campagne d'analyse**, mise en place immédiatement après la fouille et la seconde, réalisée dans le cadre de ce travail, **dix ans après la mise au jour du matériel** (voir Chapitre IV, paragraphe 1.1.1). Cette dégradation des lipides prend notamment la forme d'une hydrolyse importante des TAGs, limitant, de ce fait, le potentiel interprétatif des extraits lipidiques via les seules analyses structurales. Il est à noter que cette dégradation, identifiée dans un corpus issu d'un contexte très favorable à la préservation de la matière organique (lacustre et anaérobie), s'est peut-être également produite dans les céramiques d'autres sites étudiés dans le cadre de ce travail, comme le site de l'Abri Pendimoun (fin des fouilles en 2006), de la Grotte Lombard (fin des fouilles en 1984) et de Giribaldi (fouilles en 1985). Des analyses mises en œuvre **immédiatement après ces fouilles**, ou une **conservation du matériel à très basse température**, auraient peut-être permis d'extraire plus de matière organique de ces récipients, bien que la dégradation soit certainement largement liée à leurs conditions d'enfouissement.

Idéalement, et de façon à limiter les contaminations et la dégradation des lipides après le prélèvement, les échantillons de sédiment doivent également être conservés à -40 °C.

#### VI.1.1.2. Limiter les contaminations modernes

Le soin apporté au stockage des échantillons de céramique doit aussi s'attacher à limiter l'apport de composés moléculaires d'origine moderne. Dans la mesure du possible, il est nécessaire de réaliser l'échantillonnage en collaboration avec les céramologues au moment de l'étude du matériel, de façon à connaître la localisation des échantillons sur les profils des vases. Dans ce cas optimal, l'échantillonnage doit naturellement se faire **avant toute**

**solidification ou encollage des tessons**, mais également, dans la mesure du possible, **avant leur marquage**.

Concernant les échantillons de l'Abri Pendimoun et de la Grotte Lombard, l'encollage et le marquage des tessons, réalisés dans des proportions considérables, restent un obstacle à l'interprétation des signaux moléculaires extraits des échantillons étudiés. Par exemple, la présence de dérivé pétroliers liés aux adhésifs, encres et solvants demeure une hypothèse envisageable permettant d'expliquer la présence de séries homologues d'alcane linéaires à nombre pair et impair d'atomes de carbone dans ces échantillons (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1.2 et Chapitre V, paragraphe 1.1.1).

D'autre part, le stockage dans des emballages plastiques (mini-grip) de la majorité des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail a engendré des **contaminations par des additifs de matériaux plastiques** (plastifiants, stabilisants, etc., voir Chapitre IV, paragraphe 1.2.9.2). Cette contamination a été particulièrement importante dans les échantillons issus des fouilles les plus anciennes (Abri Pendimoun, Grotte Lombard, Giribaldi). Pour les sites de Clairvaux et de Cucurpula, une augmentation de la quantité de contaminants (notamment de dérivés de phtalates) a également été observée au sein d'un même site, entre les échantillons analysés dans un délai de moins de deux ans après la fouille et ceux qui ont été analysés plus de quatre ans après.

Ces contaminants sont généralement facilement identifiés grâce à leur spectre de masse caractéristique. Cependant, lorsqu'ils sont présents, ils peuvent être **coélués avec d'autres composés** d'intérêt archéologique ce qui peut contrarier l'interprétation des données. La présence d'acides gras à relativement courte chaîne hydrogénocarbonée, notamment le C<sub>14:0</sub> et le C<sub>12:0</sub> n'a pas, par exemple, pu être évaluée dans un très grand nombre d'échantillons étudiés au cours de notre travail. Si, dans le cadre de notre étude, cette lacune ne nous a pas empêchée de discuter de l'origine naturelle des échantillons archéologiques car ces composés moléculaires sont peu diagnostiques, dans d'autres contextes archéologiques ils peuvent se révéler d'une grande importance (par exemple dans cas de de l'étude de l'huile de palme ; Copley *et al.*, 2001). Les récents développements des techniques d'extraction (Correa-Ascencio et Evershed, 2013) permettent de s'affranchir de ces contaminations puisque la liaison ester des phtalates et des esters d'acide benzoïque est hydrolysée par cette méthode, comme celle des TAGs et des esters de cire. Il faudrait donc mettre en place deux types d'analyses pour les échantillons contaminés, avec extraction classique au dichlorométhane/méthanol pour étudier les TAGs et les esters de cire et une extraction acide pour étudier les profils d'acides gras.

Dans l'idéal, enfin, toute manipulation des tessons doit se faire avec des gants de façon à éviter la **contamination par les lipides des mains**. Nous avons pu constater, par exemple, que la quasi-totalité des échantillons de la grotte des Arene Candide et une grande partie de ceux de l'Abri Pendimoun contenaient du squalène et du cholestérol, deux composés typiquement déposés lors la manipulation des tessons (Evershed, 1993) probablement



au cours de l'étude typologique et technologique des récipients, qui est encore en cours (Cassard, en cours ; Gomart *et al.*, sous presse ; Panelli, en cours). Si l'identification du squalène en tant que contaminant ne pose aucun problème, ce dernier était coélué avec d'autres composés, notamment le monoglycéride d'acide stéarique, dans certains de nos échantillons, ce qui nuit à une quantification correcte des lipides préservés.

## VI.1.2. VERS UNE GRILLE DE SÉLECTION DES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES AVEC LE MEILLEUR POTENTIEL DE PRÉSERVATION DES LIPIDES

### VI.1.2.1. Contexte d'enfouissement

R.P. Evershed mentionne, dès 2008 (Evershed, 2008a, p. 915), la nécessité de se concentrer sur les régions géographiques les plus favorables à la préservation de la matière organique : milieux arides et anaérobies sont alors préférés. Cependant, **d'autres types de contextes permettent aussi la conservation de la matière organique**, ce qui élargit considérablement le champ d'investigation de l'archéologie biomoléculaire.

Les **contextes anaérobies**, par exemple, ont été étonnamment peu étudiés (seulement une dizaine de sites : Heron *et al.*, 1994 ; 2016a ; Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Needham et Evans, 1987 ; Oras *et al.*, 2017 ; Regert *et al.*, 1998 ; 1999 ; 2001a ; 2001b ; 2003a ; Spangenberg *et al.*, 2006 ; 2008). Les résultats que nous avons obtenus sur le site de Clairvaux XIV, avec notamment **l'identification de gammes fonctionnelles de récipients bien différenciées** et une étude fine de l'exploitation des substances naturelles sur le site (voir Chapitre V, paragraphe 2.3 et Drieu *et al.*, en cours de rédaction), démontrent pourtant le grand potentiel de ce type de contextes archéologiques.

Dans le cadre de ce travail, nous avons, de plus, confirmé que **la matière organique se préserve particulièrement bien dans un sédiment acide** (site de Cucurpula, voir Chapitre IV, paragraphe 5.3 et Chapitre V, paragraphe 3.1), confortant ce qui a déjà été mentionné à plusieurs reprises dans la littérature (Copley *et al.*, 2005b ; Gregg et Slater, 2010 ; Smyth et Evershed, 2015). L'acidité du sédiment semble, dans le cas de ce site, favoriser la préservation de la matière organique et ce, malgré l'influence du climat méditerranéen, favorable à la fois à l'oxydation et à l'hydrolyse des lipides (alternance d'épisodes chauds et sec et de fortes précipitations ; Aillaud, 2001, p. 145-146 ; Gregg *et al.*, 2009, p. 56).

Les **sites d'Europe septentrionale et centrale sont, de manière générale, favorables à la conservation de la matière organique** du fait de leur climat et de l'acidité de leurs sols - notamment la Scandinavie, la façade atlantique et les côtes de la Manche, ainsi que l'Allemagne, l'Autriche, la République Tchèque et la Slovaquie. Lorsque qu'une étude du contenu des récipients céramiques dans le bassin méditerranéen, où la préservation de la matière organique est généralement faible (Debono Spiteri, 2012 ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b), est envisagée, on peut donc s'appuyer sur des **analyses du pH des sols**, une analyse très rapide et peu onéreuse, afin de **discuter de l'opportunité d'un prélèvement pour l'analyse des lipides**.

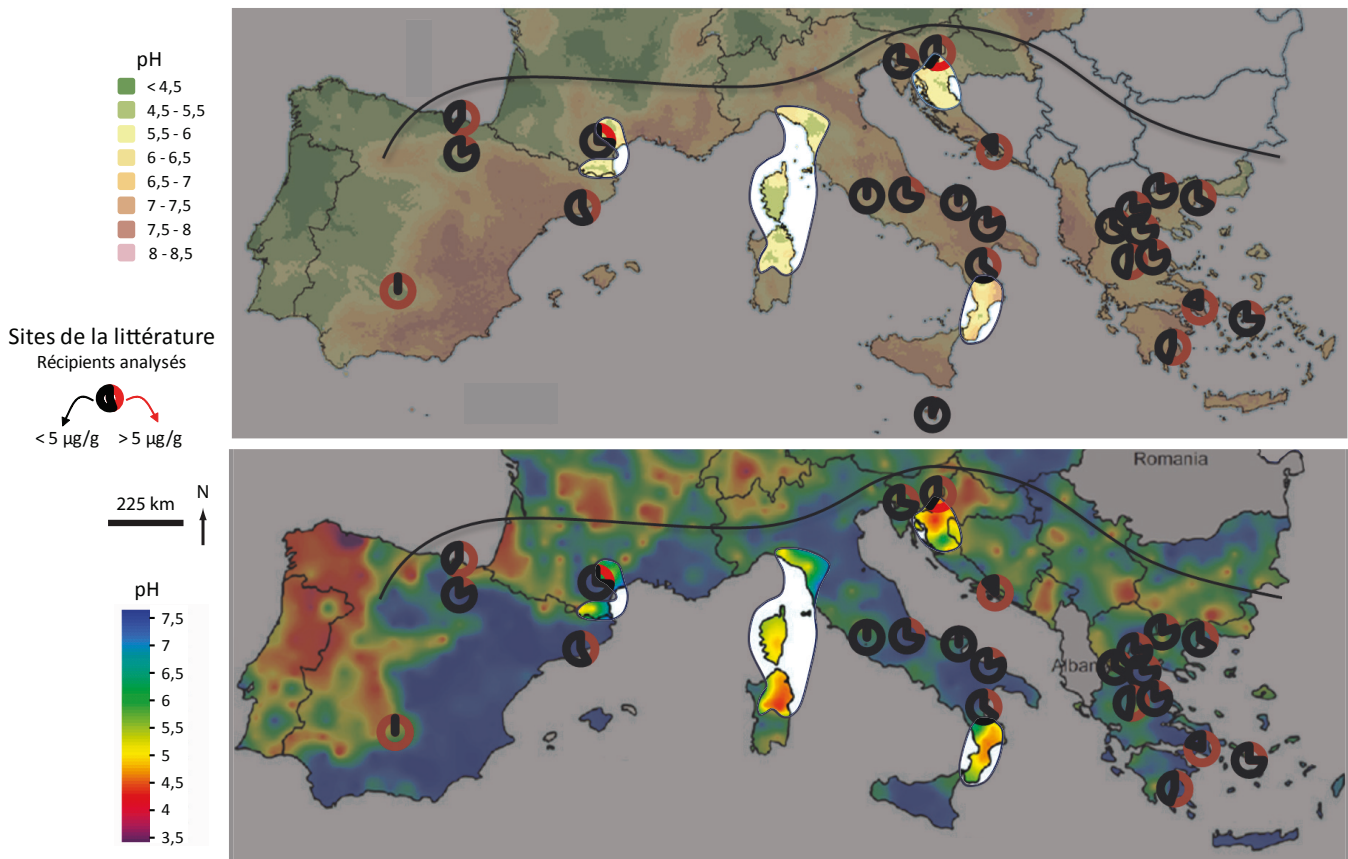


Fig. VI.1. Préservation de la matière organique dans les céramiques de sites pré- et protohistoriques en fonction du pH du sol en Europe du Sud. Les zones claires correspondent aux régions potentiellement les plus favorables à la préservation de la matière organique dans les céramiques. Carte d'après les données disponibles sur le site du service scientifique de la Commission Européenne (<http://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/soil-ph-europe>) et Fabian *et al.*, 2014. Données sur les lipides extraits des céramiques archéologiques d'après : Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Decavallas, 2011 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Roffet-Salque *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl et Evershed, 2008 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002a ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002b ; Vieugué *et al.*, 2008 ; Vieugué, 2010. Les données brutes qui ont permis de construire cette figure sont disponibles en Annexe 2.

Certaines régions de Méditerranée pourraient être particulièrement intéressantes pour l'analyse lipides contenus dans les céramiques archéologiques. Nous l'avons vu, le **territoire corse** semble être très favorable à la préservation de la matière organique. D'après différentes cartes du pH des sols disponibles sur le territoire européen (voir Figure 1), cette zone peut être élargie au **nord-est de la Sardaigne, à l'est de de la Ligurie, à la côte nord de la Toscane et à l'archipel toscan**. D'autres régions semblent également prometteuses : de **sud de la Calabre** en Italie, les **Pyrénées orientales** en France et le **centre de la Croatie**. La **façade atlantique de l'Europe méridionale**, aux sols très acides semble également être très favorable à la conservation des lipides dans les céramiques archéologiques, ce qui est confirmé par les premières analyses qui sont en cours (communication personnelle M. Cubas).

## VI.1.2.2. Sélection des récipients

### VI.1.2.2.1. Fonction supposée des récipients

Comme nous l'avons mis en évidence au cours de nos expérimentations (Chapitre IV, paragraphe 4.2), la sélection de **récipients de cuisson n'est pas une condition indispensable pour identifier des lipides préservés dans les parois céramiques**. Les analyses que nous avons réalisées sur les échantillons de Clairvaux XIV (en collaboration avec S. Mirabaud et M. Roffet-Salque) et les échantillons de Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu (en collaboration avec L. Fanti) nous ont permis de confirmer que des récipients utilisés pour la transformation mécanique, le service ou la consommation pouvaient également être analysés pour étudier leur contenu lipidique. Ces observations confirment d'autres données de la littérature, notamment sur le site du Néolithique récent de Tell Sabi Abyad en Syrie, où des récipients de service ont également livré des extraits lipidiques interprétables (Nieuwenhuys *et al.*, 2015).

### VI.1.2.2.2. Porosité des récipients : type de pâte et traitement de surface

Grâce aux expérimentations mises en place dans le cadre de ce travail, nous avons montré que **la porosité a une influence importante à la fois sur l'absorption de la matière organique et sur sa dégradation** (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1). Il semble, en effet, que lorsque **les pores de la matrice céramique sont très petits** (car la pâte est très pauvre en inclusions non-plastiques ou que les surfaces ont été brunies avec soin), **les parois du récipient absorbent moins de lipides**. En revanche, des pores de petites dimensions favorisent également la préservation de la matière organique puisqu'ils ne sont pas accessibles aux microorganismes.

	Contexte aérobie		Contexte anaérobie	
	Pores de petites dimensions	Pores de grandes dimensions	Pores de petites dimensions	Pores de grandes dimensions
Absorption des lipides	Faible	Importante	Faible	Importante
Processus de dégradation chimique	X	X	X	X
Processus de dégradation biologique	X limités	X importants		
Préservation des lipides	Favorable	Peu favorable	Moins favorable	Plus favorable
Exemples	Céramiques <i>Dark-Faced Burnished Ware</i> de Tell Sabi Abyad (Néolithique récent, Syrie)	Cas général des céramiques de Tell Sabi Abyad (Néolithique récent, Syrie)		
			<i>Mortaria</i> de type sigillé de Piercebridge (période romaine, Grande Bretagne)	Récipients de cuisson de Piercebridge (période romaine, Grande Bretagne)
			Céramiques de La Marmotta (Néolithique, Italie)	

Tab. VI.1. Influence de la porosité sur la préservation de la matière organique en fonction du type de contexte d'enfouissement (d'après les données de ce travail et Cramp, 2008, p.221-222 ; Debono Spiteri, 2012, p. 239 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015).

Ainsi, le type de récipients le plus favorable à la détection de lipides sera variable selon la nature du contexte d'enfouissement. De manière générale, **la matière organique sera mieux conservée dans les récipients qui ont une porosité faible**, comme c'est le cas sur le site de Cuciurpula (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.2.2), puisque celle-ci, encapsulée dans des pores de petit diamètre, n'est pas disponible pour le développement de l'activité bactérienne (voir Tableau 1). Cette interprétation permettrait, par exemple, d'expliquer la bonne conservation de la matière organique dans les récipients *Dark-Faced Burnished Ware* à Tell Sabi Abyad par rapport aux autres types de céramiques du site (Nieuwenhuys *et al.*, 2015).

Sur **les sites anaérobies**, en revanche, où la dégradation microbienne est limitée du fait de la faible disponibilité de l'oxygène (Den Dooren De Jong *et al.*, 1961 ; Eglinton *et al.*, 1991), l'étroitesse des diamètres pores n'est plus un avantage pour la préservation de la matière organique. Les récipients qui ont des **pores de grandes dimensions seront donc probablement ceux qui livreront le plus de lipides** à l'analyse, puisqu'ils sont susceptibles d'avoir absorbé plus de lipides lors de leur utilisation (voir Tableau 1). Sur le site de Clairvaux, que nous avons étudié, il semble que les récipients dont les surfaces ont été lissées au doigt ou sommairement brunies aient livré légèrement plus de lipides (66% des récipients dont le contenu est interprétable) que ceux dont les surfaces ont été complètement brunies (54% des récipients ont livré plus de 5µg/g de lipides). Il serait cependant nécessaire de compléter l'évaluation du degré de brunissage par observation des surfaces avec des mesures de porosité de la matrice céramique de façon à confirmer ces premières données. Cette interprétation permettrait également d'expliquer la faible conservation de la matière organique dans les *mortaria* de type sigillé de Piercebridge (Royaume-Uni), par rapport aux autres types de *mortaria* (Cramp, 2008) ainsi que la quasi-absence de lipides au sein des céramiques du site de La Marmotta (Debono Spiteri, 2012), comme suggéré dans ces travaux par leurs auteurs respectifs.

Dans le cadre de l'étude d'un site aérobie, où la matière organique est susceptible d'être mieux préservée dans les récipients caractérisés par des pores de faibles dimensions, il sera cependant nécessaire d'être attentifs aux profils des familles de molécules les plus lourdes, telles que les TAGs ou les esters. En effet, nous avons montré qu'une faible porosité de surface, favorisée notamment par un brunissage soigné, pouvait **défavoriser l'absorption des composés moléculaires les plus lourds, entraînant une légère modification des profils de TAGs** (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.1.2).

### VI.1.2.3. Echantillonnage sur le récipient

Au cours de nos expérimentations, nous avons donc souligné que la porosité jouait un rôle primordial dans les mécanismes d'absorption et de dégradation de la matière organique. D'autres travaux ont également montré que la **composition minéralogique des pâtes** et notamment des inclusions non-plastiques pouvaient influencer l'adsorption

de certains composés organiques (Goldenberg *et al.*, 2014). Or, dans le cadre de l'ANR CIMO, les analyses en microtomographie sur les récipients *Impressa* de l'Abri Pendimoun ont mis en évidence la grande hétérogénéité de répartition des inclusions non-plastiques et des pores dans les parois des récipients (analyses L. Gomart et M. Gabriele). Cette absence d'uniformité est susceptible d'engendrer des degrés d'absorption et de conservation différents au sein d'un même récipient, entraînant **des cortèges moléculaires variables selon la localisation du prélèvement**.

Selon les méthodes d'échantillonnage classique en archéologie biomoléculaire, il est préférable de prélever des tessons, lorsque c'est possible, au niveau du haut de la panse (Charters *et al.*, 1993 ; 1997 ; Evershed, 2008b ; Regert *et al.*, 1999 ; Regert et Mirabaud, 2014), de façon à maximiser les quantités de lipides extraits. En effet, nous l'avons discuté au Chapitre II, les lipides ont tendance à s'accumuler à la limite de remplissage du fait de leur faible densité (Charters *et al.*, 1993 ; 1997 ; Evershed *et al.*, 1995a). Il semble cependant nécessaire de travailler également en étroite collaboration avec les céramologues de façon à **vérifier l'homogénéité des pâtes céramiques** pour pouvoir adapter l'échantillonnage.

### VI.1.3. ECHANTILLONNAGE DES SÉDIMENTS ENCAISSANTS

Au cours de nos expérimentations, nous avons démontré que des lipides contenus dans un récipient céramique non glaçuré étaient susceptibles de **percoler à travers les parois, jusqu'à la surface externe du vase** (voir Chapitre IV, paragraphe 4.1). Ces résultats ont montré qu'**un prélèvement de la surface externe ne constitue pas un blanc pertinent** pour vérifier que les lipides extraits ne sont pas issus d'une contamination, comme cela a été fait dans plusieurs publications (Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Copley *et al.*, 2003 ; 2005d ; Knappett *et al.*, 2005 ; Stern *et al.*, 2000 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2008).

**Seule l'analyse des sédiments encaissants permet de vérifier que les lipides extraits d'un tesson ne sont pas liés à une contamination post-dépositionnelle.** Ce type d'analyse, s'il est régulièrement mis en place (Aillaud, 2001, p. 31-57 ; Condamin *et al.*, 1976 ; Condamin et Formenti, 1978 ; Debono Spiteri, 2012, p. 135-137 ; Evershed *et al.*, 1990 ; 1994 ; Evershed et Tuross, 1996 ; Heron *et al.*, 1991 ; Manzano *et al.*, 2015 ; Mazar *et al.*, 2008 ; Oudemans et Boon, 1991), est loin d'être systématique dans la littérature. Pourtant, les données issues de ces analyses se sont révélées indispensables dans le cadre de notre travail, notamment pour l'interprétation des échantillons de l'Abri Pendimoun. En effet, elles ont pu démontrer, d'une part, que les séries homologues d'alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone n'étaient pas issues d'une contamination du sédiment, et d'autre part, que celui-ci était à l'origine d'autres composés tels que les alcools linéaires courte chaîne hydrogénocarbonée et les amides d'acide gras (voir Chapitre IV, paragraphe 5.2).

L'étude des extraits lipidiques de sédiment est donc fondamentale, **en particulier dans les contextes archéologiques méditerranéens où les quantités de lipides liées à**

**L'utilisation du récipient et conservés dans le temps sont généralement faibles.** Dans ce type de contexte, en effet, les concentrations en lipides issus du sédiment peuvent être supérieures à celle des lipides absorbés durant l'usage du récipient, comme nous avons pu le constater dans un grand nombre d'échantillons que nous avons analysés. De plus, le prélèvement systématique de sédiment encaissant permettrait, outre l'analyse moléculaire, de réaliser les mesures de pH évoquées au paragraphe 1.2.1 (2 g d'échantillons sont nécessaires pour ce type de mesure).

## VI.2. **VERS UNE UTILISATION DES MARQUEURS MOLÉCULAIRES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES POUR COMPRENDRE LES CHAÎNES OPÉRATOIRES DE FABRICATION**

Traditionnellement, les analyses de lipides dans les céramiques sont destinées à discuter du contenu de celles-ci. Au début des années 1990, avec le développement des techniques d'analyses lipidiques des échantillons archéologiques, on considérait que l'archéologie biomoléculaire ouvrirait des perspectives pour étudier les pratiques alimentaires des populations du passé, pour comprendre le statut des sites en identifiant le type d'activité ayant eu lieu sur place, pour déterminer les modalités d'exploitation de nouvelles substances naturelles et pour reconnaître des changements dans l'économie de subsistance (Heron et Evershed, 1993). Au cours de notre étude, nous avons montré que les lipides étaient également porteurs d'autres types d'information.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes attachée à souligner que des **substances organiques peuvent interagir avec la matrice argileuse ou céramique, non seulement durant l'usage des récipients, mais aussi durant toute leur chaîne opératoire de fabrication.** La poursuite de ce travail pourra permettre de **développer l'analyse des lipides pour la caractérisation des chaînes opératoires de fabrication céramique.** Pour cela, il faudra développer de nouvelles expérimentations destinées à simuler ces interactions et analyser les éprouvettes obtenues, ainsi que des échantillons ethnographiques dont toutes les étapes de fabrication sont connues. Ce travail pourra permettre d'identifier des marqueurs moléculaires porteurs d'informations sur les choix et les gestes réalisés dans le cadre de la chaîne opératoire : origine naturelle des matières premières (terres argileuses et substances organiques utilisées), modalités d'incorporation dans la matrice minérale (mélange, application de surface, etc.), transformations subies (température et temps de cuisson).

Dans le cadre de ce travail, nous avons exploré deux de ces aspects : la présence de matière organique dans la pâte argileuse crue (d'origine naturelle ou anthropique) ainsi que le traitement à chaud des surfaces avec une substance organique. Dans cette partie, nous résumerons les résultats de ces expérimentations et nous présenterons les perspectives qui en découlent.

## VI.2.1. COMPOSITION DES TERRES ET AJOUTS ORGANIQUES

### VI.2.1.1. Quel intérêt d'une fraction lipidique dans la pâte crue ?

La **matière organique est une composante naturelle non négligeable des terres argileuses**, présente en quantité variable en fonction du type de dépôt (voir Chapitre I, paragraphe 2.2.1.1), qui a notamment pour effet d'améliorer leur plasticité (Glick, 1936 ; Lepère, 2009, p. 62 ; Rice, 1987, p. 37 ; Shepard, 1956, p. 19). En effet, les lipides agissent comme un lubrifiant entre les particules argileuses (Vissac *et al.*, 2017, p. 32), ce qui permet d'obtenir un matériau suffisamment plastique sans avoir à ajouter beaucoup d'eau à la pâte. Une terre riche en matière organique peut donc être intentionnellement choisie pour cette propriété, fondamentale pour le potier.

Lors de l'utilisation d'une terre peu plastique, le potier peut également **volontairement ajouter de la matière organique à la pâte** de façon à obtenir les **propriétés de maniabilité** désirées (voir Chapitre I, paragraphe 2.2.1.2 ; Glick, 1936 ; Lepère, 2009, p. 62 ; London, 1981 ; Maritan *et al.*, 2006 ; Rice, 1987, p. 58 ; Rye, 1981, p. 31 ; Shepard, 1956, p. 52 ; Vellard, 1939, p. 81 et 98). Par ailleurs, plusieurs brevets actuels mentionnent des ajouts de substances organiques comme liant : cires (cire d'abeille, cire de carnauba, paraffine, etc.), matières grasses (acides gras) ou résines (Elarde *et al.*, 1968 ; Elarde, 1970 ; Scott, 1934). Lors de nos expérimentations, nous avons effectivement pu observer la remarquable transformation du comportement d'une terre argileuse impossible à travailler avec l'ajout de seulement 1% de cire d'abeille (voir Chapitre V, paragraphe 1.1.1.2).

L'ajout de matière organique est susceptible de **consolider les parois des récipients crus** (Harry *et al.*, 2009 ; Vellard, 1939, p. 81 et 98) en améliorant la cohésion de la pâte grâce aux interactions entre les molécules organiques et la fraction argileuse (Vissac *et al.*, 2017, p. 8). L'introduction de fibres liées aux polysaccharides (issus du fumier, de végétaux ou de papier) est, en outre, susceptible de donner une véritable **résistance mécanique à la pâte**, ce qui limite la formation de fissures après séchage (Oberweiler, 2006 ; Vissac *et al.*, 2017, p. 20).

Il semblerait donc que l'ajout de matière organique à la pâte crue soit intéressant afin d'améliorer les propriétés permettant de mener à bien **la fabrication du récipient** plutôt que pour influencer sur les caractéristiques du récipient cuit. A l'exception des céramiques de l'Arctique, où les conditions environnementales et climatiques sont particulièrement défavorables à la cuisson de céramique (Harry *et al.*, 2009), il est peu vraisemblable que de la matière organique ait été ajoutée à la pâte argileuse de manière à fabriquer des récipients peu cuits et imperméables.

### VI.2.1.2. Conservation de la matière organique pendant la cuisson

Les données que nous avons obtenues au cours de nos expérimentations (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1.3) ont confirmé les résultats de plusieurs autres travaux qui tendent

à démontrer que dans certaines conditions, **des substances organiques peuvent se préserver malgré la cuisson du récipient**, notamment pour des cuissons à basse température (moins de 600°C ; Gabasio *et al.*, 1986 ; Johnson *et al.*, 1988 ; Rice, 1987, p. 88 ; Rye, 1981, p. 108 ; Shepard, 1956, p. 21) et/ou de courte durée (Heron et Evershed, 1993 ; Johnson *et al.*, 1988 ; Rice, 1987, p. 88).

La **composition de la terre** semble également être un paramètre déterminant (Gabasio *et al.*, 1986 ; Johnson *et al.*, 1988 ; Nicholson et Ross, 1970 ; Rice, 1987, p. 88), du fait de l'affinité variable de la matière organique avec les différents minéraux potentiellement présents dans la pâte (Rice, 1987, p. 88). Nous avons effectivement observé que la matière organique se préserve plus ou moins bien dans différentes terres naturelles, sans que nous ayons pu identifier l'influence d'un paramètre en particulier (il n'y a pas de différence claire entre les terres granitiques et glauconieuses, par exemple).

Nous avons également pu mettre en évidence que **la cuisson d'une terre argileuse est susceptible de libérer des composés lipidiques solubles dans les solvants d'extraction** classiquement utilisés en archéologie biomoléculaire, probablement via des mécanismes de pyrolyse des polymères végétaux et animaux (voir Chapitre IV, paragraphe 2.1.3.1).

### VI.2.1.3. Potentiel informatif des molécules organiques présentes dans la pâte argileuse crue

Les résultats obtenus lors de ce travail serviront de base à la mise en place d'un protocole expérimental rigoureux avec des paramètres contrôlés (température et temps de cuisson, type de terres argileuses et nature des substances organiques), de manière à mieux comprendre les mécanismes de préservation de la matière organique dans les terres argileuses. La dégradation de la matière organique étant étroitement dépendante d'une large gamme de paramètres (type de matière organique et minérale, épaisseur et porosité des parois, température et durée de cuisson), les expérimentations devront être mises en place **dans le cadre de l'analyse d'un site en particulier**, pour lequel on dispose de connaissances solides sur la caractérisation des terres argileuses, ainsi que, éventuellement, sur les conditions de cuisson. Le référentiel mis en place ne sera applicable que pour ce site, ou pour des sites où la chaîne opératoire de fabrication céramique est similaire. À terme, l'identification de marqueurs de transformation thermique liés à la cuisson des céramiques et la compréhension de leur origine naturelle et de leurs mécanismes de formation permettra d'apporter un éclairage supplémentaire sur les **chaînes opératoires de fabrication céramique**, en parallèle des autres types d'études (approvisionnement en matières premières, méthodes de façonnage, décors, types de cuisson, etc.).

#### VI.2.1.3.1. Identification de l'origine naturelle de la matière organique

L'**identification de l'origine naturelle de certains biomarqueurs** pourrait permettre d'identifier **le type de substance organique qui était présente dans la pâte crue** avant la cuisson du récipient. Ces données permettraient alors de caractériser les propriétés de plasticité de la pâte qui a été utilisée pour la fabrication des récipients.



Dans le cas d'une substance qui proviendrait plutôt d'un **apport anthropique** que d'une origine naturelle (cire d'abeille, graisse animale, par exemple), on pourra supposer que l'ajout de matière organique était une composante de la chaîne opératoire céramique. Cette donnée pourra être comparée avec d'autres résultats, comme le type de terre, les ajouts de dégraissant ou les méthodes de façonnage, de façon à mieux restituer les gestes de la chaîne opératoire.

Par exemple, les premières données recueillies sur les céramiques de l'Abri Pendimoun, des Arene Candide et de la Grotte Lombard permettront de discuter de la proximité et des différences de chaînes opératoires céramiques sur ces deux sites, mais également sur des sites appartenant au même complexe culturel, en termes d'ajouts de matière organique à la pâte crue et de propriétés des géomatériaux utilisés (voir Chapitre V, paragraphe 1.4.1).

#### VI.2.1.3.2. Caractérisation des transformations subies par la pâte argileuse

L'identification de certains marqueurs moléculaires de transformation ou de certains profils moléculaires permettra de discuter du **degré d'altération de la matière organique**. Cette altération étant en partie liée aux conditions de cuisson du récipient (Wiesenberg *et al.*, 2009), elle pourrait nous informer sur **les conditions de température et la durée de cuisson** des récipients archéologiques. Les transformations minéralogiques classiquement utilisées pour estimer la température de cuisson se produisent en effet à relativement haute température (plus de 850°C ; Echallier, 1984 ; Rice, 1987, p. 93-103). L'utilisation de tels biomarqueurs pourrait permettre de caractériser des températures de cuisson plus basse, ou d'affiner l'échelle de température estimée à partir des modifications structurales des inclusions non-plastiques.

### VI.2.2. TRAITEMENTS DE SURFACE À CHAUD

	Diallo <i>et al.</i> , 1995	Lepère, 2009, p. 445	Ce travail
Type de substance organique	Décoctions d'écorces ( <i>B. ferruginea</i> )	Lait et graisse de mouton	Saindoux
Mode d'application	Aspersion	Trempage	Frottage
Absorption de matière organique	Oui (analyses qualitatives)	Oui (analyses qualitatives)	Oui (analyses quantitatives)
Marqueurs moléculaires de traitement à chaud identifiés	Produits de pyrolyse de procyanidines (tanins)	?	Cétones de milieu de chaîne (K <sub>31</sub> , K <sub>33</sub> et K <sub>35</sub> ), acides gras à courtes chaînes à nombre pair et impair d'atomes de carbone (C <sub>6,0</sub> à C <sub>13,0</sub> )
Degré de pénétration de la matière organique dans l'épaisseur des parois	?	?	Pénétration légèrement moins importante dans le cœur des parois que dans les marges
Caractère imperméabilisant du traitement à chaud	Attesté	?	Imperméabilisation partielle

Tab. VI.2. Synthèse des données disponibles dans la littérature et grâce aux données obtenues lors de ce travail sur l'absorption de matière organique dans les parois de récipients céramiques avec un traitement à chaud.

Les traitements de surface, à chaud ou à froid, sont très fréquemment mentionnés dans la littérature archéologique et ethnographique, comme nous l'avons montré dans le Chapitre I (paragraphe 1.5), souvent pour en modifier les propriétés (imperméabilisation, coloration, etc.). Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de ce travail et relatifs à l'étude de la matière organique absorbée au cours des traitements à chaud permettent de compléter les premiers résultats qui étaient déjà disponibles dans la littérature (voir Tableau 2).

#### VI.2.2.1. Potentiel de préservation de la matière organique liée au traitement à chaud

Les expérimentations que nous avons menées nous ont permis de confirmer, comme les autres références publiées dans la littérature (Diallo *et al.*, 1995 ; Lepère, 2009, p. 445), que **de la matière organique est susceptible de s'absorber dans les parois d'un récipient céramique lorsque celle-ci est appliquée sur les surfaces immédiatement après la sortie du foyer de cuisson**. Malgré les températures mises en jeu (plus de 400°C pour B. Diallo, plus de 600°C pour nos expérimentations et celles de C. Lepère), la matière organique n'est pas complètement dégradée. Le « dépôt de carbone » mentionné par plusieurs auteurs (Echallier, 1984 ; Lepère, 2009, p. 457 ; Longacre *et al.*, 2000 ; Shepard, 1956, p. 126), semble donc être partiellement constitué de matière organique, non complètement carbonisée.

La quantité de matière organique absorbée, cependant, est environ 10 fois inférieure à celle qui s'absorbe lors d'une utilisation de la céramique pour cuire le même type de substance à une température modérée (100°C, voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.1), ce qui témoigne probablement de la carbonisation sous forme de CO<sub>2</sub> des 90% restant.

Au cours des expérimentations de C. Lepère (Lepère, 2009, p. 448), il apparaissait déjà que la matière organique était fortement dégradée lors du processus d'enduction à chaud. En effet l'efficacité du processus semblait décroître avec la succession des enductions de récipients dans le même bain de substance organique. Il semble donc que les molécules impliquées dans le processus soient majoritairement absorbées ou carbonisées dès la première application.

Les expérimentations de C. Lepère ont montré que les traces macroscopiques relatives au traitement à chaud (profondeur de pénétration du traitement, pénétration régulière ou irrégulière) sont liées au **mode d'application de la matière organique**, mais également probablement au **type de substance organique** mis en jeu. Il serait donc intéressant de réaliser des analyses moléculaires sur des éprouvettes expérimentales supplémentaires, ayant notamment subi des **traitements à base de matériaux végétaux**, de façon à compléter ces premières données relatives à l'usage de graisses animales sous-cutanées.

Enfin, pour compléter ces données sur la matière organique, des analyses de la couche de carbone minéralisée sur la surface pourraient être envisagées, par exemple par spectroscopie Raman (Legodi et De Waal, 2007 ; Medeghini *et al.*, 2014), pour identifier son épaisseur et son degré de pénétration au sein de la paroi des récipients.

#### VI.2.2.2. Marqueurs moléculaires d'enduction à chaud

**L'identification de marqueurs de dégradation des matières grasses animales dans les parois de récipients enduits à chaud** vient compléter les résultats obtenus sur des récipients traités à chaud avec des décoctions d'écorce, dans une des rares études qui s'est intéressé au procédé d'enduction à chaud d'un point de vue moléculaire (Diallo *et al.*, 1995).

Les marqueurs de traitement à chaud identifiés au cours de notre travail, des **cétones symétriques et asymétriques de milieu de chaînes** (formés par condensation des acides gras de la graisse utilisée) et des **acides gras à courte chaîne à nombre pair et impair d'atomes de carbone** (formés par craquage des acides gras, voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.2), sont très différents de ceux qui avaient été identifiés par B. Diallo et ses collaborateurs, des produits de la pyrolyse de tanins. Ces différences s'expliquent par les disparités de composition moléculaire des deux matériaux utilisés, des graisses sous-cutanées animales et des décoctions d'écorces. **Des composés moléculaires différents se forment sûrement lorsque d'autres matériaux organiques sont utilisés pour le traitement des surfaces** : les mousses, par exemple, ne comportent pas d'acides gras ni de tannins (Haslam, 1989) pouvant mener à la formation des marqueurs moléculaires que nous avons cité. De plus, si l'on peut supposer que des cétones de milieu de chaîne et des acides gras à courte chaîne à nombre pair et impairs de carbone peuvent également se former lors du traitement de surfaces à chaud avec du lait ou de la graisse sous-cutanée de ruminant, par exemple, il serait nécessaire de vérifier cette hypothèse avec de nouvelles expérimentations.

**Un élargissement du référentiel expérimental permettrait ainsi de discuter du type de substance organique utilisée pour le traitement de céramiques archéologiques, afin de mieux comprendre les chaînes opératoire céramiques des populations étudiées.**

#### VI.2.2.3. Interprétation des extraits lipidiques de récipients archéologiques dont les surfaces ont été traitées à chaud

La concentration importante de matière organique absorbée dans la paroi des récipients lors du procédé d'enduction à chaud (jusqu'à 7000 µg/g) soulève la question de **l'interprétation de la matière organique extraite des céramiques archéologiques**. En effet, ces résultats démontrent que si une étude macroscopique attentive des surfaces et des tranches des parois des tessons (Lepère, 2009, p. 450-455) n'est pas réalisée, des cortèges moléculaires extraits des céramiques peuvent être par erreur attribués à l'usage du récipient.

De plus, nous avons confirmé, comme plusieurs autres auteurs (Gosselain, 2002, p. 183 ; Schiffer, 1990), que les **récipients traités à chaud ne sont pas complètement imperméabilisés** (voir Chapitre IV, paragraphe 3.2) et que les substances contenues à l'intérieur lors de leur utilisation sont également susceptibles de s'absorber dans les parois, s'ajoutant au signal moléculaire du traitement de surface.

Par conséquent, lorsque les tessons étudiés en archéologie biomoléculaire présentent des surfaces sombres et homogènes, avec éventuellement des marges foncées observées dans

la tranche, l'hypothèse d'un traitement à chaud doit être prise en compte (voir Figure 2). Lorsque des **cétones de milieu de chaîne, symétriques et asymétriques ( $K_{31}$ ,  $K_{33}$  et  $K_{35}$ , notamment) et/ou des acides gras à courte chaîne à nombre pair et impair d'atomes de carbone ( $C_{6:0}$  à  $C_{13:0}$ ) sont extraits de ces mêmes échantillons, on peut conclure que ceux-ci se sont probablement formées par condensation ou craquage d'acides gras (Evershed *et al.*, 1995b ; Raven *et al.*, 1997) **au cours d'un traitement à chaud mettant en jeu des graisses d'origine animale**. Dans le cadre de ce travail, ce type de conclusion a été suggéré pour des récipients des Arene Candide et de de Gribaia (Chapitre V, paragraphe 1.2.1 et 2.2.1). **En l'absence de ces marqueurs moléculaires**, on pourra supposer que le **traitement à chaud a été réalisé avec d'autres substances organiques**, peut-être d'origine végétale, ce que nous avons supposé pour des échantillons des Arene Candide et de Giribaldi (Chapitre V, paragraphe 1.2.1 et 2.1.1). Le degré de pénétration de la matière organique, indiquée par l'épaisseur des marges réduites dans la tranche (Lepère, 2009, p. 451), pourra également être utilisé comme un **indicateur de l'état solide ou liquide du matériau utilisé**, afin d'affiner les interprétations.**

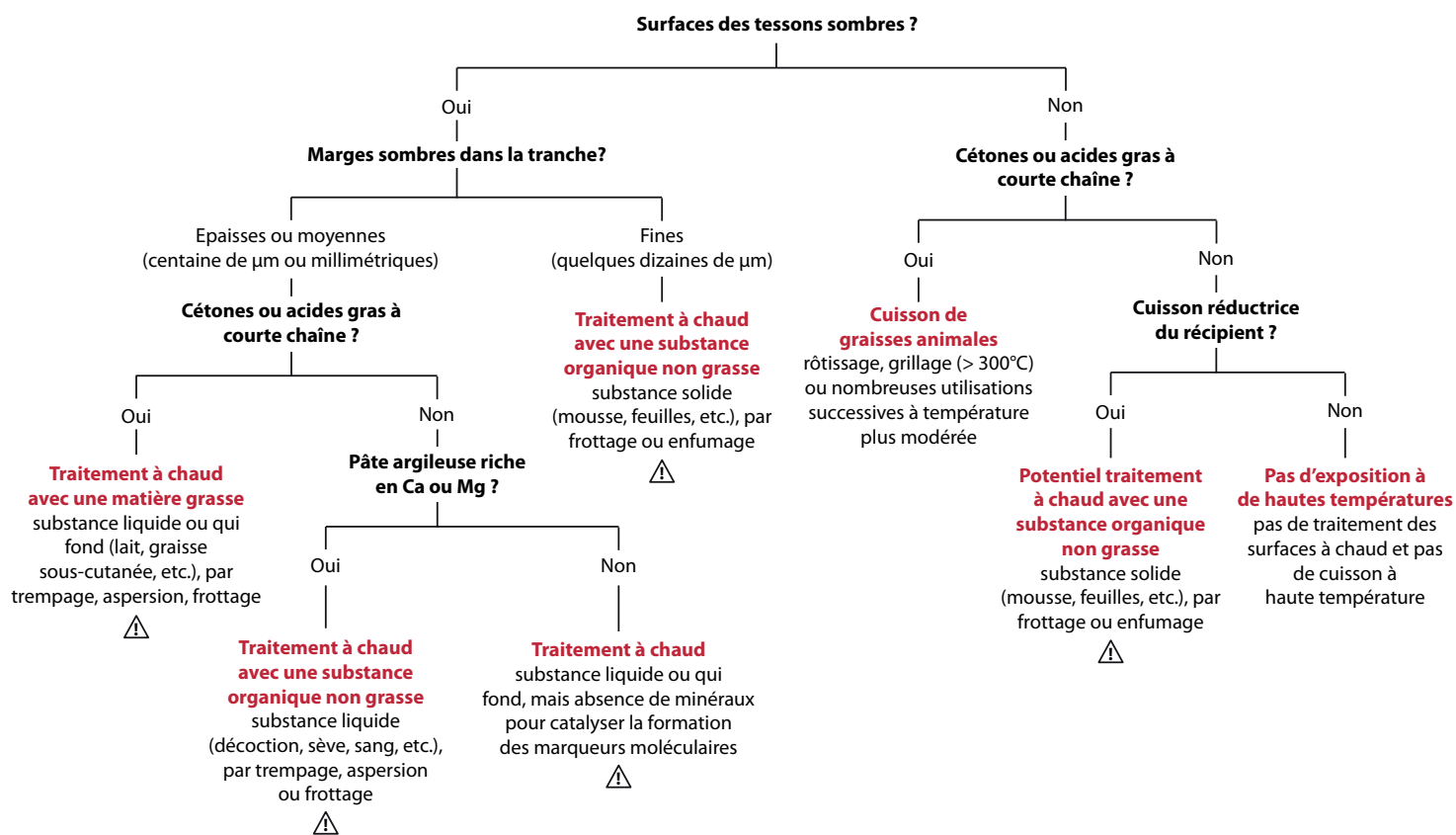


Fig. VI.2. Grille interprétative sur les questions de traitement à chaud des surfaces, à partir des observations macroscopique des tessons et des analyses moléculaires des extraits lipidiques (d'après les données de ce travail et de C. Lepère : Lepère, 2009, p. 449-455). Les conclusions marquées d'un point d'exclamation indiquent les situations dans lesquelles l'interprétation des lipides doit être menée avec prudence.

Avant de conclure, il est cependant **nécessaire de prendre en considération la composition minéralogique de la pâte** : A.M. Raven et ses coauteurs ont en effet montré que les sels de calcium et de magnésium catalysaient respectivement la formation des cétones de milieu de chaîne et le craquage des acides gras (Raven *et al.*, 1997). Une faible concentration de ces éléments pourrait être défavorable à la formation de marqueurs d'enduction à chaud.

L'identification de tessons avec des surfaces et des tranches aux marges foncées doit amener à plus de prudence dans l'interprétation des extraits lipidiques, puisque **les lipides extraits peuvent être issus, partiellement ou en totalité, du processus de traitement à chaud**. Interpréter l'utilisation du récipient grâce à son contenu lipidique devient alors problématique.

L'identification de l'origine naturelle des lipides extraits peut également être complexe, puisque **les traitements à chaud semblent entraîner une modification importante du signal lipidique**, en particulier des profils d'acides gras et de TAGs (voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.2). Les plus grandes précautions sont donc requises lors de l'interprétation des données issues de l'analyse de ce type de tesson.

Ces observations sont particulièrement importantes à prendre en compte, notamment lors de l'étude de corpus céramiques issus de complexes culturels où les traitements à chaud constituent une part importante des chaînes opératoires de fabrication céramique. Des précautions devront en particulier être prises lors de l'étude des extraits lipidiques de céramiques du Chasséen méridional (Lepère, 2009), par exemple, mais aussi dans certains récipients issus du Néolithique ancien des Balkans (cultures Vin a et Danilo ; McClure *et al.*, 2014 ; Spataro, 2014) ou du Néolithique moyen et récent en Macédoine et en Grèce (Bonga, 2013 ; Schneider *et al.*, 1991 ; Yiouni, 2001) où les récipients aux surfaces noires, probablement formées par traitement à chaud, sont nombreux.

Lorsque des cétones de milieu de chaîne sont détectées **en l'absence d'indice macroscopique de traitement à chaud** (pas de couleur plus sombre des surfaces et des marges de la tranche) on peut supposer, suivant la littérature (Carrer *et al.*, 2016 ; Craig *et al.*, 2005a ; Evershed *et al.*, 2008b ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Salque *et al.*, 2013 ; Šoberl *et al.*, 2014), que **celles-ci se sont formées au cours de l'usage du récipient**.

En l'absence d'indice de traitement à chaud, tant macroscopique que moléculaire, on peut en déduire que le récipient n'a pas subi de transformations de matière organique à haute température. Au cours de son travail de thèse, cependant, C. Lepère avait noté que les procédés de traitements à chaud de **récipients cuits en conditions réductrices étaient difficiles à détecter à l'échelle macroscopique** (Lepère, 2009, p. 454). Il serait

donc intéressant de poursuivre ce travail de manière à identifier d'autres marqueurs de traitements à chaud, notamment liés aux procédés d'enfumage, de façon à appréhender l'importance de ces procédés techniques dans ces contextes archéologiques où les cuissons réductrices sont dominantes.

Des expérimentations supplémentaires seraient également nécessaires pour caractériser l'effet de **traitements de surface à froid avec des matériaux organiques** (Skibo, 2013, p. 16), en termes d'absorption de la matière organique et d'imperméabilisation des surfaces, de façon à compléter les premières données publiées dans la littérature sur l'imperméabilisation à la poix (Romanus *et al.*, 2009).

### VI.3. **VERS UNE APPROCHE INTÉGRÉE DE L'ÉTUDE DE LA FONCTION DES CÉRAMIQUES**

De manière générale, depuis une trentaine d'années dans le domaine de la recherche en Préhistoire et en Protohistoire, l'archéologie biomoléculaire a surtout permis de travailler sur l'**exploitation des substances naturelles** par les populations anciennes. Les relations Homme-environnement ont notamment ainsi pu être étudiées à travers la recherche de produits laitiers dans les céramiques, permettant d'apporter un éclairage sur les mécanismes de domestication et de Néolithisation (Copley *et al.*, 2005a ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Evershed *et al.*, 2008b ; Salque *et al.*, 2013), ainsi que sur la gestion des animaux domestiques (Copley *et al.*, 2005a ; 2005b ; 2005c ; 2005d ; Evershed *et al.*, 2008b ; Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008 ; Smyth et Evershed, 2015). L'archéologie biomoléculaire a également permis d'évaluer l'exploitation des produits de la ruche (Roffet-Salque *et al.*, 2015) et la production de matériaux adhésifs à base d'écorce de bouleau, de résine de pin ou de bitume (Bosquet *et al.*, 2001 ; Knappett *et al.*, 2005 ; Mirabaud *et al.*, 2016 ; Rageot, 2015 ; Rageot *et al.*, 2016 ; Regert *et al.*, 2003a). Un autre aspect a cependant été beaucoup moins développé : il s'agit de l'étude fonctionnelle des assemblages céramiques, qui est pourtant bien développée de manière générale en archéologie, notamment pour l'étude des outils lithiques.

#### VI.3.1. **ÉTUDIER LES PROPRIÉTÉS DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES GRÂCE AUX LIPIDES, POUR EXAMINER LA FONCTION PROJETÉE DES RÉCIPIENTS**

Comme nous l'avons développé au Chapitre I (paragraphe 1.6.2.1), la fonction projetée peut être évaluée à partir de l'étude de la morphologie du récipient, des mesures de diamètre et de capacité et des propriétés physico-chimiques des pâtes céramiques et des dégraissants. Au cours de ce travail, nous avons montré que les lipides sont également susceptibles de fournir des indications sur les chaînes opératoires de fabrication céramique. **Les données fournies par les lipides** concernant les températures de cuisson des céramiques et les

traitements des surfaces **pourraient donc également permettre de travailler sur la fonction projetée d'un récipient.**

L'évaluation de la **température et de la durée de la cuisson** grâce à l'étude des **transformations moléculaires subies par la matière organique** présente (naturellement ou volontairement ajoutée) dans la terre crue pourrait, par exemple, permettre de discuter des propriétés du récipient final comme la **résistance aux chocs mécaniques et thermiques, la transportabilité ou la capacité de chauffe** (voir Figure 3).

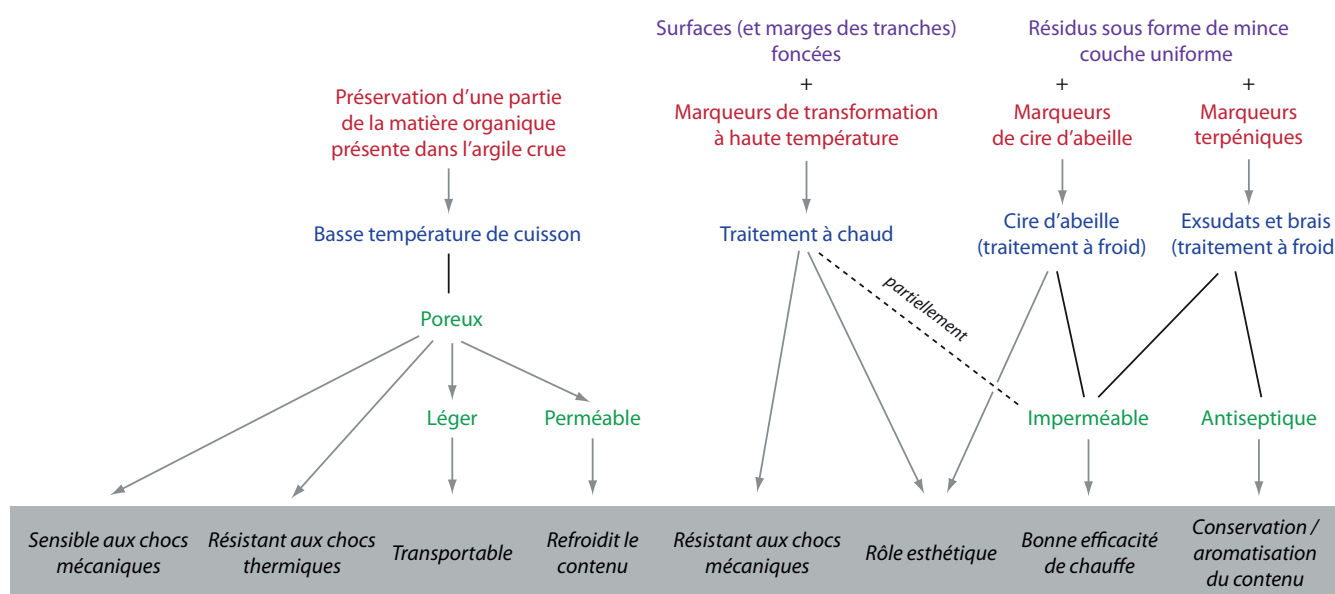


Fig. VI.3. Données sur les propriétés physiques et les caractéristiques d'un récipient, susceptibles d'être fournies par l'analyse des lipides extraits des parois céramiques et pouvant permettre de discuter de sa fonction projetée. L'analyse des attributs du récipient (en bleu), grâce à l'analyse de lipides (en rouge) et l'observation macroscopique (en violet), permet de déduire ses caractéristiques (en vert) et ses propriétés dans le cadre de son utilisation (en gris).

L'identification de **traitement des surfaces, à chaud ou à froid**, conduit également à s'interroger sur les propriétés qui ont volontairement été données aux parois des récipients (voir Figure 3). Comme nous l'avons discuté au Chapitre I (paragraphe 1.5.3), ceux-ci peuvent, par exemple, être mis en place de manière à **imperméabiliser les surfaces**. Nous avons montré, grâce aux expérimentations menées au cours de ce travail, que l'imperméabilisation via des procédés de traitement à chaud n'était que partielle (Chapitre IV, paragraphe 3.2). Ce type de transformation des surfaces pouvait, en revanche, être réalisé de façon à renforcer la **résistance mécanique des parois**, notamment aux phénomènes d'abrasion ou à **modifier leur aspect visuel** (Skibo *et al.*, 1997 ; Gosselain, 2002, p. 183 et 193 ; Lepère, 2009, p. 456 ; Longacre *et al.*, 2000).

Lorsque des marqueurs terpéniques, caractéristiques des résines, goudrons et brais de végétaux sont identifiés dans des résidus recouvrant les surfaces, on peut supposer que

ceux-ci pouvaient servir à favoriser la conservation du contenu ou à l'aromatiser (Garnier *et al.*, 2003 ; Longacre *et al.*, 2000 ; Mitkidou *et al.*, 2008 ; Urem-Kotsou *et al.*, 2002b).

### VI.3.2. ETUDIER LA FONCTION EFFECTIVE DES RÉCIPIENTS CÉRAMIQUES : INTERPRÉTER LES MARQUEURS LIPIDIQUES ET L'ABSENCE DE LIPIDES

Si les récents développements des analyses fonctionnelles ont permis d'identifier, grâce à l'étude des lipides, l'usage spécifique de certains récipients céramiques (Salque *et al.*, 2013), voire le fonctionnement global des assemblages céramiques (Craig *et al.*, 2015 ; Fanti, 2015 ; Matlova *et al.*, 2017 ; Šoberl *et al.*, 2014 ; Vieugué, 2010), ces approches restent peu développées, car elles se sont notamment heurtées à la mauvaise conservation de la matière organique.

Les échantillons qui ne livrent pas ou peu de lipides sont pourtant importants à prendre en considération lors de l'étude fonctionnelle. En effet, l'absence de lipides peut non seulement signifier que la matière organique a été complètement dégradée, mais aussi que **les récipients n'ont pas ou peu été utilisés** (dans le cadre d'un rôle symbolique, par exemple) ou qu'ils n'ont contenu que des **substances non grasses au cours de leur usage : eau, céréales, fruits, outils, sel, outils, coquilles, etc.**

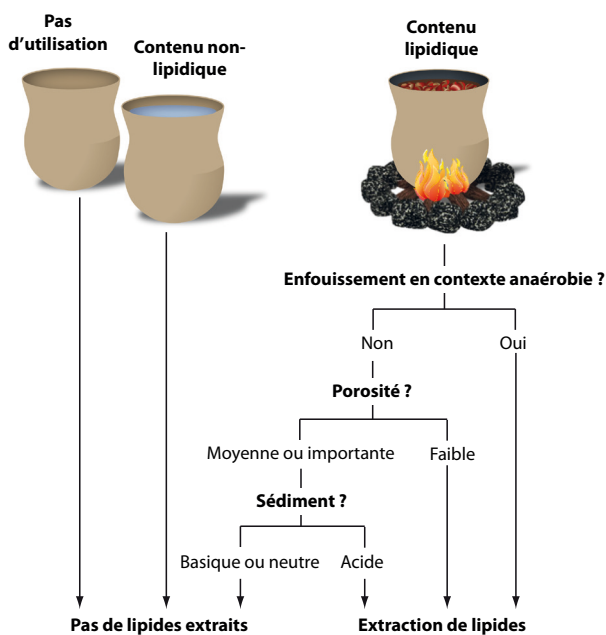


Fig. VI.4. Schéma interprétatif de la présence et l'absence de lipides préservés dans les récipients céramiques archéologiques, en fonction du type d'usage, des conditions d'enfouissement et de la porosité des parois. Schéma établi à partir des résultats obtenus dans le cadre de ce travail ; d'autres paramètres pourraient être évalués afin de le compléter (type de pâte céramique, conditions de cuisson, etc.).

Il est donc fondamental de comprendre les interactions entre la matrice céramique et la matière organique régissant la préservation de celle-ci. Cette **compréhension des mécanismes physico-chimiques et biochimiques, la connaissance des chaînes opératoires de fabrication** des corpus céramiques considérés et la prise en compte des **conditions d'enfouissement** devraient permettre de différencier des récipients au sein desquels la matière organique n'avait que peu de chances d'être absorbée ou préservée et ceux qui sont susceptibles de n'avoir jamais contenu de lipides (voir Figure 4). C'est seulement à partir de ce type de données qu'on pourra réfléchir à **la fonction des récipients d'un site, en considérant l'ensemble de l'assemblage**, y compris les récipients dont n'a été extrait aucun lipide.



### VI.3.2.1. Absorption et préservation de la matière organique au sein des parois

#### VI.3.2.1.1. Propriétés d'absorption et de préservation de la matière organique par la matrice céramique

Les **caractéristiques des tessons archéologiques** sont des données fondamentales à prendre en compte pour comprendre l'absorption et la préservation des lipides en leur sein. Des études préliminaires ont montré que la composition minéralogique des pâtes, par exemple, pouvait influencer les mécanismes d'adsorption d'une partie des composés organiques (Goldenberg *et al.*, 2014).

Les études que nous avons menées sur des échantillons archéologiques de notre corpus (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.2) ont confirmé que **la porosité avait une influence importante sur la dégradation de la matière organique**, notamment parce qu'elle limite sa disponibilité comme substrat pour les enzymes des microorganismes (Eglinton *et al.*, 1991 ; Heron et Evershed, 1993).

Des fragments des plaquettes expérimentales (malaxées et brunies) étudiées dans le cadre de ce travail ont également subi des dégradations artificielles en enceinte climatique, de façon à étudier plus particulièrement l'effet du brunissage sur la dégradation des lipides absorbés. Leur analyse n'a pas pu être menée dans le temps imparti pour ce travail, mais sera réalisée dans le futur, et permettra de compléter notre compréhension des mécanismes de dégradation de la matière organique.

Par ailleurs, nous avons également pu suggérer que **la porosité** (quantité et diamètres des pores) a également **un effet sur l'absorption de la matière organique**. Celle-ci semble en effet absorbée dans des proportions moins importantes dans des récipients caractérisés par des pores de petites dimensions (voir Chapitre IV, paragraphe 3.1.1). Ceux-ci paraissent, en outre, être discriminants en fonction de la taille des molécules pour les composés les plus lourds tels que les TAGs et les esters de cire). Des mesures relatives à la transformation de la porosité de surface durant le processus de brunissage sont en cours de réalisation, par porosimétrie mercure (collaboration M. Horgnies, LafargeHolcim) et par microtomographie (projet ToMat, dir. D. Binder).

#### VI.3.2.1.2. Conditions taphonomiques et influence sur la dégradation de la matière organique

Comme nous l'avons développé au cours de ce chapitre (paragraphe 1.2.1), les **propriétés acido-basiques du sédiment** ont un effet très important sur la préservation de la matière organique.

D'autres paramètres liés au contexte d'enfouissement des céramiques entrent probablement aussi en jeu après l'abandon du récipient, ainsi nous l'avons développé au Chapitre II (paragraphe 3.2.2) : le contexte climatique, plus favorable lorsqu'il est extrême (aride ou gelé, par exemple), la disponibilité de l'oxygène (sites submergés par rapport aux sites aérobies), ainsi que le type de site (grotte ou site de plein air).

Il serait également intéressant de s'interroger sur l'**effet du parcage des animaux domestiques** sur le site sur la préservation des lipides absorbés dans les tessons issus de céramiques liées aux occupations précédentes ou contemporaines. Les apports de microorganismes avec le fumier pourraient en effet accélérer la dégradation de la matière organique. Cependant, l'acidification des sols liée à ce type d'apports organiques est également susceptible de tempérer l'activité de ces microorganismes. De façon à examiner cette problématique, il serait nécessaire de mener des expérimentations de dégradation de substances organiques dans des tessons de poteries dans différents contextes : parcage d'animaux domestiques, sols naturels acides, sols naturels basiques. Les résultats de ces expérimentations permettraient, notamment, de discuter des modalités de la conservation de la matière organique dans les grottes occupées au Néolithique ancien en Méditerranée occidentale, puisque celles-ci ont fréquemment été utilisées dans le cadre d'activités pastorales (Helmer *et al.*, 2005 ; Rowley-Conwy *et al.*, 2013).

#### VI.3.2.2. Analyse qualitative : interprétation de la composition des cortèges moléculaires en termes d'utilisation

Peu d'expérimentations « en conditions réelles d'usage » de céramiques de cuisson ont été réalisées. A quelques exceptions près (combustions d'huiles végétales dans des lampes, Copley *et al.*, 2005e ; rôtissage en l'absence d'eau, Evershed, 2008b), ces dernières ont généralement été mises en place pour simuler de simples cuissons de plantes ou de viande par ébullition (Charters *et al.*, 1997 ; Debono Spiteri, 2012, p. 130-188 ; Evershed, 2008b ; Malainey *et al.*, 1999a ; Patrick *et al.*, 1985 ; Pecci *et al.*, 2015 ; Reber et Evershed, 2004b). Ces expérimentations ont été mises en place avec des récipients fabriqués avec des argiles industrielles pures, souvent par montage au tour, des substances de référence généralement achetées dans le commerce et des cuissons réalisées en conditions contrôlées et uniformes, en four ou sur des plaques électriques (Aillaud, 2001 ; Charters *et al.*, 1997 ; Copley *et al.*, 2005e ; Evershed *et al.*, 1995b ; 2008a ; Raven *et al.*, 1997).

Les **cétones de milieu de chaînes** et les **acides  $\omega$ -(o-alkylphényl) alcanoïques**, qui se forment à haute température (plus de 270°C) et sont interprétés comme des marqueurs de transformation thermique du contenu d'une céramique, **n'ont jamais été, à notre connaissance identifiés lors de ces expérimentations de cuisson d'aliments dans des récipients céramiques**. A titre d'exemple, lorsque des cuissons de poissons ont été réalisées dans des récipients céramiques expérimentaux, aucun acide  $\omega$ -(o-alkylphényl) alcanoïques n'a pu être détecté (communication personnelle O. Craig).

Les mécanismes de formation de ces composés n'ont été étudiés que dans des conditions « modèles » (Evershed *et al.*, 1995b ; 2008a ; Raven *et al.*, 1997), afin de contrôler au maximum les paramètres physico-chimiques mis en jeu (composition minéralogique de la terre, température, présence / absence d'eau). Ces expérimentations ont ainsi été réalisées à partir de poudres de céramique industrielle chauffées dans un four en présence de matière organique, souvent sous la forme de molécules commerciales (acides gras libres,

TAGs), avec parfois des ajouts de sels métalliques. Ces études étaient **indispensables à la compréhension des mécanismes chimiques** mis en jeu, mais les **résultats obtenus ne permettent pas de rendre compte d'un véritable usage d'un récipient de cuisson par les populations du passé.**

Compte-tenu des conditions physico-chimiques nécessaires à la formation des acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques et des cétones de milieu de chaîne, on peut supposer que leur présence dans les céramiques archéologiques résulte de cuissons impliquant de hautes températures, probablement en l'absence d'eau. Il serait nécessaire de mettre en place des cuissons expérimentales de manière à **vérifier que le rôissage de poissons ou de viande, par exemple, entraîne bien la formation de tels composés.** En élargissant les types d'usages de la poterie, ces études pourraient permettre de discuter de **modes d'utilisation particuliers.** Quels sont, par exemple, les marqueurs moléculaires et les profils d'absorption des lipides résultant de l'extraction par ébullition d'huile de poisson ou d'huile végétale (Gallay, 2012 ; Hally, 1986 ; Hayden, 2009) ? Pourrait-on identifier des récipients destinés à extraire l'osséine, la moelle ou la graisse à partir d'os (Gregg, 2009, p. 40 ; Hayden, 2009) ?

Ces informations sont d'autant plus nécessaires que les expérimentations que nous avons menées dans le cadre de ce travail démontrent, par ailleurs, que des cétones de milieu de chaîne sont susceptibles de se former lors du traitement à chaud des surfaces avec des graisses animales (voir Chapitre IV, paragraphe 2.2.2). Il n'est donc pas exclu que les acides  $\omega$ -(*o*-alkylphényl) alcanoïques identifiés dans certains récipients archéologiques puissent être issus de traitements de surface post-cuisson avec des huiles d'origine végétale ou aquatique, par exemple. L'expérimentation pourra donc permettre de confirmer que ces composés, formés à haute température, ne signalent pas uniquement des traitements des surfaces, mais peuvent également être des marqueurs de l'utilisation de récipients de cuisson.

#### VI.4. **SYNTHÈSE : L'ÉTUDE DES LIPIDES POUR COMPRENDRE L'ENSEMBLE DES ÉTAPES DE LA CHAÎNE OPÉRATOIRE**

Comme nous l'avons développé dans les paragraphes précédents, à l'heure actuelle, les concepts fondant les analyses de lipides dans les céramiques sont basés, en grande partie, sur l'utilisation de modèles neutres. Ce type d'approche a permis de comprendre les **interactions physico-chimiques responsables de l'absorption et de la préservation des lipides** dans les céramiques mais également de mettre en place un **référentiel pour l'identification des substances naturelles** dans les poteries archéologiques, même lorsque celles-ci ont fait l'objet de transformations.

A partir de ces références, il est maintenant nécessaire de s'interroger sur les limites de ce modèle par rapport à la réalité des pratiques humaines, tant au niveau de la fabrication des récipients céramiques que de leur utilisation. La littérature ethnographique témoigne, en effet, de la **large diversité des gestes et des pratiques, qui ont nécessairement des impacts différents sur les cortèges moléculaires absorbés à chaque étape de la chaîne opératoire, depuis la fabrication jusqu'à l'abandon du récipient** (Arthur, 2002 ; Cullen et Keller, 1990 ; DeBoer et Lathrap, 1979 ; Gallay, 2012 ; Gosselain, 2002 ; Skibo, 2013).

Dans le cadre de notre travail, par exemple, nous avons jugé indispensable de travailler sur l'influence d'aspects spécifiques aux chaînes opératoires céramiques des corpus que nous avons étudiés : terres granitiques aux propriétés particulières, présence potentielle de matière organique dans la pâte crue, brunissage et traitement à chaud des surfaces. D'autres problématiques, déjà en partie abordées, méritent également d'être explorées de façon plus approfondie : nature des inclusions non-plastiques (chamotte, calcite, coquilles ou os broyés, sable, cendre, etc. ; Goldenberg *et al.*, 2014), vitrification par cuisson à haute température (Pecci *et al.*, 2015), effet de certains traitements de surfaces à cru impliquant des substances grasses (patinage, par exemple ; Lepère, 2009, p. 73 ; 2014), dépôt de suie et de combustible au moment de la cuisson des récipients (Kaal *et al.*, 2013), etc. A partir des premiers travaux qui ont déjà été publiés, les différents types d'usages des récipients céramiques semblent aussi indispensables à explorer : éclairage (Copley *et al.*, 2005e ; Evershed *et al.*, 1997c ; Heron *et al.*, 2013 ; 2015 ; Mayyas *et al.*, 2017 ; Solazzo et Erhardt, 2007 ; Stilborg et Holm, 2009), transformation des os (Vieugué *et al.*, 2015), fermentation (Garnier *et al.*, 2003 ; Garnier et Valamoti, 2016 ; Guasch-Jané *et al.*, 2004 ; 2006a ; 2006b ; Isaksson *et al.*, 2010 ; Manzano *et al.*, 2016 ; McGovern *et al.*, 2004 ; 2013 ; Pecci *et al.*, 2013a ; 2013b), etc.

En termes de collaboration avec les autres sciences archéologiques, il semble que ce sont plutôt **les comparaisons avec la bioarchéologie qui ont joué un rôle prépondérant** depuis l'émergence de l'archéologie biomoléculaire. En effet de nombreux travaux comparent les données obtenues grâce aux analyses chimiques avec les études des assemblages fauniques (Copley *et al.*, 2005a ; Debono Spiteri *et al.*, 2016 ; Heron *et al.*, 2015 ; Kherbouche *et al.*, 2016 ; Mukherjee *et al.*, 2007 ; 2008 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015 ; Outram *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2012 ; Salque *et al.*, 2012 ; Šoberl *et al.*, 2014), carpologiques ou palynologiques (Barnard *et al.*, 2011 ; Bui Thi *et al.*, 2011 ; Cramp *et al.*, 2011 ; Dunne *et al.*, 2016 ; Garnier et Valamoti, 2016 ; McGovern *et al.*, 2013), ainsi que des analyses de phytolithes ou de grains d'amidon (Heron *et al.*, 2016a ; Lucquin *et al.*, 2016b). Cette orientation spécifique est liée à la focalisation des analyses de lipides sur les problématiques d'exploitation des substances naturelles et d'évolution des économies de subsistances, plutôt que sur l'aspect fonctionnel des assemblages céramiques.

Dans la perspective d'analyses fonctionnelles, **les interactions avec d'autres sciences archéologiques doivent être approfondies, notamment celles qui ont trait à la céramique** : spécialistes de la caractérisation pétrographique et chimique des pâtes, des

méthodes de façonnage ou des traitements de surfaces. En effet, comme nous l'avons montré au cours de ce travail, l'étude de la fonction des poteries nécessite de mettre en place des **protocoles expérimentaux à large échelle, prenant en compte les paramètres de la chaîne opératoire céramique spécifiques à chaque contexte culturel** de façon à s'approcher autant que possible des conditions réelles d'utilisation. D'autre part, il serait nécessaire de développer des **approches ethnoarchéologiques**, rarement mis en œuvre en archéologie biomoléculaire (Dudd, 1999 ; Evershed *et al.*, 1997c ; Fraser *et al.*, 2012).

De nombreux paramètres étant susceptibles de jouer sur l'absorption et la préservation de matière organique au sein des récipients céramiques, il serait nécessaire, dans les publications utilisant les méthodes de l'archéologie biomoléculaire, de **mentionner les données disponibles sur les récipients échantillonnés : type de pâte, dégraissant, température et type de cuisson, etc.**, ce que préconisaient déjà C. Heron et R.P. Evershed dans les années 1990 (Heron et Evershed, 1993) mais qui n'a été que rarement pris en compte (Knappett *et al.*, 2005 ; Mirabaud, 2007 ; Nieuwenhuys *et al.*, 2015).

Le principal apport de ce travail aura donc été de **considérer l'ensemble des données de la chaîne opératoire céramique pour interpréter les lipides préservés dans les parois des poteries archéologiques.**

Sur cette base, nous avons été amenée à reconsidérer l'origine de ces lipides, en élargissant la gamme des possibilités interprétatives : nous avons montré que **la matière organique présente dans la pâte argileuse crue peut se préserver malgré la cuisson des récipients** et que **le traitement de leurs surfaces est susceptible de laisser des marqueurs moléculaires traditionnellement interprété comme des marqueurs d'usage des récipients.**

Nous avons également confirmé que **les choix techniques opérés lors de la fabrication des poteries pouvaient avoir un impact fort sur les interactions entre les lipides et la matrice céramique** après la cuisson, notamment en jouant sur la porosité des parois.

En se fondant sur ces résultats, nous avons abordé l'étude des lipides extraits de céramiques issues de contextes archéologiques divers **de façon globale.** Grâce à cette approche, et en collaboration avec des spécialistes d'autres sciences archéologiques, nous avons pu discuter à la fois des modalités de fabrication des récipients et de leurs modes d'utilisation.

Ce travail a donc mis en lumière le formidable potentiel informatif des lipides préservés dans les parois des céramiques archéologiques pour l'étude des sociétés du passé, de leurs identités, de leurs interactions et de leurs continuités et ruptures dans le temps.

# BIBLIOGRAPHIE

---

## A

- Ackman, R. G. et Hansen, R. (1967). The occurrence of diastereomers of phytanic and pristanic acids and their determination by gas-liquid chromatography. *Lipids* 2(5), p. 357-362.
- Ackman, R. G. et Hooper, S. N. (1968). Examination of isoprenoid fatty acids as distinguishing characteristics of specific marine oils with particular reference to whale oils. *Comparative biochemistry and physiology* 24(2), p. 549-565.
- Aillaud, S. (2001). *Field and laboratory studies of diagenetic reactions affecting lipid residues absorbed in unglazed archaeological pottery vessels*. Thèse de doctorat, University of Bristol.
- Almendros, G., Martin, F. et González-Vila, F. J. (1988). Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. *Geoderma* 42(2), p. 115-127.
- Al-Rousan, W. M., Ajo, R. Y., Al-Ismaïl, K. M., Attlee, A., Shaker, R. R. et Osaili, T. M. (2013). Characterization of acorn fruit oils extracted from selected Mediterranean Quercus species. *Grasas y Aceites* 64(5), p. 554-560.
- Amouretti, M.-C. (2005). Huiles végétales dans la Méditerranée antique. In Sigaut ; F., Marinval, P. et Gast, M., dir., *Plantes et moulins à huile, hier et demain*. AITAE, Centre d'Anthropologie, AEP, Toulouse, p. 41-54.
- Arbogast, R., Beugnier, V., Delattre, N., Giligny, F., Maitre, A., Pétrequin, A. et Pétrequin, P. (1997). La répartition des témoins et le fonctionnement de la cellule domestique. In Pétrequin, P. dir., *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-lacs et de Chalain (Jura), III, Chalain station 3, 3200-2900 av. J.-C.* Maison des Sciences de l'Homme, Paris, vol. 2, p. 583-639.
- Arbogast, R.-M. (2016). La faune de Clairvaux XIV dans le contexte des occupations lacustres du Néolithique moyen au nord des Alpes. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 1157-1173.
- Ard, V. (2013). Ceramic Traditions and Cultural Identities: West-Central France during the Late Neolithic II Period (c. 3400–2900 cal. BC). *Oxford Journal of Archaeology* 32(4), p. 367-389.
- Ard, V. et Weller, O. (2012). Les vases de «type Champ-Durand»: témoins d'une exploitation du sel au Néolithique récent dans le Marais poitevin. In Joussaume, R., dir., *L'enceinte néolithique de Champ-Durand à Nieul-sur-l'Autise (Vendée)*. Association des Publications Chauvinoises. Chauvigny, p. 309-333.

- Arendt, W. D. et Lang, J. (1998). New benzoate plasticizers for polyvinyl chloride: Introduction and performance example. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 4(3), p. 184-188.
- Arnarson, T. S. et Keil, R. G. (2000). Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry* 71(3), p. 309-320.
- Arndt, A., Van Neer, W., Hellems, B., Robben, J., Volckaert, F. et Waelkens, M. (2003). Roman trade relationships at Sagalassos (Turkey) elucidated by ancient DNA of fish remains. *Journal of Archaeological Science* 30(9), p. 1095-1105.
- Arnold, D. E. (2005). Linking society with the compositional analyses of pottery: a model from comparative ethnography. In Livingstone Smith, A., Bosquet, D. et Martineau, R., dir., *Pottery Manufacturing Processes: Reconstitution and Interpretation. Acts of the XIVth UISPP Congress, Liège, 2-8 September 2001. British Archaeological Reports (BAR) International Series 1349(2.1)*, p. 15-21.
- Arobba, D., Deferrari, G. et Nisbet, R. (1997). Carpological investigation at the Cave of Arene Candide: an impression of barley on a ceramic sherd. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 119-123.
- Arobba, D., Giacobini, G., Castelletti, L., Gardini, G., Meriggi, A. et Ottoboni, F. (1999). Analisi di un coprolite rinvenuto nei livelli del Neolitico medio. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 25-35.
- Arobba, D., Panelli, C., Caramiello, R., Gabriele, M. et Maggi, R. (2017). Cereal remains, plant impressions and <sup>14</sup>C direct dating from the Neolithic pottery of Arene Candide Cave (Finale Ligure, NW Italy). *Journal of Archaeological Science: Reports* 12, p. 395-404.
- Arthur, J. W. (2002). Pottery use-alteration as an indicator of socioeconomic status: An ethnoarchaeological study of the Gamo of Ethiopia. *Journal of Archaeological Method and Theory* 9(4), p. 331-355.
- Ash, M. et Ash, I. (2004). *Handbook of preservatives*.
- Aurenche, O. (1997). Balanophagie : mythe ou réalité? *Paléorient*, p. 75-85.
- Aveling, E. et Heron, C. (1998). Identification of birch bark tar at the Mesolithic site of Star Carr. *Ancient biomolecules* 2(1), p. 69-80.

## B

- Bacvarov, K. (2007). Jar burials as early settlement markers in southeast European Neolithic. In Spataro, M. et Biagi, P., dir., *A short walk through the Balkans: the first farmers of the Carpathian Basin and adjacent regions: proceedings of the Conference held at the Institute of Archaeology UCL on June 20th-22nd, 2005*. Quaderno: Società per la Preistoria e Protostoria della Regione Friuli-Venezia Giulia, p. 189-205.

- Baeten, J., Romanus, K., Degryse, P., De Clercq, W., Poelman, H., Verbeke, K., Luypaerts, A., Walton, M., Jacobs, P. et De Vos, D. (2010). Application of a multi-analytical toolset to a 16th century ointment: identification as lead plaster mixed with beeswax. *Microchemical Journal* 95(2), p. 227-234.
- Benoist, A. (2001). Quelques réflexions à propos de l'utilisation des céramiques dans la péninsule d'Oman au cours de l'Âge du Fer (1 350-300 av. J.C.). *Paléorient*, p. 45-67.
- Bailly, L. (2015). Caractérisation moléculaire et isotopique de goudrons et résines archéologiques dérivés de conifères en contexte maritime. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Bailly, L., Adam, P., Charrié, A. et Connan, J. (2016). Identification of alkyl guaiacyl dehydroabietates as novel markers of wood tar from Pinaceae in archaeological samples. *Organic Geochemistry* 100, p. 80-88.
- Bakels, C., Constantin, C. et Hauzeur, A. (1992). Utilisation de graines de pavot comme dégraissant dans un vase du groupe de Blicquy. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, p. 473-479.
- Balfet, H., Fauvet Berthelot, M. F. et Monzon, S. (1989). Lexique et typologie des poteries : pour la normalisation de la description des poteries, Presses du CNRS.
- Balfet, H. (1991). Des chaînes opératoires, pour quoi faire ? In Balfet, H., dir., *Observer l'action technique : des chaînes opératoires, pour quoi faire ?* Editions du Centre national de la recherche scientifique.
- Barker, A., Venables, B., Stevens Jr, S. M., Seeley, K. W., Wang, P. et Wolverson, S. (2012). An optimized approach for protein residue extraction and identification from ceramics after cooking. *Journal of Archaeological Method and Theory* 19(3), p. 407-439.
- Barnard, H., Ambrose, S. H., Beehr, D. E., Forster, M. D., Lanehart, R. E., Malainey, M. E., Parr, R. E., Rider, M., Solazzo, C. et Yohe, R. M. (2007a). Mixed results of seven methods for organic residue analysis applied to one vessel with the residue of a known foodstuff. *Journal of Archaeological Science* 34(1), p. 28-37.
- Barnard, H., Dooley, A. et Faull, K. (2007b). An introduction to archaeological lipid analysis by combined gas chromatography mass spectrometry (GC/MS). In Barnard, H et Eerkens, J. W., dir., *Theory and practice of archaeological residue analysis*. Oxford, Archaeopress, p. 42-60.
- Barnard, H., Dooley, A. N., Areshian, G., Gasparyan, B. et Faull, K. F. (2011). Chemical evidence for wine production around 4000 BCE in the Late Chalcolithic Near Eastern highlands. *Journal of Archaeological Science* 38(5), p. 977-984.
- Baron, J., Miazga, B., Ntaflos, T., Puziewicz, J. et Szumny, A. (2016). Beeswax remnants, phase and major element chemical composition of the bronze age mould from Gaj Oławski (SW Poland). *Archaeological and Anthropological Sciences* 8(1), p. 187-196.
- Barral, L. (1958). Contribution à la connaissance des populations néo-énéolithiques de Basse-Provence: l'homme cardial de Castellar, abri Pendimoun (A.-M.). *Bulletin du Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco* 5, p. 135-153.



- Basso, E., Binder, D., Messiga, B. et Riccardi, M. P. (2006). The Neolithic pottery of Abri Pendimoun (Castellar, France): a petro-archaeometric study. In Maggetti, M. et Messiga, B, dir., *Geomaterials in Cultural Heritage*. Geological Society, London, Special Publications. 257, p. 3348.
- Bastien, C. (2011). Étude chimique des substances contenues dans une collection exceptionnelle de poteries provenant de Deir el-Médineh (Égypte): une population et ses produits. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Bats, M. (1988). Vaisselle et alimentation à Olbia de Provence (v. 350-v. 50 av. J.-C.). Modèles culturels et catégories céramiques. *Revue Archéologique de Narbonnaise. Suppléments* 18, Edition du CNRS
- Battentier, J. (en cours). *Gestion des espaces forestiers provençaux et ligures au Néolithique : approche anthracologique*. Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur.
- Battentier, J., Thiébault, S., Binder, D., Théry-Parisot, I., Carré, A. et Delhon, C. (2015). L'abri Pendimoun (Castellar, Alpes-Maritimes) : Nouvelles données sur l'évolution du couvert forestier et l'exploitation du milieu au Néolithique (5800-2000 ans cal. BCE). *Quaternaire* 26(4), p. 279-292.
- Beck, M. E., Skibo, J. M., Hally, D. J. et Yang, P. (2002). Sample selection for ceramic use-alteration analysis: the effects of abrasion on soot. *Journal of Archaeological Science* 29(1), p. 1-15.
- Benoist, A. (2001). Quelques réflexions à propos de l'utilisation des céramiques dans la péninsule d'Oman au cours de l'Âge du Fer (1 350-300 av. J.C.). *Paléorient* 27(1), p. 45-67.
- Berg, I. et Ambers, J. (2016). X-Radiography of Archaeological Ceramics. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 544-564.
- Berstan, R., Dudd, S. N., Copley, M. S., Morgan, E. D., Quyec, A. et Evershed, R. P. (2004). Characterisation of 'bog butter' using a combination of molecular and isotopic techniques. *Analyst* 129(3), p. 270-275.
- Biagi, P. et Starnini, E. (2016). La Cultura della Ceramica Impressa nella Liguria di Ponente (Italia Settentrionale): Distribuzione, cronologia e aspetti culturali. In *Del neolitic a l'edat del bronze en el Mediterrani occidental. Estudis en homenatge a Bernat Martí Oliver*. Diputació de València, València, p. 35-49.
- Binder, D. (1990). Néolithique moyen et supérieur dans l'aire liguro-provençale : le cas de Giribaldi (Nice, Alpes-Maritimes, France). In Guilaine, J. et Gutherz, X., dir., *Autour de Jean Arnal : recherches sur les premières communautés paysannes en Méditerranée occidentale*. Montpellier.
- Binder, D. (2016). Approvisionnement et gestion des outillages lithiques au Néolithique. L'exemple de Nice « Giribaldi » en Provence orientale. In Tomasso, A., Binder, D., Martino, G., Porraz, G., Simon, P. et Naudinot, N., dir., *Ressources lithiques, productions et transferts entre Alpes et Méditerranée. Actes de la journée de la Société*

- préhistorique française de Nice, 28-29 mars 2013*. Paris, Société préhistorique française, p. 289-311.
- Binder, D., Bourgeois, G., Benoist, F. et 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(1), p. 37-42.
- Binder, D., Cataliotti-Valdina, J., Echallier, J.-C., Gandioli, J.-F., Gassin, B. et Helmer, D., Salanon, R., Schoumacker, A., Sénépart, I., Thiébault, S. (1991). Une économie de chasse au Néolithique ancien. La Grotte Lombard à Saint-Vallier-de-Thiery (Alpes-Maritimes). *Monographie du CRA* 5.
- Binder, D., Brochier, J.-E., Duday, H., Helmer, D., Marinval, P., Thiébault, S. et 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* 35, p. 177-251.
- Binder, D., Gassin, B. et Sénépart, I. (1994). Éléments pour la caractérisation des productions céramiques néolithiques dans le Sud de la France. L'exemple de Giribaldi. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 255-268.
- Binder, D., Guilaine, J. (1999) - Rapports du groupe de travail sur la néolithisation, La Méditerranée centrale et occidentale. In Évin, J., Oberlin, C., Dugas, J., Salles, J.-F., dir., *<sup>14</sup>C et Archéologie, Mémoires de la Société préhistorique française* 26 et *Revue d'Archéométrie, supplément 1999*, p. 454-459.
- Binder, D. et Maggi, R. (2001). Le Néolithique ancien de l'arc liguro-provençal. *Bulletin de la Société préhistorique française* 98(3), p. 411-422.
- Binder, D., Cade, C., Desse-Berset, N., Dubar, M., Gassin, B., Grenet, M., Helmer, D., Marinval, P., Regert, M. et Thiébault, S. (2004). In *Un chantier archéologique à la loupe : Villa Giribaldi, Nice*. Nice-Cimiez, Musée d'archéologie. Nice Musée.
- Binder, D., Duday, H., Gourichon, L., Lepère, C., Zémour, A., Benjeddou, M., Carré, A., Cotto, K.-Y., Davtian, G. et Sorin, S. (2006). Castellar – *Abri Pendimoun (Alpes-Maritimes)*. *Fouille programmée pluriannuelle 2004-2006*. Rapport triennal d'opération de fouille programmée.
- Binder, D., Basso, E., Benjeddou, M., Bonnardin, S., Brochier, J.-E., Bouby, L., Cade, C., Carré, A., Cotto, K.-Y., Crepaldi, F., Davtian, G., Duday, H., Cenevey, A., Gourichon, L., Cratuze, B., Helmer, D., Kenny, H., Le Bras-Goude, G., Leclerc, M., Lepère, C., Mirabaud, S., Regert, M., Sénépart, I., Sorin, S., Thiébault, S. et Verdin, P. (2008a). *Abri Pendimoun (Castellar). Partenariat pour la connaissance du patrimoine culturel des Alpes-Maritimes entre le conseil général des Alpes Maritimes et le centre d'Etudes Préhistoire, Antiquité, Moyen Age: rapport scientifique 2000-2007*, p. 11-22.
- Binder, D., Lepère, C. et Maggi, R. (2008b). Épipaléolithique et Néolithique dans l'arc liguro-provençal: bilan et perspectives de recherche. *Bulletin du Musée d'Anthropologie Préhistorique de Monaco, Supplément 1*, p. 49-62.

- Binder, D., Clop, X., Convertini, F., Manen, C. et Sénépart, I. (2010). Les productions céramiques du Néolithique ancien entre Provence et Catalogne. In Manen, C., Convertini, F., Binder, D. et Sénépart, I., dir., *Premières sociétés paysannes de Méditerranée occidentale : Structures des productions céramiques*. Société Préhistorique Française, p. 115-129.
- Binder, D. et Sénépart, I. (2010). La séquence de l'Impresso-Cardial de l'abri Pendimoun et l'évolution des assemblages céramiques en Provence. In Manen, C., Convertini, F., Binder, D. et Sénépart, I., dir., *Premières sociétés paysannes de Méditerranée occidentale : Structures des productions céramiques*. Société Préhistorique Française, p. 149-167.
- Binder, D., Hamon, C., Bellot-Gurlet, L., Beyries, S., Pradeau, J.-V., Vautier, F. et Voldoire, O. (2014). First sculpted human face in the Western Mediterranean Early Neolithic. *Cambridge Archaeological Journal* 24(1), p. 1-17.
- Binder, D. et Lepère, C. (2014). From Impresso-Cardial to SMP and Chassey in Provence. *Rivista di Studi Liguri* 77, p. 21-29
- Binder, D., Angeli, L., Gomart, L., Guilaine, J., Manen, C., Maggi, R., Muntoni, I., Panelli, C., Radi, G., Tozzi, C., Arroba, D., Battentier, J., Bouby, L., Briois, F., Carré, A., Delhon, C., Gourichon, L., Nisbet, R., Rossi, S., Rowley-Conwy, P., Thiébault, S., (soumis), Modelling the Earliest Western Spread of Mediterranean Impressed Wares: new dates and chronicles, *Documenta praehistorica*.
- Bloch, G., Francoy, T. M., Wachtel, I., Panitz-Cohen, N., Fuchs, S. et Mazar, A. (2010). Industrial apiculture in the Jordan valley during Biblical times with Anatolian honeybees. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107(25), p. 11240-11244.
- Bogucki, P. I. (1984). Ceramic sieves of the Linear Pottery Culture and their economic implications. *Oxford Journal of Archaeology* 3(1), p. 15-30.
- Bogucki, P. I. (1986). The antiquity of dairying in temperate Europe. *Expedition* 28(2), p. 51-58.
- Bollong, C. A., Vogel, J. C., Joacobson, L., van der Westhuizen, W. A. et Sampson, C. G. (1993). Direct dating and identity of fibre temper in pre-contact Bushman (Basarwa) pottery. *Journal of Archaeological Science* 20, p. 41-55.
- Bonet Rosado, H. et Mata Parreño, C. (1997). The archaeology of beekeeping in pre-Roman Iberia. *Journal of Mediterranean Archaeology* 10(157-158), p. 33-47.
- Bonga, L. A. (2013). *Late Neolithic Pottery from Mainland Greece, ca. 5,300–4,300 BC*. Thèse de doctorat, Temple University.
- Bosquet, D., Regert, M., Dubois, N. et Jadin, I. (2001). Identification de brai de bouleau sur quatre vases du site rubané de Fexhe-le-Haut-Clocher «Podrî l'Cortri». Premiers résultats. *Notae Praehistoricae* 21, p. 119-127.
- Bossard, N., Jacob, J., Le Milbeau, C., Sauze, J., Terwilliger, V., Poissonnier, B. et Vergès, E. (2013). Distribution of miliacin (olean-18-en-3 $\beta$ -ol methyl ether) and related compounds in broomcorn millet (*Panicum miliaceum*) and other reputed sources: Implications for the use of sedimentary miliacin as a tracer of millet. *Organic Geochemistry* 63, p. 48-55.

- Bottéro, J. (2002). *La plus vieille cuisine du monde*. Louis Audibert, Paris.
- Braekmans, D. et Degryse, P. (2016). Petrography. Optical microscopy. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 233-265.
- Branch, N. P. (1997). Palynological study of the Early and Middle Neolithic cave deposits of Arene Candide: Preliminary results. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 89-102.
- Branch, N. P., Black, S., Maggi, R. et Marini, N. A. (2014). The Neolithisation of Liguria (NW Italy): An environmental archaeological and palaeoenvironmental perspective. *Environmental Archaeology* 19(3), p. 196-213.
- Breton, C., Terral, J.-F., Pinatel, C., Médail, F., Bonhomme, F. et Bervillé, A. (2009). The origins of the domestication of the olive tree. *Comptes Rendus Biologies* 332(12), p. 1059-1064.
- Bronitsky, G. (1986). The use of materials science techniques in the study of pottery construction and use. *Advances in Archaeological Method and Theory* 9, p. 209-276.
- Bronzini de Caraffa, V., Giannettini, J., Maury, J., Gambotti, C., Luciani, A., Panighi, J. et Berti, L. (2005). Origine des variétés d'olivier (*Olea europaea* ssp. *europaea* var. *europaea*) présentes en Corse déterminée à l'aide des marqueurs moléculaires. In Marinval, P., dir., *Modernité archéologique d'un arbre millénaire: l'olivier*. AITAE, Centre d'Anthropologie, AEP, Toulouse, p. 59-81.
- Brun, J.-p. (2005). L'oléiculture antique en Provence. In Sigaut ; F., Marinval, P. et Gast, M., dir., *Plantes et moulins à huile, hier et demain*. AITAE, Centre d'Anthropologie, AEP, Toulouse, p. 55-70.
- Buckley, S. A. et Evershed, R. P. (2001). Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies. *Nature* 413(6858), p. 837-841.
- Buckley, S. A., Clark, K. A. et Evershed, R. P. (2004). Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies. *Nature* 431(7006), p. 294-299.
- Buckley, M., Melton, N. D. et Montgomery, J. (2013). Proteomics analysis of ancient food vessel stitching reveals > 4000-year-old milk protein. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 27(4), p. 531-538.
- Budja, M. (2014). Neolithic pottery and the biomolecular archaeology of lipids. *Documenta Praehistorica* 41, p. 196-224.
- Bui Thi, M., Courtaud, P., Dumontier, P., Girard, M., Mirabaud, S. et Regert, M. (2011). Analyses du contenu des vases déposés en contexte sépulcral au Bronze ancien et moyen dans les grottes de Droundak et Homme de Pouey (Pyrénées Atlantiques). In Sénépart, I., Perrin, T., Thirault, E et Bonnardin, S., dir., *Actes des Huitièmes Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente*, Marseille.
- Buonasera, T. (2007). Investigating the presence of ancient absorbed organic residues in groundstone using GC-MS and other analytical techniques: a residue study of

several prehistoric milling tools from central California. *Journal of Archaeological Science* 34(9), p. 1379-1390.

Burri, E. M. E. (2003). Habitudes culinaires et spécialités économiques dans le Delta intérieur du Niger au Mali : indications pour une approche ethnologique des résidus alimentaires archéologiques. In Besse, M., Stahl G., L.-I. et Curdy, P., dir., *ConstellaSion : Hommage à Alain Gally*, Lausanne, Cahiers d'archéologie romande, p. 375-392.

## C

Cade, C. (1999). La malocofaune marine. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p.51-65.

Campbell, E., Housley, R. et Taylor, M. (2004). Charred food residues from Hebridean Iron Age pottery: analysis and dating. In Housley, R. A. et Coles, G., dir., *Atlantic Connections and Adaptations: economics, environments and subsistence in lands bordering the North Atlantic*, Oxford, Oxbow Books Limited, p. 65-85.

Capelli, C., Starnini, E., Cabella, R., 2007. Il contributo delle analisi minero-petrografiche allo studio della circolazione di ceramiche nel Neolitico Antico: il caso della Caverna delle Arene Candide (Finale Ligure, SV). In D'Amico, C., dir., *Atti IV Congresso Nazionale di Archeometria, Pisa 1-3 Febbraio 2006*. Pàtron, Bologna, p. 413-419.

Capelli, C., Starnini, E., Cabella, R. et Piazza, M. (sous presse). The circulation of Early Neolithic pottery in the Mediterranean: A synthesis of new archaeometric data from the Impressed Ware culture of Liguria (north-west Italy). *Journal of Archaeological Science: Reports*.

Carenti, G., Grassi, E., Masala, S. et Wilkens, B. (2014). Human-Deer Interaction in Sardinia. In Baker, K., Carden, R. et Madgwick, R., dir., *Deer and People*, Windgather Press, p. 23-33.

Carr, C. (1990). Advances in ceramic radiography and analysis: applications and potentials. *Journal of Archaeological Science* 17(1), p. 13-34.

Carrer, F., Colonese, A. C., Lucquin, A., Guedes, E. P., Thompson, A., Walsh, K., Reitmaier, T. et Craig, O. E. (2016). Chemical analysis of pottery demonstrates prehistoric origin for high-altitude alpine dairying. *PloS one* 11(4), e0151442.

Carvalho, A. P., Vaz, M. F., Pires, J. et Samora, M. J. (2006). Characterisation of ceramic pastes of Portuguese ancient tiles. In *Materials science forum* 514-516, Trans Tech Publication, p. 1648-1652.

Cassard, L. (en cours). *Systèmes de production céramique des premiers paysans du domaine liguro-provençal (VI<sup>ème</sup> millénaire avant N-E) : traditions techniques des décors*. Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur.

- Castelletti, L. et Castiglioni, E. (1999). Resti antracologici. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 18-24.
- Cauvin, J. (1974). Les débuts de la céramique sur le Moyen-Euphrate : nouveaux documents. *Paléorient* 21, p. 199-205.
- Charrié-Duhaut, A., Connan, J., Rouquette, N., Adam, P., Barbotin, C., de Rozières, M.-F., Tchaplà, A. et Albrecht, P. (2007). The canopic jars of Rameses II: real use revealed by molecular study of organic residues. *Journal of archaeological science* 34(6), p. 957-967.
- Charters, S., Evershed, R. P., Goad, L. J., Leyden, A., Blinkhorn, P. W. et Denham, V. (1993). Quantification and distribution of lipid in archaeological ceramics: implications for sampling potsherds for organic residue analysis and the classification of vessel use. *Archaeometry* 35(2), p. 211-223.
- Charters, S., Evershed, R., Blinkhorn, P. et Denham, V. (1995). Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics. *Archaeometry* 37(1), p. 113-127.
- Charters, S., Evershed, R. P., Quye, A., Blinkhorn, P. W. et Reeves, V. (1997). Simulation experiments for determining the use of ancient pottery vessels: the behaviour of epicuticular leaf wax during boiling of a leafy vegetable. *Journal of Archaeological Science* 24(1), p. 1-7.
- Choe, E. et Min, D. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of food science* 72(5), p. 77-86.
- Christie, W. W. (1989). *Gas chromatography and lipids: a practical guide*, Oily Press.
- Clark, K. A., Ikram, S. et Evershed, R. P. (2013). Organic chemistry of balms used in the preparation of pharaonic meat mummies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201315160.
- Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F. et Ribechini, E. (2005a). Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *Microchemical Journal* 79(1-2), p. 83-90.
- Colombini, M. P., Modugno, F. et Ribechini, E. (2005b). Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae. *Journal of Mass Spectrometry* 40(5), p. 675-687.
- Colombini, M. P., Modugno, F. et Ribechini, E. (2005c). Organic mass spectrometry in archaeology: evidence for Brassicaceae seed oil in Egyptian ceramic lamps. *Journal of Mass Spectrometry* 40(7), p. 890-898.
- Colombini, M., Giachi, G., Iozzo, M. et Ribechini, E. (2009). An Etruscan ointment from Chiusi (Tuscany, Italy): its chemical characterization. *Journal of Archaeological Science* 36(7), p. 1488-1495.
- Colombini, M. P., Modugno, F. et Ribechini, E. (2012). Archaeometric data from mass spectrometric analysis of organic materials: proteins, lipids, terpenoid resins,

- lignocellulosic polymers, and dyestuff. In Lee, M. S., dir., *Mass Spectrometry Handbook*, p. 797-828.
- Colonese, A. C., Lucquin, A., Guedes, E., Thomas, R., Best, J., Fothergill, B., Sykes, N., Foster, A., Miller, H. et Poole, K. (2017). The identification of poultry processing in archaeological ceramic vessels using in-situ isotope references for organic residue analysis. *Journal of Archaeological Science* 78, p. 179-192.
- Condamin, J., Formenti, F., Metais, M., Michel, M. et Blond, p. (1976). The application of gas chromatography to the tracing of oil in ancient amphorae. *Archaeometry* 18(2), p. 195-201.
- Condamin, J. et Formenti, F. (1978). Détection du contenu d'amphores antiques (huiles, vin). Etude méthodologique. *Revue d'archéométrie* 2(1), p. 43-58.
- Connan, J. et Nissenbaum, A. (2003). Conifer tar on the keel and hull planking 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(6), p. 709-719.
- Connan, J., Nieuwenhuys, O., Van As, A. et Jacobs, L. (2004). Bitumen in Early Ceramic Art: Bitumen-Painted Ceramics From Late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria). *Archaeometry* 46(1), p. 115-124.
- Connan, J., Kavak, O., Akin, E., Yalçın, M., Imbus, K. et Zumberge, J. (2006). Identification and origin of bitumen in Neolithic artefacts from Demirköy Höyük (8100 BC): comparison with oil seeps and crude oils from southeastern Turkey. *Organic Geochemistry* 37(12), p. 1752-1767.
- Connan, J., Zumberge, J., Imbus, K. et Moghaddam, A. (2008). The bituminous mixtures of Tall-e Abu Chizan: A Vth millennium BC settlement in southwestern Iran. *Organic Geochemistry* 39(12), p. 1772-1789.
- Connan, J., Kozbe, G., Kavak, O., Zumberge, J. et Imbus, K. (2013). The bituminous mixtures of Kavuşan Höyük (SE Turkey) from the end of the 3rd millennium (2000BC) to the Medieval period (AD 14th century): Composition and origin. *Organic Geochemistry* 54, p. 2-18.
- Constantin, C. et Kuijper, W. J. (2002). Utilisation de mousse comme dégraissant dans des céramiques néolithiques de France et de Belgique. *Bulletin de la Société préhistorique française* 99, p. 775-783.
- Convertini, F. (2010). Bilan des études réalisées sur la provenance de la céramique du Néolithique ancien en Méditerranée nord-occidentale. In Manen, C., Convertini, F., Binder, D. et Sénépart, I., dir., *Premières sociétés paysannes de Méditerranée occidentale : Structures des productions céramiques*. Société Préhistorique Française, p. 13-27.
- Cooper, I. et Tice, P. A. (1995). Migration studies on fatty acid amide slip additives from plastics into food simulants. *Food Additives & Contaminants* 12(2), p. 235-244.
- Copley, M. S. (2002). *Chemical investigations of pottery and palaeoenvironmental material from Qasr Ibrim, Egypt*. Thèse de doctorat, University of Bristol.

- Copley, M. S., Rose, P. J., Clapham, A., Edwards, D. N., Horton, M. C. et Evershed, R. P. (2001). Processing palm fruits in the Nile Valley-biomolecular evidence from Qasr Ibrim. *Antiquity* 75(289), p. 538-542.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Docherty, G., Mukherjee, A. J., Straker, V., Payne, S. et Evershed, R. P. (2003). Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100(4), p. 1524-1529.
- Copley, M. S., Hansel, F. A., Sadr, K. et Evershed, R. P. (2004). Organic residue evidence for the processing of marine animal products in pottery vessels from the pre-colonial archaeological site of Kasteelberg D east, South Africa. *South African Journal of Science* 100(5 & 6), p. 279-283.
- Copley, M., Berstan, R., Dudd, S., Aillaud, S., Mukherjee, A., Straker, V., Payne, S. et Evershed, R. P. (2005a). Processing of milk products in pottery vessels through British prehistory. *Antiquity* 79(306), p. 895-908.
- Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S. et Evershed, R. P. (2005b). Dairying in antiquity. I. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age. *Journal of Archaeological Science* 32(4), p. 485-503.
- Copley, M. S., Berstan, R., Mukherjee, A. J., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S. et Evershed, R. P. (2005c). Dairying in antiquity. III. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Neolithic. *Journal of Archaeological Science* 32(4), p. 523-546.
- Copley, M. S., Berstan, R., Straker, V., Payne, S. et Evershed, R. P. (2005d). Dairying in antiquity. II. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Bronze Age. *Journal of Archaeological Science* 32(4), p. 505-521.
- Copley, M. S., Bland, H. A., Rose, P., Horton, M. et Evershed, R. P. (2005e). Gas chromatographic, mass spectrometric and stable carbon isotopic investigations of organic residues of plant oils and animal fats employed as illuminants in archaeological lamps from Egypt. *Analyst* 130(6), p. 860-871.
- Correa-Ascencio, M. et Evershed, R. P. (2013). High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Methods* 6, p. 1330-1340.
- Cotte, J. et Cotte, C. (1917). Analyses de résidus organiques de l'époque néolithique (Caverne de l'Adaouste). *Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris* 8(1), p. 66-115.
- Courtin, J. (1976). Le Néolithique ancien de la Grotte Lombard, Saint-Vallier-de-Thiey (Alpes-Maritimes). *Bulletin de la Société préhistorique française. Comptes rendus des séances mensuelles* 73, p. 142-149.
- Courtin, J. (1982). Circonscription de Provence-Alpes-Côte d'Azur. *Gallia préhistoire* 25(2), p. 509-538.
- Courtin, J. (1994). Avant-propos. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 11-12.



- Courty, M.-A. et Roux, V. (1995). Identification of wheel throwing on the basis of ceramic surface features and microfabrics. *Journal of Archaeological Science* 22(1), p. 17-50.
- Craig, O. E. et Collins, M. J. (2000). An improved method for the immunological detection of mineral bound protein using hydrofluoric acid and direct capture. *Journal of Immunological Methods* 236(1-2), p. 89-97.
- Craig, O., Mulville, J., Pearson, M. P., Sokol, R., Gelsthorpe, K., Stacey, R. et Collins, M. (2000). Archaeology - Detecting milk proteins in ancient pots. *Nature* 408(6810), p. 312-312.
- Craig, O. E. et Collins, M. J. (2002). The removal of protein from mineral surfaces: implications for residue analysis of archaeological materials. *Journal of Archaeological Science* 29(10), p. 1077-1082.
- Craig, O. E., Chapman, J., Figler, A., Patay, P., Taylor, G. et Collins, M. J. (2003). Milk jugs' and other myths of the copper age of central Europe. *European Journal of Archaeology* 6(3), p. 251-265.
- Craig, O. E., Love, G. D., Isaksson, S., Taylor, G. et Snape, C. E. (2004). Stable carbon isotopic characterisation of free and bound lipid constituents of archaeological ceramic vessels released by solvent extraction, alkaline hydrolysis and catalytic hydrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71(2), p. 613-634.
- Craig, O. E., Chapman, J., Heron, C., Willis, L. H., Bartosiewicz, L., Taylor, G., Whittle, A. et Collins, M. (2005a). Did the first farmers of central and eastern Europe produce dairy foods? *Antiquity* 79(306), p. 882-894.
- Craig, O. E., Taylor, G., Mulville, J., Collins, M. et Parker Pearson, M. (2005b). The identification of prehistoric dairying activities in the Western Isles of Scotland: an integrated biomolecular approach. *Journal of Archaeological Science* 32(1), p. 91-103.
- Craig, O. E., Forster, M., Andersen, S. H., Koch, E., Crombe, P., Milner, N. J., Stern, B., Bailey, G. N. et Heron, C. (2007). Molecular and isotopic demonstration of the processing of aquatic products in northern European prehistoric pottery. *Archaeometry* 49, p. 135-152.
- Craig, O. E., Steele, V. J., Fischer, A., Hartz, S., Andersen, S. H., Donohoe, P., Glykou, A., Saul, H., Jones, D. M., Koch, E. et Heron, C. (2011). Ancient lipids reveal continuity in culinary practices across the transition to agriculture in Northern Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108(44), p. 17910-17915.
- Craig, O. E., Allen, R. B., Thompson, A., Stevens, R. E., Steele, V. J. et Heron, C. (2012). Distinguishing wild ruminant lipids by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26(19), p. 2359-2364.
- Craig, O. E., Saul, H., Lucquin, A., Nishida, Y., Taché, K., Clarke, L., Thompson, A., Altoft, D. T., Uchiyama, J., Ajimoto, M., Gibbs, K., Isaksson, S., Heron, C. et Jordan, P. (2013). Earliest evidence for the use of pottery. *Nature* 496(7445), p. 351-354.

- Craig, O. E., Shillito, L.-M., Albarella, U., Viner-Daniels, S., Chan, B., Cleal, R., Ixer, R., Jay, M., Marshall, P. et Simmons, E. (2015). Feeding Stonehenge: cuisine and consumption at the Late Neolithic site of Durrington Walls. *Antiquity* 89(347), p. 1096-1109.
- Cramp, L. J. (2008). *Foodways and identity: organic residue analysis of Roman mortaria and other pottery*. Thèse de doctorat, University of Reading.
- Cramp, L. J., Evershed, R. P. et Eckardt, H. (2011). What was a mortarium used for? Organic residues and cultural change in Iron Age and Roman Britain. *Antiquity* 85(330).
- Cramp, L. et Evershed, R. P. (2014). Reconstructing aquatic resource exploitation in human prehistory using lipid biomarkers and stable isotopes. *Treatise on Geochemistry* 14, p. 319-339.
- Cramp, L. J., Evershed, R. P., Lavento, M., Halinen, P., Mannermaa, K., Oinonen, M., Kettunen, J., Perola, M., Onkamo, P. et Heyd, V. (2014a). Neolithic dairy farming at the extreme of agriculture in northern Europe. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 281(1791), e20140819.
- Cramp, L. J., Jones, J., Sheridan, A., Smyth, J., Whelton, H., Mulville, J., Sharples, N. et Evershed, R. P. (2014b). Immediate replacement of fishing with dairying by the earliest farmers of the northeast Atlantic archipelagos. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 281(1780), e20132372.
- Cramp, L. J. et Evershed, R. P. (2015). Reading the residues: the use of chromatographic and mass spectrometric techniques for reconstructing the role of kitchen and other domestic vessels in Roman Antiquity. In Spataro, M. et Villing, A., dir., *Ceramics, Cuisine and Culture: the Archaeology and Science of Kitchen Pottery in the Ancient Mediterranean World*, Oxford, Oxbow, p. 125-140.
- Cramp, L. J., Whelton, H., Sharples, N., Mulville, J. et Evershed, R. P. (2015). Contrasting patterns of resource exploitation on the Outer Hebrides and Northern Isles of Scotland during the Late Iron Age and Norse Period revealed through organic residues in pottery. *Journal of the North Atlantic* 9, p. 134-151.
- Crane, E. E. (2011). *The world history of beekeeping and honey hunting*. London, International Bee Research Association.
- Crombé, P. (2009). Early pottery in hunter-gatherer societies of Western Europe. In Jordan, P. et Zvelebil, M., dir., *Ceramics before farming: The dispersal of pottery among prehistoric Eurasian hunter-gatherers*, Left Coast Press, p. 477-498.
- Crown, P. L. et Hurst, W. J. (2009). Evidence of cacao use in the Prehispanic American Southwest. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106(7), p. 2110-2113.
- Crowther, A. (2012). The differential survival of native starch during cooking and implications for archaeological analyses: a review. *Archaeological and Anthropological Sciences* 4(3), p. 221-235.
- Cullen, T. et Keller, D. R. (1990). The greek pithos through time: Multiple functions and diverse imagery. In Kingery, W. D., dir., *The Changing Roles of Ceramics in Society: 26,000 BP to the Present*, The American Ceramic Society, Inc. 5, p. 183-209.

## D

- Dal Ri, L. et Tecchiati, U. (2003). Una distilleria per la pece della fine dell'età del Bronzo dal lago di Ledro nel Trentino (loc. Longhini-Assat). In Schneckenburger, G., dir., *Attraverso le Alpi. Uomini, Vie, Beni*. Stuttgart, Konrad Theiss Verlag, p. 175-181.
- Dallongeville, S., Garnier, N., Casasola, D. B., Bonifay, M., Rolando, C. et Tokarski, C. (2011). Dealing with the identification of protein species in ancient amphorae. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399(9), p. 3053-3063.
- Davey, C. J. (1979). Some ancient Near Eastern pot bellows. *Levant* 11(1), p. 101-111.
- De Ceuninck, G. (1994). Forme, fonction, ethnologie : approche ethnoarchéologique des céramiques du Delta inférieur du Niger (Mali). In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 161-178.
- De Crits, E. (1994). Style et technique : comparaison interethnique de la poterie subsaharienne. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 343-350.
- de Lanfranchi, F. (2005). De la technologie de la fabrication de l'huile d'oléastre à sa consommation : l'exemple corso-sarde. In Marinval, P., dir., *Modernité archéologique d'un arbre millénaire: l'olivier*. AITAE, Centre d'Anthropologie, AEP, Toulouse, p. 117-135.
- De Man, W. (1985). The effect of genotype and environment on the fatty acid content of barley (*Hordeum vulgare* L.) grains. *Plant, Cell & Environment* 8(8), p. 571-577.
- De Stefanis, C. (en cours). *Systèmes techniques des derniers chasseurs-cueilleurs et des premiers agro-pasteurs du domaine liguro-provençal (7000-5500 av. JC) : approche fonctionnelle*. Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur.
- DeBoer, W. R. et Lathrap, D. W. (1979). The Making and Breaking of Shipibo-Conibo Ceramics. In Kramer, C., dir., *Ethnoarchaeology: Implications of Ethnography for Archaeology*, p. 102-138.
- Debono Spiteri, C. (2012). *Pottery use at the transition to agriculture in the western Mediterranean. Evidence from biomolecular and isotopic characterisation of organic residues in Impressed/Cardial Ware vessels*. Thèse de doctorat, University of York.
- Debono Spiteri, C., Gillis, R. E., Roffet-Salque, M., Castells Navarro, L., Guilaine, J., Manen, C., Muntoni, I. M., Segui, M. S., Urem-Kotsou, D., Whelton, H. L., Craig, O. E., Vigne, J.-D. et Evershed, R. P. (2016). Regional asynchronicity in dairy production and processing in early farming communities of the northern Mediterranean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113(48), p. 13594-13599.
- Decavallas, O. (2011). *Etude de l'alimentation dans le domaine égéen au Néolithique et à l'Age du bronze à partir de l'analyse chimique de résidus organiques conservés dans les poteries*. Thèse de doctorat, Université Michel de Montaigne Bordeaux 3.

- Deforce, K., Bastiaens, J., Van Calster, H. et Vanhoutte, S. (2009). Iron Age acorns from Boezinge (Belgium): the role of acorn consumption in prehistory. *Archäologisches Korrespondenzblatt* 12(3), p. 381-392.
- DeLaune, R., Reddy, C. et Patrick, W. (1981). Organic matter decomposition in soil as influenced by pH and redox conditions. *Soil Biology and Biochemistry* 13(6), p. 533-534.
- Delhon, C., Binder, D., Verdin, P. et Mazuy, A. (2016). Phytoliths as a seasonality indicator? The example of the Neolithic site of Pendimoun, South-Eastern France. Communication orale présentée au congrès 10<sup>th</sup> *International Meeting on Phytolith Research*, Aix-en-provence, septembre 2016.
- Den Dooren De Jong, I., Dauvillier, M. M. et Roman, W. (1961). On the formation of adipocere from fats. *Antonie Van Leeuwenhoek* 27(1), p. 337-361.
- Demoule, J. (1994). La céramique comme marqueur social : variabilité spatiale et chronologique. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 473-492.
- DeNiro, M. J. et Epstein, S. (1978). Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et cosmochimica acta* 42(5), p. 495-506.
- DeNiro, M. J. (1987). Stable isotopy and archaeology. *American Scientist* 75(2), p. 182-191.
- Desse-Berset, N. et Desse, J. (1999). Les poissons. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 36-50.
- Deuser, W., Degens, E. et Guillard, R. (1968). Carbon isotope relationships between plankton and sea water. *Geochimica et cosmochimica acta* 32(6), p. 657-660.
- Diallo, B., Vanhaelen, M. et Gosselain, O. (1995). Plant constituents involved in coating practices among traditional African potters. *Experientia* 51(1), p. 95-97.
- Dickson, J. H. (1978). Bronze age mead. *Antiquity* 52(205), p. 108-113.
- Dommelier-Espejo, S. et Pétrequin, P. (2016). Analyses paléoparasitologiques à Clairvaux et à Chalain. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 1175-1192.
- Drieu, L., Mirabaud, S., Roffet-Salque, M., Blasco, T., Pétrequin, P., Pétrequin, A.-M., Evershed, R. P. et Regert, M. (en cours de rédaction). Defining pottery use and exploitation of natural products at Clairvaux XIV during the Middle Neolithic.
- Drouin, S., Boussafir, M., Robert, J.-L., Alberic, P. et Durand, A. (2010). Carboxylic acid sorption on synthetic clays in sea water: In vitro experiments and implications for organo-clay behaviour under marine conditions. *Organic Geochemistry* 41(2), p. 192-199.
- Dubois, V., Breton, S., Linder, M., Fanni, J. et Parmentier, M. (2007). Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109(7), p. 710-732.

- Dudd, S. N. (1999). *Molecular and isotopic characterisation of animal fats in archaeological pottery*. Thèse de doctorat, University of Bristol.
- Dudd, S. N. et Evershed, R. P. (1998). Direct demonstration of milk as an element of archaeological economies. *Science* 282(5393), p. 1478-1481.
- Dudd, S. N., Regert, M. et Evershed, R. P. (1998). Assessing microbial lipid contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Organic Geochemistry* 29(5-7), p. 1345-1354.
- Dudd, S. N. et Evershed, R. P. (1999). Unusual triterpenoid fatty acyl ester components of archaeological birch bark tars. *Tetrahedron Letters* 40(2), p. 359-362.
- Dudd, S. N., Evershed, R. P. et Gibson, A. M. (1999). Evidence for varying patterns of exploitation of animal products in different prehistoric pottery traditions based on lipids preserved in surface and absorbed residues. *Journal of Archaeological Science* 26(12), p. 1473-1482.
- Dufraisse, A. (2016). Analyses anthracologiques de Clairvaux/La Motte-aux-Magnins V et Clairvaux XIV. Approche paléoenvironnementale. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 1355-1364.
- Duistermaat, K. (2016). The organization of pottery production. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 114-147.
- Dunne, J., Evershed, R. P., Salque, M., Cramp, L., Bruni, S., Ryan, K., Biagetti, S. et di Lernia, S. (2012). First dairying in green Saharan Africa in the fifth millennium BC. *Nature* 486(7403), p. 390-394.
- Dunne, J., Evershed, R. P., Cramp, L., Bruni, S., Biagetti, S. et di Lernia, S. (2013). The beginnings of dairying as practised by pastoralists in 'green' Saharan Africa in the 5th millennium BC. *Documenta Praehistorica* 40, p. 118-130.
- Dunne, J., Mercuri, A. M., Evershed, R. P., Bruni, S. et di Lernia, S. (2016). Earliest direct evidence of plant processing in prehistoric Saharan pottery. *Nature Plants* 3, p. 16194-16199.
- Duplaix-Rata, A. (1995). Les dépôts alimentaires carbonisés. In Pétrequin, P. dir., *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-lacs et de Chalain (Jura), III, Chalain station 3, 3200-2900 av. J.-C.* Maison des Sciences de l'Homme, Paris, vol. 2, p. 733-746.
- Dzbynski, A. (2006). Un nouveau phénomène métrologique dans l'Europe néolithique. *Bulletin de la Société préhistorique française* 103, p. 163-163.

## E

- Echallier, J.-C. (1984). Éléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques. *Documents d'Archéologie Méridionale «Méthodes et techniques»* 3, p. 3-41.

- Echallier, J.-C. et Courtin, J. (1994). La céramique du Néolithique ancien et moyen de Fontbrégoua (Var) : approche typométrique. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 131-146.
- Eckmeier, E. et Wiesenberg, G. L. (2009). Short-chain n-alkanes (C16–20) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *Journal of Archaeological Science* 36(7), p. 1590-1596.
- Eerkens, J. W. (2005). GC–MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the western Great Basin of North America. *Archaeometry* 47(1), p. 83-102.
- Eerkens, J. W. (2007). Organic residue analysis and the decomposition of fatty acids in ancient potsherds. In Barnard, H. et Eerkens, J. W., dir., *Theory and practice of archaeological residue analysis*. Oxford, Archaeopress, p. 90.
- Egito, A., Girardet, J.-M., Laguna, L., Poirson, C., Molle, D., Miclo, L., Humbert, G. et Gaillard, J.-L. (2007). Milk-clotting activity of enzyme extracts from sunflower and albizia seeds and specific hydrolysis of bovine  $\kappa$ -casein. *International Dairy Journal* 17(7), p. 816-825.
- Eglinton, G. et Calvin, M. (1967). Chemical fossils. *Scientific American* 216, p. 32-43.
- Eglinton, G. et Hamilton, R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science* 156(3780), p. 1322-1335.
- Eglinton, G., Logan, G. A., Ambler, R., Boon, J. et Perizonius, W. (1991). Molecular preservation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 333(1268), p. 315-328.
- Elarde, V. D. (1970). Precision tolerance ceramic and method of preparing same, Brevet US 3549393 A.
- Elarde, V. D., Gajewski, H. M. et Potocki, E. A. (1968). Process of making a fired ceramic article, and article obtained thereby, Brevet US 3361583.
- Elburg, R. et Stäuble, H. (2011). Des objets conservés miraculeusement. In Hauzeur, A., Jadin, I. et Jungels, C., dir., *5000 ans avant J.-C., La grande migration? Le Néolithique ancien dans la collection Louis Éloy*, Service du Patrimoine culturel 3, p. 149-154.
- Engels, L., Bavay, L. et Tsingarida, A. (2009). Calculating Vessel Capacities: A new web-based solution. *Shapes and Uses of Greek Vases (7th-4th centuries BC)*. In *Proceedings of the Symposium held at the Université libre de Bruxelles 27-29 April 2006*, CReA-Patrimoine.
- Ericson, J. E. et de Atley, S. P. (1976). Reconstructing ceramic assemblages: An experiment to derive the morphology and capacity of parent vessels from sherds. *American Antiquity* 41, p. 484-489.
- Ertuğ, F. (2000). Linseed oil and oil mills in central Turkey. *Flax/Linum and Eruca*, important oil plants of Anatolia. *Anatolian studies* 50, p. 171-185.
- Evershed, R. P. (1990). Lipids from samples of skin from seven Dutch bog bodies: preliminary report. *Archaeometry* 32(2), p. 139-153.

- Evershed, R. P. (1993). Biomolecular archaeology and lipids. *World Archaeology* 25(1), p. 74-93.
- Evershed, R. P. (2008a). Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50, p. 895-924.
- Evershed, R. P. (2008b). Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40(1), p. 26-47.
- Evershed, R. P., Jerman, K. et Eglinton, G. (1985). Pine wood origin for pitch from the Mary Rose.
- Evershed, R. P. et Connolly, R. (1988). Lipid preservation in Lindow man. *Naturwissenschaften* 75(3), p. 143-145.
- Evershed, R. P., Heron, C. et Goad, L. J. (1990). Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst* 115(10), p. 1339-1342.
- Evershed, R. P., Heron, C., Charters, S. et Goad, L. J. (1991a). The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation and application. *Proceedings of the British Academy* 77, p. 187-208.
- Evershed, R., Heron, C. et Goad, L. (1991b). Epicuticular wax components preserved in potsherds as chemical indicators of leafy vegetables in ancient diets. *Antiquity* 65(248), p. 540-544.
- Evershed, R. P., Arnot, K. I., Collister, J., Eglinton, G. et Charters, S. (1994). Application of isotope ratio monitoring gas-chromatography mass-spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origin. *Analyst* 119(5), p. 909-914.
- Evershed, R. P., Charters, S. et Quye, A. (1995a). Interpreting lipid residues in archaeological ceramics: preliminary results from laboratory simulations of vessel use and burial. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 352, p. 85-96.
- Evershed, R. P., Stott, A. W., Raven, A., Dudd, S. N., Charters, S. et Leyden, A. (1995b). Formation of long-chain ketones in ancient-pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Tetrahedron Letters* 36(48), p. 8875-8878.
- Evershed, R. P. et Tuross, N. (1996). Proteinaceous material from potsherds and associated soils. *Journal of Archaeological Science* 23(3), p. 429-436.
- Evershed, R. P., Bland, H. A., van Bergen, P. F., Carter, J. F., Horton, M. C. et Rowley-Conwy, P. A. (1997a). Volatile compounds in archaeological plant remains and the Maillard reaction during decay of organic matter. *Science* 278(5337), p. 432-433.
- Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Stott, A. W., Lawrence, G. J., Gibson, A. M., Conner, A., Blinkhorn, P. W. et Reeves, V. (1997b). New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery. *Naturwissenschaften* 84(9), p. 402-406.
- Evershed, R. P., Vaughan, S. J., Dudd, S. N. et Soles, J. S. (1997c). Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from Late Minoan Crete. *Antiquity* 71(274), p. 979-985.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Charters, S., Mottram, H., Stott, A. W., Raven, A., van Bergen, P. F. et Bland, H. A. (1999). Lipids as carriers of anthropogenic signals

- from prehistory. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* 354(1379), p. 19-31.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Buckley, S. A. et Crossman, Z. (2002a). Chemistry of archaeological animal fats. *Accounts of Chemical Research* 35(8), p. 660-668.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S. et Mukherjee, A. (2002b). Identification of animal fats via compound specific  $\delta^{13}\text{C}$  values of individual fatty acids: assessments of results for reference fats and lipid extracts of archaeological pottery vessels. *Documenta Praehistorica* 21, p. 73-96.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Anderson-Stojanovic, V. R. et Gebhard, E. R. (2003). New chemical evidence for the use of combed ware pottery vessels as beehives in ancient Greece. *Journal of Archaeological Science* 30(1), p. 1-12.
- Evershed, R. P., Berstan, R., Grew, F., Copley, M. S., Charmant, A. J. H., Barham, E., Mottram, H. R. et Brown, G. (2004). Formulation of a Roman cosmetic. *Nature* 432(7013), p. 35-36.
- Evershed, R. P. et Lockheart, M. J. (2007). Lipids. In Briggs, D. et Crowther, R. P., dir., *Palaeobiology II*, Oxford, Blackwell Science, p. 247-253.
- Evershed, R. P., Copley, M. S., Dickson, L. et Hansel, F. A. (2008a). Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels. *Archaeometry* 50(1), p. 101-113.
- Evershed, R. P., Payne, S., Sherratt, A. G., Copley, M. S., Coolidge, J., Urem-Kotsu, D., Kotsakis, K., Özdoğan, M., Özdoğan, A. E., Nieuwenhuys, O., Akkermans, P., Bailey, D., Andeescu, R. R., Campbell, S., Farid, S., Hodder, I., Yalman, N., Özbaşaran, M., Biçakci, E., Garfinkel, Y., Levy, T. et Burton, M. M. (2008b). Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding. *Nature* 455(7212), p. 528-531.

## F

- Fabian, C., Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Baritz, R., Haslinger, E. et Team, T. G. P. (2014). GEMAS: Spatial distribution of the pH of European agricultural and grazing land soil. *Applied Geochemistry* 48, p. 207-216.
- Fanti, L. (2015). *La fonction des récipients céramiques dans les sociétés du Néolithique moyen B (4500-4000 cal BC) en Sardaigne centre-occidentale (Italie): Indices fonctionnels, économiques, interculturels à partir de l'analyse des caractéristiques morphométriques, des résidus organiques et des traces d'usure des poteries*. Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis.
- Fanti, L., Drieu, L., Mazuy, A., Blasco, T., Lugliè, C., Regert, M. et Usai, A. (en cours). Investigating behaviors of Middle Neolithic B societies in Sardinia (Italy, 4500-4000 cal BC) through a multistep analysis of pottery use.



- Fanucci, F. et Firpo, M. (1999). Inquadramento geologico. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 12-17.
- Faraco, M., Pennetta, A., Fico, D., Eramo, G., Beqiraj, E., Muntoni, I. M. et De Benedetto, G. E. (2016). Bitumen in potsherds from two Apulian Bronze Age settlements, Monopoli and Torre Santa Sabina: Composition and origin. *Organic Geochemistry* 93, p. 22-31.
- Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R. et Hubick, K. T. (1989). Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of plant biology* 40(1), p. 503-537.
- Ferraris, M. et Ottomano, C. (1997). Pottery analyses. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 339-348.
- Foley, B. P., Dellaporta, K., Sakellariou, D., Bingham, B. S., Camilli, R., Eustice, R. M., Evagelistis, D., Ferrini, V. L., Katsaros, K. et Kourkoumelis, D. (2009). The 2005 Chios ancient shipwreck survey: new methods for underwater archaeology. *Hesperia: The Journal of the American School of Classical Studies at Athens* 78, p. 269-305.
- Foley, B. P., Hansson, M. C., Kourkoumelis, D. P. et Theodoulou, T. A. (2012). Aspects of ancient Greek trade re-evaluated with amphora DNA evidence. *Journal of Archaeological Science* 39(2), p. 389-398.
- Frankel, E., Neff, W., Rohwedder, W., Khambay, B., Garwood, R. et Weedon, B. (1977). Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. I. Methyl oleate. *Lipids* 12(11), p. 901-907.
- Fraser, S. E., Insoll, T., Thompson, A. et van Dongen, B. E. (2012). Organic geochemical analysis of archaeological medicine pots from Northern Ghana. The multi-functionality of pottery. *Journal of Archaeological Science* 39(7), p. 2506-2514.
- Freestone, I. C. et Middleton, A. P. (1987). Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine* 51(1), p. 21-31.
- Friedli, H., Lötscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. et Stauffer, B. (1986). Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries. *Nature* 324(6094), p. 237-238.
- Frith, J., Appleby, R., Stacey, R. et Heron, C. (2004). Sweetness and light: chemical evidence of beeswax and tallow candles at Fountains Abbey, North Yorkshire. *Medieval archaeology: Journal of the Society for Medieval Archaeology* 48, p. 220-228.

## G

- Gabasio, M., Evin, J., Arnal, G. B. et Andrieux, P. (1986). Origins of carbon in potsherds. *Radiocarbon* 28(2A), p. 711-718.

- Gabriele, M. (2014). *La circolazione delle ceramiche del Neolitico nel medio e alto Tirreno e nell'area ligure-provenzale. Studi di provenienza*. Thèse de doctorat, Università di Pisa et Université de Nice Sophia-Antipolis.
- Gadot, Y., Finkelstein, I., Iserlis, M., Maeir, A. M., Nahshoni, P. et Namdar, D. (2014). Tracking down cult: production, function and content of chalices in Iron Age Philistia. *Tel Aviv* 41(1), p. 55-76.
- Gallay, A. (2012). Utilisation de la céramique d'origine somono et peul chez les pêcheurs bozo du Delta intérieur du Niger (Mali). *Afrique: Archéologie & Arts* 8, p. 45-84.
- Garnier, N. (2013). L'analyse des résidus d'imprégnations organiques de la céramique. In Margarit, X., Orgeval, M., Castin, T., Fabre, E. et Garziano, A., dir., *Le site néolithique final de Ponteau (Martigues, Bouches-du-Rhône), rapport 2013 de fouille archéologique programmée triennale*, p. 92-105
- Garnier, N., Cren-Olivé, C., Rolando, C. et Regert, M. (2002). Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 74(19), p. 4868-4877.
- Garnier, N., Richardin, P., Cheynier, V. et Regert, M. (2003). Characterization of thermally assisted hydrolysis and methylation products of polyphenols from modern and archaeological vine derivatives using gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 493(2), p. 137-157.
- Garnier, N., Rolando, C., Hotje, J. M. et Tokarski, C. (2009). Analysis of archaeological triacylglycerols by high resolution nanoESI, FT-ICR MS and IRMPD MS/MS: Application to 5th century BC-4th century AD oil lamps from Olbia (Ukraine). *International Journal of Mass Spectrometry* 284(13), p. 47-56.
- Garnier, N. et Valamoti, S. M. (2016). Prehistoric wine-making at Dikili Tash (Northern Greece): Integrating residue analysis and archaeobotany. *Journal of Archaeological Science* 74, p. 195-206.
- Gay, M.-C. (1979). Analyse chimique de produits contenus dans un vase Néolithique de l'abri Jean-Cros. In Guilaine, J., dir., *L'abri Jean-Cros. Essai d'approche d'un groupe humain du Néolithique ancien dans son environnement*. Toulouse, Centre d'Anthropologie des Sociétés Rurales, p. 370.
- Gerbault, P., Roffet-Salque, M., Evershed, R. P. et Thomas, M. G. (2013). How long have adult humans been consuming milk? *IUBMB life* 65(12), p. 983-990.
- Ghisotti, F. (1997). Shells of sea molluscs in the cave of Arene Candide In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 137-142.
- Giesche, H. (2006). Mercury porosimetry: a general (practical) overview. *Particle & particle systems characterization* 23(1), p. 9-19.
- Giligny, F. (1990). La reconnaissance des formes céramiques : une approche typologique formalisée. *Histoire & mesure* V(1/2), p. 89-105.

- Giorgi, G., Salvini, L. et Pecci, A. (2010). The meals in a Tuscan building yard during the Middle Age. Characterization of organic residues in ceramic potsherds. *Journal of Archaeological Science* 37(7), p. 1453-1457.
- Glick, D. P. (1936). The Microbiology of Aging Clays. *Journal of The American Ceramic Society* 19(1-12), p. 169-170.
- Godon, M. et Lepère, C. (2006). Les estèques en céramique du Chasséen provençal : des outils simples? In Astruc, L., Bon, F., Léa, V., Milcent, P.-Y., Philibert, S., dir., *Normes techniques et pratiques sociales: de la simplicité des outillages pré-et protohistoriques. XXVI<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 235-242.
- Goldenberg, L., Neumann, R. et Weiner, S. (2014). Microscale distribution and concentration of preserved organic molecules with carbon-carbon double bonds in archaeological ceramics: relevance to the field of residue analysis. *Journal of Archaeological Science* 42, p. 509–518.
- Gomart, L., Weiner, A., Gabriele, M., Durrenmath, G., Sorin, S., Angeli, L., Colombo, M., Fabbri, C., Maggi, R., Panelli, C., Pisani, D. F., Radi, G., Tozzi, C. et Binder, D. (sous presse). Newly identified pottery manufacturing technology reveals multiple trajectories of farming introduction into Southern Europe. *Antiquity*.
- Gosselain, O. P. (1992a). Technology and style: Potters and pottery among Bafia of Cameroon. *Man* 27(3), p. 559-586.
- Gosselain, O. P. (1992b). Bonfire of the enquiries. Pottery firing temperatures in archaeology: What for? *Journal of Archaeological Science* 19(3), p. 243-259.
- Gosselain, O. P. (2002). *Poteries du Cameroun méridional : styles techniques et rapports à l'identité*. CRA-Monographie 26, Paris.
- Gosselain, O. P. et Livingstone Smith, A. (2005). The source: clay selection and processing practices in sub-Saharan Africa. In Livingstone Smith, A., Bosquet, D. et Martineau, R., dir., *Pottery Manufacturing Processes: Reconstitution and Interpretation. Acts of the XIVth UISPP Congress, Liège, 2-8 September 2001. British Archaeological Reports (BAR) International Series 1349(2.1)*, p. 33-47.
- Goudédranche, H., Fauquant, J. et Maubois, J.-L. (2000). Fractionation of globular milk fat by membrane microfiltration. *Le lait* 80(1), p. 93-98.
- Gouin, P. (1990). Rapes, jarres et faisselles : la production et l'exportation des produits laitiers dans l'Indus du 3<sup>e</sup> millénaire. *Paléorient* 16(2), p.37-54.
- Gouin, P. (1994). Sources, principes et techniques de l'archéologie des laitages In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 147-160.
- Gouin, P. (1997). Ancient oriental dairy techniques derived from archaeological evidence. *Food and Foodways* 7(3), p. 157-188.
- Gouin, P. et Bourgeois, G. (1995). Résultats d'une analyse de traces organiques fossiles dans une «faisselle» harappéenne. *Paléorient* 21(1), p. 125-128.

- Gregg, M. W. (2009). *Organic residue analysis and the earliest uses of pottery in the ancient Middle East*. Thèse de doctorat, University of Toronto.
- Gregg, M. W., Stern, B. et Brettell, R. (2007). Bitumen in Neolithic Iran: biomolecular and isotopic evidence. In Glascock, M. D., Speakman, R. J., Popelka-Filcoff, R. S., dir., *Archaeological Chemistry: Analytical Methods and Interpretation*. American Chemical Society, Oxford University Press, p. 137-151.
- Gregg, M. W., Banning, E. B., Gibbs, K. et Slater, G. F. (2009). Subsistence practices and pottery use in Neolithic Jordan: molecular and isotopic evidence. *Journal of Archaeological Science* 36(4), p. 937-946.
- Gregg, M. W. et Slater, G. F. (2010). A new method for extraction, isolation and transesterification of free fatty acids from archaeological pottery. *Archaeometry* 52, p. 833-854.
- Griffiths, D. M. (1978). Use-marks on historic ceramics: a preliminary study. *Historical Archaeology* 12, p. 68-81.
- Guarrera, P. M., Forti, G. et Marignoli, S. (2005). Ethnobotanical and ethnomedicinal uses of plants in the district of Acquapendente (Latium, Central Italy). *Journal of Ethnopharmacology* 96(3), p. 429-444.
- Guasch-Jané, M. R., Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O. et Lamuela-Raventós, R. M. (2004). Liquid chromatography with mass spectrometry in tandem mode applied for the identification of wine markers in residues from ancient Egyptian vessels. *Analytical Chemistry* 76(6), p. 1672-1677.
- Guasch-Jané, M. R., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O. et Lamuela-Raventós, R. M. (2006a). The origin of the ancient Egyptian drink *Shedeh* revealed using LC/MS/MS. *Journal of Archaeological Science* 33(1), p. 98-101.
- Guasch-Jané, M. R., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O. et Lamuela-Raventós, R. M. (2006b). First evidence of white wine in ancient Egypt from Tutankhamun's tomb. *Journal of Archaeological Science* 33(8), p. 1075-1080.
- Gülz, P.-G. (1994). Epicuticular leaf waxes in the evolution of the plant kingdom. *Journal of Plant Physiology* 143(4), p. 453-464.

## H

- Hally, D. J. (1986). The identification of vessel function: A case study from northwest Georgia. *American Antiquity* 51(2), p. 267-295.
- Hansel, F. A., Copley, M. S., Madureira, L. A. S. et Evershed, R. P. (2004). Thermally produced  $\omega$ -(o-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 45(14), p. 2999-3002.

- Hansel, F. A. et Evershed, R. P. (2009). Formation of dihydroxy acids from *Z*-monounsaturated alkenoic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 50(40), p. 5562-5564.
- Hansel, F. A., Bull, I. D. et Evershed, R. P. (2011). Gas chromatographic mass spectrometric detection of dihydroxy fatty acids preserved in the 'bound' phase of organic residues of archaeological pottery vessels. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25(13), p. 1893-1898.
- Haslam, E. (1989). Plant polyphenols: vegetable tannins revisited. In Phillipson, J. D., Ayres, D. C. et Baxter, H., dir., *Chemistry and Pharmacology of Natural Products*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hansson, M. C. et Foley, B. P. (2008). Ancient DNA fragments inside Classical Greek amphoras reveal cargo of 2400-year-old shipwreck. *Journal of Archaeological Science* 35(5), p. 1169-1176.
- Harry, K. G., Frink, L., O'Toole, B. et Charest, A. (2009). How to make an unfired clay cooking pot: Understanding the technological choices made by Arctic potters. *Journal of Archaeological Method and Theory* 16(1), p. 33-50.
- Hartgers, W. A., Damsté, J. S. S. et de Leeuw, J. W. (1995). Curie-point pyrolysis of sodium salts of functionalized fatty acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 34(2), p. 191-217.
- Hastorf, C. A. et DeNiro, M. J. (1985). Reconstruction of prehistoric plant production and cooking practices by a new isotopic method. *Nature* 315, p. 489-491.
- Hayden, B. (2009). Foreword. In Jordan, P. et Zvelebil, M., dir., *Ceramics before farming: The dispersal of pottery among prehistoric Eurasian hunter-gatherers*, Left Coast Press, p. 19-26.
- Hayek, E. W., Krenmayr, P., Lohninger, H., Jordis, U., Moche, W. et Sauter, F. (1990). Identification of archaeological and recent wood tar pitches using gas chromatography/mass spectrometry and pattern recognition. *Analytical Chemistry* 62(18), p. 2038-2043.
- Hayek, E. W., Krenmayr, P., Lohninger, H., Jordis, U., Sauter, F. et Moche, W. (1991). GC/MS and chemometrics in archaeometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry* 340(3), p. 153-156.
- Heaton, K., Solazzo, C., Collins, M. J., Thomas-Oates, J. et Bergstrom, E. T. (2009). Towards the application of desorption electrospray ionisation mass spectrometry (DESI-MS) to the analysis of ancient proteins from artefacts. *Journal of Archaeological Science* 36(10), p. 2145-2154.
- Heaton, T. H. (1999). Spatial, species, and temporal variations in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of C<sub>3</sub> plants: implications for palaeodiet studies. *Journal of Archaeological Science* 26(6), p. 637-649.
- Hedges, J. I. (1977). The association of organic molecules with clay minerals in aqueous solutions. *Geochimica et cosmochimica acta* 41(8), p. 1119-1123.

- Heimann, R., B. (2016). X-Ray Powder Diffraction (XRPD). In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 327-341.
- Helmer, D., Gourichon, L., Sidi Maamar, H. et Vigne, J.-D. (2005). L'élevage des caprinés néolithiques dans le sud-est de la France : saisonnalité des abattages, relations entre grottes-bergeries et sites de plein air. *Anthropozoologica* 40(1), p. 167-189.
- Henrickson, E. F. et McDonald, M. (1983). Ceramic form and function: an ethnographic search and an archeological application. *American anthropologist* 85(3), p. 630-643.
- Heron, C., Evershed, R. P. et Goad, L. J. (1991). Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds. *Journal of Archaeological Science* 18(6), p. 641-659.
- Heron, C. et Evershed, R. P. (1993). The analysis of organic residues and the study of pottery use. *Archaeological method and theory* 5, p. 247-284.
- Heron, C., Nemcek, N., Bonfield, K., Dixon, D. et Ottaway, B. (1994). The chemistry of Neolithic beeswax. *Naturwissenschaften* 81(6), p. 266-269.
- Heron, C., Nilsen, G., Stern, B., Craig, O. et Nordby, C. (2010). Application of lipid biomarker analysis to evaluate the function of 'slab-lined pits' in Arctic Norway. *Journal of Archaeological Science* 37(9), p. 2188-2197.
- Heron, C., Andersen, S., Fischer, A., Glykou, A., Hartz, S., Saul, H., Steele, V. et Craig, O. (2013). Illuminating the Late Mesolithic: residue analysis of 'blubber' lamps from Northern Europe. *Antiquity* 87(335), p. 178-188.
- Heron, C. et Craig, O. E. (2015). Aquatic resources in foodcrusts: Identification and Implication. *Radiocarbon* 57(4), p. 707-719.
- Heron, C., Craig, O. E., Luquin, A., Steele, V. J., Thompson, A. et Piličiauskas, G. (2015). Cooking fish and drinking milk? Patterns in pottery use in the southeastern Baltic, 3300-2400 Cal BC. *Journal of Archaeological Science* 63, p. 33-42.
- Heron, C., Habu, J., Katayama Owens, M., Ito, Y., Eley, Y., Lucquin, A., Radini, A., Saul, H., Debono Spiteri, C. et Craig, O. E. (2016a). Molecular and isotopic investigations of pottery and 'charred remains' from Sannai Maruyama and Sannai Maruyama No. 9, Aomori Prefecture, Japan. *Japanese Journal of Archaeology* 4, p. 29-52.
- Heron, C., Shoda, S., Barcons, A. B., Czebreszuk, J., Eley, Y., Gorton, M., Kirleis, W., Kneisel, J., Lucquin, A. et Müller, J. (2016b). First molecular and isotopic evidence of millet processing in prehistoric pottery vessels. *Scientific Reports* 6, e38767.
- Hita, C., Parlanti, E., Jambu, P., Joffre, J. et Ambles, A. (1996). Triglyceride degradation in soil. *Organic Geochemistry* 25(1), p. 19-28.
- Hjulström, B., Isaksson, S. et Hennius, A. (2006). Organic geochemical evidence for pine tar production in middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age. *Journal of Archaeological Science* 33(2), p. 283-294.
- Hong, C., Jiang, H., Lü, E., Wu, Y., Guo, L., Xie, Y., Wang, C. et Yang, Y. (2012). Identification of milk component in ancient food residue by proteomics. *PloS one* 7(5), e37053.

- Horgnies, M., Gutiérrez-González, S., Rodríguez, A. et Calderón, V. (2014). Effects of the use of polyamide powder wastes on the microstructure and macroscopic properties of masonry mortars. *Cement and Concrete Composites* 52, p. 64-72.
- Horiuchi, A., Miyata, Y., Kamijo, N., Cramp, L. et Evershed, R. P. (2015). A dietary study of the Kamegaoka culture population during the Final Jomon Period, Japan, using stable isotope and lipid analyses of ceramic residues. *Radiocarbon* 57(4), p. 721-736.
- Hurst, W. J., Martin Jr, R. A., Tarka Jr, S. M. et Hall, G. D. (1989). Authentication of cocoa in Maya vessels using high-performance liquid chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* 466, p. 279-289.
- Hurst, W. J., Tarka, S. M., Powis, T. G., Valdez, F. et Hester, T. R. (2002). Cacao usage by the earliest Maya civilization. *Nature* 418(6895), p. 289-290.
- Huysecom, E. et Mayor, A. (1993). Les traditions céramiques du delta intérieur du Niger: présent et passé. In Devisse, J., Polet, J. & Sidibé, S., dir., *Vallées du Niger*. Editions de la Réunion des Musées Nationaux, Paris, p. 297-313.

## I

- Ilyushina, V. V. (2016). On the problem of the identification of the organic solutions in ancient ceramics. Communication orale présentée au congrès *Traditions and innovations in the study of the earliest pottery*, St Pétersbourg, mai 2016.
- Isaksson, S., Karlsson, C. et Eriksson, T. (2010). Ergosterol (5,7,22-ergostatrien-3 $\beta$ -ol) as a potential biomarker for alcohol fermentation in lipid residues from prehistoric pottery. *Journal of Archaeological Science* 37(12), p. 3263-3268.
- Isaksson, S. et Hallgren, F. (2012). Lipid residue analyses of Early Neolithic funnel-beaker pottery from Skogsmossen, eastern Central Sweden, and the earliest evidence of dairying in Sweden. *Journal of Archaeological Science* 39(12), p. 3600-3609.
- Itoh, T., Tamura, T. et Matsumoto, T. (1973). Sterol composition of 19 vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* 50(4), p. 122-125.
- Itoh, T., Sica, D. et Djerassi, C. (1983). Minor and trace sterols in marine invertebrates. Part 35. Isolation and structure elucidation of seventy-four sterols from the sponge *Axinella cannabina*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, p. 147-153.

## J

- Jacob, J., Disnar, J.-R., Arnaud, F., Chapron, E., Debret, M., Lallier-Verges, E., Desmet, M. et Revel-Rolland, M. (2008a). Millet cultivation history in the French Alps as evidenced by a sedimentary molecule. *Journal of Archaeological Science* 35(3), p. 814-820.

- Jacob, J., Disnar, J.-R. et Bardoux, G. (2008b). Carbon isotope evidence for sedimentary miliacin as a tracer of *Panicum miliaceum* (broomcorn millet) in the sediments of Lake le Bourget (French Alps). *Organic Geochemistry* 39(8), p. 1077-1080.
- James, M. A., Reifarth, N., Mukherjee, A. J., Crump, M. P., Gates, P. J., Sandor, P., Robertson, F., Pfälzner, P. et Evershed, R. P. (2009). High prestige Royal Purple dyed textiles from the Bronze Age royal tomb at Qatna, Syria. *Antiquity* 83(322), p. 1109-1118.
- Jan, D. et Savary, X. (2017). Petrographic study of tempers in Early and Middle Neolithic pottery in Lower Normandy (France). In Burnez-Lanotte, L., dir., *Matières à penser. Raw materials acquisition and processing in Early Neolithic pottery productions, Proceedings of the workshop of Namur (Belgium, 29-30 May 2015, Société préhistorique française, Paris, p. 159-176.*
- Johnson, J. S., Clark, J., Miller-Antonio, S., Robins, D., Schiffer, M. B. et Skibo, J. M. (1988). Effects of firing temperature on the fate of naturally occurring organic matter in clays. *Journal of Archaeological Science* 15(4), p. 403-414.
- Jordan, P. et Zvelebil, M. (2009). Ex Oriente Lux: the prehistory of hunter gatherer ceramic dispersals. In Jordan, P. et Zvelebil, M., dir., *Ceramics before farming: The dispersal of pottery among prehistoric Eurasian hunter-gatherers*, Left Coast Press, p. 33-89.

## K

- Kaal, J., Lantes-Suárez, O., Martínez Cortizas, A., Prieto, B. et Prieto Martínez, M. P. (2013). How useful is pyrolysis-GC/MS for the assessment of molecular properties of organic matter in archaeological pottery matrix? An exploratory case study from North-West Spain. *Archaeometry* 56(S1), p. 187-207.
- Kahl, W.-A. et Ramminger, B. (2011). Potsherds of late Mesolithic/Neolithic age shed light on prehistoric ceramicist's workshop. In *Micro-CT User Meeting Abstract Book Leuven, 3-5 avril 2016 (Brussels, Belgium)*, p. 248-253.
- Kahl, W.-A. et Ramminger, B. (2012). Non-destructive fabric analysis of prehistoric pottery using high-resolution X-ray microtomography: a pilot study on the late Mesolithic to Neolithic site Hamburg-Boberg. *Journal of Archaeological Science* 39, p. 2206-19.
- Kamal-Eldin, A., Määttä, K., Toivo, J., Lampi, A.-M. et Piironen, V. (1998). Acid-catalyzed isomerization of fucosterol and  $\Delta^5$ -avenasterol. *Lipids* 33(11), p. 1073-1077.
- Kang, S. et Xing, B. (2007). Adsorption of dicarboxylic acids by clay minerals as examined by in situ ATR-FTIR and ex situ DRIFT. *Langmuir* 23(13), p. 7024-7031.
- Kherbouche, F., Dunne, J., Merzoug, S., Hachi, S. et Evershed, R. (2016). Middle Holocene hunting and herding at Gueldaman Cave, Algeria: An integrated study of the vertebrate fauna and pottery lipid residues. *Quaternary International* 410, p. 50-60.
- Killops, S. D. et Killops, V. J. (2009). *Introduction to organic geochemistry*, Wiley.
- Kimpe, K., Jacobs, P. A. et 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(1-2), p. 87-95.
- Kimpe, K., Jacobs, P. A. et Waelkens, M. (2002). Mass spectrometric methods prove the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots. *Journal of Chromatography A* 968(1-2), p. 151-160.
- Kimpe, K., Drybooms, C., Schrevels, E., Jacobs, P. A., Degeest, R. et 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(11), p. 1503-1510.
- Kipling, J. et Wright, E. (1964). The adsorption of stearic acid from solution by oxide adsorbents. *Journal of the Chemical Society*, p. 3535-3540.
- Knappett, C., Kilikoglou, V., Steele, V. et Stern, B. (2005). The circulation and consumption of Red Lustrous Wheelmade ware: petrographic, chemical and residue analysis. *Anatolian studies* 55, p. 25-59.
- Knights, B. (1967). Identification of plant sterols using combined GLC/mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science* 5(6), p. 273-282.
- Kolattukudy, P. (1970). Plant waxes. *Lipids* 5(2), p. 259-275.
- Koller, J., Baumer, U. et Mania, D. (2001). High-tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-manufactured pitch identified. *European Journal of Archaeology* 4(3), p. 385-397.
- Krauskopf, L. G. (2003). How about alternatives to phthalate plasticizers? *Journal of Vinyl and Additive Technology* 9(4), p. 159-171.
- Kreiter, A. (2010). Crafting difference: Early Neolithic (Körös Culture) ceramic traditions in north-east Hungary. In Kozłowski, J. K., Rakoczy, P., dir., *Neolithization of the Carpathian Basin: northernmost distribution of the Starčevo/Körös culture*. Polish Academy of Arts and Sciences, Krakow-Budapest, p. 177-193.
- Kubátová, A., Luo, Y., Šťávoňová, J., Sadrameli, S., Aulich, T., Kozliak, E. et Seames, W. (2011). New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). *Fuel* 90(8), p. 2598-2608.
- Kubiak-Martens, L., Brinkkemper, O. et Oudemans, T. F. (2015). What's for dinner? Processed food in the coastal area of the northern Netherlands in the Late Neolithic. *Vegetation history and archaeobotany* 24(1), p. 47-62.
- Kulkova, M. et Kulkov, A. (2016). The identification of organic temper in Neolithic pottery from Russia and Belarus. *The Old Potter's Almanack* 21(1), p. 2-12.
- Kvavadze, E. (2006). The use of fossilized honey for paleoecological reconstruction: A palynological study of archeological material from Georgia. *Paleontological Journal* 40(5), p. S595-S603.

## L

- Lagaly, G., Barrer, R. et Goulding, K. (1984). Clay-organic interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 311(1517), p. 315-332.
- Lahann, R. et Campbell, R. (1980). Adsorption of palmitic acid on calcite. *Geochimica et cosmochimica acta* 44(5), p. 629-634.
- Lanuza, F., Micali, G. et Calabrò, G. (1996). On-line HPLC-HRGC coupling and simultaneous transfer of two different LC fractions: Determination of aliphatic alcohols and sterols in olive oil. *Journal of High Resolution Chromatography* 19(8), p. 444-448.
- Lapp, E. C. (2012). A water absorption analysis of Nabatean, North African and other clay lamp fabrics unearthed at the Red Sea Port of Roman Aila (Aqaba, Jordan). *Archaeometry* 54(1), p. 56-79.
- Le Bras-Goude, G., Binder, D., Formicola, V., Duday, H., Couture-Veschambre, C., Hublin, J.-J. et Richards, M. (2006). Stratégies de subsistance et analyse culturelle de populations néolithiques de Ligurie : approche par l'étude isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ ) des restes osseux. *Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris* 18(1-2), p. 43-53.
- Le Bras-Goude, G. et Claustre, F. (2009). Exploitation of domestic mammals in the Eastern Pyrenees during the Neolithic: human dietary patterns at the site of Montou (Corbères-les-Cabanes, France) using bone collagen stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ). *Vie et Milieu—Life and Environment* 59, p. 215-221.
- Le Mière, M. et Picon, M. (1998). Les débuts de la céramique au Proche-Orient. *Paléorient* 24(2), p. 5-26.
- LeCarpentier, C., Bérato, J., Clair, P., Tabaries, F. et Malaterre, E. (1987). Analyse des matières grasses extraites des céramiques antiques. *Revue d'archéométrie* 11(1), p. 11-16.
- Legodi, M. et De Waal, D. (2007). Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66(1): 135-142.
- Lelli, R., Allen, R., Biondi, G., Calattini, M., Barbaro, C. C., Gorgoglione, M. A., Manfredini, A., Martínez-Labarga, C., Radina, F. et Silvestrini, M. (2012). Examining dietary variability of the earliest farmers of South-Eastern Italy. *American journal of physical anthropology* 149(3), p. 380-390.
- León-Camacho, M., Viera-Alcaide, I. et Vicario, I. M. (2004). Acorn (*Quercus* spp.) fruit lipids: saponifiable and unsaponifiable fractions: a detailed study. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81(5), p. 447-453.
- 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. (2014). Experimental and traceological approach for a technical interpretation of ceramic polished surfaces. *Journal of Archaeological Science* 46, p. 144-155.
- Leskinen, H., Suomela, J. P. et Kallio, H. (2007). Quantification of triacylglycerol regioisomers by different mass spectrometric and liquid chromatographic methods. *Chemistry and Physics of Lipids* 149, p. 2361–2373.
- Lightfoot, E., Boneva, B., Miracle, P., Šlaus, M. et O’Connell, T. (2011). Exploring the Mesolithic and Neolithic transition in Croatia through isotopic investigations. *Antiquity* 85(327), p. 73-86.
- Lightfoot, E., Liu, X. et Jones, M. K. (2013). Why move starchy cereals? A review of the isotopic evidence for prehistoric millet consumption across Eurasia. *World Archaeology* 45(4), p. 574-623.
- Linton, R. (1944). North American cooking pots. *American Antiquity* 9(4), p. 369-380.
- Livingstone Smith, A. (2010). Reconstitution de la chaîne opératoire de la poterie. Bilan et perspectives en Afrique sub-saharienne. *Les nouvelles de l’archéologie* 119, p. 9-12.
- London, G. (1981). Dung-tempered clay. *Journal of Field Archaeology* 8, p. 189-195.
- Longacre, W. A., Xia, J. et Yang, T. (2000). I want to buy a black pot. *Journal of Archaeological Method and Theory* 7(4), p. 273-293.
- Lucas, A. (1914). The question of the use of bitumen or pitch by the ancient Egyptians in mummification. *The Journal of Egyptian Archaeology* 1(4), p. 241-245.
- Lucquin, A., March, R. J. et Cassen, S. (2007). Analysis of adhering organic residues of two “coupes-à-socles” from the Neolithic funerary site “La Hougue Bie” in Jersey: evidences of birch bark tar utilisation. *Journal of Archaeological Science* 34(5), p. 704-710.
- Lucquin, A., Colonese, A. C., Farrell, T. F. et Craig, O. E. (2016a). Utilising phytanic acid diastereomers for the characterisation of archaeological lipid residues in pottery samples. *Tetrahedron Letters* 57(6), p. 703-707.
- Lucquin, A., Gibbs, K., Uchiyama, J., Saul, H., Ajimoto, M., Eley, Y., Radini, A., Heron, C., Shoda, S. et Nishida, Y. (2016b). Ancient lipids document continuity in the use of early hunter-gatherer pottery through 9,000 years of Japanese prehistory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113(15), p. 3991–3996.
- Lugliè, C. (2003). La ceramica di facies S. Ciriaco nel Neolitico Superiore della Sardegna: evoluzione interna e apporti extrainsulari. In *Atti della XXXV Riunione Scientifica dell’Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria “Le comunità della preistoria italiana. Studi e ricerche sul Neolitico e le Età dei metalli” in memoria di Luigi Bernabò Brea, 2-7 giugno 2000*, Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria, Lipari, p. 723-733.

## M

- Macedo, A. C., Malcata, F. X. et Oliveira, J. C. (1993). The technology, chemistry, and microbiology of Serra cheese: a review. *Journal of Dairy Science* 76(6), p. 1725-1739.

- Macphail, R. I., Courty, M.-A., Hather, J. et Wattez, J. (1997). The soil micromorphological evidence of domestic occupation and stabling activities. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 52-88.
- Magdeleine, J. et Ottaviani, J. C. (1983). Découverte de vanneries datées du Néolithique moyen, dans un abri près de Saint-Florent en Corse. *Bulletin de la Société préhistorique française* 80(1), p. 24-32.
- Maggetti, M. (2010). Neolithic pottery from Switzerland: raw materials and manufacturing processes. In Shortland, A. J., Freestone, I. et Rehren, T., dir., *From mine to microscope, advances in the study of ancient technology*. Oxbow Books, Oxford, p. 29-42.
- Maggi, R. (1997a). The radiocarbon chronology. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 31-52.
- Maggi, R. (1997b). The excavation by Luigi Bernabò Brea and Luigi Cardini of the cave of Arene Candide within the historical context of the study of Prehistory in Italy. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 12-30.
- Maggi, R. et Starnini, E. (1997). Some aspects of the pottery production. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 279-337.
- Mahias, M.-C. (1994). Façonnage des céramiques en Inde. Un cas de poterie tournée par les femmes. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 327-342.
- Maier, U. et Schlichtherle, H. (2011). Flax cultivation and textile production in Neolithic wetland settlements on Lake Constance and in Upper Swabia (South-west Germany). *Vegetation history and Archaeobotany* 20(6), p. 567-578.
- Maigrot, Y. (2016). L'outillage en os, en de cerf et sur dent de Clairvaux VII et XIV In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 813-865.
- Malainey, M. E., Przybylski, R. et Sherriff, B. L. (1999a). The effects of thermal and oxidative degradation on the fatty acid composition of food plants and animals of western Canada: Implications for the identification of archaeological vessel residues. *Journal of Archaeological Science* 26(1), p. 95-103.
- Malainey, M. E., Przybylski, R. et Sherriff, B. L. (1999b). The fatty acid composition of native food plants and animals of western Canada. *Journal of Archaeological Science* 26(1), p. 83-94.

- Manen, C. (2007). La production céramique de Pont de Roque-Haute: synthèse et comparaisons. In Guilaïne, J., Manen, C. et Vigne, J.-D., dir., *Pont de Roque-Haute (Portiragnes, Hérault). Nouveaux regards sur la néolithisation de la France méditerranéenne*. Archives d'Ecologie préhistorique, Toulouse, p. 151-166.
- Manen, C., Convertini, F., Binder, D., Beeching, A., Briois, F., Bruxelles, L., Jean, G. et Sénépart, I. (2006). Premiers résultats du projet ACR «Productions céramiques des premières sociétés paysannes». L'exemple des faciès impressa du Sud de la France. In Actes des VI<sup>e</sup> Rencontres Méridionales de Préhistoire Récent, Périgueux, 2004. ADRAHP-PSO, p. 213-232.
- Maniatis, Y. et Tite, M. S. (1981). Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from central and southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science* 8(1), p. 59-76.
- Maniatis, Y., Treuil, R. et Tsirtsonis, Z. (2001). Dikili Tash - Analyse du contenu d'un récipient néolithique. *Bulletin de correspondance hellénique* 125(2), p. 590-591.
- Maniatis, Y. et Tsirtsoni, Z. (2002). Characterization of a black residue in a decorated Neolithic pot from Dikili Tash, Greece: an unexpected result. *Archaeometry* 44(2), p. 229-239.
- Manning, K., Downey, S. S., Colledge, S., Conolly, J., Stopp, B., Dobney, K. et Shennan, S. (2013). The origins and spread of stock-keeping: the role of cultural and environmental influences on early Neolithic animal exploitation in Europe. *Antiquity* 87(338), p. 1046-1059.
- Mannoni, T. (1997). Caratterizzazioni petrografiche delle ceramiche neolitiche. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 214-218.
- Manzano, E., García, A., Alarcón, E., Cantarero, S., Contreras, F. et Vílchez, J. (2015). An integrated multianalytical approach to the reconstruction of daily activities at the Bronze Age settlement in Peñalosa (Jaén, Spain). *Microchemical Journal* 122, p. 127-136.
- Manzano, E., Cantarero, S., García, A., Adroher, A. et Vílchez, J. (2016). A multi-analytical approach applied to the archaeological residues in Iberian glasses. Earliest evidences on the consumption of fermented beverages in votive rituals. *Microchemical Journal* 129, p. 286-292.
- Marangoni, A. G. et Wesdorp, L. H. (2013). *Structure and properties of fat crystal networks*, Second edition, CRC Press.
- Marangou, C. et Stern, B. (2009). Neolithic zoomorphic vessels from eastern Macedonia, Greece: issues of function. *Archaeometry* 51(3), p. 397-412.
- March, R. J., Lucquin, A., Joly, D., Ferreri, J. C. et Muhieddine, M. (2014). Processes of formation and alteration of archaeological fire structures: complexity viewed in the light of experimental approaches. *Journal of Archaeological Method and Theory* 21(1), p. 1-45.

- Marinval, P. (2005). Plantes à huile en France du mésolithique à l'Antiquité. In Sigaut ; F., Marinval, P. et Gast, M., dir., *Plantes et moulins à huile, hier et demain*. AITAE, Centre d'Anthropologie, AEP, Toulouse, p. 13-39.
- Mariotti Lippi, M. et Pallecchi, P. (2016). Organic Inclusions. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 565-581.
- Maritan, L., Nodari, L., Mazzoli, C., Milano, A. et Russo, U. (2006). Influence of firing conditions on ceramic products: experimental study on clay rich in organic matter. *Applied Clay Science* 31(1), p. 1-15.
- Martineau, R. et Pétrequin, P. (2000). La cuisson des poteries néolithiques de Chalain (Jura), approche expérimentale et analyse archéologique. In Pétrequin, P., Fluzin, P., Thieriot, J., Benoît, P., dir., *Arts du feu et productions artisanales. XX<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 337-358.
- Marzi, R., Torkelson, B. et Olson, R. (1993). A revised carbon preference index. *Organic Geochemistry* 20(8), p. 1303-1306.
- Mason, S. et Nesbitt, M. (2009). Acorns as food in southeast Turkey: implications for prehistoric subsistence in Southwest Asia. In Fairbairn, A. S. et Weiss, E., dir., *From foragers to farmers: papers in honour of Gordon C. Hillman*. Oxford, Oxbow Books, p. 71-85.
- Mathe, C., Archier, P., Nehme, L. et Vieillescazes, C. (2009). The study of Nabataean organic residues from Madâ'in Sâlih, ancient Hegra, by gas chromatography–mass spectrometry. *Archaeometry* 51(4), p. 626-636.
- Matikainen, J., Kaltia, S., Ala-Peijari, M., Petit-Gras, N., Harju, K., Heikkilä, J., Yksjärvi, R. et Hase, T. (2003). A study of 1,5-hydrogen shift and cyclization reactions of an alkali isomerized methyl linolenate. *Tetrahedron* 59(4), p. 567-573.
- Matlova, V., Roffet-Salque, M., Pavlu, I., Kyselka, J., Sedlarova, I., Filip, V. et Evershed, R. P. (2017). Defining pottery use and animal management at the Neolithic site of Bylany (Czech Republic). *Journal of Archaeological Science: Reports* 14, p. 262-274.
- Mayor, A. (1994). Durées de vie des céramiques africaines : facteurs responsables et implications archéologiques. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 179-198.
- Mayyas, A. S. et Douglas, K. A. (2015). Organic residues in Iron Age II pottery vessels from Jneneh, Jordan. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 15(3), p. 31-44.
- Mayyas, A., Khrisat, B., Hoffmann, T. et El Khalili, M. (2017). Fuel for lamps: organic residues preserved in Iron Age lamps excavated at the site of Sahab in Jordan. *Archaeometry*.
- Mazar, A., Namdar, D., Panitz-Cohen, N., Neumann, R. et Weiner, S. (2008). Iron Age beehives at Tel Rehov in the Jordan valley. *Antiquity* 82, p. 629-639.

- McClure, S. B., Podrug, E., Moore, A. M., Culleton, B. J. et Kennett, D. J. (2014). AMS  $^{14}\text{C}$  chronology and ceramic sequences of early farmers in the eastern Adriatic. *Radiocarbon* 56(3): 1019-1038.
- McGovern, P. E. (1997). Wine of Egypt's golden age: An archaeochemical perspective. *The Journal of Egyptian Archaeology* 83, p. 69-108.
- McGovern, P. E. et Michel, R. H. (1984). Royal purple and the pre-Phoenician dye industry of Lebanon. *Masca Research Papers in Science and Archaeology* 3(3), p. 67-70.
- McGovern, P. E., Glusker, D. L., Exner, L. J. et Voigt, M. M. (1996). Neolithic resinated wine. *Nature* 381, p. 480-481.
- McGovern, P. E., Zhang, J., Tang, J., Zhang, Z., Hall, G. R., Moreau, R. A., Nuñez, A., Butrym, E. D., Richards, M. P. et Wang, C.-S. (2004). Fermented beverages of pre-and proto-historic China. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101(51), p. 17593-17598.
- McGovern, P. E., Mirzoian, A. et Hall, G. R. (2009). Ancient Egyptian herbal wines. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106(18), p. 7361-7366.
- McGovern, P. E., Hall, G. R. et Mirzoian, A. (2013). A biomolecular archaeological approach to 'Nordic grog'. *Danish Journal of Archaeology* 2(2), p. 112-131.
- McGovern, P. E. et Hall, G. R. (2016). Charting a future course for organic residue analysis in archaeology. *Journal of Archaeological Method and Theory* 23, p. 292-622.
- Medeghini, L., Lottici, P. P., De Vito, C., Mignardi, S. et Bersani, D. (2014). Micro-Raman spectroscopy and ancient ceramics: applications and problems. *Journal of Raman Spectroscopy* 45(11-12): 1244-1250.
- Medeiros, P. M. et Simoneit, B. R. (2007). Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1141(2), p. 271-278.
- Meier-Augenstein, W. (1999). Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 842(1-2), p. 351-371.
- Meyers, P. A. et Quinn, J. G. (1973). Factors affecting the association of fatty acids with mineral particles in sea water. *Geochimica et cosmochimica acta* 37(7), p. 1745-1759.
- Michael, W. R. (1966a). Thermal reactions of methyl linoleate. II. The structure of aromatic  $\text{C}_{18}$  methyl esters. *Lipids* 1(5), p. 359-364.
- Michael, W. R. (1966b). Thermal reactions of methyl linoleate. III. Characterization of  $\text{C}_{18}$  cyclic esters. *Lipids* 1(5), p. 365-368.
- Middleton, W. D., Barba, L., Pecci, A., Burton, J. H., Ortiz, A., Salvini, L. et Suárez, R. R. (2010). The study of archaeological floors: methodological proposal for the analysis of anthropogenic residues by spot tests, ICP-OES, and GC-MS. *Journal of Archaeological Method and Theory* 17(3), p. 183-208.
- Mileto, S., Kaiser, E., Rassamakin, Y. et Evershed, R. P. (2017). New insights into the subsistence economy of the Eneolithic Dereivka culture of the Ukrainian North-Pontic region through lipid residues analysis of pottery vessels. *Journal of Archaeological Science: Reports* 13, p. 67-74.

- Milleville, A., Jaccotey, L. et Duda, T. (2016). Le macro-outillage du Néolithique moyen : couples meule-molette, polissoirs, percuteurs et blocs-enclumes. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 1029-1075.
- 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 de doctorat, Université de Lille 1.
- Mirabaud, S., Rolando, C. et Regert, M. (2007). Molecular criteria for discriminating adipose fat and milk from different species by NanoESI MS and MS/MS of their triacylglycerols: Application to archaeological remains. *Analytical Chemistry* 79(16), p. 6182-6192.
- Mirabaud, S., Pétrequin, A.-M., Pétrequin, P. et Regert, M. (2016). Système de production des adhésifs exploités à Clairvaux VII et Clairvaux XIV. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 1001-1021.
- Mirabaud, S. et Regert, M. (2016). Le contenu des céramiques du site néolithique de Clairvaux XIV. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. 459-499.
- Mitkidou, S., Dimitrakoudi, E., Urem-Kotsou, D., Papadopoulou, D., Kotsakis, K., Stratis, J. A. et Stephanidou-Stephanatou, I. (2008). Organic residue analysis of Neolithic pottery from North Greece. *Microchimica Acta* 160(4), p. 493-498.
- Modugno, F., Ribechini, E. et Colombini, M. P. (2006). Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20(11), p. 1787-1800.
- Molan, P. C. (1992). The antibacterial activity of honey. 1. The nature of the antibacterial activity. *Bee world* 73(1), p. 5-28.
- Montana, G. (2016). Ceramic Raw Materials. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 87-100.
- Morariu, V., Bogdan, M. et Ardelean, I. (1977). Ancient pottery: its pore structure. *Archaeometry* 19(2), p. 187-192.
- Moraru, L. et Szendrei, F. (2010). Ancient pottery analysis using SEM image processing. *European Journal of Science and Theology* 6(2), p. 69-78.
- Moss, R. J. (1910). Chemical notes on a stone lamp from Ballybetagh, and other similar stone vessels in the Royal Irish Academy collection. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section C: Archaeology, Celtic Studies, History, Linguistics, Literature* 28, p. 162-168.
- Mottram, H. R., Dudd, S. N., Lawrence, G. J., Stott, A. W. et Evershed, R. P. (1999). New chromatographic, mass spectrometric and stable isotope approaches to the



- classification of degraded animal fats preserved in archaeological pottery. *Journal of Chromatography A* 833(2), p. 209-221.
- Mottram, H. R., Crossman, Z. M. et Evershed, R. P. (2001). Regiospecific characterisation of the triacylglycerols in animal fats using high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Analyst* 126(7), p. 1018-1024.
- Mottram, H. R. et Evershed, R. P. (2001). Elucidation of the composition of bovine milk fat triacylglycerols using high-performance liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 926(2), p. 239-253.
- Motuzaitė-Matuzevičiūtė, G., Jacob, J., Telizhenko, S. et Jones, M. K. (2016). Miliacin in palaeosols from an Early Iron Age in Ukraine reveal in situ cultivation of broomcorn millet. *Archaeological and Anthropological Sciences* 8(1), p. 43-50.
- Moucawi, J., Fustec, E., Jambu, P. et Jacquesy, R. (1981). Decomposition of lipids in soils: free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. *Soil Biology and Biochemistry* 13(6), p. 461-468.
- Mukherjee, A. J., Berstan, R., Copley, M. S., Gibson, A. M. et Evershed, R. P. (2007). Compound-specific stable carbon isotopic detection of pig product processing in British Late Neolithic pottery. *Antiquity* 81(313), p. 743-754.
- Mukherjee, A. J., Gibson, A. M. et Evershed, R. P. (2008). Trends in pig product processing at British Neolithic Grooved Ware sites traced through organic residues in potsherds. *Journal of Archaeological Science* 35(7), p. 2059-2073.
- Murray, A. P., Edwards, D., Hope, J. M., Boreham, C. J., Booth, W. E., Alexander, R. A. et Summons, R. E. (1998). Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 29(5), p. 1199-1214.

## N

- Namdar, D., Neumann, R., Sladetzki, Y., Haddad, N. et Weiner, S. (2007). Alkane composition variations between darker and lighter colored comb beeswax. *Apidologie* 38(5), p. 453-461.
- Namdar, D., Neumann, R., Goren, Y. et Weiner, S. (2009a). The contents of unusual cone-shaped vessels (cornets) from the Chalcolithic of the southern Levant. *Journal of Archaeological Science* 36(3), p. 629-636.
- Namdar, D., Stacey, R. J. et Simpson, S. J. (2009b). First results on thermally induced porosity in chlorite cooking vessels from Merv (Turkmenistan) and implications for the formation and preservation of archaeological lipid residues. *Journal of Archaeological Science* 36(11), p. 2507-2516.
- Nawar, W. W. (1969). Thermal degradation of lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 17(1), p. 18-21.

- Needham, S. et Evans, J. (1987). Honey and dripping: Neolithic food residues from Runnymede Bridge. *Oxford Journal of Archaeology* 6(1), p. 21-28.
- Nergiz, C. et Dönmez, I. (2004). Chemical composition and nutritive value of *Pinus pinea* L. seeds. *Food Chemistry* 86(3), p. 365-368.
- Nicholson, P. S. et Ross, W. A. (1970). Kinetics of oxidation of natural organic material in clays. *Journal of The American Ceramic Society* 53(3), p. 154-158.
- Nielsen, A. E. (1991). Trampling the archaeological record: an experimental study. *American Antiquity* 56(3), p. 483-503.
- Nieuwenhuys, O. P., Roffet-Salque, M., Evershed, R. P., Akkermans, P. M. et Russell, A. (2015). Tracing pottery use and the emergence of secondary product exploitation through lipid residue analysis at Late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria). *Journal of Archaeological Science* 64, p. 54-66.
- Nisbet, R. (1997). Arene Candide: charcoal remains and prehistoric woodland use. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 103-112.

## O

- O'Brien, P. (1990). An experimental study of the effects of salt erosion on pottery. *Journal of Archaeological Science* 17(4), p. 393-401.
- O'Leary, M. H. (1981). Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20(4), p. 553-567.
- Oberweiler, C. (2006). L'utilisation des dégraissants d'origine animale dans les céramiques métallurgiques minoennes et mycéniennes. In *Cahiers des thèmes transversaux ArScAn, nVII : 2005-2006*, p. 40-45.
- Odetti, G., Tiné, V. et Traverso, A. (1999). Catalogo e illustrazioni grafiche. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 339-449.
- Ogrinc, N., Gams Petrišič, M., Žigon, D., Gašparič, A. Ž. et Budja, M. (2012). Pots and lipids: molecular and isotope evidence of food processing at Maharski prekop. *Documenta Praehistorica* 39, p. 339-347.
- Ogrinc, N., Budja, M., Potočnik, D., Gašparič, A. Ž. et Mlekuž, D. (2014). Lipids, pots and food processing at Hočevarica, Ljubljansko barje, Slovenia. *Documenta Praehistorica* 41, p. 181-194.
- Oras, E., Lucquin, A., Lõugas, L., Tõrv, M., Kriiska, A. et Craig, O. E. (2017). The adoption of pottery by north-east European hunter-gatherers: Evidence from lipid residue analysis. *Journal of Archaeological Science* 78, p. 112-119.
- Oudemans, T. F. M. et Boon, J. J. (1991). Molecular archaeology: Analysis of charred (food) remains from prehistoric pottery by pyrolysis-gas chromatography mass-spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 20, p. 197-227.

- Oudemans, T. F. M. et Boon, J. J. (2007). A Comparative Study of Extractable Lipids in the Sherds and Surface Residual Crusts of Ceramic Vessels from Neolithic and Roman Iron Age Settlements in the Netherlands. In Barnard, H. et Eerkens, J. W., dir., *Theory and practice of archaeological residue analysis*. Oxford, Archaeopress, p. 99-147.
- Oudemans, T. F. M., Eijkel, G. B. et Boon, J. J. (2007). Identifying biomolecular origins of solid organic residues preserved in Iron Age Pottery using DTMS and MVA. *Journal of Archaeological Science* 34(2), p. 173-193.
- Oudemans, T. F. L. et Kubiak-Martens, L. (2012). Botanical and chemical characterisation of charred organic residues in ceramics. In Smit, B.I. , Brinkkemper, O. , Kleijne, J.O. , Lauwerier, R.C.G.M. et Theunissen, E.M., dir., *A kaleidoscope of gathering at Keinsmerbrug (the Netherlands). Late Neolithic behavioural variability in a dynamic landscape*. Cultural Heritage Agency of the Netherlands, Amersfoort, p. 107-130.
- Outram, A. K., Stear, N. A., Bendrey, R., Olsen, S., Kasparov, A., Zaibert, V., Thorpe, N. et Evershed, R. P. (2009). The Earliest Horse Harnessing and Milking. *Science* 323(5919), p. 1332-1335.
- Outram, A. K., Stear, N. A., Kasparov, A., Usmanova, E., Varfolomeev, V. et Evershed, R. P. (2011). Horses for the dead: funerary foodways in Bronze Age Kazakhstan. *Antiquity* 85(327).
- Outram, A. K., Kasparov, A., Stear, N. A., Varfolomeev, V., Usmanova, E. et Evershed, R. P. (2012). Patterns of pastoralism in later Bronze Age Kazakhstan: new evidence from faunal and lipid residue analyses. *Journal of Archaeological Science* 39(7), p. 2424-2435.

## **P**

- Pallecchi, P. (1995). Osservazioni sulla composizione e la tecnologia delle ceramiche dell'insediamento neolitico di Quadrato di Torre Spaccata (Roma). *Origini* 19, p. 297-303.
- Panelli, C. (en cours). *La Caverna delle Arene Candide e il popolamento neolitico del Finalese*. Thèse de doctorat, Università di Genova et Université Côte d'Azur.
- Papakosta, V., Smittenberg, R. H., Gibbs, K., Jordan, P. et Isaksson, S. (2015). Extraction and derivatization of absorbed lipid residues from very small and very old samples of ceramic potsherds for molecular analysis by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) and single compound stable carbon isotope analysis by gas chromatography–combustion–isotope ratio mass spectrometry (GC–C–IRMS). *Microchemical Journal* 123, p. 196-200.
- Papmehl-Dufay, L. (2009). Pitted Ware culture ceramics: aspects of pottery production and use at Ottenby Royal Manor, Öland, Sweden. In Jordan, P. et Zvelebil, M., dir.,

- Ceramics before farming: The dispersal of pottery among prehistoric Eurasian hunter-gatherers*, Left Coast Press, p. 421-445.
- Papmehl-Dufay, L., Ole, S., Lindahl, A. et Sven, I. (2013). For everyday use and special occasions: a multi-analytical study of pottery from two early neolithic funnel beaker (TRB) sites on the island of Öland, SE Sweden. In Ramminger, B., Stilborg, O. et Helfert, M., dir., *Naturwissenschaftliche Analysen vor-und frühgeschichtlicher Keramik III: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten*. Dr Rudolf Habelt GMBH, p. 123-152.
- Passi, S., Rothschild-Boros, M. C., Fasella, P., Nazzaro-Porro, M. et Whitehouse, D. (1981). An application of high performance liquid chromatography to analysis of lipids in archaeological samples. *Journal of lipid research* 22(5), p. 778-784.
- Passi, S., Picardo, M., De Luca, C., Nazzaro-Porro, M., Rossi, L. et Rotilio, G. (1993). Saturated dicarboxylic acids as products of unsaturated fatty acid oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Lipids and Lipid Metabolism* 1168(2), p. 190-198.
- Pastorova, I., Oudemans, T. F. et Boon, J. J. (1993). Experimental polysaccharide chars and their “fingerprints” in charred archaeological food residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25, p. 63-75.
- Patrick, M., Koning, A. D. et Smith, A. (1985). Gas liquid chromatographic analysis of fatty acids in food residues from ceramics found in the Southwestern Cape, South Africa. *Archaeometry* 27(2), p. 231-236.
- Paul, D., Skrzypek, G. et Forizs, I. (2007). Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales—a review. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 21(18), p. 3006-3014.
- Pearson, J., Buitenhuis, H., Hedges, R., Martin, L., Russell, N. et Twiss, K. (2007). New light on early caprine herding strategies from isotope analysis: a case study from Neolithic Anatolia. *Journal of Archaeological Science* 34(12), p. 2170-2179.
- Pecci, A., Cau Ontiveros, M. Á. et Garnier, N. (2013a). Identifying wine and oil production: analysis of residues from Roman and Late Antique plastered vats. *Journal of Archaeological Science* 40(12), p. 4491-4498.
- Pecci, A., Giorgi, G., Salvini, L. et Ontiveros, M. A. C. (2013b). Identifying wine markers in ceramics and plasters using gas chromatography-mass spectrometry. Experimental and archaeological materials. *Journal of Archaeological Science* 40(1), p. 109-115.
- Pecci, A., Degl’Innocenti, E., Giorgi, G., Ontiveros, M. Á. C., Cantini, F., Potrony, E. S., Alós, C. et Miriello, D. (2015). Organic residue analysis of experimental, medieval, and post-medieval glazed ceramics. *Archaeological and Anthropological Sciences* 8(4), p. 1-12.
- Pecci, A., Gabrieli, R. S., Inserra, F., Cau, M. A. et Waksman, S. Y. (2016). Preliminary results of the organic residue analysis of 13th century cooking wares from a household in Frankish Paphos (Cyprus). *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 1(2), p. 99-105.

- Peche-Quilichini, K. (2010). Le vase de fondation zoomorphe du Premier Âge du fer de Cuciurpula (Serra-di-Scopamene/Sorbollano, Corse-du-Sud). *Bulletin de la Société préhistorique française* 107(2), p. 371-381.
- Peche-Quilichini, K. (2014). Recherches récentes sur les grands récipients de stockage de la Protohistoire corse. In Neri, S., dir., *Tecniche di conservazione e forme di stoccaggio nell'Italia preromana*. Officina Etruscologia, p. 39-64.
- Peche-Quilichini, K., Py, V. et Regert, M. (2010). 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 Delhon, C., Théry-Parisot, I., Thiébault, S., dir., *Des hommes et des plantes. XXX<sup>ème</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p 3-20.
- Peche-Quilichini, K., Lachenal, T. et Milletti, M. (2012). Cuciurpula, communes de Serra-di-Scopamène et de Sorbollano (Corse-du-Sud) : Rapport de fouille global (2008-2012).
- Peche-Quilichini, K., Delvaux, S., Lachenal, T., Milletti, M., Delefosse, C., Martin, L. et Py, V. (2013). Cuciurpula, communes de Serra-di-Scopamène et de Sorbollano (Corse-du-Sud) : Rapport de fouille triannuelle. Premier Rapport intermédiaire.
- Peche-Quilichini, K., Bec Drelon, N., Biancifiori, E., Boutoille, L., Martin, L., Mayca, J., Rageot, M. et Recchia-Quiniou, J. (2014a). L'habitation 6 de Cuciurpula (Serra-di-Scopamena et Sorbollano, Corse-du-Sud). Eléments de définition chronologique, culturelle et économique du Bronze final de Corse méridionale. In Sénépart, I., Léandri, F., Cauliez J., Perrin, T., Thirault, E., dir., *Chronologie de la Préhistoire récente dans le Sud de la France. Acquis 1992-2012. Actualité de la recherche. Actes des X<sup>ème</sup> Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente, Porticcio*. Archives d'Ecologie Préhistorique, p 323-337.
- Peche-Quilichini, K., Delvaux, S. et Lachenal, T. (2014b). Cuciurpula, communes de Serra-di-Scopamène et de Sorbollano (Corse-du-Sud) : Rapport de fouille triannuelle. Deuxième Rapport intermédiaire.
- Peche-Quilichini, K., Delvaux, S. et Lachenal, T. (2015). Cuciurpula, communes de Serra-di-Scopamène et de Sorbollano (Corse-du-Sud) : Rapport de fouille triannuelle (2013-2015).
- Peche-Quilichini, K., Rageot, M. et Regert, M. (2017). Systèmes de réparation, de réutilisation et de recyclage des vaiselles céramiques protohistoriques de Corse. *Bulletin de la Société préhistorique française* 114(1), p. 137-166.
- Perlès, C. et Vitelli, K. D. (1994). Technologie et fonction des premières productions céramiques de Grèce. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 225-242.
- Perlès, C. (2009). De la technologie céramique à la néolithisation de la Grèce. In Astruc L., Gaulon A. et Salanova L., dir., *Méthodes d'approche des premières productions céramiques: étude de cas dans les Balkans et au Levant. Table-ronde de la Maison de*

- l'Archéologie et de l'Ethnologie (Nanterre, France)*, 28 février 2006. Marie Leidorf GmbH, p. 51-61.
- Pesonen, P. et Leskinen, S. (2009). Pottery of the Stone Age hunter-gatherers in Finland. In Jordan, P. et Zvelebil, M., dir., *Ceramics before farming: The dispersal of pottery among prehistoric Eurasian hunter-gatherers*, Left Coast Press, p. 299-318.
- Peto, A., Gyulai, F., Popity, D. et Kenez, A. (2013). Macro- and micro-archaeobotanical study of a vessel content from a Late Neolithic structured deposition from southeastern Hungary. *Journal of Archaeological Science* 40(1), p. 58-71.
- Pétrequin, P. (2016). Le «Néolithique Moyen Bourguignon» (N.M.B.) et la problématique de recherche. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. 11-19.
- Pétrequin, P. et Voruz, J.-L. (1982). Clairvaux et les céramiques Cortaillod décorées à l'écorce de bouleau. *Bulletin de la Société préhistorique française* 79(10/12), p. 383-398.
- Pétrequin, P., Jammet-Reynal, L. et Pétrequin, A.-M. (2016a). Importations de poteries ou transfert de styles céramiques ? In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. 317-332.
- Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M. (2016a). Techniques céramiques : dégraissants, outillages, montage, cuisson et styles. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. 33-458.
- Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M. (2016b). Evaluation archéologique et découverte des villages Néolithique moyen II du Grand Lac de Clairvaux. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. .
- Pétrequin, P., Pétrequin, A.-M., Jammet-Reynal, L. et Templer, M. (2016b). La céramique N.M.B. de Clairvaux-les-Lacs. Typologie et évolution chronologique. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. 113-303.
- Philp, R. P. et Oung, J.-N. (1988). Biomarkers. Occurrence, utility, and detection. *Analytical Chemistry* 60(15), p. 887A-896A.
- Pignone, D. et Laghetti, G. (2010). On sweet acorn (*Quercus* spp.) cake tradition in Italian cultural and ethnic islands. *Genetic resources and crop evolution* 57(8), p. 1261-1266.
- Pittau, P., Lugliè, C., Buosi, C., Sanna, I. et Del Rio, M. (2012). Palynological interpretation of the Early Neolithic coastal open-air site at Sa Punta (central-western Sardinia, Italy). *Journal of Archaeological Science* 39(5), p. 1260-1270.
- Pollard, A. M. et Heron, C. (2008). *Archaeological chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- Pradeau, J.-V. (2015). *Les matières colorantes au sein des systèmes techniques et symboliques au Néolithique (VI<sup>e</sup> et V<sup>e</sup> millénaires BCE) dans l'arc liguro-provençal*. Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis.

## Q

Quye, A. et Ritson, S. (1998). Gas chromatographic analysis of organic residues from vessels found in the period 4 Pithos building at Kissonerga-Mosphilia. *University of Edinburgh, Department of Archaeology, Project Papers* 19(2), p. 169-171.

## R

Raemaekers, D. C. M., Kubiak-Martens, L. et Oudemans, T. F. M. (2013). New food in old pots - Charred organic residues in early Neolithic ceramic vessels from Swifterbant, The Netherlands (4300-4000 cal BC). *Archäologisches Korrespondenzblatt* 43(3), p. 315-334.

Rageot, M. (2015). *Les substances naturelles en Méditerranée nord-occidentale (VI<sup>e</sup>-I<sup>er</sup> millénaire BCE): chimie et archéologie des matériaux exploités leurs propriétés adhésives et hydrophobes*. Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis.

Rageot, M., Peche-Quilichini, K., Py, V., Filippi, J.-J., Fernandez, X. et Regert, M. (2016). Exploitation of beehive products, plant exudates and tars in Corsica during the Early Iron Age. *Archaeometry* 58(2), p. 315-332.

Raven, A. M., vanBergen, P. F., Stott, A. W., Dudd, S. N. et Evershed, R. P. (1997). Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-1, p. 267-285.

Rebeaud, V. et Pétrequin, A. (2016). Les reliefs d'applique. Etude comparative de la céramique de Clairvaux XIV et de Moulin Rouge. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 1, p. 305-315.

Reber, E. (2007). The well-tempered pottery analysis: residue and typological analysis of potsherds from the Lower Mississippi Valley. In Barnard, H. et Eerkens, J. W., dir., *Theory and practice of archaeological residue analysis*. Oxford, Archaeopress, p. 148-160.

Reber, E. A. et Evershed, R. P. (2004a). How did Mississippians prepare maize? The application of compound-specific carbon isotope analysis to absorbed pottery residues from several Mississippi Valley sites. *Archaeometry* 46(1), p. 19-33.

Reber, E. A. et Evershed, R. P. (2004b). Identification of maize in absorbed organic residues: a cautionary tale. *Journal of Archaeological Science* 31(4), p. 399-410.

Reber, E. A. et Hart, J. p. (2008). Pine resins and pottery sealing: analysis of absorbed and visible pottery residues from central New York State. *Archaeometry* 50(6), p. 999-1017.

Regert, M. (2004). Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of separation science* 27(3), p. 244-254.

- Regert, M. (2007). Elucidating pottery function using a multi-step analytical methodology combining infrared spectroscopy, mass spectrometry and chromatographic procedures. In Barnard, H. et Eerkens, J. W., dir., *Theory and practice of archaeological residue analysis*. Oxford, Archaeopress, p. 61-76.
- Regert, M. (2011). Analytical strategies for discriminating archeological fatty substances from animal origin. *Mass Spectrometry Reviews* 30(2), p. 177-220.
- Regert, M., Bland, H. A., Dudd, S. N., van Bergen, P. F. et Evershed, R. P. (1998). Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences* 265(1409), p. 2027-2032.
- Regert, M., Dudd, S. N., Pétrequin, P. et Evershed, R. P. (1999). Fonction des céramiques et alimentation au Néolithique final sur les sites de Chalain : de nouvelles voies d'étude fondées sur l'analyse chimique des résidus organiques conservés dans les poteries. *Revue d'archéométrie* 23, p. 91-99.
- Regert, M., Garnier, N., Binder, D. et 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. In Pétrequin, P., Fluzin, P., Thieriot, J., Benoît, P., dir., *Arts du feu et productions artisanales. XX<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 586-604.
- Regert, M., Colinart, S., Degrand, L. et Decavallas, O. (2001a). Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry* 43(4), p. 549-569.
- Regert, M., Dudd, S., Van Bergen, P., Pétrequin, P. et Evershed, R. (2001b). Investigations of solvent extractable lipids and insoluble polymeric components: organic residues in Neolithic ceramic vessels from Chalain (Jura, France). *British Archaeological Reports (BAR) International Series* 939, p. 78-90.
- Regert, M. et Rolando, C. (2002). Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 74(5), p. 965-975.
- Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C. et Rolando, C. (2003a). Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. *Measurement Science & Technology* 14(9), p. 1620-1630.
- Regert, M., Vacher, S., Moulherat, C. et Decavallas, O. (2003b). Adhesive production and pottery function during the Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France). *Archaeometry* 45(1), p. 101-120.
- Regert, M., Langlois, J. et Colinart, S. (2005). Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. *Journal of Chromatography A* 1091(1), p. 124-136.
- Regert, M., Devière, T., Le Hô, A.-S. et Rougeulle, A. (2008). Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the middle ages using structural characterization of terpenoid resins. *Archaeometry* 50(4), p. 668-695.
- Regert, M. et Mirabaud, S. (2014). Substances naturelles exploitées sur les sites de Chalain et Clairvaux : nature et fonction des matériaux organiques amorphes. In Arbogast,



- R.-M., Greffier-Richard, A., dir., *Entre archéologie et écologie, une Préhistoire de tous les milieux. Mélanges offerts à Pierre Pétrequin*. Presses universitaires de Franche-Comté, p. 79- 92.
- Ribechini, E. (2009). Direct mass spectrometric techniques: versatile tools to characterise resinous materials. In Colombini, M.-P. et Modugno, F., dir., *Organic mass spectrometry in art and archaeology*. New York, Wiley, p. 77-95.
- Ribechini, E., Modugno, F., Colombini, M. P. et Evershed, R. P. (2008). Gas chromatographic and mass spectrometric investigations of organic residues from Roman glass unguentaria. *Journal of Chromatography A* 1183(1), p. 158-169.
- Ribechini, E., Modugno, F., Perez-Arantegui, J. et Colombini, M. P. (2011). Discovering the composition of ancient cosmetics and remedies: analytical techniques and materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401(6), p. 1727-1738.
- Rice, P. M. (1987). *Pottery analysis, a sourcebook*. Chicago and London, The University of Chicago Press.
- Rice, P. M. (1996). Recent ceramic analysis: 1. Function, style, and origins. *Journal of Archaeological Research* 4(2), p. 133-163.
- Richards, M. et Hedges, R. (1999). A Neolithic revolution? New evidence of diet in the British Neolithic. *Antiquity* 73(282), p. 891-897.
- Rieley, G. (1994). Derivatization of organic-compounds prior to gas-chromatographic combustion-isotope ratio mass-spectrometric analysis - Identification of isotope fractionation processes. *Analyst* 119(5), p. 915-919.
- Rigoir, Y. (1981). Méthode géométrique simple de calcul du volume des contenants céramiques. *Documents d'Archéologie Méridionale* 4, p. 193-194.
- Robert, B. (1994). Chaînes opératoires et spécialisation de la production céramique à la fin de l'Âge du Fer. In *Terre cuite et Société. La céramique, document technique, économique et culturel. XIV<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 303-326.
- Roffet-Salque, M., Regert, M., Evershed, R. P., Outram, A. K., Cramp, L. J., Decavallas, O., Dunne, J., Gerbault, P., Mileto, S., Mirabaud, S., Pääkkönen, M., Smyth, J., Šoberl, L., Whelton, H. L., Alday-Ruiz, A., Asplund, H., Bartkowiak, M., Bayer-Niemeier, E., Belhouchet, L., Bernardini, F., Budja, M., Cooney, G., Cubas, M., Danaher, E. M., Diniz, M., Domboróczki, L., Fabbri, C., González-Urquijo, J. E., Guilaine, J., Hachi, S., Hartwell, B. N., Hofmann, D., Hohle, I., Ibáñez, J. J., Karul, N., Kherbouche, F., Kiely, J., Kotsakis, K., Lueth, F., Mallory, J. P., Manen, C., Marciniak, A., Maurice-Chabard, B., Mc Gonigle, M. A., Mulazzani, S., Özdoğan, M., Perić, O. S., Perić, S. R., Petrasch, J., Pétrequin, A.-M., Pétrequin, P., Poensgen, U., Pollard, C. J., Poplin, F., Radi, G., Stadler, P., Stäuble, H., Tasić, N., Urem-Kotsou, D., Vuković, J. B., Walsh, F., Whittle, A., Wolfram, S., Zapata-Peña, L. et Zoughlami, J. (2015). Widespread exploitation of the honeybee by early Neolithic farmers. *Nature* 527(7577), p. 226-230.

- Roffet-Salque, M., Dunne, J., Altoft, D. T., Casanova, E., Cramp, L. J., Smyth, J., Whelton, H. et Evershed, R. P. (sous presse). From the inside out: Upscaling organic residue analyses of archaeological ceramics. *Journal of Archaeological Science: Reports*.
- Romanus, K., Poblome, J., Verbeke, K., Luypaerts, A., Jacobs, P., De Vos, D. et Waelkens, M. (2007). An evaluation of analytical and interpretative methodologies for the extraction and identification of lipids associated with pottery sherds from the site of Sagalassos, Turkey. *Archaeometry* 49(4), p. 729-747.
- Romanus, K., Van Neer, W., Marinova, E., Verbeke, K., Luypaerts, A., Accardo, S., Hermans, I., Jacobs, P., De Vos, D. et Waelkens, M. (2008). Brassicaceae seed oil identified as illuminant in Nilotic shells from a first millennium AD Coptic church in Bawit, Egypt. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390(2), p. 783-793.
- Romanus, K., Baeten, J., Poblome, J., Accardo, S., Degryse, P., Jacobs, P., De Vos, D. et Waelkens, M. (2009). Wine and olive oil permeation in pitched and non-pitched ceramics: relation with results from archaeological amphorae from Sagalassos, Turkey. *Journal of Archaeological Science* 36(3), p. 900-909.
- Roumpou, M., Heron, C., Andreou, S. et Kotsakis, K. (2003). Organic Residues in Storage Vessels from the Toumba Thessalonikis. *Prehistoric Pottery: People, Pattern and Purpose*. 1156, p. 189-200.
- Roux, V. (2010). Lecture anthropologique des assemblages céramiques. Fondements et mise en œuvre de l'analyse technologique. *Les nouvelles de l'archéologie*. 119, p. 4-9.
- Roux, V. (2016). Ceramic Manufacture: The Chaîne Opératoire Approach. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 101-113.
- Rovira, S. et Ambert, P. (2002). Les céramiques à réduire le minerai de cuivre : une technique métallurgique utilisée en Ibérie, son extension en France méridionale. *Bulletin de la Société préhistorique française* 99(1), p. 105-126.
- Rowley-Conwy, P. (1997). The animal bones from Arene Candide. Final report. In Maggi, R., dir., *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the Holocene sequence (Excavations Bernabò Brea - Cardini 1940-50)*. Rome, Il Calamo, p. 153-277.
- Rowley-Conwy, P., Gourichon, L., Helmer, D. et Vigne, J.-D. (2013). Early domestic animals in Italy, Istria, the Tyrrhenian Islands, and southern France. In Colledge, S., Conolly, J., Dobney, K., Manning, K. et Shennan, S., dir., *The origins and spread of domestic animals in southwest Asia and Europe*. Left Coast Press, p. 283-311.
- Ruiz-Aceituno, L., Ramos, L., Martínez-Castro, I. et Sanz, M. (2012). Low molecular weight carbohydrates in pine nuts from *Pinus pinea* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60(19), p. 4957-4959.
- Rye, O. S. (1977). Pottery manufacturing techniques: X-ray studies. *Archaeometry* 19(2), p. 205-211.
- Rye, O. S. (1981). *Pottery technology: principles and reconstruction*. Taraxacum, Washington DC.

## S

- Saboyainsta, L. V. et Maubois, J.-L. (2000). Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. *Le lait* 80(6), p. 541-553.
- Saliu, F., Degano, I. et 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. (2012). *Regional and chronological trends in milk use in prehistoric Europe traced through molecular and stable isotope signatures of fatty acyl lipids preserved in pottery vessels*. Thèse de doctorat, University of Bristol.
- Salque, M., Radi, G., Tagliacozzo, A., Uria, B. P., Wolfram, S., Hohle, I., Stäuble, H., Whittle, A., Hofmann, D., Pechtl, J., Schade-Lindig, S., Eisenhauer, U. et Evershed, 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(2), p. 45-61.
- Salque, M., Bogucki, p. I., Pyzel, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Grygiel, R., Szmyt, M. et Evershed, R. P. (2013). Earliest evidence for cheese making in the sixth millennium BC in northern Europe. *Nature* 493(7433), p. 522-525.
- Salvini, L., Pecci, A. et Giorgi, G. (2008). Cooking activities during the Middle Ages: organic residues in ceramic vessels from the Sant'Antimo Church (Piombino-Central Italy). *Journal of Mass Spectrometry* 43(1), p. 108-115.
- Samuel, D. (1996a). Archaeology of ancient Egyptian beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 54(1), p. 3-12.
- Samuel, D. (1996b). Investigation of ancient Egyptian baking and brewing methods by correlative microscopy. *Science* 273(5274), p. 488-489.
- Sánchez, A., Cañabate, M. et Lizcano, R. (1998). Archaeological and chemical research on sediments and ceramics at Polideportivo (Spain): an integrated approach. *Archaeometry* 40(2), p. 341-350.
- Sanders, H. P. (1973). Pore-size distribution determinations in Neolithic, Iron Age, Roman and other pottery. *Archaeometry* 15(1), p. 159-161.
- Sato, K. et Ueno, S. (2011). Crystallization, transformation and microstructures of polymorphic fats in colloidal dispersion states. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16(5), p. 384-390.
- Saul, H., Wilson, J., Heron, C., Glykou, A., Hartz, S. et Craig, O. E. (2012). A systematic approach to the recovery and identification of starches from carbonised deposits on ceramic vessels. *Journal of Archaeological Science* 39(12), p. 3483-3492.
- Saul, H., Madella, M., Fischer, A., Glykou, A., Hartz, S. et Craig, O. E. (2013). Phytoliths in pottery reveal the use of spice in European prehistoric cuisine. *PLoS one* 8(8), p. e70583.

- Schaal, C. et Pétrequin, P. (2016). Approche archéobotanique du Néolithique moyen de Clairvaux. In Pétrequin, P. et Pétrequin, A.-M., dir, *Clairvaux et le "Néolithique Moyen Bourguignon"*. Besançon, Presses universitaires de Franche-Comté et CRAVA, vol 2, p. 1193-1278.
- Schibler, J. (2013). Zooarchaeological data from Late Mesolithic and Neolithic sites in Switzerland (ca. 6000-3500 cal BC). In Colledge, S., Conolly, J., Dobney, K., Manning, K. et Shennan, S., dir., *The origins and spread of domestic animals in southwest Asia and Europe*. Left Coast Press, p. 253-270.
- Schiffer, M. B. et Skibo, J. M. (1987). Theory and experiment in the study of technological change. *Current Anthropology* 28(5), p. 595-622.
- Schiffer, M. B. (1990). The influence of surface treatment on heating effectiveness of ceramic vessels. *Journal of Archaeological Science* 17(4), p. 373-381.
- Schneider, G., Knoll, H., Gallis, K. et Demoule, J.-P. (1991). Transition entre les cultures néolithiques de Sesklo et de Dimini : Recherches minéralogiques, chimiques et technologiques sur les céramiques et les argiles. *Bulletin de correspondance hellénique* 115(1), p. 1-64.
- Schneider, G. (2016). Mineralogical and chemical alteration. In Hunt, A. M. W., dir., *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press, p. 162-180.
- Schulting, R. (2013). On the northwestern fringes: earlier Neolithic subsistence in Britain and Ireland as seen through faunal remains and stable isotopes. In Colledge, S., Conolly, J., Dobney, K., Manning, K. et Shennan, S., dir., *The origins and spread of domestic animals in southwest Asia and Europe*. Left Coast Press, p. 313-338.
- Schwab, A., Dykstra, G., Selke, E., Sorenson, S. et Pryde, E. (1988). Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65(11), p. 1781-1786.
- Scott, W. J. (1934). Ceramic material and method of making the same, Brevet US 1977698 A.
- Sestier, C. (2005). Utilisation du dégraissant végétal en contexte néolithique : hypothèses technologiques et expérimentation. In Livingstone Smith, A., Bosquet, D. et Martineau, R., dir., *Pottery Manufacturing Processes: Reconstitution and Interpretation. Acts of the XIVth UISPP Congress, Liège, 2-8 September 2001. British Archaeological Reports (BAR) International Series 1349(2.1)*, p. 81-94.
- Sestier, C., Martineau, R., Percheron, A., Spohr, S., Fréhel, D. et Couvercelle, J.-P. (2011). Étude d'inclusions végétales dans des tessons de poterie ou des matériaux de construction : Apport d'une nouvelle méthode d'étude. In Wiethold J., dir., *Carpologia, Articles réunis à la mémoire de Karen Lundström-Baudais, Actes des rencontres d'archéobotanique organisées par Bibracte, Centre archéologique européen, et le Centre de Recherches Archéologiques de la Vallée de l'Oise, 9-12 juin 2005*, Glux-en-Glenne, p. 207-220.
- Shepard, A. O. (1956). *Ceramics for the archaeologist*. Carnegie Institution of Washington, Washington DC.

- Sherratt, A. (1983). The secondary exploitation of animals in the Old World. *World Archaeology* 15(1), p. 90-104.
- Shevchenko, A., Yang, Y., Knaust, A., Verbavatz, J.-M., Mai, H., Wang, B., Wang, C. et Shevchenko, A. (2017). Open sesame: Identification of sesame oil and oil soot ink in organic deposits of Tang dynasty lamps from Astana necropolis in China. *PloS one* 12(2), e0158636.
- Shimoyama, A., Hayakawa, K. et Harada, K. (1993). Conversion of oleic acid to monocarboxylic acids and  $\gamma$ -lactones by laboratory heating experiments in relation to organic diagenesis. *Geochemical Journal* 27(2), p. 59-70.
- Sigaut, F. (1991). Un couteau ne sert pas à couper mais en coupant. Structure, fonctionnement et fonction dans l'analyse des objets. In *25 ans d'études technologiques en préhistoire: Bilan et perspectives. XI<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p 21-34.
- Simoneit, B. R., Medeiros, P. M. et Didyk, B. M. (2005). Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere. *Environmental science & technology* 39(18), p. 6961-6970.
- Skibo, J. M. (2013). *Understanding pottery function*. New York, Springer.
- Skibo, J. M., Schiffer, M. B. et Reid, K. C. (1989). Organic-tempered pottery: an experimental study. *American Antiquity* 54(1) 122-146.
- Skibo, J. M. et Deal, M. (1995). Pottery function and organic residue: an appraisal. In Chun-tong, Y. et Wai-ling Brenda, L., dir., *Conference Papers in Archaeology in Southeast Asia*. University Museum and Art Gallery, University of Hong-Kong, Hong-Kong, p. 319-330.
- Skibo, J. M., Butts, T. C. et Schiffer, M. B. (1997). Ceramic surface treatment and abrasion resistance: An experimental study. *Journal of Archaeological Science* 24(4), p. 311-317.
- Smith, M. F. (1988). Function from whole vessel shape: a method and an application to Anasazi Black Mesa, Arizona. *American anthropologist* 90(4), p. 912-923.
- Smyth, J. et Evershed, R. P. (2015). Milking the megafauna: Using organic residue analysis to understand early farming practice. *Environmental Archaeology* 21, p. 214-229.
- Šoberl, L. et Evershed, R. P. (2008). Organic residue analysis of pottery from Crathes (Overflow Car Park and Warren Field samples), Scotland. In *Unpublished report in site archive (archived in the National Monuments Record of Scotland, Edinburgh)*.
- Šoberl, L., Gasparic, A. Z., Budja, M. et Evershed, R. P. (2008). Early herding practices revealed through organic residue analysis of pottery from the early Neolithic rock shelter of Mala Triglavca, Slovenia. *Documenta Praehistorica*, 35, p. 253-260.
- Šoberl, L., Horvat, M., Zibrat Gasparic, A., Sraka, M., Evershed, R. et Budja, M. (2014). Neolithic and Eneolithic activities inferred from organic residue analysis of pottery from Mala Triglavca, Movernova vas and Ajdovska jama, Slovenia. *Documenta Praehistorica* 41, p. 149-179.

- Sobott, R., Bente, K. et Kittel, M. (2014). Comparative porosity measurements on ceramic materials. *The Old Potter's Almanack* 19(1), p. 18-25.
- Solazzo, C. et Erhardt, D. (2007). Analysis of lipid residues in archaeological artifacts: marine mammal oil and cooking practices in the Arctic. In Barnard, H. et Eerkens, J. W., dir., *Theory and practice of archaeological residue analysis*. Oxford, Archaeopress, p. 161-178.
- Solazzo, C., Fitzhugh, W. W., Rolando, C. et Tokarski, C. (2008). Identification of protein remains in archaeological potsherds by proteomics. *Analytical Chemistry* 80(12), p. 4590-4597.
- Solazzo, C., Courel, B., Connan, J., van Dongen, B. E., Barden, H., Penkman, K., Taylor, S., Demarchi, B., Adam, P. et Schaeffer, P. (2016). Identification of the earliest collagen-and plant-based coatings from Neolithic artefacts (Nahal Hemar cave, Israel). *Scientific Reports* 6.
- Soro, L. et Usai, A. (2009). Between necessity and economy: the archaeological field excavation at Gribaia (Sardinia, Italy). A photogrammetrical solution to document a small archaeological heritage. In *Workshop 13, Archäologie und Computer 2008. Kulturelles Erbe und Neue Technologien. Wien – Rathaus, 3-5 November 2008*. Foibos Verlag, p. 2-10.
- Sorrentino, C. (1999). Faune terrestri. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 66-108.
- Spécification technique de l'achat public. Lait et produits laitiers (2009). Groupe d'étude des marchés de restauration collective et de nutrition. Ministère de l'Economie, de l'Industrie et de l'Emploi.
- Spangenberg, C. E., Macko, S. A. et Hunziker, J. (1998). Characterization of olive oil by carbon isotope analysis of individual fatty acids: Implications for authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(10), p. 4179-4184.
- Spangenberg, J. E. et Ogrinc, N. (2001). Authentication of vegetable oils by bulk and molecular carbon isotope analyses with emphasis on olive oil and pumpkin seed oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(3), p. 1534-1540.
- Spangenberg, J. E., Jacomet, S. et Schibler, J. (2006). Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland - evidence for dairying in the late Neolithic. *Journal of Archaeological Science* 33(1), p. 1-13.
- Spangenberg, J. E., Matuschik, I., Jacomet, S. et Schibler, J. (2008). Direct evidence for the existence of dairying farms in prehistoric Central Europe (4th millennium BC). *Isotopes in environmental and health studies* 44(2), p. 189-200.
- Spangenberg, J. E., Ferrer, M., Jacomet, S., Bleicher, N. et Schibler, J. (2014). Molecular and isotopic characterization of lipids staining bone and antler tools in the Late Neolithic settlement, Zurich Opera Parking, Switzerland. *Organic Geochemistry* 69, p. 11-25.

- Spataro, M. (2006). Pottery typology versus technological choices: an Early Neolithic case study from Banat (Romania). *Analele Banatului* 14(1), p. 63-77.
- Spataro, M. (2014). Continuity and change in pottery manufacture between the early and middle Neolithic of Romania. *Archaeological and Anthropological Sciences* 6(2), p. 175-197.
- Stacey, R. (2009). Organic residues: origins, analysis and scope—an overview for the archaeological ceramicist. *The Old Potter's Almanack* 14(1), p. 1-8.
- Steele, V. J., Stern, B. et Stott, A. W. (2010). Olive oil or lard?: Distinguishing plant oils from animal fats in the archeological record of the eastern Mediterranean using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24(23), p. 3478-3484.
- Stern, B., Heron, C., Serpico, M. et Bourriau, J. (2000). A comparison of methods for establishing fatty acid concentration gradients across potsherds: A case study using Late Bronze Age Canaanite amphorae. *Archaeometry* 42, p. 399-414.
- Stern, B., Heron, C., Corr, L., Serpico, M. et Bourriau, J. (2003). Compositional variations in aged and heated Pistacia resin found in Late Bronze Age Canaanite amphorae and bowls from Amarna, Egypt. *Archaeometry* 45(3), p. 457-469.
- Stern, B., Lampert Moore, C., Heron, C. et Pollard, A. (2008). Bulk stable light isotopic ratios in recent and archaeological resins: towards detecting the transport of resins in antiquity? *Archaeometry* 50(2), p. 351-370.
- Stilborg, O. et Holm, L. (2009). Ceramics as a novelty in Northern and Southern Sweden. In Jordan, P. et Zvelebil, M., dir., *Ceramics before farming: The dispersal of pottery among prehistoric Eurasian hunter-gatherers*, Left Coast Press, p. 319-346.
- Stott, A. W., Evershed, R. P., Jim, S., Jones, V., Rogers, J., Tuross, N. et Ambrose, S. (1999). Cholesterol as a new source of palaeodietary information: experimental approaches and archaeological applications. *Journal of Archaeological Science* 26(6), p. 705-716.
- Studt, p. (1989). Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. *Tribology international* 22(2), p. 111-119.
- Szakmány, G. et Starnini, E. (2007). Archaeometric research on the first pottery production in the Carpathian Basin: manufacturing traditions of the Early Neolithic, Körös Culture ceramics. *Archeometriai Műhely* 2, p. 5-19.

## T

- Taché, K. et Craig, O. E. (2015). Cooperative harvesting of aquatic resources and the beginning of pottery production in north-eastern North America. *Antiquity* 89(343), p. 177-190.

- Tafari, M. A., Craig, O. E. et Canci, A. (2009). Stable isotope evidence for the consumption of millet and other plants in Bronze Age Italy. *American journal of physical anthropology* 139(2), p. 146-153.
- Tankersley, K. B., Munson, C. A. et Smith, D. (1987). Recognition of bituminous coal contaminants in radiocarbon samples. *American Antiquity* 52(2), p. 318-330.
- Takekoshi, Y., Takahashi, T. et Oonuma, T. (2002). Cosmetics. Brevet CA 2349811 A1.
- Tchapla, A., Méjanelle, P., Bleton, J. et Goursaud, S. (2004). Characterisation of embalming materials of a mummy of the Ptolemaic era. Comparison with balms from mummies of different eras. *Journal of Separation Science* 27(3), p. 217-234.
- Tegel, W., Elburg, R., Hakelberg, D., Stäuble, H. et Büntgen, U. (2012). Early Neolithic water wells reveal the world's oldest wood architecture. *PloS one* 7(12), p. e51374.
- Terral, J.-F., Alonso, N., Chatti, N., Fabre, L., Fiorentino, G., Marinval, P., Jordá, G. P., Pradat, B., Rovira, N. et Alibert, p. (2004). Historical biogeography of olive domestication (*Olea europaea* L.) as revealed by geometrical morphometry applied to biological and archaeological material. *Journal of Biogeography* 31(1), p. 63-77.
- Terral, J., Alonso, N., Buxo, R., Chatti, N., Fabre, L., Fiorentino, G., Marinval, P., Perez, G., Pradat, B. et Rovira, N. (2005). Nouvelles données sur l'histoire et la biogéographie de la domestication de l'olivier en Méditerranée nord-occidentale : la mémoire des endocarpes. In Marinval, P., dir., *Modernité archéologique d'un arbre millénaire: l'olivier*. AITAE, Centre d'Anthropologie, AEP, Toulouse, p. 83-102.
- Thiébault, S. (2001). Anthracanalyse des établissements néolithiques de la région liguro-provençale. *Bulletin de la Société préhistorique française* 98(3), p. 399-409.
- Thissen, L., Özbal, H., Bıyık, A. T., Gerritsen, F. et Özbal, R. (2010). The land of milk? Approaching dietary preferences of Late Neolithic communities in NW Anatolia. *Leiden Journal of Pottery Studies* 26, p., 157-172.
- Thomas, M. M., Clouse, J. A. et Longo, J. M. (1993). Adsorption of organic compounds on carbonate minerals. 1. Model compounds and their influence on mineral wettability. *Chemical geology* 109(1-4), p. 201-213.
- Thornton, M., Morgan, E. et Celoria, F. (1970). The composition of bog butter. *Science and archaeology* 1(2 3), p. 20-25.
- Tite, M. S. (1999). Pottery production, distribution, and consumption—the contribution of the physical sciences. *Journal of Archaeological Method and Theory* 6(3), p. 181-233.
- Tite, M. S., Kilikoglou, V. et Vekinis, G. (2001). Strength, toughness and thermal shock resistance of ancient ceramics, and their influence on technological choice. *Archaeometry* 43(3), p. 301-324.
- Tolosa, I., LeBlond, N., Copin-Montégut, C., Marty, J.-C., de Mora, S. et Prieur, L. (2003). Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *Marine Chemistry* 82(3), p. 161-183.
- Tournavitou, I. (1992). Practical use and social function: a neglected aspect of Mycenaean pottery. *The Annual of the British School at Athens* 87, p. 181-210.



- Toutin-Morin, N., Bonijoly, D., Brocard, C., Broutin, J., Crévola, G., Dardeau, G., Dubar, M., Féraud, J., Giraud, J.-D., Godefroy, P., Laville, P. et Meinesz, A. (1994). Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Fréjus/Cannes (1024). BRGM, Orléans.
- Traverso, A. (1999). Neolitico antico: strati 15-14. In Tiné, S., dir., *Il neolitico nella caverna delle Arene Candide (scavi 1972-1977)*. Bordighera, Istituto Internazionale di Studi Liguri, p. 110-141.
- Trouvé, E., Maubois, J., Piot, M., Madec, M., Fauquant, J., Rouault, A., Tabard, J. et Brinkman, G. (1991). Rétention de différentes espèces microbiennes lors de l'épuration du lait par microfiltration en flux tangentiel. *Le lait* 71(1), p. 1-13.
- Tsirtsoni, Z. (2001). Les poteries du début du Néolithique Récent en Macédoine. II. Les fonctions des récipients. *Bulletin de Correspondance Hellénique* 125(1), p. 1-39.
- Tulloch, A. P. (1970). The composition of beeswax and other waxes secreted by insects. *Lipids* 5(2), p. 247-258.
- Tulloch, A. P. (1971). Beeswax: structure of the esters and their component hydroxy acids and diols. *Chemistry and Physics of Lipids* 6(3), p. 235-265.
- Tulloch, A. P. (1972). Analysis of whole beeswax by gas liquid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists Society* 49(10), p. 609-610.
- Tulloch, A. P. et Hoffman, L. L. (1973). Leaf wax of *Triticum aestivum*. *Phytochemistry* 12(9), p. 2217-2223.

## U

- Urem-Kotsou, D., Kotsakis, K. et Stern, B. (2002a). Defining function in Neolithic ceramics: the example of Makriyalos, Greece. *Documenta Praehistorica* 29, p. 109-118.
- Urem-Kotsou, D., Stern, B., Heron, C. et Kotsakis, K. (2002b). Birch-bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece. *Antiquity* 76(294), p. 962-967.
- Urem-Kotsou, D., Kotsakis, K., Beck, C. et Stout, E. (2008). Organic residues from the Late Neolithic Makriyalos cooking pots. In Facorellis, Y., Zacharias, N., Polikreti, K., dir., *Proceedings of the 4th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry National Hellenic Research Foundation, Athens 28-31 May 2003. British Archaeological Reports (BAR) International Series 1746*, p. 619-629.

## V

- Valamoti, S. M. (2016). Millet, the late comer: on the tracks of *Panicum miliaceum* in prehistoric Greece. *Archaeological and Anthropological Sciences* 8(1), p. 51-63.
- Valamoti, S.-M., Samuel, D., Bayram, M. et Marinova, E. (2008). Prehistoric cereal foods from Greece and Bulgaria: investigation of starch microstructure in experimental

- and archaeological charred remains. *Vegetation history and archaeobotany* 17(1), p. 265-276.
- van Berg, P.-L. (1989). Calcul de la capacité de vases rubanés : intégration et extrapolation. *Bulletin de la Société Royale Belge d'Anthropologie et de Préhistoire* 100, p. 173-183.
- van Bergen, P. F., Nott, C. J., Bull, I. D., Poulton, P. R. et Evershed, R. P. (1998). Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical. Experiments—IV. Preliminary results from a study of the effect of soil pH on organic matter decay. *Organic Geochemistry* 29(5), p. 1779-1795.
- Van Klinken, G. J., van der Plicht, H. et Hedges, R. E. (1994). Bond  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios reflect (palaeo-) climatic variations. *Geophysical Research Letters* 21(6), p. 445-448.
- Van Klinken, G. J., Richards, M. p. et Hedges, B. E. (2000). An overview of causes for stable isotopic variations in past European human populations: environmental, ecophysiological, and cultural effects. In Ambrose, S. H. et Katzenberg, M. A., dir., *Biogeochemical approaches to paleodietary analysis*. Springer US, p. 39-63.
- Vanden Berghe, I., Gleba, M. et Mannering, U. (2009). Towards the identification of dyestuffs in Early Iron Age Scandinavian peat bog textiles. *Journal of Archaeological Science* 36(9), p. 1910-1921.
- Vanmontfort, B. (2006). Considérations fonctionnelles sur le choix des dégraissants organiques à Spiere-De Hel (bassin de l'Escaut). In *Cahiers des thèmes transversaux ArScAn, nVII : 2005-2006*, p. 29-32.
- Vellard, J. (1939). *Une civilisation du miel. Les Indiens Guayakis du Paraguay*. Paris.
- Vetter, W., Gaul, S., Thurnhofer, S. et Mayer, K. (2007). Stable carbon isotope ratios of methyl-branched fatty acids are different to those of straight-chain fatty acids in dairy products. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 389(2), p. 597-604.
- Vieugué, J. (2010). *Du vase aux tessons: formes et fonctions de la céramique du Néolithique ancien de l'habitat de Kovačevo (6200-5500 av. J.-C., Bulgarie)*. Thèse de doctorat, Université de Paris I Panthéon-Sorbonne.
- Vieugué, J. (2012). Spécialisation fonctionnelle des premières productions céramiques dans les Balkans (6100-5500 av. J.-C.). *Bulletin de la Société préhistorique française* 109(2), p. 251-265.
- Vieugué, J. (2014). Use-wear analysis of prehistoric pottery: Methodological contributions from the study of the earliest ceramic vessels in Bulgaria (6100-5500 BC). *Journal of Archaeological Science* 41, p. 662-630.
- Vieugué, J. (2015). What were the recycled potsherds used for? Use-wear analysis of Early Neolithic ceramic tools from Bulgaria (6100–5600 cal. BC). *Journal of Archaeological Science* 58, p. 89-102.
- Vieugué, J., Mirabaud, S. et Regert, M. (2008). Contribution méthodologique à l'analyse fonctionnelle des céramiques d'un habitat néolithique: l'exemple de Kovačevo (6 200-5 500 av. J.-C., Bulgarie). *ArchéoSciences* 32(1), p. 99-113.
- Vieugué, J., Salanova, L., Regert, M., Mirabaud, S., Le Hô, A.-S. et Laval, É. (2015). The consumption of bone powder in the Early Neolithic societies of Southeastern

- Europe: evidence of a diet stress? *Cambridge Archaeological Journal* 25(02), p. 495-511.
- Vieugué, J., Garfinkel, Y., Barzilai, O. et Van den Brink, E. C. (2016). Pottery function and culinary practices of Yarmukian societies in the late 7th millennium cal. BC: First results. *Paléorient* 42(2), p. 97-115.
- Vigne, J.-D. et Helmer, D. (2007). Was milk a secondary product in the Old World Neolithisation process? Its role in the domestication of cattle, sheep and goats. *Anthropozoologica* 42(2), p. 9-40.
- Vissac, A., Bourguès, A., Gandreau, D., Anger, R. et Fontaine, L. (2017). *Argiles et biopolymères. Les stabilisants naturels pour la construction en terre*. Villefontaine.
- Volkman, J. K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9(2), p. 83-99.
- Volzone, C. et Zagorodny, N. (2014). Mercury intrusion porosimetry (MIP) study of archaeological pottery from Hualfin Valley, Catamarca, Argentina. *Applied Clay Science* 91, p. 12-15.
- Vuković, J. (2011). Early Neolithic pottery from Blagotin, Central Serbia: a use-alteration analysis. In Krauß, R., dir., *Beginnings - New Research in the Appearance of the Neolithic between Northwest Anatolia and the Carpathian Basin. Papers of the International Workshop 8th - 9th April 2009, Istanbul*. Marie Leidorf GmbH, p. 205-2011.

## W

- Washburn, D. K., Washburn, W. N., Shipkova, P. A. et Pelleymounter, M. A. (2014). Chemical analysis of cacao residues in archaeological ceramics from North America: considerations of contamination, sample size and systematic controls. *Journal of Archaeological Science* 50, p. 191-207.
- Weller, O. (2000). Produire du sel par le feu : techniques et enjeux socio-économiques dans le Néolithique européen. In Pétrequin, P., Fluzin, P., Thieriot, J., Benoît, P., dir., *Arts du feu et productions artisanales. XX<sup>èmes</sup> Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes*, APDCA Éditions, Juan-les-Pins, p. 565-584.
- Weller, O. (2002). Aux origines de la production du sel en Europe. Vestiges, fonctions et enjeux archéologiques. In Weller, O., dir., *Archéologie du sel : techniques et sociétés dans la Pré- et Protohistoire européenne. XIV<sup>ème</sup> Congrès UISPP et Table ronde du Comité des Salines de France*. Verlag Marie Leidorf, p. 163-175.
- Wiesenberg, G., Lehndorff, E. et Schwark, L. (2009). Thermal degradation of rye and maize straw: lipid pattern changes as a function of temperature. *Organic Geochemistry* 40(2), p. 167-174.

Woodbury, S. E., Evershed, R. P., Rossell, J. B., Griffith, R. E. et Farnell, P. (1995). Detection of vegetable oil adulteration using gas-chromatography combustion isotope ratio mass-spectrometry. *Analytical Chemistry* 67(15), p. 2685-2690.

## Y

Yang, B. et Kallio, H. P. (2001). Fatty acid composition of lipids in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries of different origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(4), p. 1939-1947.

Yang, B. et Kallio, H. (2006). Analysis of triacylglycerols of seeds and berries of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) of different origins by mass spectrometry and tandem mass spectrometry. *Lipids* 41(4), p. 381-392.

Yiouni, P. (2001). Surface treatment of Neolithic vessels from Macedonia and Thrace. *The Annual of the British School at Athens* 96, p. 1-25.

Young, L. C. et Stone, T. (1990). The thermal properties of textured ceramics: An experimental study. *Journal of Field Archaeology* 17(2), p. 195-203.



# TABLE DES TABLEAUX & ILLUSTRATIONS

## CHAPITRE I : CHAÎNE OPÉRATOIRE CÉRAMIQUE ET MATIÈRE ORGANIQUE

Fig. I.1. Exemple de description de la chaîne opératoire céramique (d'après DeBoer et Lathrap, 1979 ; Rye, 1981, p. 3). .....	32
Fig. I.2. Substances organiques et techniques d'applications mises en place dans les exemples ethnographiques de traitements à chaud de récipients céramiques. ....	42
Fig. I.3. Exemples de récipients utilisés pour la cuisson d'aliments (d'après Fanti, 2015 ; Salque <i>et al.</i> , 2013 ; Vieugué, 2012). .....	45
Fig. I.4. Exemples de récipients utilisés pour la transformation sans cuisson (d'après Bogucki, 1984 ; Fanti, 2015 ; Salque <i>et al.</i> , 2013 ; Vieugué, 2012). ....	46
Fig. I.5. Exemples de récipients utilisés pour le stockage (d'après Fanti, 2015 ; Salque <i>et al.</i> , 2013 ; Tsirtsoni, 2001 ; Vieugué, 2012). ....	47
Fig. I.6. Exemples de récipients utilisés dans le cadre d'activités de production : a) métallurgie (dans Davey, 1979 ; Rovira et Ambert, 2002) ; b) production de pains de sel (dans Ard et Weller, 2012 ; Weller, 2000) ; c) activités apicoles (dans Bonet Rosado et Mata Parreño, 1997). .....	48
Fig. I.7. Exemples de récipients utilisés pour brûler un contenu : a) Eclairage (dans Evershed <i>et al.</i> , 1997c ; Heron <i>et al.</i> , 2013) ; b) combustion de substances aromatiques (dans Lucquin <i>et al.</i> , 2007). .....	49
Fig. I.8. Influence du dégraissant sur les propriétés du récipient (d'après les références citées). ....	53
Fig. I.9. Influence de la morphologie du récipient sur ses propriétés (d'après les références citées). ....	54
Fig. I.10. Influence des transformations des surfaces sur les propriétés du récipient (d'après les références citées). ....	55
Fig. I.11. Influence de la cuisson sur les propriétés du récipient (d'après les références citées). ...	56
Fig. I.12. Exemple de raisonnement sur la fonction projetée d'un récipient perforé (d'après Tsirtsoni, 2001). .....	56
Tab. I.1. Propriétés idéales de récipients pour la transformation thermique, la transformation sans chauffage, le service et la consommation, le stockage et le transport (d'après Henrickson et McDonald, 1983 ; Le Mière et Picon, 1998 ; Rice, 1987 ; Skibo, 2013). ....	58
Fig. I.13. Exemples de traces par apport de matière sur les céramiques du site de Cuciurpula (Âge du Fer, Corse). a) résidu carbonisé issu d'un contenu alimentaire ; b) résidu de surface issu d'un contenu de type résine ou brai ; c) résidu de surface résultant d'une réparation du récipient ; d) résidu de surface lié à une imperméabilisation du récipient (d'après Rageot <i>et al.</i> , 2016). Photos J.-D. Strich. ....	61
Fig. I.14. Exemples de sources iconographiques représentant le fonctionnement de récipients céramiques. a) transformation des produits laitiers en Mésopotamie (dans Gouin, 1994) ; b) exploitation des produits de la ruche en Egypte (dans Crane, 2011, p. 164). .....	64
Tab. I.2. Exemples d'études fonctionnelles de céramiques pré- et protohistoriques combinant plus de trois approches de la fonction des récipients. ....	65

Fig. I.15. Traitement de surface par patinage sur des récipients expérimentaux (dans Lepère, 2014). a) mise en place du traitement de surface, b) négatif de poil sur la surface patinée, c) empreintes digitales imprimées dans la graisse déposée par le patinage (d'après Lepère, 2014). Photos C. Lepère. ....	72
Fig. I.16. Observation des tranches de récipients expérimentaux, cuits en atmosphère oxydante, et dont les surfaces ont subi un traitement à chaud par : a) trempage, b) enfumage (d'après Lepère, 2009, p. 463). Photos C. Lepère.....	73
Fig. I.17. Lames minces de céramiques expérimentales : A) sans traitement de surface, B) avec une surface enduite de poix (dans Romanus <i>et al.</i> , 2009). ....	74
Fig. I.18. Utilisations de substances organiques pour modifier les surfaces des récipients céramiques à froid (d'après Connan <i>et al.</i> , 2004 ; Pétrequin et Voruz, 1982 ; Rice, 1987, p. 148-149 ; Rye, 1981, p. 40-44 ; Shepard, 1956, p. 32). ....	74
Fig. I.19. Exemples de contaminations de matériaux partiellement organiques sur des tessons archéologiques. a) marquage, b) encollage de tessons, c) encollage, aplats de correcteur blanc et marquage. Tessons issus de la fouille de Saint Vallier de Thieu - Grotte Lombard (Alpes Maritimes). Photos J.-D. Strich. ....	76
Fig. I.20. Apports et pertes de matière organique au cours de la chaîne opératoire céramique (adapté d'après Gabasio <i>et al.</i> , 1986 ; Oudemans et Boon, 1991 ; Roffet-Salque <i>et al.</i> , sous presse ; Stacey, 2009). ....	79

## CHAPITRE II : ANALYSES DES LIPIDES DANS LES CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES, UN ÉTAT DE L'ART

Fig. II.1. Exemples de molécules dans les résines de conifère. a) biomarqueur ; b et b') biomarqueurs de dégradation anthropique ; c) biomarqueur dégradation naturelle. ....	83
Fig. II.2. Valeurs isotopiques du carbone, du « bulk » et de différents composés moléculaires constituant des matériaux d'origine naturelle actuels (d'après DeNiro et Epstein, 1978 ; Evershed <i>et al.</i> , 1999). ....	91
Fig. II.3. Variations des valeurs isotopiques de deux acides gras (acide palmitique en abscisse et acide stéarique en ordonnée) de bovins et d'ovis-caprins en fonction du type d'alimentation (d'après Copley, 2002, p. 76 ; Craig <i>et al.</i> , 2005b). ....	92
Fig. II.4. Référentiels de graisses d'origine animale, issues d'animaux élevés au Royaume-Uni (en noir) et au Proche-Orient (en gris ; d'après Copley <i>et al.</i> , 2003 ; Gregg et Slater, 2010). ....	94
Fig. II.5. Premier référentiel de graisses d'origine animale mis en place au Royaume-Uni (dans Copley <i>et al.</i> , 2003). ....	97
Fig. II.6. Principales familles moléculaires organiques classées selon leur potentiel de préservation et leur potentiel informatif (d'après Copley, 2002, p. 2 ; Eglinton <i>et al.</i> , 1991 ; Evershed, 1993). ....	99
Fig. II.7. Exemples d'acides gras saturés et insaturés. a) acide palmitique, C <sub>16:0</sub> ; b) acide stéarique, C <sub>18:0</sub> et c) acide oléique, C <sub>18:1</sub> .....	102
Fig. II.8. Exemples de dérivés d'acides gras : a) la tristéarine, triglycéride constitué de trois acides stéariques ; b) le palmitate de myricyle, ester de cire constitué d'acide palmitique et de triacontanol.....	103
Fig. II.9. Exemples de stérols animaux : a) cholestérol ; et végétaux : b) $\beta$ -sitostérol ; c) stigmastérol ; d) campestérol. ....	104

Fig. II.10. Profils de concentration en lipides dans des récipients expérimentaux ayant servi à : a) bouillir et b) rôti de la viande d'agneau (dans Evershed, 2008b).....	110
Fig. II.11. Mécanisme de la $\beta$ -oxydation des acides gras (d'après Aillaud, 2001, p. 11 ; Evershed <i>et al.</i> , 1991a). .....	116
Fig. II.12. Différents mécanismes menant à la formation d'un hydroperoxyde à partir d'un acide gras insaturé. a) mécanisme d'oxydation radicalaire ; b) Photo-oxydation (d'après Aillaud, 2001, p. 8-9 ; Evershed <i>et al.</i> , 1991a ; Frankel <i>et al.</i> , 1977). .....	117
Fig. II.13. Exemples de mécanismes d'oxydation impliquant des hydroperoxydes ou des peroxydes radicalaires menant à : a) la formation de dihydroxy acides vicinaux, b) la formation de diacides (d'après Hansel et Evershed, 2009 ; Passi <i>et al.</i> , 1993 ; Regert <i>et al.</i> , 1998 ; Romanus <i>et al.</i> , 2008). .....	118
Fig. II.14. Mécanisme de formation des cétones de milieu de chaîne par chauffage intense de graisse animale (d'après Evershed <i>et al.</i> , 1995b ; Raven <i>et al.</i> , 1997). .....	120
Fig. II.15. Mécanisme de formation des acides $\omega$ -( <i>o</i> -alkylphényl) alcanoïques (d'après Evershed <i>et al.</i> , 2008a ; Hansel <i>et al.</i> , 2004). .....	121
Fig. II.16. Préservation de la matière organique dans les céramiques pré- et protohistoriques issues de sites avec différents contextes d'enfouissement. ....	122
Fig. II.17. Préservation de la matière organique dans les céramiques de sites pré- et protohistoriques en fonction du pH du sol. ....	125
Fig. II.18. Quantité de lipides extraits par extraction classique (chloroforme/méthanol) en gris et par extraction acide en noir, dans des récipients archéologiques a) du Royaume-Uni (Néolithique et médiéval) ; b) d'Europe et d'Afrique du Nord (Néolithique) ; c) d'Amérique centrale (période classique). D'après Correa- Ascencio et Evershed, 2013. ....	133
Fig. II.19. Préservation de la matière organique dans les céramiques archéologiques en Europe du Nord (Irlande, Royaume-Uni, Belgique, Pays-Bas, Danemark, Suède, Finlande, Estonie, Lituanie, Nord de l'Allemagne). ....	135
Fig. II.20. Quantité maximum de lipides retrouvée dans les céramiques mésolithiques, néolithiques et protohistoriques d'Europe du Nord comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides. ....	136
Fig. II.22. Quantité maximum de lipides retrouvée dans les céramiques néolithiques et protohistoriques d'Europe centrale comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides. ....	137
Fig. II.21. Préservation de la matière organique dans les céramiques archéologiques en Europe centrale (France, Allemagne, Suisse, Serbie, Autriche, Hongrie, République Tchèque, Pologne, Roumanie, Bulgarie, Ukraine). ....	137
Fig. II.24. Quantité maximum de lipides retrouvée dans les céramiques néolithiques d'Europe méridionale comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides. ....	139
Fig. II.23. Préservation de la matière organique dans les céramiques néolithiques archéologiques en Europe méridionale (Espagne, Italie, Slovénie, Croatie, Malte, Grèce). ....	139
Fig. II.25. Profils de TAGs de graisses de ruminants et de non-ruminants (d'après Dudd, 1999 ; Evershed <i>et al.</i> , 1997b).....	141
Fig. II.26. Vue d'ensemble des référentiels de valeurs isotopiques disponibles pour les graisses animales sous-cutanées (d'après Carrer <i>et al.</i> , 2016 ; Copley <i>et al.</i> , 2003 ; Craig <i>et al.</i> , 2005b ; 2012 ; Debono Spiteri, 2012 ; Dudd, 1999 ; Dunne <i>et al.</i> , 2012 ; Evershed <i>et al.</i> , 1997b ; 1999 ; Gregg <i>et al.</i> , 2009 ; Spangenberg <i>et al.</i> , 2006). ....	145



Fig. II.27. Profils de TAGs de produits laitiers frais et dégradés. Dans le profil b), le lait a été dégradé 90 jours (d'après Dudd et Evershed, 1998).....	149
Fig. II.28. Exemple de représentation graphique de la distribution des TAGs d'échantillons archéologiques : nombre moyen de carbone des TAGs et indice de dispersion dans les céramiques du site de Clairvaux XIV (dans Mirabaud <i>et al.</i> , 2007). .....	149
Fig. II.29. Vue d'ensemble des référentiels de valeurs isotopiques disponibles pour les produits laitiers (d'après Carrer <i>et al.</i> , 2016 ; Copley <i>et al.</i> , 2003 ; Craig <i>et al.</i> , 2005b ; 2012 ; Debono Spiteri, 2012 ; Dudd, 1999 ; Dunne <i>et al.</i> , 2012 ; Spangenberg <i>et al.</i> , 2006).....	151
Fig. II.30. Sites néolithiques où des produits laitiers ont été détectés dans les céramiques. D'après Craig <i>et al.</i> , 2003 ; 2005a ; 2007 ; 2011 ; 2015 ; Cramp <i>et al.</i> , 2014a ; Debono Spiteri <i>et al.</i> , 2016 ; Dudd et Evershed, 1998 ; Evershed <i>et al.</i> , 2002b ; 2008b ; Heron <i>et al.</i> , 2013 ; 2015 ; Isaksson et Hallgren, 2012 ; Mirabaud <i>et al.</i> , 2007 ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Nieuwenhuys <i>et al.</i> , 2015 ; Ogrinc <i>et al.</i> , 2014 ; Regert <i>et al.</i> , 2001b ; 2003a ; Salque <i>et al.</i> , 2012 ; 2013 ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et Evershed, 2008 ; Šoberl <i>et al.</i> , 2008 ; 2014 ; Spangenberg <i>et al.</i> , 2006. ....	153
Fig. II.31. Types de récipients néolithiques dans lesquels des produits laitiers ont été identifiés (d'après Carrer <i>et al.</i> , 2016 ; Copley <i>et al.</i> , 2005a ; Craig <i>et al.</i> , 2005a ; 2005b ; Mirabaud et Regert, 2016 ; Salque <i>et al.</i> , 2013). .....	154
Tab. II.1. Valeurs isotopiques des différents composés moléculaires de la cire d'abeille fraîche (d'après Evershed <i>et al.</i> , 1997c ; 2003). .....	158
Fig. II.32. Sites archéologiques néolithiques où de la cire d'abeille a été détectée dans les céramiques (dans Roffet-Salque <i>et al.</i> , 2015). .....	159
Fig. II.33. Types de récipients néolithiques dans lesquels de la cire d'abeille a été identifiée (modifié d'après Fanti, 2015, figure 3.33 et Bosquet <i>et al.</i> , 2001 ; Copley <i>et al.</i> , 2005b ; Decavallas, 2011 ; Heron <i>et al.</i> , 1994 ; Mirabaud, 2007 ; Mirabaud <i>et al.</i> , 2007 ; Mukherjee <i>et al.</i> , 2008 ; Regert <i>et al.</i> , 1999 ; 2001a) .....	161
Fig. II.34. Vue d'ensemble des référentiels de valeurs isotopiques disponibles pour les graisses aquatiques. ....	164
Fig. II.35. Valeurs isotopiques de références d'huiles végétales de plantes en C3 (d'après Dudd, 1999 ; Horiuchi <i>et al.</i> , 2015 ; Lucquin <i>et al.</i> , 2016b ; Spangenberg et Ogrinc, 2001 ; Steele <i>et al.</i> , 2010). .....	170
Tab. II.2. Valeurs isotopiques des différents composés moléculaires de cires épicuticulaires fraîches (d'après Evershed <i>et al.</i> , 1994 ; 1995b).....	171
Fig. II.36. Synthèse des apports de l'archéologie biomoléculaire pour l'étude des populations pré- et protohistoriques. D'après l'ensemble de la bibliographie citée dans ce chapitre. ....	178

### **CHAPITRE III : MÉTHODOLOGIE D'ÉTUDE ARCHÉOLOGIQUE ET EXPÉRIMENTALE**

Fig. III.1. Prélèvement différencié du cœur et des surfaces internes et externes d'un vase expérimental. a) Prélèvement de la surface interne à la micro-meuleuse ; b) prélèvement de la surface externe à la micro-meuleuse ; c) vue latérale du récipient dont les deux surfaces ont été prélevées ; d) prélèvement du cœur au burin. Photos L. Drieu.....	182
Fig. III.2. Découpage en trapèzes du profil 2D des récipients céramiques, dans le cadre de la méthode des « troncs de cône » (d'après Rigoir, 1981). .....	190

Fig. III.3. Techniques pouvant être utilisées pour l'analyse de la porosité de récipients céramiques, en fonction de la gamme de taille de pores ( <i>dans Sobott et al., 2014</i> ). ...	191
Fig. III.4. Tests d'imperméabilité de céramiques expérimentales. Photos L. Drieu.....	192
Fig. III.5. Instruments utilisés pour l'analyse en microtomographie : a) équipement SkyScan-1178 de l'iBV ; b) module de support de l'échantillon (au centre) et caméra rayons X (à droite) montés par S. Cohen (IPANEMA) pour l'analyse sur la ligne Metrology du synchrotron Soleil. Photos L. Gomart et L. Drieu. ....	193
Tab. III.1. Volumes de CO <sub>2</sub> dégagés lors de l'étalonnage du calcimètre Bernard avec deux masses différentes de CaC <sub>03</sub> . ....	195
Fig. III.6. Protocole de mesure du calcaire total dans les sédiments. a) calcimètre Bernard ; b) préparation de l'échantillon dans une papillote en papier filtre ; c) introduction de l'échantillon dans l'erlenmeyer contenant de l'acide chlorhydrique ; d) agitation ; e) mesure du volume de CO <sub>2</sub> dégagé. Photos L. Purdue. ....	196
Fig. III.7. Aspects de la chaîne opératoire céramique étudiés sous l'angle des interactions matière organique – matrice céramique au cours de ce travail. ....	198
Fig. III.8. Types d'éprouvettes en céramique utilisées dans le cadre des expérimentations : a) plaquettes rectangulaires ; b) petits vases. Photos L. Drieu. ....	200
Fig. III.9. Exemples de simulation d'utilisation avec des éprouvettes expérimentales. a) Mise en place de plaquettes dans un grand béccher avant remplissage avec la matière organique ; b) Simulation de stockage de lait avec les plaquettes expérimentales disposées le long des parois du béccher ; c) Simulation de chauffage de lait avec les plaquettes expérimentales disposées le long des parois du béccher ; d) Simulation de cuisson de saindoux dans un vase expérimental. Photos L. Drieu. ...	201
Tab. III.2. Substances organiques utilisées dans le cadre de la fabrication d'éprouvettes expérimentales. ....	201
Fig. III.10. a) Enceinte climatique utilisée pour la dégradation artificielle de la matière organique absorbée dans les éprouvettes expérimentales ; b) Disposition des cristallisoirs et des bécchers remplis de terreau dans la chambre de l'enceinte climatique. ....	203
Fig. III.11. Protocole d'expérimentation sur la conservation de la matière organique d'origine naturelle ou anthropique présente dans la pâte argileuse crue. ....	204
Tab. III.3. Terres naturelles sélectionnées pour réaliser des éprouvettes expérimentales .....	204
Fig. III.12. Protocole d'insertion de cire d'abeille dans des terres argileuses naturelles. a) râpage de la cire d'abeille ; b) mélange à la terre crue et sèche ; c) humidification à l'eau chaude ; d) malaxage ; e) observation des inclusions de cire d'abeille de dimensions millimétriques dans la pâte. Photos L. Gomart et L. Drieu. ....	205
Tab. III.5. Tests de chauffage de cire d'abeille réalisés dans le cadre de l'analyse de la matière organique d'origine anthropique présente dans la pâte argileuse crue, après cuisson. ....	206
Fig. III.13. Protocole d'expérimentation sur l'enduction à chaud de récipients céramiques. ....	207
Fig. III.15. Effet des enductions expérimentales : a) au lait ; b) au saindoux. ....	208
Fig. III.14. Premières étapes de fabrication des vases expérimentaux pour l'enduction à chaud. a) découpe dans la plaque de pâte argileuse ; b) formation de la concavité à l'estèque ; c) lissage à la peau de poisson ; d) travail des bords au doigt ; e) séchage. Photos C. De Stefanis et L. Drieu. ....	208

Fig. III.16. Enduction à chaud par frottement de saindoux. a) mise en contact du récipient avec la matière organique en sortie du four ; b) refroidissement à l'air ; c) refroidissement avec le saindoux fondu. Photos L. Drieu. ....	209
Tab. III.6. Ensemble des échantillons prélevés et analysés dans le cadre des expérimentations d'enduction à chaud. ....	210
Fig. III.17. Protocole d'expérimentation sur l'absorption de la matière organique d'origine en fonction de la porosité de la céramique. ....	211
Fig. III.18. Protocole de fabrication de plaquettes expérimentales de différente porosité. a) ajout du dégraissant à l'argile de grotte ; b) argile industrielle ; c) malaxage de la pâte ; d) brunissage des plaquettes. Photos L. Gomart et L. Drieu. ....	212
Tab. III.7. Eprouvettes réalisées dans le cadre de l'analyse de l'absorption et de la préservation de la matière organique en fonction de la porosité de la céramique. ....	212
Tab. III.8. Différentes modalités d'imprégnation de plaquettes expérimentales avec du lait. ....	213
Fig. III.19. Synthèse des sites archéologiques dont les corpus céramiques ont été étudiés dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés (nombre de résidus carbonisés de surface). ....	214
Fig. III.20. Plan du site de Pendimoun ( <i>d'après Binder et al., 1993 ; 2006 ; 2014</i> ). ....	215
Fig. III.21. Exemples de récipients céramiques Impressa de Pendimoun. a) jatte à fond plat ; b) bouteille ; c) coupe ; d) coupe profonde ( <i>d'après Binder et Sénépart, 2010</i> ). ....	217
Tab. III.9. Liste des échantillons analysés à l'Abri Pendimoun. ....	221
Fig. III.22. Exemples de vases et tessons échantillonnés à Pendimoun : a et b) sans encroûtements de carbonates de calcium, c et d) avec encroûtements de carbonates de calcium. ....	221
Fig. III.23. Plan de la grotte des Arene Candide : a) plan général ; b) plan de la partie est avec les zones qui ont fait l'objet des fouilles successives ( <i>d'après Arobba et al., 2017 ; Maggi, 1997b, p. 14-15</i> ). Dessin R. Maggi. ....	222
Fig. III.24. Exemples de formes céramiques imprimées des Arene Candide : a) fouilles Bernabò Brea (1940-1950 ; <i>d'après Maggi et Starnini, 1997, p. 294-299</i> ) ; b) fouilles Tinè (1972-1977 ; <i>d'après Odetti et al., 1999, p.344-377</i> ). Dessins R. Maggi, E. Starnini et A. Traverso. ....	223
Tab. III.10. Liste des échantillons analysés aux Arene Candide. ....	226
Fig. III.25. Plan du site de la Grotte Lombard : a) plan général de la grotte et profil à l'intersection des secteurs 1 et 3 ; b) plan du sol et des structures évidentes dans le secteur sud (noté B sur la figure a). <i>D'après Binder et al., 1991, p. 17 et 21</i> . ....	227
Fig. III.26. Exemples de formes céramiques restituées à la Grotte Lombard ( <i>d'après Binder et al., 1991, p. 93-96</i> ). ....	228
Tab. III.11. Liste des échantillons analysés à la Grotte Lombard. ....	231
Fig. III.27. Plan du site de Giribaldi ( <i>dans Binder et al., 2004</i> ). DAO D. Bocchino. ....	232
Tab. III.12. Liste des échantillons analysés à Giribaldi. ....	235
Fig. III.28. Exemples de tessons avec une surface caractéristique de traitement à chaud post cuisson de Giribaldi. Photos L. Drieu. ....	235
Fig. III.29. Localisation des sites du Néolithique moyen sarde étudiés ( <i>d'après Fanti, 2015, p. 308, 358 et 418</i> ) ....	236
Fig. III.30. Récipients empilés du site de Gribaia avec la position des différents récipients constituant les groupes : a) groupe NG-G5, vue latérale avant fouille ; b) groupe NG-G012, vue zénithale, en cours de fouille ( <i>dans Fanti, 2015, p. 262</i> ). Photos C. Lugliè et L. Fanti. ....	237

Fig. III.31. Exemples de morphologies des céramiques San Ciriaco (d'après Fanti, 2015 ; Lugliè, 2003). .....	238
Tab. III.13. Liste des échantillons analysés sur les sites de Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu. ....	239
Fig. III.32. Répartition des sites autour du Grand Lac de Clairvaux ( <i>dans Pétrequin et Pétrequin, 2016b, p. 38</i> ). Dessin C. Schaal et P. Pétrequin. ....	240
Fig. III.33. Exemples de céramiques du site de Clairvaux XIV avec les typologies données dans le texte ( <i>d'après Pétrequin et al., 2016b, p. 117-118</i> ). Dessins A.-M. Pétrequin. ....	241
Tab. III.14. Liste des échantillons analysés à Clairvaux XIV. n=38. ....	244
Fig. III.34. Plan topographique du site de Cuciurpula du site, hypothèse de développement chronologique ( <i>d'après Peche-Quilichini et al., 2014b, p. 10</i> ). Dessin K. PecheQuilichini. ....	245
Fig. III.35. Reconstitutions hypothétique de l'habitation 1 ( <i>Peche-Quilichini et al., 2012, p. 110 ; 2014b, p. 26</i> ). DAO L. Bergerot et dessin K. PecheQuilichini. ....	246
Fig. III.36. Variabilité de morphologies des céramiques de l'Âge du Fer à Cuciurpula ( <i>dans Peche-Quilichini et al., 2012, p. 86</i> ). Dessins K. Peche-Quilichini et DAO L. Bergerot. ....	247
Tab. III.15. Liste des échantillons analysés à Cuciurpula. ....	249
Fig. III.37. Céramiques particulières prélevées à Cuciurpula, dans la perspective de répondre à des questions spécifiques relatives à leur usage : a) vase avec empreinte de fougère allochtone sur le fond ( <i>dans Peche-Quilichini et al., 2015, p. 62</i> ) ; b) vase zoomorphe lié à la fondation de l'habitation 1 ( <i>dans Peche-Quilichini, 2010</i> ). Photo et dessin K. Peche-Quilichini. ....	250

## CHAPITRE IV : ÉTUDE DES MÉCANISMES D'INTÉGRATION ET DE DÉGRADATION DES LIPIDES AU SEIN DE LA MATRICE CÉRAMIQUE

Fig. IV.1. Quantité de lipides dans le tessons le plus riche de chaque site, comparée au pourcentage de récipients ayant préservé des lipides en quantité interprétable, issu des sites néolithiques et protohistoriques étudiés dans le cadre de ce travail. ....	255
Fig. IV.2. Comparaison de la préservation des lipides dans les céramiques de Clairvaux XIV selon les campagnes d'analyse : thèse de S. Mirabaud (Mirabaud, 2007) et étude présente. a) quantité de lipides extraits des récipients céramiques ; b) pourcentage de TAGs dans chaque extrait lipidique. ....	256
Tab. IV.1. Comparaison des quantités de lipides extraits des tessons de Pendimoun avec une méthode classique et une extraction acide (Correa-Ascencio et Evershed, 2013). En gras, les échantillons pour lesquels le rendement d'extraction de la matière organique a été largement amélioré grâce à l'extraction acide. ....	258
Fig. IV.3. Spectres de masse de composés issus de l'oxydation des acides gras insaturés, identifiés dans certains des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail, sous forme triméthylsilylés. Exemples issus de l'échantillon LD10136a (Clairvaux XIV). a) acide 9,10-dihydroxystéarique (identification d'après Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel <i>et al.</i> , 2011) ; b) acide 11,12-dihydroxystéarique (identification d'après Cramp et Evershed, 2014 ; Hansel <i>et al.</i> , 2011) ; c) acide 10-hydroxyoctadecanoïque (identification d'après Berstan <i>et al.</i> , 2004). ....	260
Fig. IV.4. Profils de TAGs dans les extraits lipidiques des échantillons archéologiques : a) et b) Clairvaux ; c) et d) Cuciurpula ; e) Gribaia (d'après Fanti, 2015) ; f) Arene Candide. ....	262

Fig. IV.5. Répartition des esters de cire dans des échantillons archéologiques, identifiée à partir des proportions respectives des fragments correspondant à la partie acide. a) Cuciurpula ; b) Clairvaux XIV ; c) Arene Candide. ....	265
Fig. IV.6. Cortèges moléculaires de cires d'origine végétale, exemple de l'échantillon LD10129a de Clairvaux XIV. a) chromatogramme de l'extrait lipidique ; b) spectre de masse du pic élué à 25,4 minutes, composé des esters de cire à 44 atomes de carbone ; c) principales structures moléculaires identifiées grâce au spectre de masse. ....	266
Fig. IV.7. Spectres de masse de composés issus de contaminations modernes : a) tris(2,4-di-tertbutylphenyl) phosphate (identification d'après Simoneit <i>et al.</i> , 2005) ; b) dioctyl diphenylamine (identification d'après la librairie NIST). ....	269
Fig. IV.8. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée à la matière organique présente ou ajoutée dans la pâte crue au moment de la préparation de la pâte et potentiellement dégradée au cours de la cuisson du récipient. ....	270
Fig. IV.9. Quantité de lipides extraits des céramiques archéologiques de : a) l'Abri Pendimoun ; b) la Grotte Lombard. ....	271
Fig. IV.10. Exemples de profils des alcanes extraits de céramiques archéologiques de : a) l'Abri Pendimoun ; b, c et d) la Grotte Lombard, avec respectivement les groupes : b) Lombard 1 ; c) Lombard 2 et d) Lombard 3. ....	272
Fig. IV.11. Indice de préférence du carbone (CPI) pour les alcanes des échantillons de Pendimoun et de la Grotte Lombard, en fonction de la longueur moyenne des chaînes hydrogénéocarbonées (ACL). ....	273
Fig. IV.12. Exemples de chromatogrammes publiés dans la littérature : a) céramique Impressa, Néolithique ancien, Italie, d'après Debono Spiteri, 2012 ; b) « coupes à socle, Néolithique moyen, Jersey, d'après Lucquin <i>et al.</i> , 2007 ; c) ruches, Âge du Fer, Jordanie, d'après Mazar <i>et al.</i> , 2008 ; d) vases « cornets », Chalcolithique, Levant, d'après Namdar <i>et al.</i> , 2009a ; e) céramique chasseurs-cueilleurs, Sud-Ouest des Etats-Unis, d'après Eerkens, 2005 ; f) céramique chasseurs-cueilleurs, Nord-Est de l'Amérique, d'après Taché et Craig, 2015 ; g) céramique du Néolithique ancien, Chine, d'après McGovern <i>et al.</i> , 2004 ; h) céramique J mon Final, Japon, d'après Horiuchi <i>et al.</i> , 2015. ....	275
Fig. IV.13. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres granitiques de référence crues et cuites à différentes températures : a) ARG10 ; b) ARG15. ....	278
Fig. IV.14. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres granitiques de référence crues et cuites à différentes températures, pendant 3h. ....	279
Fig. IV.15. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres glauconieuses de référence crues et cuites à différentes températures, pendant 3h.....	281
Fig. IV.16. Evolution de la quantité de lipides dans les terres naturelles avec 3h de cuisson à différentes températures. ....	282
Fig. IV.17. Profils des alcanes extraits des différentes terres granitiques et glauconieuses cuites à différentes températures. ....	283
Fig. IV.18. Indice de préférence du carbone (CPI) pour les alcanes des échantillons expérimentaux, en fonction de la longueur moyenne des chaînes hydrogénéocarbonées (ACL). Les données de référence sont extraite de Wiesenberg <i>et al.</i> , 2009. ....	283

Fig. IV.19. Chromatogrammes des extraits lipidiques de terres granitiques de référence avec ajout de cire d'abeille (10%), crues et cuites à 400°C pendant 3h : a) ARG15 ; b) ARG10.....	285
Fig. IV.20. Chromatogrammes obtenus par chauffage de cire d'abeille : a) à 200°C pendant 1h ; b) à 400°C pendant 2h. ....	286
Fig. IV.21. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée à l'absorption de matière organique au cours des traitements de surface post-cuisson. ....	287
Fig. IV.22. Quantités de lipides extraits d'une partie des échantillons expérimentaux liés à l'enduction à chaud. a) vases enduits à chaud au saindoux ; b) vases ayant servi à la cuisson de saindoux. ....	289
Fig. IV.24. Distribution des TAGs dans : a, b, c) les trois récipients enduits à chaud au saindoux ; d, e, f) les trois récipients de cuisson du saindoux. ....	290
Fig. IV.23. Chromatogrammes obtenus dans le cadre de l'expérimentation sur l'enduction à chaud : a) exemple de chromatogramme obtenu sur un vase enduit à chaud au saindoux ; b) exemple de chromatogramme obtenu sur un vase de cuisson du saindoux. ....	290
Fig. IV.26. Données obtenues dans les récipients enduits à chaud au saindoux, puis laissés à refroidir dans le saindoux fondu : a) exemple de chromatogramme ; b) distribution des TAGs.....	293
Fig. IV.25. Quantités de lipides extraits d'une partie des échantillons expérimentaux liés à l'enduction à chaud. a) vases enduits à chaud au saindoux (apport à chaud) ; b) vases enduits à chaud et laissés à refroidir dans le saindoux (apport à chaud + apport à froid). ....	293
Fig. IV.27. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée aux transformations de la pâte crue lors de la fabrication du récipient et à leur influence sur la porosité et l'absorption/préservation de la matière organique. ....	295
Fig. IV.28. Répartition des gammes de pores dans des fragments des plaquettes expérimentales fabriquées de façon à faire varier la porosité. Données M. Horgnies. ....	296
Fig. IV.29. Exemples de tranches de plaquettes expérimentales obtenues par tomographie aux rayons X (CT-Scan) : a) Argile de grotte, sans travail de la pâte ni traitement de surface ; b) Argile de grotte, malaxée, pas de traitement de surface ; c) Argile de grotte, malaxée, brunie ; d) Argile industrielle, brunie. Acquisitions effectuées à l'iBV, avec la collaboration de D. Pisani. ....	296
Fig. IV.30. Quantités de lipides extraites des plaquettes expérimentales fabriquées de façon à faire varier la porosité.....	298
Fig. IV.31. Profils de TAGs dans les éprouvettes de porosité variable, imprégnées de lait. a) Argile de grotte, sans travail de la pâte ni traitement de surface ; b) Argile de grotte, malaxée, pas de traitement de surface ; c) Argile de grotte, malaxée, brunie ; d) Argile industrielle, brunie. ....	299
Fig. IV.32. Exemple d'images obtenues sur les tessons a et b) LD10731 de l'Abri Pendimoun ; c et d) LD10104 de Clairvaux XIV, à différents grossissements. Images obtenues grâce à la détection des électrons secondaires ( <i>Secondary electrons, SE</i> ) : a et c, et des électrons rétrodiffusés ( <i>Backscattered electrons, BSE</i> ) : b et d. Images obtenues au CCMA en collaboration avec F. Orange. ....	300

Fig. IV.33. Répartition de la gamme de porosité des tessons de Cuciurpula, mesurées en porosimétrie mercure et regroupée par groupe de signature porale. Données sur la porosité : M. Horgnies. ....	301
Fig. IV.34. Quantités de lipides extraits de chaque tesson de Cuciurpula, en fonction du pourcentage de porosité totale. Données sur la porosité : M. Horgnies.....	302
Fig. IV.35. Répartition de la gamme de porosité des tessons de l'Abri Pendimoun, mesurée en porosimétrie mercure et regroupée par groupe de signature porale. a et b) pâtes glauconieuses ; c et d) pâtes granitiques. Données sur la porosité : M. Horgnies. ...	304
Fig. IV.36. Quantités de lipides extraits de chaque tesson de l'Abri Pendimoun, en fonction du pourcentage de porosité totale. Données sur la porosité : M. Horgnies.....	305
Fig. IV.37. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée aux propriétés d'imperméabilisation des surfaces par enduction à chaud.....	307
Fig. IV.38. Test de différents modes d'imperméabilisation : a) mise en place de l'expérimentation par remplissage des récipients expérimentaux avec de l'eau ; b) cuisson de saindoux ; c) aucun traitement ; d) enduction à chaud au saindoux ; e) plaque support à la fin de l'expérimentation. Photos L. Drieu. ....	308
Fig. IV.39. Pourcentage d'eau absorbée dans les récipients expérimentaux. ....	308
Fig. IV.40. Données obtenues dans les récipients enduits à chaud au saindoux, puis utilisés pour la cuisson d'huile d'olive : a) exemple de chromatogramme ; b) distribution des TAGs. ....	309
Fig. IV.41. Quantités de lipides extraits de l'ensemble des échantillons expérimentaux liés à l'enduction à chaud. a) vases enduits à chaud au saindoux ; b) vases ayant servi à la cuisson de saindoux ; c) vases enduits à chaud et laissés à refroidir dans le saindoux (apport à froid) ; d) vases enduits à chaud au saindoux, puis utilisés pour la cuisson d'huile d'olive. ....	310
Fig. IV.42. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée aux modalités d'absorption de la matière organique lors de l'utilisation d'un récipient céramique. ....	311
Fig. IV.43. Absorption du saindoux dans les récipients céramiques expérimentaux lors de son chauffage : a) chauffage du saindoux ; b) vue de dessous du récipient après la fin de la cuisson, mettant en évidence la percolation du saindoux vers la paroi externe ainsi que le sable adhérent à la paroi imprégnée ; c) Profils de lipides dans chacun des répliques. Photos L. Gomart et L. Drieu. ....	312
Fig. IV.44. Quantités de lipides et pourcentages de TAGs moyens dans les extraits lipidiques issus de récipients expérimentaux ayant contenu du lait : a) trempage dans le lait ; b) variations du temps de cuisson dans le lait ; c) variations du nombre de cuissons dans le lait du même tesson. ....	314
Fig. IV.45. Etapes de la chaîne opératoire concernées par cette partie, consacrée à la dégradation des lipides absorbés au cours du traitement des surfaces ou de l'utilisation d'un récipient. ....	316
Fig. IV.46. Résultats des analyses de lipides sur les tessons de Giribaldi : a) ensemble des données ; b) répartitions en fonction de l'aspect de la surface des tessons. ....	317
Fig. IV.47. Quantité de lipides extraits des tessons dont le contenu en lipide est interprétable : a) des tessons sans traitement visible ; b) des tessons avec un probable traitement à chaud. ....	317

Fig. IV.48. Evolution des différents composés moléculaires dans les récipients expérimentaux avec la dégradation en enceinte climatique : pourcentages de TAGs et d'acides gras et rapports d'acides gras. ....	318
Fig. IV.49. Evolution du rapport des acides gras courts ( $C_{6:0}$ - $C_{13:0}$ ) sur les acides gras longs ( $C_{16:0}$ - $C_{18:0}$ ). ....	319
Fig. IV.50. Etape de la chaîne opératoire concernée par cette partie, consacrée aux apports de lipides par contamination du sédiment encaissant après abandon du récipient. ...	320
Fig. IV.51. Chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques des sédiments de Cuciurpula....	321
Fig. IV.52. Chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques des sédiments de Pendimoun. ....	322
Fig. IV.53. Etape de la chaîne opératoire concernée par cette partie, consacrée aux modalités de dégradation de la matière organique en fonction des propriétés du contexte d'enfouissement. ....	324
Fig. IV.54. pH mesurés sur les sédiments de l'Abri Pendimoun et de Cuciurpula. ....	325

## CHAPITRE V : INTERPRÉTATION DU CONTENU LIPIDIQUE DE CÉRAMIQUES PRÉ- ET PROTOHISTORIQUES EN TERMES DE FABRICATION ET D'UTILISATION

Fig. V.1. Synthèse des sites archéologiques du Néolithique ancien dont les corpus céramiques ont été étudiés dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés. ....	328
Fig. V.2. Données obtenues sur les TLE des échantillons de sédiments (LD10738, LD10739 et LD10740) et de pain de pâte argileuse crue (LD10736a) sur le site de l'Abri Pendimoun. a) chromatogrammes ; b) distribution des alcanes linéaires ; c) distribution des alcools linéaires ; d) distribution des esters ; e) répartition des esters de cire, identifiée à partir des proportions respectives des fragments correspondant à la partie acide. ....	330
Fig. V.3. Façonnage de colombins en terre granitique du massif des Maures-Tanneron, a) sans ajout de matière organique ; b) avec 1% (en masse) de cire d'abeille. Photo L. Gomart. ....	332
Tab. V.1. Hypothèses de chaînes opératoires céramiques à l'Abri Pendimoun. ....	333
Fig. V.4. Chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de l'Abri Pendimoun, interprétables en termes de contenu. ....	337
Fig. V.5. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons issus du site de Pendimoun. a) valeurs de $\delta^{13}C$ des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du $\Delta^{13}C$ ( $\delta^{13}C_{18:0} - \delta^{13}C_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du $\delta^{13}C_{16:0}$ . ....	338
Fig. V.6. Etude des tessons de la phase Impressa des Arene Candide avec un traitement de surface à chaud visible sur les surfaces et de larges marges foncées dans la tranche : a) chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques ; b) scans des lames minces (lumière polarisée dans un plan) ; c) photos des lames minces au microscope pétrographique (5x, lumière polarisée dans un plan). Lames minces, scans et photos microscope : M. Gabriele. ....	341
Fig. V.7. Etude des tessons de la phase Impressa des Arene Candide avec un traitement de surface à chaud visible sur les surfaces mais pas de marge foncée dans la tranche : a) chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques ; b) scans des lames minces (lumière polarisée dans un plan) ; c) photos des lames minces au	



microscope pétrographique (5x, lumière polarisée dans un plan). Lames minces, scans et photos microscope : M. Gabriele. ....	343
Fig. V.8. Exemples de chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients des Arene Candide, interprétables en termes de contenu. ....	344
Fig. V.9. Chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de la Grotte Lombard, interprétables en termes de contenu. Dessins D. Binder. ....	346
Fig. V.10. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons issus du site de la Grotte Lombard. a) valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du $\Delta^{13}\text{C}$ ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ . ....	347
Fig. V.11. Sites archéologiques où des cortèges d'alcanes à nombre pair et impair d'atome de carbone ont été identifiés : a) situation géographique ; b) chronologie (pour les sites pour lesquels des datations fiables sont disponibles). . ....	348
Fig. V.12. Synthèse des sites archéologiques du Néolithique moyen dont les corpus céramiques ont été étudiés dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés (nombre de résidus carbonisés de surface). ....	351
Fig. V.13. Chromatogrammes obtenus sur les extraits lipidiques des tessons de Giribaldi avec un traitement de surface à chaud visible sur les surfaces. ....	352
Fig. V.14. Chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de Giribaldi, interprétables en termes de contenu. ....	353
Fig. V.15. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons et des résidus carbonisés de surface du site de Giribaldi. a) valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du $\Delta^{13}\text{C}$ ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ . ....	354
Fig. V.16. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons des sites du Néolithique moyen sarde (Bau Angius, Gribaia et Su Molinu Mannu). a) valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du $\Delta^{13}\text{C}$ ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ . ....	359
Fig. V.17. Répartition des substances naturelles dans les céramiques des sites du Néolithique moyen sarde, selon la catégorie fonctionnelle définie par L. Fanti ( <i>Fanti, 2015</i> ) : a) Bau Angius ; b) Gribaia ; c) Su Molinu Mannu. ....	361
Fig. V.18. Distribution des TAGs extraits des nouveaux échantillons de Clairvaux, analysés dans le cadre de cette étude, en fonction de leur nombre moyen d'atomes de carbone et de leur facteur de dispersion. ....	364
Fig. V.19. Représentation graphique des valeurs isotopiques mesurées sur les extraits lipidiques des tessons et des résidus carbonisés de surface du site de Clairvaux, réalisées dans le cadre de ce travail. a) valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des acides palmitique et stéarique ; b) valeurs du $\Delta^{13}\text{C}$ ( $\delta^{13}\text{C}_{18:0} - \delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ) des échantillons représentés en fonction des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{16:0}$ ; c) profils des TAGs dans les échantillons correspondant. ....	365
Fig. V.20. Exemples de chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de Clairvaux XIV avec des profils d'huile végétale (en mélange avec des produits laitiers, d'après les données isotopiques, a et b) et de cires végétales en mélange avec une graisse animale (c) ou pure (d et e). Dessins A.-M. Pétrequin. ....	366

Fig. V.21. Catégories typologiques identifiées lors de l'étude des morphologies des céramiques de Clairvaux XIV ( <i>Pétrequin et al., 2016b</i> ), classées en fonction de leur profondeur. Dessins A.-M. Pétrequin. ....	368
Fig. V.22. a) pourcentage de récipients analysés (analyses chimiques) présentant des résidus carbonisés visibles en surface, en fonction de leur morphologie; b) pourcentage de TAGs dans les extraits lipidiques. ....	369
Fig. V.23. Classification fonctionnelle des récipients de Clairvaux XIV à partir de l'étude intégrée de tous les critères fonctionnels (typologie, mesure de capacité volumique, observations macroscopiques et analyse des lipides). ....	370
Fig. V.24. Carte des sites du V <sup>ème</sup> et du IV <sup>ème</sup> millénaires dont les céramiques ont fait l'objet d'analyse de leurs extraits lipidiques : répartition des graisses de ruminants (graisses sous-cutanées et produits laitiers) et des graisses sous-cutanées de non-ruminants ( <i>d'après les données de ce travail et Carrer et al., 2016 ; Copley et al., 2005c ; Craig et al., 2011 ; Debono Spiteri et al., 2016 ; Mukherjee et al., 2008 ; Regert et al., 2003a ; Smyth et Evershed, 2015 ; Šoberl et al., 2014 ; Spangenberg et al., 2006 ; 2008</i> ). ....	377
Fig. V.25. Site archéologique protohistorique de Cuciurpula dont le corpus céramique a été étudié dans le cadre de ce travail. a) Cadre géographique ; b) cadre chronologique ; c) nombre de tessons analysés (nombre de résidus carbonisés de surface). ....	379
Fig. V.26. Exemples de chromatogrammes des extraits lipidiques de récipients de Cuciurpula avec un profil de type huile végétale et comparaison avec une référence moderne. a) profil complet ; b) profil complet, en mélange avec de la cire d'abeille ; c) profil dégradé (seuls les acides gras et les TAGs sont présents) ; d) profil très dégradé (traces de TAGs) ; e) profil extrait de glands modernes. ....	381
Fig. V.27. Distribution des familles de molécules extraites des échantillons de Cuciurpula : I) esters de cire ; II) répartition des esters de cire, identifiée à partir des proportions respectives des fragments correspondant à la partie acide ; III) distribution des alcanes linéaires. a) cire d'abeille peu dégradée ; b) cire d'abeille très dégradée ; c) cire d'origine végétale, pure ou en mélange avec de la cire d'abeille. ....	384
Fig. V.28. Données obtenues sur l'extrait lipidique du tesson LD10662a : a) chromatogramme ; b) spectres de masses de composés élués à 28 minutes et structures moléculaires proposées. ....	385
Fig. V.29. Chromatogramme de l'extrait lipidique des récipients à parois épaisses de Cuciurpula (LD10xxxxa) et de leurs résidus carbonisés de surface associés (LD10xxxxr). Dessins K. Peche-Quilichini. ....	390
Fig. V.30. Chromatogramme de l'extrait lipidique du récipient zoomorphe de Cuciurpula (LD10658a). Dessin K. Peche-Quilichini. ....	391
Fig. V.31. Répartition spatiale des récipients céramiques de la Structure 3 de Cuciurpula ( <i>d'après Peche-Quilichini et al., 2013, p. 42</i> ), et les extraits lipidiques associés. DAO Structure 3 et dessins des vases T. Lachenal. ....	393
Fig. V.32. Répartition spatiale des récipients céramiques de la Structure 23 de Cuciurpula, et les extraits lipidiques associés. DAO Structure 23 et dessins des vases K. Peche-Quilichini. ....	394

## CHAPITRE VI : SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

Fig. VI.1. Préservation de la matière organique dans les céramiques de sites pré- et protohistoriques en fonction du pH du sol en Europe du Sud. Les zones claires correspondent aux régions potentiellement les plus favorables à la préservation de la matière organique dans les céramiques. Carte d'après les données disponibles sur le site du service scientifique de la Commission Européenne ( <a href="http://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/soil-ph-europe">http://esdac.jrc.ec.europa.eu/content/soil-ph-europe</a> ) et Fabian <i>et al.</i> , 2014. Données sur les lipides extraits des céramiques archéologiques d'après : Debono Spiteri <i>et al.</i> , 2016 ; Decavallas, 2011 ; Manzano <i>et al.</i> , 2015 ; Roffet-Salque <i>et al.</i> , 2015 ; Salque <i>et al.</i> , 2012 ; Šoberl et Evershed, 2008 ; Šoberl <i>et al.</i> , 2014 ; Urem-Kotsou <i>et al.</i> , 2002a ; Urem-Kotsou <i>et al.</i> , 2002b ; Vieugué <i>et al.</i> , 2008 ; Vieugué, 2010. ....	401
Tab. VI.1. Influence de la porosité sur la préservation de la matière organique en fonction du type de contexte d'enfouissement (d'après les données de ce travail et Cramp, 2008, p.221-222 ; Debono Spiteri, 2012, p. 239 ; Nieuwenhuys <i>et al.</i> , 2015). ....	402
Tab. VI.2. Synthèse des données disponibles dans la littérature et grâce aux données obtenues lors de ce travail sur l'absorption de matière organique dans les parois de récipients céramiques avec un traitement à chaud. ....	408
Fig. VI.2. Grille interprétative sur les questions de traitement à chaud des surfaces, à partir des observations macroscopique des tessons et des analyses moléculaires des extraits lipidiques (d'après les données de ce travail et de C. Lepère : Lepère, 2009, p. 449-455). ....	411
Fig. VI.3. Données sur les propriétés physiques et les caractéristiques d'un récipient, susceptibles d'être fournies par l'analyse des lipides extraits des parois céramiques et pouvant permettre de discuter de sa fonction projetée. ....	414
Fig. VI.4. Schéma interprétatif de la présence et l'absence de lipides préservés dans les récipients céramiques archéologiques, en fonction du type d'usage, des conditions d'enfouissement et de la porosité des parois. ....	415



## RÉSUMÉ

Depuis une trentaine d'années, l'archéologie biomoléculaire s'est principalement attachée à étudier les substances organiques (graisses d'origine animale, végétale ou marine, résines, cire d'abeille, etc.), qui s'absorbent au sein des parois des récipients céramiques au cours de leur utilisation. Grâce à l'identification du contenu lipidique des poteries par des méthodes d'analyse séparative, structurale et isotopique, ces études ont en particulier permis de travailler sur l'exploitation des substances naturelles comme les produits laitiers, les produits de la ruche ou de la pêche. Les mécanismes régissant l'absorption et la préservation de la matière organique au sein des récipients céramiques à toutes les étapes de la chaîne opératoire restent cependant encore très mal compris.

Dans le cadre de ce travail, nous avons examiné les interactions entre la matrice céramique et la matière organique lipidique dans une perspective globale, en prenant en considération l'ensemble du sous-système céramique, depuis l'acquisition des matières premières jusqu'à l'abandon du récipient. Dans ce but, nous avons étudié des tessons archéologiques avec les méthodes classiques de l'archéologie biomoléculaire, que nous avons complétées avec diverses expérimentations et des méthodes d'analyses complémentaires, issues de la collaboration avec différents champs disciplinaires (étude des méthodes de façonnage, pétrographie des céramiques, sciences des matériaux, étude des sols, etc.).

Nous avons ainsi pu démontrer que, selon les choix opérés au cours de la chaîne opératoire, des lipides issus des étapes de fabrication des récipients peuvent être détectés dans les tessons archéologiques. Des substances organiques présentes naturellement dans les terres argileuses crues ou volontairement ajoutées, peuvent, par exemple, être conservées selon la nature de la pâte argileuse, même après une cuisson à plus de 600°C. Les traitements de surface, notamment à chaud, peuvent également laisser des résidus organiques dans les parois des récipients, qui peuvent être confondus avec des marqueurs moléculaires de leur usage.

Nous avons également appréhendé l'influence des choix techniques effectués au cours de la fabrication (choix des terres argileuses, transformation des surfaces, conditions de cuisson), ainsi que les modalités d'utilisation (stockage, cuisson, etc.) sur les interactions entre les lipides et la matrice céramique au moment de l'usage du récipient.

Enfin, les données obtenues dans le cadre de ce travail ont confirmé l'importance des conditions d'enfouissement, et notamment les propriétés du sédiment, pour la préservation du signal organique.

Grâce à ces nouveaux éléments, nous avons été en mesure d'interpréter finement les extraits lipidiques de céramiques archéologiques issues de contextes culturels variés (du Jura à la Sardaigne, entre le VI<sup>ème</sup> et le I<sup>er</sup> millénaire BC), en explorant le formidable potentiel informatif des composés organiques, en termes de fabrication et d'usage des céramiques. Des ajouts de matière organique à la pâte argileuse afin d'en modifier les propriétés ont ainsi été suggérés et des traitements de surface à chaud ont pu être identifiés, mettant en évidence des communautés de pratiques au sein des premières étapes du Néolithique de Méditerranée nord-occidentale. Une étude fine du fonctionnement des assemblages céramiques a également pu être menée, révélant la complémentarité des formes et des usages des poteries et la diversité des modalités d'exploitation et de consommation des produits d'origine naturelle par les populations pré- et protohistoriques de Méditerranée et du Jura.

## ABSTRACT

For more than 30 years, biomolecular archaeology has been concerned with investigating organic products absorbed within archaeological pottery walls during their use (animal, plant or marine fats, resins, beeswax, etc.).

Lipids preserved through time in ceramic vessels and identified thanks to separation, structural and isotopic techniques have provided valuable information about the exploitation of natural resources such as beeswax, dairy and aquatic products. However, mechanisms that determine the absorption and preservation of organic matter within pottery walls at every stage of the chaîne opératoire process are still poorly understood.

In this doctoral project, interactions between the ceramic matrix and lipids have been studied through a holistic approach that aims to consider the entire pottery subsystem, from the sourcing of raw materials to the disposal of the vessel. For this purpose, archaeological potsherds have been investigated using classical methods of biomolecular archaeology. Additionally a wide range of experiments and complementary analyses were undertaken through collaborative projects involving diverse fields (study of manufacturing techniques, petrography, material science, soil study, etc.).

The analyses showed that lipids involved in several phases of pottery manufacture can be detected, depending on the choices made during the chaîne opératoire process. Organic substances, naturally occurring, or intentionally added to the crude clay, for example can survive temperatures above 600°C during firing, depending on the nature of the clay. Post-firing surface treatments applied to the ceramic whilst still hot, are likely to cause the absorption of organic products into the pottery walls, which can be confused with molecular markers of use.

Technical choices made during manufacture (the nature of raw materials, surfaces transformation, firing parameters) and mode of vessel use (storage, cooking, etc.) have also been investigated to understand how they affect interactions between lipids and pottery matrix.

Finally, deposition context and especially the properties of sediments have proven to be key parameters for organic matter preservation.

On the basis of this new information, lipids extracts from various archaeological contexts (from the Jura to Sardinia, between the VI<sup>th</sup> and the I<sup>st</sup> millennium BC) have been carefully interpreted, by exploring the considerable informative potential of organic compounds for pottery manufacture and use. Based on the identification of organic substances added to crude clay and of post-firing surface treatments, communities of practice are suggested within the first stage of the Neolithic in the Western Mediterranean. A careful investigation of pottery function has revealed correlations between ceramic morphology and use and highlights the diversity of natural substances consumed by Pre- and Protohistoric society from the Mediterranean and the Jura regions.