

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Ecole Doctorale : Interfaces de la Chimie, de la Physique et de l'Informatique avec la Biologie

(Inter///Bio, ED 387)

présentée par

**Mr Nicolas GARNIER**

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Paris VI

---

# Analyse structurale de matériaux organiques conservés dans des céramiques antiques

---

Apports de la chromatographie et de la spectrométrie de masse

Thèse soutenue le 26 février 2003 devant le jury composé de :

Mr. Bernard BODO	Président du Jury
Mr Pierre ALBRECHT	Rapporteur
Mme Fanette LAUBENHEIMER	Rapporteur
Mr Jean-Paul THUILLIER	Examineur
Mr Michel MENU	Directeur de thèse
Mme Martine REGERT	Tuteur
Mr Jean-Pierre BRUN	Membre invité
Mr Jean-Pierre MOHEN	Membre invité



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	1
<b>Liste des abréviations</b>	3
<b>Introduction</b>	5
<b>Chapitre premier.</b>	
<b>Généralités sur les matériaux organiques modernes</b>	15
<b>I. Les lipides</b>	20
I.1. Les acides gras	20
I.1.1. Présentation générale	20
I.1.2. Distribution des acides gras	20
I.1.2.1. Acides gras pairs (C <sub>2n</sub> )	20
I.1.2.2. Acides gras impairs (C <sub>2n+1</sub> )	21
I.1.2.3. Acides gras hydroxylés	22
I.1.3. Métabolisme général des acides gras	23
I.1.3.1. Catabolisme et assimilation	23
I.1.3.2. Biosynthèse des acides gras	24
I.1.3.3. Dégradation des acides gras en contexte sédimentaire	25
I.1.3.4. Dégradation des acides gras insaturés	26
I.2. Les triacylglycérols	30
I.2.1. Définition et structure	30
I.2.2. Profil des triglycérides	31
I.2.3. Structure moléculaire des TAG	31

1.2.4. Dégradation en contexte sédimentaire	32
1.2.5. Identification de corps gras archéologiques	32
I.3. Les cérïdes et les estolïdes	34
I.3.1. Définition et structure	34
I.3.2. Distribution naturelle	35
I.3.3. Dégradation des cérïdes, cutines et subérines	35
I.4. Les stérols	36
I.4.1. Définition et structure	36
I.4.2. Distribution naturelle	37
I.4.3. Phénomènes de dégradation des stérols	39
I.5. Les hydrocarbures	42
I.5.1. Définition et structure	42
I.5.2. Distribution naturelle	42
I.5.3. Phénomènes de dégradation des n-alcanes	44
I.6. Les terpènes	45
I.6.1. Définition et structure	45
I.6.2. Distribution naturelle	46
I.6.2.1. Oléorésines diterpéniques	46
I.6.2.2. Gommo-oléorésines majoritairement triterpéniques	47
I.6.2.3. Triterpènes issus d'arbres feuillus	49
I.6.3. Réactions de dégradation	50
<b>II. Les polyphénols</b>	51
II.1. Introduction	51
II.2. Les composés non flavonoïdes	51
II.2.1. Les acides phénoliques	51
II.2.2. Les stilbènes	54
II.2.3. Les chalcones	55
II.3. Les flavonoïdes	56
II.3.1. Les flavonols	56
II.3.2. Les flavan-3-ols	57
II.3.3. Les proanthocyanidols	59
II.3.2. Les anthocyanes	60
II.3.2.1. Définition.	60
II.3.2.2. Structure.	61
II.3.2.3. Propriétés chimiques.	61
II.4. Réactivité et dégradation des polyphénols	62
II.4.1. Réactivité des anthocyanes.	62
II.4.1.1. Décoloration par le dioxyde de soufre	62
II.4.1.2. Condensations anthocyanes – tanins	62
II.4.1.3. Condensations tanins – carbonylés et tanins – alcènes	63
II.4.1.4. Réactions de dépolymérisation	65
II.4.2. Dégradations biologiques	65
II.5. Les lignanes	65
II.5.1. Structure et distribution	66
II.5.2. Diagenèse de la lignine	67
<b>Conclusion</b>	68
<b>Chapitre second.</b>	
<b>La vie quotidienne des civilisations du passé au prisme de la chimie et de l'archéologie</b>	69
<b>I. Les céramiques, des « témoins mobiliers » de l'activité humaine</b>	72
I.1. Le mobilier archéologique	72

I.1.1. Définition	72
I.1.2. Études typologiques chronologiques	73
I.2. La céramique domestique	73
I.2.1. La céramique domestique étrusque	73
I.2.2. Classification typologique	77
I.3. Céramique de transport ou de stockage : amphores et dolia	77
I.3.1. L'apparition des amphores	77
I.3.2. Éléments de typologie des amphores	78
I.3.3. L'essor du commerce maritime en Occident	79
I.3.3.1. Une demande gauloise grandissante	79
I.3.3.2. Les Étrusques, premiers fournisseurs du marché gaulois	80
I.3.3.3. L'émergence de Marseille	83
I.3.3.4. Rome et le commerce du vin	85
I.3.3.5. Diversification des amphores sous le règne d'Auguste	86
I.3.3.6. Diversification de la consommation sous l'Empire et explosion de la production gauloise	87
I.3.4. Transport des amphores : les navires de commerce et épaves	89
I.3.4.1. Les navires	89
I.3.4.2. Les chargements	90
I.4. Détermination de l'usage et de la fonction des céramiques	91
I.4.1. Les amphores : apports de l'épigraphie	91
I.4.1.1. Les timbres	91
I.4.1.2. Les tituli picti	93
I.4.1.3. Les inscriptions incisées	95
I.4.2. La céramique domestique et votive	96
<b>II. Les résidus organiques, témoins discrets de l'activité humaine</b>	97
II.1. Diversité des résidus conservés dans des céramiques archéologiques	97
II.1.1. Résidus visibles à la surface des céramiques	98
II.1.2. Résidus absorbés par les parois des céramiques	98
II.1.3. Résidus alimentaires	99
II.1.4. Résidus non alimentaires	99
II.2. Résidus organiques et activité humaine	100
II.2.1. L'industrie des colorants	100
II.2.2. Les produits de la ruche	101
II.2.2.1. Le miel	102
II.2.2.2. La cire d'abeille	104
II.2.3. L'industrie du bois et les résiniers	107
II.2.3.1. Les témoins archéologiques	107
II.2.3.2. Résines, poix, brais et goudrons végétaux	107
II.2.3.3. L'industrie résinière et l'industrie du bois dans l'Antiquité	110
II.2.3.4. Utilisations de la résine et de la poix.	111
II.2.4. Les produits de la mer	115
II.2.4.1. Habitudes de consommation	115
II.2.4.2. Conservation des poissons et crustacés	116
II.2.4.3. Liqueurs de poissons : garum, liquamen et hallex	118
<b>III. Les produits de la vigne : une activité agricole à part entière</b>	120
III.1. Aux origines de la vigne	120
III.1.1. Les débuts de la viticulture en Mésopotamie	120
III.1.2. L'exportation de la culture du vin en Occident	122
III.2. Le vin : hédonisme, fonction sociale et religieuse	123
III.2.1. Hiérarchie sociale et valeur symbolique du vin dans le Proche-Orient antique	123
III.2.2. Banquet et symposium grecs	124
III.2.3. Le banquet étrusque	126

III.2.3.1. L'influence hellénique	126
III.2.3.2. L'introduction du vin en Italie	128
III.2.3.3. Le témoignage du matériel funéraire	128
III.3. Étude comparée des vinifications ancienne et moderne	129
III.3.1. Cadre d'étude	129
III.3.2. Viticultures antique et moderne	130
III.3.2.1. Les types de vigne	130
III.3.2.2. La récolte du raisin	132
III.3.2.3. Couleurs des vins et vinification	132
III.3.2.4. Foulage et pressurage	133
III.3.2.5. Apports de l'œnologie : sulfitage, levurage et cuvaïson	136
III.3.3. Vinification et composition chimique	137
III.3.3.1. Vinification antique en dolia et moderne en fûts de chêne	137
III.3.3.2. Filtrage et service	141
III.3.3.3. Conservateurs et vins apprêtés	142
III.3.3.4. Vins aromatisés ou vins artificiels	143
III.3.4. Hiérarchie des vins et des consommateurs	144
III.3.4.1. Vins de liqueur et vins de cuisine	144
III.3.4.2. Hiérarchie des crus, hiérarchie des buveurs	145
III.4. Des moyens d'identification du vin et des résidus alimentaires archéologiques	146
III.4.1. Nature des dépôts vinaires	146
III.4.2. La spectroscopie infrarouge : à la recherche du vin archéologique	147
III.4.3. Les méthodes séparatives couplées	151
III.4.3.1. La chromatographie en phase gazeuse couplée ou non à la spectrométrie de masse (GC et GC-MS)	151
III.4.3.2. La chromatographie en phase liquide	152
<b>Conclusion</b>	153
<b>Chapitre troisième.</b>	
<b>Etude analytique de matériaux biologiques actuels</b>	157
<b>I. Les méthodes d'étude des matériaux organiques amorphes</b>	161
I.1. Analyse des lipides	161
I.1.1. Analyse de la fraction hydrolysée	161
I.1.1.1. Préparation de l'échantillon en une seule étape	161
I.1.1.2. Préparation de l'échantillon en trois étapes	163
I.1.1.3. Choix méthodologique	163
I.1.2. Analyse de la fraction soluble non hydrolysée	164
I.1.3. Méthodologie de purification des lipides extraits	165
I.1.3.1. Nécessité d'une purification et techniques disponibles	165
I.1.3.2. Fractionnement acide – neutre par chromatographie d'affinité (colonne NH <sub>2</sub> )	165
I.1.3.3. Purification des composés minoritaires par SPE sur colonne diol	166
I.2. Analyse des polyphénols	167
I.2.1. Extraction et purification	167
I.2.1.1. Méthodes d'extraction des polyphénols à partir de différents types de matériaux	167
I.2.1.2. Méthodologie de purification des polyphénols extraits	168
I.2.1.3. Fractionnement simultané des polyphénols et des lipides	169
I.2.2. Méthodes de dépolymérisation des polyphénols	170
I.2.2.1. Réaction de Bate-Smith	170
I.2.2.2. Dépolymérisation en milieu acide en présence d'un nucléophile	171
I.2.2.3. Choix méthodologique	173

I.3. Pyrolyse et thermochimioolyse : deux techniques universelles	174
I.4. Principes des différentes techniques d'analyse mises en œuvre	176
I.4.1. Techniques séparatives	176
I.4.2. Techniques spectrales non destructives	177
1.4.2.1. Les techniques spectrales vibrationnelles	177
1.4.2.2. La résonance magnétique nucléaire	177
I.4.3. La spectrométrie de masse	178
1.4.3.1. Modes d'introduction de l'échantillon	178
1.4.3.2. Quel mode d'ionisation choisir ?	179
<b>II. Les corps gras : huiles végétales et graisses animales</b>	183
II.1.3. Analyse par MALDI-TOF	188
II.1.3.1. Généralités	188
II.1.3.2. Cationisation par l'argent	188
II.1.3.3. Spectre MALDI-TOF d'huiles et de graisses de référence	189
II.1.4.1. Dopage des échantillons	191
II.1.4.2. Discrimination des huiles par leur profil moléculaire	192
II.2. Analyse des diacylglycérols (DAG) et des monoacylglycérols (MAG)	206
II.2.1. Analyse par GC	206
II.2.2. Analyse par DIMS-PCI	206
II.2.3. Analyse ESI-MS et ESI-MS/MS	207
II.3. Analyse des phénols	208
<b>III. La cire d'abeille</b>	214
III.1. Préparation de biomarqueurs standards	214
III.1.1. Séparation des constituants par famille chimique	214
III.1.2. Synthèse de biomarqueurs	215
III.2. Analyse des lipides de faible poids moléculaire par HTGC	218
III.3. Analyse des lipides de haut poids moléculaire par ESI-MS	222
III.3.1. Analyse par ESI-MS et ESI-MS/MS en présence de TFA	222
III.3.1.1. Spectre ESI-MS	222
III.3.1.2. Identification des substituants acyles des monoesters par ESI-MS/MS	224
III.3.1.3. Identification des substituants acyles des diesters par ESI-MS/MS	225
III.3.2. Analyse par ESI-MS et ESI-MS/MS de la cire cationisée par le lithium	227
III.3.2.1. Spectres ESI-MS en présence de Li <sup>+</sup>	227
III.3.2.2. Spectres ESI-MS/MS des monoesters saturés et insaturés lithiés	231
III.3.2.3. Spectres ESI-MS/MS des hydroxymonoesters lithiés	231
III.3.2.4. Spectres ESI-MS/MS des monoesters polyhydroxylés lithiés	233
III.3.2.5. Spectres ESI-MS/MS des diesters saturés et insaturés lithiés	233
III.3.2.6. Spectres ESI-MS/MS des diesters hydroxylés lithiés	233
III.3.2.7. Spectres ESI-MS/MS des triesters lithiés	235
III.3.3. Analyse par MALDI-TOF	235
<b>IV. Les résines de conifères</b>	237
IV.1. Analyse des matériaux diterpéniques par DIMS	237
IV.2. Analyse de matériaux diterpéniques par GC et GC-MS	240
IV.2.1. Choix d'une méthode de dérivation	240
IV.2.2. Chromatogramme de gemmes de <i>Pinus sp.</i>	240
IV.2.2. Chromatogramme d'un goudron végétal	243
IV.3. Analyse de matériaux diterpéniques par THM-GC-MS	247
IV.3.1. Mise en évidence de matériaux résineux par THM-MS	247
IV.3.2. THM-GC-MS d'oléorésines modernes	248
<b>V. Les fruits et leurs boissons dérivées : pomme et raisin</b>	257
V.1. Profils chromatographiques des lipides des fruits par GC	257
V.2. Analyse de polyphénols standards	258

V.2.1. Analyse GC et GC–MS des polyphénols du thé	258
V.2.2. Profil des phénols issus de raisins	260
V.2.3. Profil des phénols issus de vins	262
V.4. Thermochiolysse des polyphénols de fruits	263
V.4.1. THM–GC–MS des flavan-3-ols	263
V.4.2. THM–GC–MS de la baie de raisin	266
V.4.2.1. Considérations préliminaires	266
V.4.2.2. Pyrogrammes des polyphénols issus du raisin	267
V.4.2.3. Pyrogrammes de polyphénols issus de vins	271
V.5. Conclusion sur les composés phénoliques	273
<b>Conclusion générale</b>	<b>273</b>
<b>Chapitre quatrième.</b>	
<b>Analyse de matériaux d'origine archéologique</b>	<b>259</b>
<b>I. Matériel archéologique et analyse préliminaire</b>	<b>261</b>
I.1. La céramique étudiée	261
I.1.1. La vaisselle culinaire domestique, d'apparat et de banquet	261
I.1.2. La céramique de stockage et de transport	265
I.2. Observation et prélèvement	276
I.3. Première classification des échantillons d'après leur étude préliminaire	277
I.3.1. Analyse de l'échantillon brut par DIMS et THM–MS	277
I.3.2. Classification des échantillons d'après leur spectre THM–MS	279
I.3.3. Analyse de la fraction soluble par MALDI–TOFMS	280
<b>II. Les matériaux résineux</b>	<b>283</b>
II.1. Identification des constituants moléculaires diterpéniques par THM–GC–MS	283
II.1.1. Oléorésines de <i>Pinus sp.</i>	283
II.1.2. Goudrons végétaux de <i>Pinus sp.</i>	284
II.2. Identification des constituants moléculaires diterpéniques par GC–MS	286
II.2.1. Identification des constituants diterpéniques	286
II.2.2. Potentiel informatif des constituants moléculaires	287
II.2.2.1. Les biomarqueurs	289
II.2.2.2. Les marqueurs de dégradation naturelle	289
II.2.2.3. Les marqueurs de dégradation anthropique	291
II.3. Identification des constituants triterpéniques par THM–GC–MS	291
II.4. Interprétation archéologique de la constitution chimique des enduits d'imperméabilisation d'amphores	292
II.4.1. Matières premières utilisées pour la fabrication de la « poix »	292
II.4.2. Un cas particulier : une essence triterpénique	293
II.4.3. Conclusion quant à l'exploitation des produits de l'industrie du bois	293
<b>III. Les huiles et les graisses</b>	<b>295</b>
III.1. Détection par MALDI–TOFMS	295
III.2. Détection de corps gras par THM–GC–MS	297
III.2.1. Identification d'acides gras par THM–GC–MS	297
III.2.2. Identification de stérols par THM–GC–MS	297
III.3. Interprétation archéologique de la constitution chimique des corps gras	304
III.3.1. Dolia et céramiques domestiques étrusques de la Castellina	304
III.3.1.1. Classification des échantillons suivant leur contenu organique	304
III.3.1.2. Graisses d'origine animale	305



III.3.1.3. Corps gras d'origine animale et végétale	308
III.3.1.4. Bilan d'identification de l'usage des céramiques de la Castellina	309
III.3.2. Amphores d'épaves de Méditerranée occidentale	309
III.3.3. Amphores de Gaule du Nord	310
<b>IV. La cire d'abeille</b>	<b>311</b>
IV.1. Détection de la cire par MALDI–TOFMS	312
IV.2. Identification de cire par HTGC–MS	314
IV.3. Identification de cire par ESI–MS/MS	316
IV.4. Constitution chimique, chaîne opératoire et conditions de conservation	319
IV.5. Interprétation archéologique	319
IV.5.1. Bol en bucchero et scories de la Castellina	319
IV.5.2. Cruche régionale de Rouen	320
<b>V. Les produits de la vigne</b>	<b>321</b>
V.1. Les pépins de raisin gallo-romains	321
V.1.1. Les échantillons	321
V.1.2. Analyse par THM–GC–MS	321
V.1.3. Analyse par des polyphénols par extraction et/ou dépolymérisation acidocatalysée	324
V.2. Les résidus de vins archéologiques	324
V.2.1. Les échantillons	324
V.3. Détection de traces de vin dans des tessons et résidus d'amphores	328
V.3.1. Analyse des polyphénols natifs	328
V.3.2. Thermochimioolyse des extraits organiques de tessons et de résidus	329
V.3.3. Interprétation des pyrogrammes	329
V.3.4. Résultats	330
V.3.5. Interprétation archéologique	331
V.3.5.1. Amphores des épaves de Méditerranée occidentale	331
V.3.5.2. Amphores de Pisa San Rossore	332
V.4. Conclusion	334
<b>Conclusion des analyses de matériaux archéologiques</b>	<b>335</b>
<b>Annexes</b>	<b>345</b>
<b>Protocoles opératoires</b>	<b>361</b>
<b>Lexique</b>	<b>365</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>369</b>
<b>Index</b>	<b>401</b>

## Liste des figures.

Figure 0-1.	Conservation et dégradation des matériaux organiques à la suite de l'action de l'homme puis de microorganismes lors de l'enfouissement.	6
Figure 0-2.	Classification des matériaux organiques originellement amorphes.	7
Figure 0-3.	Evolution des marqueurs à la suite des actions anthropiques ou des processus post-dépositionnels de dégradation.	11
Figure 1-1.	Isothermes de sorption de l'eau (a) dans des aliments à forte teneur en eau et (b) dans des aliments à faible teneur en eau.	18
Figure 1-2.	Vitesse relative de dégradation (stabilité de stockage) de matériaux organiques en fonction de l'activité de l'eau.	18
Figure 1-3.	Formules de la -hexadécalactone (a) et de l'acide 3,4-diméthyl-5-pentyl-2-furanonanoïque (b).	22
Figure 1-4.	Mécanisme de -oxydation des acides gras.	23
Figure 1-5.	Les différentes étapes de l'oxydation des acides gras.	23
Figure 1-6.	<i>Processus anaboliques des acides gras non-essentiels chez les mammifères.</i>	24
Figure 1-7.	Processus anaboliques de biosynthèse des acides gras essentiels chez les mammifères.	25
Figure 1-8.	Mécanisme de formation des acides gras oxydés constituant l'adipocire.	26
Figure 1-9.	Mécanismes proposés pour la ène-réaction, addition d'oxygène singulet sur les alcènes.	27
Figure 1-10.	Mécanisme de formation d'un hydroperoxyde à partir d'un alcènes cis.	27
Figure 1-11.	Schéma du procédé de séchage par autooxydation de l'huile de lin, catalysé par le cuivre.	27
Figure 1-12.	Exemple de mécanisme de formation du radical anion hydroxyde en milieu organique biologique.	28
Figure 1-13.	Mécanisme de propagation conduisant à la formation d'hydroperoxyde ROOH à partir d'hydrocarbure.	29
Figure 1-14.	Formule générale d'un triglycéride.	30
Figure 1-15.	Bilan des identifications de matériaux organiques amorphes d'origine archéologique.	33
Figure 1-16.	Structure et numérotation générique des stérols.	37
Figure 1-17.	Exemples de structures de stérols couramment rencontrés dans le monde végétal.	37
Figure 1-18.	Structures de quelques stérols représentatifs.	38
Figure 1-19.	Représentation géochimique des caractéristiques de sources de stérols en C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> et C <sub>29</sub> .	38
Figure 1-20.	Produits d'oxydation du cholestérol par l'oxygène singulet.	39
Figure 1-21.	Processus diagénétiques de réduction du cholestérol en contexte sédimentaire.	40
Figure 1-22.	Structure des produits de dégradation anaérobie du cholestérol.	41
Figure 1-23.	Principaux squelettes carbonés d'hydrocarbures.	43
Figure 1-24.	Formation du précurseur pyrophosphate d'isoprényle (IPP) et cyclisation du géranyl-géranyl-PP.	46
Figure 1-25.	Structures des principaux acides diterpéniques des espèces de Pinus.	47
Figure 1-26.	Formule des deux principaux marqueurs de l'encens et de la myrrhe.	48
Figure 1-27.	Voies de biosynthèse et interconversions dans la série des triterpènes pentacycliques.	49
Figure 1-29.	Produits de l'oxydation radicalaire de l'acide abiétique.	51
Figure 1-30.	Hydrolyse de l'oléuropéine en tyrosol et acide élénolique, marqueurs de l'olive.	53
Figure 1-31.	Évolution de la teneur en acides phénoliques de pommes, lors de leur maturation.	54
Figure 1-32.	Structures du resvératrol et de son principal dérivé.	55
Figure 1-33.	Structures de chalcones présentes dans le houblon et les bières lager.	55
Figure 1-34.	Structure de la phloridzine, biomarqueur de la pomme.	55
Figure 1-35.	Structure flavanique de base des flavonoïdes	56
Figure 1-36.	Équilibres entre les différentes formes des anthocyanes suivant le pH.	61
Figure 1-37.	Formation d'adduit incolore entre le bisulfite et le 3-O-glucoside de malvidol.	62
Figure 1-38.	Formation de pigments xanthylum par condensation de type A-T. R = H (T = flavan-3-ol) ou R = proanthocyanidol.	63
Figure 1-39.	Mécanisme hypothétique pour la condensation de type T-A.	63
Figure 1-40.	Mécanisme d'addition d'espèces électrophiles (ici l'acétaldéhyde, issus de l'oxydation de l'éthanol) sur les anthocyanes.	64
Figure 1-41.	Réactions des anthocyanes au cours du vieillissement des vins.	64
Figure 1-42.	Oxydation des phénols en o-quinone catalysées par la PPO.	65
Figure 1-43.	Structure moléculaire des trois monolignols conduisant après polymérisation aux trois unités de base de la lignine.	66
Figure 1-44.	Types de liaisons intermonomériques rencontrées dans la lignine.	67
Figure 2-0.	Phases en lesquelles se décline l'alimentation, selon les études anthropologiques de Leroi-Gourhan et Lévi-Strauss.	72
Figure 2-1.	<i>Amphorarum formae</i> , constituant la typologie de Dressel ( <i>CIL</i> XV, 2, 1899).	75
Figure 2-2.	Exemples d'estampilles retrouvées sur des amphores.	77
Figure 2-3.	Diagramme schématique montrant l'arrangement des différents tituli picti sur une amphore Dressel 20.	78
Figure 2-4.	Tétraèdre des recettes à l'intérieur du triangle culinaire, défini par Cl. Lévi-Strauss.	82
Figure 2-5.	Classification des matériaux organiques amorphes d'origine archéologique.	86
Figure 2-6.	Urne biconique et casque, le moitié du VIII <sup>e</sup> s. av. J.-C.	87
Figure 2-7.	Amour pillant une ruche en vannerie entouré par l'essaim dérangé.	91
Figure 2-8.	Différentes applications de la cire d'abeille dans l'Antiquité.	94
Figure 2-9.	Principales identifications de cire d'abeille sur des objets archéologiques.	95
Figure 2-10.	Différents types de charbonnières antiques et modernes utilisées pour la production de poix.	101
Figure 2-11.	Différents types de fours à poix archéologiques.	102
Figure 2-12.	Mosaïque du Musée archéologique de Tarragone, représentant plus d'une centaine de poissons et crustacés de la Méditerranée.	104
Figure 2-13.	Reconstitution d'une amphore trouvée dans la région de Marseille.	104
Figure 2-14.	Cotta : coupe avec restitution de l'élévation de l'usine et plan de l'usine de salaison.	105
Figure 2-15.	Bouteilles, pots à garum concentré et pots à garum en pâte de Troia (d'après Ponsich et Tarradell, 1961)	107
Figure 2-16.	Relief représentant le roi Assurbanipal et la reine banquetant.	112
Figure 2-17a.	La préparation du vin : un satyre remplit le cratère qui implique le mélange et le partage, la convivialité du vin.	113
Figure 2-17b.	Stamnos à figures rouges, Paris, Musée du Louvre G54 bis.	113
Figure 2-18a.	Représentation d'un cratère à figures rouges.	113
Figure 2-18b.	Silène ivre à cheval sur une outre, bronze de Pompéi. Museo Archeologico di Napoli	113
Figure 2-19.	Dessin des plaques de terre cuite (lastre) du palais archaïque de Poggio Civitate-Murlo (Sienne).	115

Figure 2-20.	Plaque de terre cuite représentant un symposium. Acquarossa (Viterbe), zone F attribuée à l'édifice A.	115
Figure 2-21.	Ossuaire biconique à décoration plastique en impasto. Montescudaio (Volterra).	116
Figure 2-22.	La baie de raisin (d'après l'Office National Interprofessionnel des Vins).	119
Figure 2-23.	Evolution, à trois stades de maturation, des composés phénoliques de la baie de raisin de trois cépages différents.	120
Figure 2-24.	Scène de récolte du raisin. Le « Vase bleu » trouvé dans un tombeau de la Via dei Sepolcri à Pompéi.	120
Figure 2-25b.	Amphore attique représentant des Satyres foulant du raisin. Cerveteri. .	122
Figure 2-26a.	Pressoir à levier et à treuil reconstitué de la villa des Mystères.	126
Figure 2-26b.	Accolé à l'aire de pressurage, le chai ouvert comporte dix dolia enfoncés dans le sol.	126
Figure 2-27a.	Chaîne opératoire d'obtention de vin, selon la technique de vinification moderne des vins rouges.	128
Figure 2-27b.	Chaîne opératoire d'obtention des vins de goutte, de presse et de rognure, selon les techniques de vinification antique.	128
Figures 2-28.	Quatre pièces du service en argent du Ménandre (Pompéi, I, x, 4).	130
Figure 2-29a.	Service à boire : jarre, passoire et coupe à boire. Bronze. Tel Nami. Âge du Bronze final.	130
Figure 2-29b.	Râpe en bronze, provenance inconnue. VIIe s. - VIe s. av. J.-C..	130
Figure 2-29c.	Râpe en argent, provenant de la villa du Ménandre, Pompéi, 79 ap. J.-C. Museo Archeologico di Napoli.	130
Figure 2-30.	Equilibres de précipitation - solubilisation et d'adsorption de l'acide tartrique sur la matrice argileuse constituant la jarre, de la vinification il y a quelques millénaires à l'analyse contemporaine.	137
Figure 2-31a.	Spectres infrarouges (IRTF en transmission) par diffusion-réflexion de résidus vinaires dans des ostraca provenant de Malkata, palais d'Amenhotep III (ouest de Thèbes, Egypte, env. 1391/1383 - 1353/1345 av. J.-C.), publiés dans [McGovern:1997] :	138
Figure 2-31b.	Spectres infrarouges (IRTF en transmission) de résidus lyophilisés d'un vin rouge actuel et du précipité vinaire recueilli au fond d'une amphore Dressel 1B de l'épave de la Madrague de Giens (70 - 65 av. J.-C.).	138
Figure 3-1.	Mécanisme supposé d'isomérisation de l'acide abiétique en acide déhydroabiétique en présence d'oxygène et d'un acide de Lewis.	148
Figure 3-2.	Méthodologie d'extraction des polyphénols à partir d'un matériau solide renfermant des polyphénols et des lipides.	154
Figure 3-3.	Méthodologie de fractionnement du vin sur Sep-Pak tC <sub>18</sub> .	155
Figure 3-4.	Méthodologie développée pour l'étude simultanée des lipides et des phénols.	156
Figure 3-5.	Hydrolyse acido-catalysée d'un proanthocyanidol, mise en jeu dans la réaction de Bate-Smith.	157
Figure 3-6.	Formation d'adduit de flavan-3-ols lors de l'acidolyse en présence nucléophile.	158
Figure 3-7.	Mécanisme de thermochimioolyse des esters en présence de TMAH.	161
Figure 3-8.	Principe d'une source d'électronébullition (ESI).	166
Figure 3-9.	Principe du spectromètre MALDI-TOFMS.	168
Figure 3-10.	Spectres DIMS de l'huile d'olive (1 µL d'une solution à 10 µg/mL dans le DCM) en impact électronique (70 eV, mode positif, en haut) et en ionisation chimique (mode positif, PCI, NH <sub>3</sub> , en bas) - spectromètre Jeol.	172
Figure 3-11a.	Spectres DIMS de l'huile d'œillette en ionisation chimique (mode positif PCI, NH <sub>3</sub> ) - spectromètre Jeol. L'huile partiellement hydrolysée présente un massif de DAG intense (m/z 575 - 615).	173
Figure 3-11b.	Spectres DIMS de l'huile d'aloë en ionisation chimique (mode positif PCI, NH <sub>3</sub> ) - spectromètre Jeol.	173
Figure 3-12a.	Combinaisons linéaires des orbitales atomiques de l'argent Ag <sup>+</sup> (d <sup>10</sup> ) engendrant les orbitales BV et HO <sub>1</sub> et <sub>2</sub> .	174
Figure 3-12b.	L'orbitale <sub>2</sub> se combine facilement à une orbitale pz de même symétrie, engendrant une orbitale moléculaire ( <sub>2</sub> - p <sub>2</sub> ) liante.	174
Figure 3-13.	Fractionnement de l'huile d'olive sur colonne Sep-Pak diol.	176
Figure 3-14.	Détail de la figure p. 176 montrant le massif des triglycérides de l'huile d'olive contenant 54 atomes de carbone.	177
Figure 3-15a.	Spectre ESI-MS de l'huile de noix (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	179
Figure 3-15b.	Spectre ESI-MS de l'huile d'olive (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	179
Figure 3-15c.	Spectre ESI-MS de l'huile de lin (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	179
Figure 3-15d.	Spectre ESI-MS de l'huile d'œillette (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	179
Figure 3-15e.	Spectre ESI-MS de l'huile d'aloë (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	179
Figure 3-16a.	Spectre ESI-MS de triglycérides extraits de graisse d'agneau (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	180
Figure 3-16b.	Spectre ESI-MS de triglycérides extraits de graisse de boeuf (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	180
Figure 3-16c.	Spectre ESI-MS de triglycérides extraits de graisse de veau (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	180
Figure 3-16d.	Spectre ESI-MS de triglycérides extraits de graisse de porc (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	181
Figure 3-16e.	Spectre ESI-MS de triglycérides extraits de lait de vache (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	181
Figure 3-16f.	Spectre ESI-MS de triglycérides extraits de fromage de vache (adduits lithiés, Q-TOF, 800 V).	181
Figure 3-17a.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride Ln/Ln/Ln lithié, huile de lin (tension 800 V, CAD 50 eV).	183
Figure 3-17b.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride L/L/L lithié, huile de noix (tension 800 V, CAD 50 eV).	183
Figure 3-17c.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride O/O/O lithié, huile d'olive (tension 800 V, CAD 50 eV).	183
Figure 3-18.	Mécanisme de formation des ions [M + Li - R <sub>n</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup> par perte du substituant <i>sn</i> -3 (en haut) ou du substituant <i>sn</i> -2 (au centre et en bas). La première perte d'acide gras est suivie d'une perte d'un second substituant acyle sous forme <i>a,b</i> -insaturée, donnant l'ion [M + Li - (R <sub>1</sub> CO <sub>2</sub> H) - (R <sub>2</sub> 'CH=CHCO <sub>2</sub> H)] <sup>+</sup> , d'après [Hsu:1999].	184
Figure 3-19a.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride L/L/P lithié, huile de noix (tension 800 V, CAD 50 eV).	186
Figure 3-19b.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride O/O/P lithié, huile d'olive (tension 800 V, CAD 40 eV).	186
Figure 3-19c.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride P/O/P lithié, huile d'olive (tension 800 V, CAD 40 eV).	186
Figure 3-20.	Spectre CAD du triglycéride Ln/O/L lithié, huile d'olive (Q-TOF, tension 800 V, CAD 50 eV)	187
Figure 3-21a.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride O/O/O(OH) lithié, huile d'olive (tension 800 V, CAD 50 eV).	188
Figure 3-21b.	Spectre ESI-MS/MS des triglycérides L/L/L(OH) et L/O/Ln(OH) lithiés (tension 800 V, CAD 50 eV).	188
Figure 3-21c.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride Ln/Ln/LOH lithié (tension 800 V, CAD 50 eV).	188
Figure 3-22a.	Spectre ESI-MS/MS d'un mélange de triglycérides (54:8) lithiés de masse 881,6, majoritaires dans la graisse de boeuf.	190
Figure 3-22b.	Spectre ESI-MS/MS d'un mélange de triglycérides (56:8) lithiés de masse 909,6, graisse de boeuf.	190
Figure 3-23.	Principaux ions fragments issus des adduits lithiés de TAG, par ESI-MS/MS.	191
Figure 3-24.	Spectre CAD du diglycéride 1,2-L/P obtenu par ESI-MS/MS après dopage par Li <sup>+</sup> .	193
Figure 3-25.	Chromatogrammes partiels des fractions phénoliques issus de pulpe d'olives noires (niçoises) et d'huile d'olive obtenues par SPE sur colonne Sep-Pak tC18 et sur Sep-Pak diol respectivement.	194
Figure 3-26a.	Pyrogramme partiel d'une huile de poisson (aloë) en THM-GC-MS, après ajout de TMAH.	196
Figure 3-26b.	Pyrogramme reconstitué à partir du chromatogramme ci-dessus (Fig. 3-26a) : la séquence d'extraction des ions à m/z 67, 79, 81, 129 et 143 permet de reconstituer un profil d'acides gras méthylés à partir d'un balayage <i>full scan</i> classique.	196
Figure 3-26c.	Chromatogramme reconstitué selon la même séquence de sélection des ions (m/z 67, 79, 81, 129 et 143), correspondant à une huile	

	d'aloë saponifiée (KOH/MeOH, 80 °C, 20 min) puis perméthylée (MeI/DMSO/KOH). 196	
Figure 3-27.	Mécanismes de fragmentation du stéarate de méthyle.	197
Figure 3-28.	Bilan de la méthodologie mise en place pour la détection et l'identification de corps gras d'après leur structure moléculaire.	198
Figure 3-29.	Chromatogramme partiel d'une cire d'abeille triméthylsilylée, de l'espèce <i>Apis mellifera</i> .	200
Figure 3-30.	Schéma de purification par SPE des différentes familles chimiques de la cire d'abeille et chromatogrammes partiels HTGC des fractions obtenues, triméthylsilylées.	201
Figure 3-31.	Mécanisme d'acylation de couplage d'acides gras et de n-alcools à longue chaîne aliphatique, en présence de DCC et catalysé par le DMAP.	202
Figure 3-32.	Spectre MALDI de la série d'homologues palmitiques synthétisés, sous forme d'adduits avec Ag <sup>+</sup> (matrice 2-NPOE).	203
Figure 3-33.	Spectres de masse (a) de l'acide tétracosanoïque (24:0), (b) du palmitate de triacontanyle (16:0 / 24), (c) du 15-hydroxypalmitate de tétracosanyle (HO-16:0 / 24), et (d) du triacontal triméthylsilylés obtenu par HTGC-MS (EI, 70 eV, GCQ).	205
Figure 3-34a.	Spectre ESI-MS de la cire d'abeille (TFA 0,1 % dans MeOH). Cône 55 V.	207
Figure 3-34b.	Détail du spectre ESI-MS 3-34a correspondant aux monoesters de la cire d'abeille.	207
Figure 3-34c.	Détail du spectre ESI-MS 3-34a correspondant aux diesters de la cire d'abeille.	207
Figure 3-35a.	Spectre CAD de l'ester M1 (16:0/24), cône 50 V, CID 15 eV (Quattro II).	209
Figure 3-35b.	Spectre CAD de l'ester M2 (16:1/24), cône 50 V, CID 15 eV (Quattro II).	209
Figure 3-35c.	Spectre CAD des esters M2 (16:1/28) et M3 (18:1/26), cône 50 V, CID 15 eV (Quattro II).	209
Figure 3-35d.	Spectre CAD des hydroxymonoesters H1 (HO-16:0/24) et H2 (16:0/24-diol), cône 45 V, CID 15 eV.	210
Figure 3-36a.	Spectre CAD d'un mélange de diesters (16:0 / HO-16:0 / 24), (16:0 / 24-diol / 16:0) et (18:0 / 22-diol / 16:0), cône 45 V, CID 20 eV.	210
Figure 3-37.	Schéma biosynthétique et Filiation des esters de la cire d'abeille (d'après Garnier:2002).	211
Figure 3-38.	Mécanisme de fragmentation et spectre CAD du palmitate de tétracosanyle (16:0/24) lithié.	212
Figure 3-39.	Spectre ESI-MS d'une cire d'abeille (adduits lithiés, Q-TOF, tension fixée à 950 V pour le spectre global et celui des mono- et diesters, 850 V pour les triesters).	213
Figure 3-40.	Spectres ESI-MS/MS de mono- et diesters lithiés (Q-TOF, tension 800 V, énergie de collision 55 eV).	215
Figure 3-41.	Mécanisme de fragmentation et spectre CAD de l'ion à m/z 615, correspondant principalement au 12-hydroxypalmitate de tétracosanyle lithié (HO-16:0/24).	216
Figure 3-42.	Spectres MALDI-TOF d'une cire d'abeille en présence d'argent, sur matrice (a) DHB et (b) 2-NPOE.	218
Figure 3-43.	Protocole analytique utilisé pour l'analyse de cire moderne et archéologique, permettant de détecter et d'identifier toutes les familles chimiques jusqu'à présent connues.	219
Figure 3-44.	Courant ionique total (TIC) de l'ionisation – désorption d'une gemme moderne oxydée de <i>Pinus</i> sp., en mode ionisation chimique (NH <sub>3</sub> , 9,4·10 <sup>-4</sup> Torr) et spectres de masse correspondant à la désorption des acides diterpéniques libres et à la pyrolyse des constituants résiniques polymérisés (GCQ Finnigan).	221
Figure 3-45.	Schéma d'oxydation des abiétanes. ABT : acide abiétique. DAB : acide déhydroabiétique. n-OH-DAB : acide n-hydroxydéhydroabiétique. OAB : acide 7-oxodéhydroabiétique. 15-OH-7-OAB : acide 15-hydroxy-7-oxodéhydroabiétique. 3,15-(OH)2-DAB : acide 3,15-dihydroxydéhydroabiétique.	222
Figure 3-46.	Courant ionique total (TIC) du DIMS d'une poix dite de Norvège moderne, en mode ionisation chimique (NH <sub>3</sub> , 9,4·10 <sup>-4</sup> Torr) et spectres de masse correspondant à la désorption des diterpènes.	223
Figure 3-47.	Formules des principaux marqueurs de dégradation de l'acide abiétique, obtenus par voie radicalaire ou par chauffage. LVP : acide lévopimarique. ABT : acide abiétique. NAB : acide néoabiétique DAB : acide déhydroabiétique. 18-NorABT : 18-norabiéta-8,11,13-triène. 19-norabiéta-8,11,13-triène. Sim : simonellite. Rét : rétène. 2-Me-Rét : 2-méthylrétène. 9-Me-Rét : 9-méthylrétène. NorSim : norsimonellite. 1367-TeMN : 1,3,6,7-tétraméthylnaphtalène.	223
Figure 3-48.	Chromatogramme partiel d'une oléorésine de <i>Pinus pinaster</i> fraîche, triméthylsilylée.	225
Figure 3-49.	Chromatogrammes partiels d'oléorésines de <i>Pinus sylvestris</i> et <i>P. pinaster</i> oxydées, triméthylsilylées.	225
Figure 3-50.	Mécanisme de fragmentation de l'acide abiétique triméthylsilylé.	226
Figure 3-51.	Mécanisme de fragmentation du cycle B par double transfert de proton, caractéristique du SDP.	226
Figure 3-52.	Principe des balayages full scan et SIM dans une trappe ionique. Les traits gras correspondent aux séquences de détection des ions.	227
Figure 3-53.	Détail du profil d'un goudron végétal obtenu par triple balayage : (1) full scan, (2) SIM 312 (= 1 amu), (3) SIM 314 (= 1 amu). Le SIM permet une augmentation nette du rapport signal / bruit, et ainsi une meilleure détection des composés.	228
Figure 3-54.	Comparaison des chromatogrammes obtenus par GC après fractionnement des composés neutres et acides (gauche) et par GC-MS en mode full scan et SIM de la fraction totale triméthylsilylée (droite) de la Poix de Norvège.	229
Figure 3-55a.	Détermination du degré de dégradation des matériaux résineux. Cette classification est plutôt adaptée à l'étude des liants picturaux à base de résines.	230
Figure 3-55b.	Discrimination entre gemme native et goudron issu du chauffage d'une gemme ou de la combustion de bois.	230
Figure 3-56.	Comparaison des spectres DIMS (à gauche) et THM-MS (à droite) en ionisation chimique de la poix de Norvège.	231
Figure 3-57.	Produits de thermochoimolyse des dérivés abiétiques 7-oxo et 15-hydroxy (d'après Pastorova et al., 1997).	233
Figure 3-58a.	Pyrogramme d'une gemme de <i>Pinus pinaster</i> moderne et spectres de masse des marqueurs diterpéniques formés lors de la thermochoimolyse (EI, 70 eV).	234
Figure 3-59.	Chromatogramme d'une «Poix de Norvège» moderne triméthylsilylée et spectres de masse des hydrocarbures polyaromatiques (EI, 70 eV).	235
Figure 3-60a.	Profil chromatographique reconstitué (m/z 460) des acides HAB présents dans la Poix de Norvège et leurs spectres de masse (EI, 70 eV).	236
Figure 3-60b.	Spectres de masse des acides diterpéniques méthylés présents naturellement dans la Poix de Norvège (EI, 70 eV).	236
Figure 3-60c.	Chromatogramme reconstitué (m/z 316) des isomères méthylés de l'acide abiétique d'une «Poix de Norvège» moderne triméthylsilylée et leurs spectres de masse (EI, 70 eV).	237
Figure 3-61a.	Pyrogramme d'une gemme de <i>Pinus pinaster</i> moderne et spectres de masse des marqueurs diterpéniques formés lors de la thermochoimolyse (EI, 70 eV).	238
Figure 3-61b.	Spectres de masse des marqueurs diterpéniques formés lors de la thermochoimolyse de la gemme de <i>Pinus pinaster</i> (EI, 70 eV).	239
Figure 3-62.	Chromatogrammes partiels des fractions lipidiques extraites de pépins de raisins et de pépins de pomme.	241
Figure 3-63.	Polyphénols monomériques (en haut) et dépolymérisés par un mélange TFA/MeOH en présence de phloroglucinol (PG) (en bas), du thé vert (GC, colonne CP-Sil 5 CB, 15 m × 0,32 mm × 0,10 μm).	241
Figure 3-64.	Mécanisme de fragmentation des flavan-3-ols. Exemple de la catéchine triméthylsilylée.	242
Figure 3-65.	Mécanisme de fragmentation des adduits flavan-3-ol phloroglucinol. Exemple de l'adduit C PG triméthylsilylé.	242
Figure 3-66.	Chromatogrammes partiels des fractions polyphénoliques monomériques (à gauche) et polymères acidolysés (à droite) (GC, colonne	

Figure 3-67.	CP-Sil 5-CB 15 m × 0,32 mm × 0,10 µm) et spectres de masse des polyphénols majoritaires identifiés (QCG Finnigan, EI, 70 eV). 244 Chromatogrammes partiels des fractions polyphénoliques monomériques (à gauche) et polymères acidolysées (à droite) de vins modernes (GC-MS, colonne CP-Sil 5-CB 15 m × 0,32 mm × 0,10 µm). 247	
Figure 3-68.	Pyrogrammes partiels (THM-GC-MS) de la catéchine (C), de l'épigallocatechine (EgC) et du 3-O-gallate d'épigallocatechine (EgCG) à 450 °C. Les numéros se réfèrent aux composés listés dans le tableau 3-17. * : marqueur de pollution dû au réactif 248	
Figure 3-69.	Filiations des marqueurs pyrolytiques obtenus par thermochimioolyse de flavan-3-ols, en présence de TMAH. 249	
Figure 3-70.	Pyrogrammes partiels obtenus par THM-GC-MS et fragmentogrammes des ions à m/z 168 et m/z 182 des extraits polyphénoliques (a) d'un Bordeaux rouge Lalande Pomerol 1998, (b) d'un Médoc rouge 1996, (c) d'un Bordeaux rouge 1998, (d) d'un Saumur ro 251	
Figure 3-71.	Mécanisme supposé de la formation de 4-vinylflavanols dans le vin (d'après Fulcrand:1997 et Mateus:2002) et leurs marqueurs pyrolytiques engendrés par THM. 256	
Figure 4-1.	Localisation et chronologie des sites étudiés. 262	
Figure 4-2.	Mode de prélèvement et analyses préliminaires définis en fonction de la nature du résidu archéologique étudié. 277	
Figure 4-3.	Spectres DIMS et THM-MS en mode PCI(NH <sub>3</sub> ) de deux enduits résineux d'amphores formés de goudrons végétaux obtenus par distillation de bois de <i>Pinus sp.</i> , l'un faiblement chauffé (à gauche, amphore corinthienne DRASSM-1206, Pointe Lequin 1A), l'autre en grande majorité étrusque, épave de la Cassidaigne). 278	
Figure 4-4.	Classification hiérarchique des échantillons suivant leur spectre de masse THM-MS, par la méthode de Ward. Les échantillons sont repérés par leurs références-laboratoires (D = DRASSM, R = Rouen, DH = Dharih, V = vin). 279	
Figure 4-5a.	Composition des trois premières composantes principales, calculées à partir de tous les échantillons archéologiques et modernes de référence. 281	
Figure 4-5b.	Analyse en composantes principales des spectres THM-MS (mode PCI) des échantillons archéologiques et des références modernes (huiles, oléorésines et vins). 281	
Figure 4-6.	Spectre MALDI-TOFMS de l'extrait lipidique cationisé par Ag <sup>+</sup> (matrice 2-NPOE) d'une amphore régionale de Rouen (FL1332T). 282	
Figure 4-7.	Spectre MALDI-TOFMS (matrice DHB, cationisation par Ag <sup>+</sup> ) de l'extrait lipidique d'un résidu d'amphore fragmentaire (Pisa-12). 282	
Figure 4-8.	Pyrogramme (THM-GC-MS) d'un matériau résineux imperméabilisant une amphore Dr. 1B de l'épave de la Madrague de Giens (DRASSM-1181). 283	
Figure 4-10.	Pyrogramme (THM-GC-MS) du matériau résineux transporté dans une amphore Lamboglia 2 (épave de Sud Caveaux, DRASSM-1222), et détail montrant les profils des hydrocarbures bi- et tricycliques dérivés du naphthalène et du phénanthrène. 285	
Figure 4-11.	Résultats de l'ACP de la constitution chimique des enduits d'imperméabilisation des amphores de Pisa San Rossore et du DRASSM. 287	
Figure 4-12.	Composition des deux premières composantes principales. 287	
Figure 4-13.	Chromatogrammes partiels (GC-MS) des extraits lipidiques du tessou d'une amphore massaliète (épave de La Palud II, DRASSM-1198, à gauche) et de son résidu associé (à droite). 288	
Figure 4-14.	Mécanisme hypothétique de fragmentation des acides perhydro diterpéniques en spectrométrie de masse. 290	
Figure 4-15.	Spectres de masse des acides perhydrogénés, 4H-PIM, 4H-SDP et 4H-ABT, détectés notamment dans une Dr. 6a de Pisa. 290	
Figure 4-16.	Distribution relative des acides diterpéniques perhydrogénés. 290	
Figure 4-17.	Proportions relatives des acides 4H-pimarique et 4H-sandaracopimarique dans les échantillons résineux d'amphores du DRASSM et de Pisa, montrant une nette corrélation entre ces deux constituants chimiques. 290	
Figure 4-18.	Fragmentations typiques des amyriines et des lupanes conduisant à la formation des ions à m/z 218 et m/z 189. 291	
Figure 4-19.	Spectres de masse (EI, 70 eV) de composés triterpéniques formés par thermochimioolyse de l'échantillon DRASSM-1197 (amphore Africaine type 4, épave de la Palud I). 292	
Figure 4-20.	Discrimination des oléorésines « cuites » ou dégradées et des goudrons de <i>Pinus sp.</i> 293	
Figure 4-21.	Bilan des identifications d'adhésifs et d'enduits d'imperméabilisation effectués au C2RMF (N. Garnier, M. Regert). 294	
Figure 4-22a.	Spectre MALDI-TOFMS d'une amphore Dr. 28, épave de Sud Perduto-2, montrant la présence de goudron obtenu à partir de bois de <i>Pinus sp.</i> , et de triglycérides (DRASSM-1223). 296	
Figure 4-22c.	Spectre MALDI-TOFMS du résidu d'une amphore Dr. 2/4, port de Pisa San Rossore, montrant le profil des triglycérides (Pisa-08). 296	
Figure 4-22b.	Spectre MALDI-TOFMS d'un résidu sableux recueilli dans une amphore Dr. 2/4, port de Pisa San Rossore, montrant le profil des triglycérides (Pisa-07). 296	
Figure 4-22d.	Spectre MALDI-TOFMS d'une amphore de Pisa San Rossore (fin II <sup>e</sup> s. – mil. I <sup>er</sup> s. av. J.-C.), montrant la présence de goudron obtenu à partir de bois de <i>Pinus sp.</i> , et de triglycérides (Pisa-12). 296	
Figure 4-23.	Chromatogramme GC-MS et fragmentogramme correspondant au profil d'acides gras de l'extrait méthanolique extrait d'une amphore Africaine 3 (épave de la Palud I, DRASSM-1997). * : sous-produit dû au réactif TMAH. 298	
Figure 4-24.	Spectres de masse (EI, 70 eV) des principaux stérols dérivés du cholestérol, libérés par thermochimioolyse de résidus archéologiques d'amphores antiques (série du DRASSM). 299	
Figure 4-25.	Spectres de masse (EI, 70 eV) des principaux stérols dérivés du dinostérol, libérés par thermochimioolyse de résidus archéologiques d'amphores antiques (DRASSM-1223). 300	
Figure 4-26.	Spectres de masse (EI, 70 eV) des principaux stérols dérivés du -sitostérol, libérés par thermochimioolyse de résidus archéologiques d'amphores antiques (série du DRASSM). 300	
Figure 4-27a.	Spectres ESI-MS de la fraction lipidique lithiée d'une amphore Gauloise 13 de Bavay (BV-08). 301	
Figure 4-27c.	Spectre ESI-MS/MS d'un mélange complexe de TAG isomères (52:6) (BV-08). 302	
Figure 4-27b.	Spectre ESI-MS/MS du triglycéride lithié SSP (BV-08). 302	
Figure 4-27d.	Spectre ESI-MS/MS d'un mélange complexe de TAG isomères (54:6) (BV-08). 302	
Figure 4-28.	Spectre ESI-MS/MS de l'extrait lipidique lithié de l'amphore Gauloise 13 de Bavay (BV-10). 303	
Figure 4-29a.	Spectre ESI-MS de l'extrait lipidique lithié de concrétions dans une amphore de Tarraconaise (DRASSM-1183alg). 304	
Figure 4-29b.	Spectres ESI-MS/MS des adduits lithiés des composés de masse moléculaire 820 et 834 amu (DRASSM-1183alg). 304	
Figure 4-30a.	Spectres ESI-MS de l'extrait lipidique du résidu d'une amphore Gréco-italique de Pisa San Rossore montrant le profil de TAG (Pisa-08). 305	
Figure 4-30b.	Spectres ESI-MS/MS de la trioléine lithiée identifiée comme constituant majoritaire dans cet extrait (Pisa-08). 305	
Figure 4-31a.	Chromatogramme HTGC d'un profil de graisses animales sous-cutanées très peu dégradées, caractérisé par une distribution étroite de triglycérides (NG1130, ELT : 21,4 µg/g). 306	
Figure 4-31b.	Chromatogramme HTGC d'un profil de graisses animales sous-cutanées dégradées, caractérisé par une distribution étroite de triglycérides et par des acides gras abondants (NG1137, ELT : 226 µg/g). 306	
Figure 4-31c.	Chromatogramme HTGC d'un profil de graisses animales sous-cutanées totalement dégradées par des processus hydrolytiques, caractérisé par une association d'acides gras à nombre pair et impair d'atomes de carbone (NG1133, ELT : 110 µg/g). 306	

Figure 4-32.	Plan et fresque de la Tombe della Caccia e Pesca (Tarquinia), fin du VIe s. av. J.-C. : « la scène a lieu au bord de la mer, et la chasse se double d'une partie de pêche. Des barques, dirigées à l'arrière par un gouvernail à rame, voguent sur	307
Figure 4-33.	Chromatogramme d'un profil de mélange de matières grasses d'origine animale et végétale dégradées (NG1136, TLE : 224 µg/g).	308
Figure 4-34.	Spectre MALDI-TOFMS d'une cire d'abeille archéologique (cruche régionale de Melun, FL1332, matrice 2-NPOE).	313
Figure 4-35a.	Distribution relative des différentes familles chimiques présentes dans l'échantillon FL1332.	313
Figure 4-35b.	Chromatogramme partiel HTGC (CP-Sil 5CB, 30 m) de l'extrait lipidique triméthylsilylé du même échantillon.	313
Figure 4-36.	Profil chromatographique HTGC de l'extrait lipidique (a) d'un bol en bucchero étrusque et (b) de scories provenant du site de la Castellina.	315
Figure 4-37.	Profils chromatographiques obtenus par SIM (a) des acides gras, (b) des n-alcools, (c) des monoesters saturés et (d) des hydroxymonoesters saturés, présents dans l'extrait lipidique triméthylsilylé d'un bol en bucchero étrusque (NG1147) et de scories (PR6).	316
Figure 4-38.	Semi-quantification par HTGC-MS (mode SIM) et par ESI-MS/MS (séquence MRM) des extraits lipidiques totaux (i) de cire d'abeille moderne et (ii) d'imprégnations du bol NG1137.	318
Figure 4-39.	Pyrogrammes partiels obtenus par thermochimioolyse THM-GC-MS des pépins antiques provenant des sites terrestres, (a) Graveson, (b) Lattara, (c) Marseille, et (d) de l'épave de Sud-Perduto II.	322
Figure 4-40.	Formation hypothétique du 2,4,6-triméthoxystyrène et des cis- et trans-asarones à partir de flavan-3-ols déshydratés et réduits, de leurs adduits avec des tannins et à partir de 8-vinylflavonols formés pendant le processus de vinification.	325
Figure 4-42.	Pyrogrammes obtenus par THM-GC-MS des dépôts de vins archéologiques.	326
Figure 4-43.	Spectre de masse de trois constituants polyphénoliques présents dans l'extrait méthanolique du résidu poisson DRASSM-1198 (amphore Massaliète, épave de La Palud II).	328
Figure 4-45.	Spectres de masse des isomères du nonadécatriène, composés majoritaires obtenus par thermochimioolyse des résidus Pisa-17 et Pisa-21.	333
Figure 4-46.	Méthodologie finale d'analyse et d'identification de matériaux organiques d'origine archéologique.	343

## Liste des tableaux.

Tableau 0-1.	Exemples de types de matériaux structurés et amorphes retrouvés en contexte archéologique.	6
Tableau 1-1.	Exemple d'activité de l'eau dans différents aliments.	19
Tableau 1-2.	Pourcentage d'humidité de quelques denrées alimentaires ou adjuvants pour une activité de l'eau $a_w = 0,8$ .	19
Tableau 1-3.	Nomenclature des principaux acides gras présents dans les règnes végétal et animal.	20
Tableau 1-4.	Distribution d'acides gras et pertinence en tant que biomarqueurs.	22
Tableau 1-5.	Composition chimique globale des principales cires, exprimée en pourcentage molaire.	34
Tableau 1-6.	Principaux acides gras constitutifs de la cutine.	34
Tableau 1-7.	Origine de quelques biomarqueurs stéroïdes.	41
Tableau 1-8.	Structure chimique des principaux acides phénoliques.	52
Tableau 1-9.	Structure chimique des esters tartriques présents dans les produits de la vigne.	52
Tableau 1-10.	Concentrations en acides phénoliques de jus de raisin, pomme et cerise et de leurs dérivés fermentés.	53
Tableau 1-13.	Structure chimique des flavan-3-ols.	58
Tableau 1-14.	Concentrations moyennes en flavanols de quelques denrées alimentaires du bassin méditerranéen.	58
Tableau 1-15.	Structure moléculaire des proanthocyanidols dimères de type B.	59
Tableau 1-16.	Composition des proanthocyanidols du raisin et de la pomme.	60
Tableau 1-17.	Principaux anthocyanidols des fruits.	60
Tableau 2-2.	Exemples de tituli picti indiquant la nature et/ou la qualité du contenu de l'amphore.	79
Tableau 2-2.	Bilan récapitulatif de la céramique grecque et romaine inventoriée par M. Bats sur le site d'Olbia [Bats:1988].	83
Tableau 2-3.	Composition phénolique du raisin (mg/kg de baie fraîche) [Souquet:1998].	119
Tableau 2-4.	Couleurs des vins et vinification (d'après M. Bouvier, 2001).	121
Tableau 3-1.	Liste des matériaux biologiques actuels analysés.	145
Tableau 3-2.	Influence du milieu catalytique sur les réactions d'extraction in situ des lipides par transestérification.	147
Tableau 3-3.	Principaux ions caractéristiques des phénols triméthylsilylés identifiés dans l'huile d'olive (spectres enregistrés en impact électronique, à 70 eV). Les pics moléculaires sont indiqués en gras.	194
Tableau 3-4.	Constituants des corps gras.	152
Tableau 3-5.	Compatibilité de la nature des échantillons et des différents modes possibles d'introduction et d'ionisation en spectrométrie de masse.	164
Tableau 3-6.	Exemples de purification d'anthocyanes et de séparation anthocyanes et tanins monomères / tanins condensés par chromatographie liquide préparative basse pression sur gel TSK Toyopearl HW.	155
Tableau 3-7.	Caractéristiques des appareillages utilisés pour l'analyse de matériaux biologiques modernes et archéologiques.	168
Tableau 3-8.	Principaux ions identifiés par ESI-MS/MS des adduits lithiés de triglycérides.	182
Tableau 3-9.	Caractéristiques structurales des TAG, moyens de détermination, éléments de caractérisation fournis par l'analyse et potentiel informatif permettant de préciser l'origine d'un corps.	170
Tableau 3-10.	Comparaison des calculs théoriques et expérimentaux démontrant la structure P/O/P d'un triglycéride de l'huile d'olive.	185
Tableau 3-11.	Temps de rétention des monoesters synthétisés à partir des acides palmitoléique (16:1), palmitique (16:0), oléique (18:1) et stéarique (18:0) selon le protocole opératoire PO-15, exprimés en min.	203
Tableau 3-12.	Composition moyenne de viande (en %), d'après [Belitz:1999, p. 532].	189
Tableau 3-13.	Masses expérimentales et théoriques des esters de l'acide palmitique, obtenues par MALDI-TOF.	204
Tableau 3-14.	Formules des mono-, di- et hydroxymonoesters identifiés par analyses HTGC-MS et ESI-MS/MS de cire d'abeille.	208
Tableau 3-15.	Rapports de masse des pics moléculaires des différents biomarqueurs de la cire d'abeille identifiés par ESI-MS en présence de Li <sup>+</sup> .	212
Tableau 3-16.	Ions caractéristiques et proportions des monohydroxyesters dérivés des acides HO-16:0 et HO-18:0.	216
Tableau 3-17.	Principaux ions fragments caractéristiques des diesters saturés lithiés.	217
Tableau 3-18.	Produits de thermochimioolyse d'une oléorésine de Pinus pinaster. Les notations 6 et 6-déhydro sont identiques.	232
Tableau 3-19.	Fragments diagnostiques des dérivés triméthylsilylés.	243
Tableau 3-20.	Liste des vins modernes étudiés.	245
Tableau 3-21a.	Proportions relatives des marqueurs pyrolytiques obtenus par thermochimioolyse d'extraits polyphénoliques de dérivés de la baie de	

	raisin modernes et archéologiques.	252
Tableau 3-21b.	Identification des produits pyrolytiques obtenus par THM de flavan-3-ols standards et d'extraits polyphénoliques de pépins, de pellicules de raisin et de vins.	253
Tableau 4-1.	Liste des échantillons organiques prélevés sur le site de la Castellina.	265
Tableau 4-2.	Liste des échantillons prélevés sur le site de Pisa San Rossore.	266
Tableau 4-3.	Epaves de Pisa San Rossore et bilan de leurs chargements à la date des fouilles de 2000.	268
Tableau 4-4.	Prélèvements effectués sur les amphores conservées au DRASSM.	269
Tableau 4-5.	Prélèvements effectués parmi les cruches et les amphores de la vallée de la Seine, du Nord et de l'Est des Gaules.	275
Tableau 4-6.	Echantillons de résine éparses.	276
Tableau 4-7.	Ions caractéristiques détectés en DIMS et THM-MS en mode PCI (NH <sub>3</sub> ) permettant de classer les échantillons archéologiques en matériaux résineux, corps gras ou matériau polyphénolique.	278
Tableau 4-8.	Caractéristiques des valeurs propres prises en considération dans l'APC des spectres THM-MS des échantillons archéologiques.	280
Tableau 4-9.	Pré-classification des échantillons archéologiques en trois classes.	280
Tableau 4-10.	Echantillons présentant un pyrogramme d'oléorésine de Pinus sp.	284
Tableau 4-11.	Potentiel informatif des constituants moléculaires identifiés dans les goudrons d'imperméabilisation d'amphores.	291
Tableau 4-12.	Bilan des triglycérides détectés par MALDI-TOFMS.	296
Tableau 4-13.	Bilan des stérols identifiés dans les résidus archéologiques d'amphores romaines (série du DRASSM et de Pisa San Rossore).	298
Tableau 4-15.	Bilan des lipides identifiés dans les résidus archéologiques d'amphores romaines et contenu supposé à partir des résultats d'analyse (série du DRASSM et de Pisa San Rossore).	311
Tableau 4-16.	Distribution relative des hydrocarbures aliphatiques de l'échantillon FL1332.	312
Tableau 4-17.	Distribution relative des monoesters dans l'échantillon FL1332.	312
Tableau 4-18.	Paramètres de balayage des analyses HTGC-MS permettant de mettre en évidence, par la séquence SIM proposée, des traces de cire d'abeille dans un extrait lipidique de tesson archéologique.	315
Tableau 4-19.	Composition chimique générale des extraits lipidiques totaux d'une cire d'abeille moderne issue de l'espèce <i>Apis mellifera</i> , de l'imprégnation organique d'un bol domestique en bucchero, et de scories provenant du site de la Castellina, déterminée par HTGC et par HTGC-MS en séquence SIM (n.d. : non déterminé ; Tr : traces).	316
Tableau 4-20.	Paramètres de balayage pour la séquence MRM développée en ESI-MS/MS pour la détection et la semi-quantification des esters de la cire d'abeille.	317
Tableau 4-21.	Echantillons de pépins archéologiques étudiés.	321
Tableau 4-22.	Echantillons de vins archéologiques étudiés.	325
Tableau 4-23.	Critères permettant d'évaluer la probabilité de présence de vin dans une céramique archéologique. Les numéros des marqueurs phénoliques correspondent aux numéros présentés dans le tableau 3-17 p. 268 et à toutes les figures de ce mémoire.	329
Tableau 4-24.	Bilan d'identification de traces de vin dans des amphores, provenant des réserves du DRASSM et de Pisa San Rossore.	330
Tableau 4-25.	Résultats des analyses de céramiques présentées dans ce mémoire.	339
Tableau 4-26.	Résultats des analyses des prélèvements effectuées dans les amphores de Pisa San Rossore.	341
Tableau 4-27.	Résultats des analyses des prélèvements effectuées dans les cruches et les amphores de Gaule et de Germaine Supérieure.	341
Tableau 4-28.	Résultats des analyses des prélèvements effectués sur les amphores conservées au DRASSM.	342

# Remerciements

C'est à la toute fin de ce travail, en portant un regard sur les années passées, que la pertinence des conseils par lesquels il a ouvert le sujet de cette thèse dans des directions que j'étais loin de soupçonner de prime abord, se révèle et peut s'apprécier. Pour les avoir prodigués et pour la confiance qu'il m'a continûment témoigné, que M. Michel Menu, Ingénieur de Recherche au Ministère de la Culture et chef du département Recherche au Laboratoire de Recherche des Musées de France trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Que le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France soit remercié, en la chaleureuse personne de M. Jean-Pierre Mohen, de m'avoir accueilli tout au long de cette thèse.

Outre ses compétences et sa rigueur scientifiques qui ont constitué un support indispensable à l'avancée de mes travaux, Mme Martine Regert, Chargée de Recherche au CNRS, fut une merveilleuse « passeuse » des pratiques de la chimie analytique appliquée à l'étude des matériaux archéologiques.

Remerciements aux chimistes,

... très-vifs, à M. Christian Rolando, Directeur de Recherche au CNRS qui, depuis mon entrée à l'École Normale Supérieure, m'initia à la recherche et m'orienta vers un cursus mixte histoire antique – chimie organique analytique. Au-delà de ce que ces formules peuvent devoir aux conventions, je veux porter témoignage des joies éprouvées dans cette formation pluridisciplinaire dispensée par le cadre exceptionnel qu'il a formé avec Mlle Florence Charbonnier. Pédagogues au sens le plus noble du terme, ils m'ont guidés, appris l'autonomie et insufflé l'affirmation face à l'incertitude quotidienne de la « paillasse ». Outre l'aventure intellectuelle, je leur suis redevable d'une passionnante et



inoubliable tranche de vie. Que Christian Rolando soit également remercié de m'avoir accordé une confiance et une liberté totales dans l'utilisation de l'arsenal analytique de haute qualité dont est doté son laboratoire de l'Université des Sciences et Technologies de Lille ;

... chaleureux, à Mme Véronique Cheynier, Directeur de Recherche à l'INRA de Montpellier et responsable de l'équipe Polyphénols en écho à la bienveillance et l'indulgence avec laquelle elle a accepté d'alourdir sa tâche en partageant mes recherches. Sans cette aide et celle de Jean-Marc Souquet, une large part de ce travail n'aurait pas vu le jour ;

... particuliers à Cécile Cren-Olivé pour son efficacité et son soutien sans faille au cours de ces deux dernières années ; qu'elle trouve ici, inscrite, l'expression de mon amitié sincère ;

... cordiaux à Nicole Morin, Pascale Richardin et Christine Benoît, pour la part active qu'elles ont pris dans ce travail, tant par leur savoir-faire expérimental dans la mise en œuvre de certains appareillages que pour le constant intérêt de leur conversation.

Remerciements aux archéologues,

... particuliers à M. Jean Gran-Aymerich, Chargé de Recherche au CNRS du centre d'études étrusques et italiques de l'École Normale Supérieure pour avoir été le premier à m'avoir accordé sa confiance dans ce projet quelque peu original.

...et pour les collaborations non moins fructueuses qui s'articulèrent à la suite, à Mme Hélène Bernard, du Département des Recherches Subaquatiques et Sous-Marines (DRASSM), à M. Stefano Bruni, professeur d'Étruscologie et d'Antiquités italiques à l'Université de Ferrare, qui m'ont respectivement ouvert les portes du fascinant entrepôt du Fort St-Jean de Marseille et du non moins extraordinaire chantier de fouilles de Pisa San Rossore ;

... chaleureux, enfin, à Mme Fanette Laubenheimer, responsable de l'équipe Archéologie de la Gaule, structures économiques et sociales de l'UMR 704, Archéologies et Sciences de l'Antiquité, de l'Université de Nanterre-Paris X à qui je dois ma formation amphorologique et à qui m'a permis de participer annuellement à sa table-ronde sur l'alimentation en Gaule.

Remerciements, également, à

... Françoise Formenti, du CPE Lyon, pour m'avoir « légué » ses échantillons de vin, notamment ceux de la Madrague de Giens, qu'elle avait préalablement analysés ;

... mes parents qui, après m'avoir toujours autorisé à faire de la chimie organique expérimentale plus ou moins périlleuse, peuvent constater que la boîte du « Petit Chimiste » qu'il m'ont offerte il y a plus de quinze ans n'était pas une boîte de Pandore ;

... Vincent Jolivet, Philippe Borgard et Denis Walter pour avoir lu et relu cette thèse et traqué la faute de frappe ; assurés soient-ils qu'ils ne se verront pas reprocher celles qu'un œil exercé pourrait encore trouver ;

... tous ceux qui, à quelque titre et de quelque manière que ce soit, le sachant ou non, m'ont soutenu, encouragé et entouré : je ne doute pas qu'ils se reconnaîtront.

# Liste des abréviations

amu	<i>Atomic mass unit.</i> Unité de masse atomique
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ioniation.</i> Ionisation chimique à pression atmosphérique
APTS	Acide <i>p</i> -toluène sulfonique
BSTFA	Bis-( <i>N,O</i> -triméthylsilyl)-trifluoroacétamide
DAG	Diacylglycérol ou diglycéride
DCC	Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DIMS	<i>Desorption – Ionization Mass Spectrometry.</i> Spectrométrie de masse par désorption – ionisation
ECN	<i>Equivalent Carbon Number.</i> Nombre de carbone équivalent (longueur de chaîne carbonée)
ESI	<i>Electrospray.</i> Electronébullisation
ESI–MS	<i>Electrospray Mass Spectrometry.</i> Electronébullisation couplée à la spectrométrie de masse
ESI–MS/MS	<i>Electrospray tandem Mass Spectrometry.</i> Electronébullisation couplée à la spectrométrie de masse tandem
IRFT	<i>Infrared Spectroscopy/Fourier Transform.</i> Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FABMS	<i>Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry.</i> Spectrométrie de masse par bombardement par atomes rapides
FID	<i>Flamme Ionization Detector.</i> Détecteur à ionisation de flamme
GC	<i>Gas Chromatography.</i> Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	<i>Gas Chromatography/Mass spectrometry.</i> Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HPLC	<i>High Performance (or Pressure) Liquid Chromatography.</i> Chromatographie liquide haute performance (ou pression)
HTGC	<i>High Temperature Gas Chromatography.</i> Chromatographie en phase gazeuse haute température
MAG	Monoacylglycérol ou monoglycéride
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption – Ionization.</i> Désorption – ionisation laser assistée par matrice
MALDI–TOF	<i>Matrix Assisted Laser Desorption – Ionization / Time Of Flight.</i> Désorption – ionisation laser assistée par matrice couplée à un analyseur temps de vol
MS	<i>Mass Spectrometry.</i> Spectrométrie de masse
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance.</i> Résonance magnétique nucléaire (RMN)
Py	Pyridine
PY	Pyrolyse
Q-TOF	Analyseur quadripolaire (Q) couplé à un temps de vol (TOF)
SPE	<i>Solid Phase Extraction.</i> Extraction en phase solide
TAG	Triacylglycérol ou triglycéride
THM	<i>Thermal Hydrolysis – Methylation, ou thermochemolysis.</i> Hydrolyse – méthylation thermiques, ou thermochemiolyse
TLE	<i>Total Lipid Extract.</i> Extrait total lipidique
TMS	Triméthylsilyl SiMe <sub>3</sub>
TMAH	<i>Tetramethylammonium hydroxide.</i> Hydroxyde de tétraméthylammonium
TOF	<i>Time Of Flight.</i> Analyseur temps de vol



# Introduction

Les vestiges découverts sur les chantiers de fouilles archéologiques témoignent de l'utilisation systématique de matériaux organiques par les hommes au cours des siècles. Utilisés depuis les temps préhistoriques, ils peuvent provenir soit du règne animal et sont constitués de matières osseuses ou kératinisées en général, soit du règne végétal, comme l'atteste la découverte de graines et de noyaux, souvent carbonisés, de charbons de bois, cendres, phytolithes. Ces matériaux doivent leur conservation à leur fraction minérale importante, ou à leur structure moléculaire compacte et totalement hydrophobe qui les protègent des attaques enzymatiques et de toute agression physico-chimique du milieu extérieur. Si les tissus kératinisés — poils, cheveux, ongles, corne — en sont les meilleurs exemples pour le monde animal, les bois, écorces, feuilles et fruits des végétaux peuvent aussi être préservés. Ils doivent leur subsistance à la conservation tout au moins partielle de leur structure moléculaire, mais aussi de leur morphologie à l'échelle micro- ou macroscopique. La rigidité des structures est assurée par deux phénomènes : la calcification, consistant en une microcristallisation de calcite sur trame de cellulose, ou la silicification, caractéristique des plantes supérieures se distinguant par des dépôts de silice, de calcite ou d'oxalate de calcium dans des organites spécifiques de la plante (vacuoles, parois lignifiées de cellules « cristalliques » des arbres) [ROBERT:1998, pp. 130-132]. Les phénomènes de carbonisation, *i.e.* de minéralisation anthropique par chauffage ou de minéralisation suivant des processus post-dépositionnels de fossilisation, sont aussi garants du caractère inhérent biorésistant du matériau, dont dépend la conservation d'une fraction de la matière organique constitutive de ce matériau biologique originel. À des échelles de temps plus longues, de l'ordre de quelques siècles, les matériaux peuvent aussi acquérir eux-mêmes une biorésistance par vulcanisation\* par exemple, entraînant la formation d'un matériau organique homogène amorphe. Ce procédé, dont seuls les premiers stades sont visibles à notre échelle, caractérise les fossilisations sur plusieurs milliers d'années, conduisant à des composés riches en hydrogène appelés matières pétrolières [BOUSSAFIR: 1997 ; MURRAY:1999]. La subsistance des morphologies originelles permet une identification des restes d'après des méthodes naturalistes.

\* Les mots signalés par un astérisque renvoient au lexique p. 359.

Des substances organiques, désignées sous la locution générique de « caramels de cuisson » par les archéologues pour les céramiques culinaires, sont souvent retrouvées mêlées au sédiment ou adhérent aux parois de poteries. D’aspect généralement sombre et ne présentant aucune morphologie, ces matériaux sont dits *matériaux organiques amorphes*. Ils peuvent être amorphes à l’origine, comme les exsudats d’arbres (résines-gemmes) ou les productions animales (cire, miel, produits laitiers), ou être issus de matériaux biologiques structurés à l’échelle microscopique ayant perdu leur morphologie à la suite de divers processus d’élaboration, d’extraction, etc. Ces vestiges archéologiques sont souvent témoins d’une activité humaine et leur analyse permet non seulement d’identifier le matériau biologique originel, mais aussi de documenter les différentes chaînes opératoires mises en œuvre par l’homme.

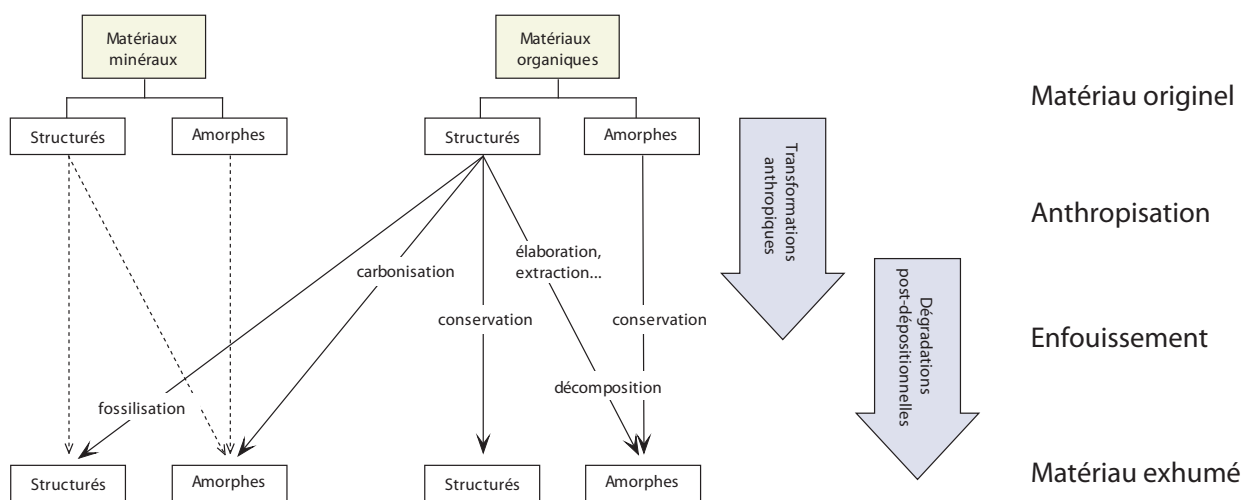
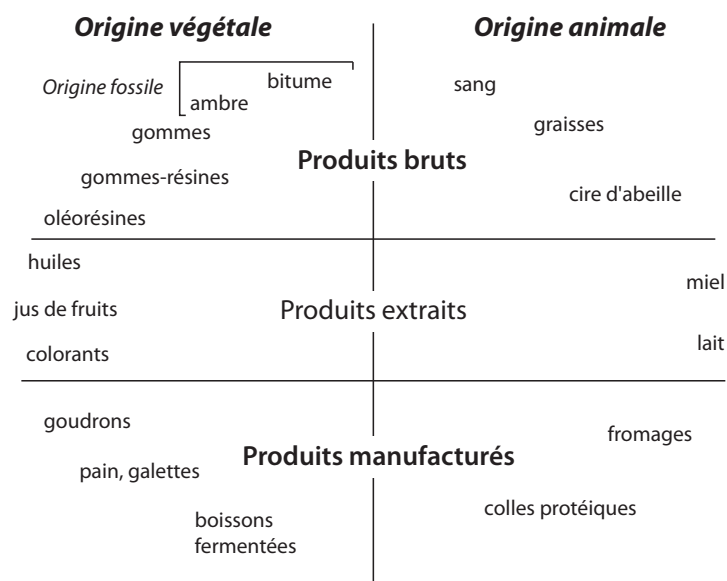


Figure 0-1. Conservation et dégradation des matériaux organiques à la suite de l’action de l’homme puis de micro-organismes lors de l’enfouissement.

Les matériaux organiques découverts sur les sites archéologiques présentent donc une nature minérale, organique ou mixte, et un aspect structuré ou amorphe (fig. 0-1). À cette diversité de structures macroscopiques et moléculaires, et compte tenu des états plus ou moins avancés de dégradation des matériaux organiques, les méthodes analytiques applicables à leur étude relèvent de techniques et de méthodologies extrêmement diverses. Afin de répondre à une problématique d’ordre chronologique (datation au  $^{14}\text{C}$ ), technologique ou environnemental, il convient de définir clairement le choix des matériaux organiques étudiés, dans un cadre spatio-temporel délimité. Des méthodologies d’analyse visant à détecter, identifier et caractériser moléculairement des matériaux biologiques particuliers à différents stades de dégradation peuvent alors être développées.

Echelle d’observation	Matériaux structurés	Matériaux amorphes
Echelle macroscopique	Matériaux carbonisés (graines, noyaux, pains, ...)  Matériaux conservés en milieu anaérobie ou aride (bois, écorces, cordes, tissus, ...)	Agrégats libres dans le sédiment  Adhésifs sur des outils lithiques  Encroûtements et dépôts solidifiés au fond de céramiques ou de vases fermés  Enduits et engobes de matériaux divers (céramique de consommation ou de transport, paniers, cordes)
Echelle microscopique	Pollens, grains d’amidon	Résidus piégés dans des anfractuosités de céramiques ou d’objets
Echelle moléculaire	—	Imprégnations des parois poreuses des céramiques ou du sédiment

Tableau 0-1. Exemples de types de matériaux structurés et amorphes retrouvés en contexte archéologique (d’après [REGERT:1996b]).



**Figure 0-2.** Classification des matériaux organiques originellement amorphes.

## LES MATÉRIAUX ORGANIQUES AMORPHES

Les matériaux organiques amorphes retrouvés en contexte archéologique ont deux origines : les uns peuvent provenir de matériaux originellement amorphes (fig. 0-2), les autres, matériaux biologiques structurés, ont pu perdre leur morphologie par action de l'homme ou par dégradation post-dépositionnelle.

Les matériaux de la première classe ne présentent aucune morphologie, quelle que soit l'échelle ou la date d'observation par rapport à leur genèse. Dès leur apparition, ils ne présentent aucune structure moléculaire organisée pouvant conduire à la naissance de structures supramoléculaires. Si certains matériaux sont naturellement amorphes comme les résines-gemmes, les graisses ou la cire d'abeille, d'autres le deviennent après diverses transformations anthropiques : c'est le cas des produits d'extraction, tels les huiles et les jus de fruits obtenus par pressurage, ou le miel, recueilli par décantation et écrémage de la cire. Les produits manufacturés nécessitent la mise en oeuvre de procédés technologiques plus complexes : maîtrise de procédés fermentaires pour l'obtention de fromages, de pains et de galettes ou de vins et de bières, techniques de distillation pour la fabrication d'adhésifs ou d'imperméabilisants goudronneux (fig. 0-2).

Les autres matériaux amorphes résultent de la perte de morphologie de matériaux structurés sous l'effet d'actions anthropiques (c'est le cas des résidus goudronneux produits à partir de bois), ou de la décomposition de ces mêmes matériaux. Constituant les organismes vivants, ces matériaux sont formés de matière organique, molécules sans vie. Quand ces molécules sont isolées et examinées individuellement, elle obéissent aux lois de la physique et de la chimie décrivant le comportement de la matière inanimée. En revanche, à une échelle supramoléculaire, les organismes vivants possèdent d'extraordinaires facultés tant du point de vue physico-chimique que biologique. Les molécules s'organisent en structures microscopiques très complexes, donnant naissance à des cellules et à des organismes qui interagissent entre eux, non seulement selon les lois familières de la chimie, mais

aussi selon des principes plus globaux réunis sous le terme de logique moléculaire du vivant. À la mort de l'organisme, cellules, organites et molécules perdent leur faculté de communication et retournent à leur état initial d'entités individuelles. La cellule redevient en grande part lipides, sucres, protéines, et sels minéraux, c'est-à-dire des matériaux organiques amorphes. Seules quelques rares structures particulièrement hydrophobes (kératines) ou polymérisées (lignines) subsistent. Cette dissociation est plus accentuée par les phénomènes de dégradation conduisant à la perte totale de la morphologie d'origine. Composés à haute valeur nutritive, ces matériaux représentent une source d'énergie considérable pour tout organisme hétérotrophe capable de les assimiler, tels les micro-organismes présents dans le sédiment. Ce dernier type de matériau ne sera considéré que lorsque son étude viendra à l'appui de la compréhension des résidus organiques amorphes.

#### CADRE DE CETTE ÉTUDE

Jusqu'à ces dernières années, l'étude des habitudes alimentaires des populations antiques était essentiellement abordée à partir des textes ou des données archéologiques, fondées sur la découverte de récipients de typologie particulière ou encore de structures supposées avoir servi à la fermentation du raisin, au transport d'huile, de vin ou de sauces de poissons. Cependant, ces recherches ont eu du mal à se développer pleinement en l'absence d'étude directe de l'objet même recherché, à savoir le contenu même de ces emballages, constitué de résidus organiques amorphes, principaux témoins des aliments antiques dont on pensait la conservation impossible depuis ces époques reculées. Or, dans les années 1970 et surtout à partir des années 1990, des études pionnières sont venues apporter un éclairage nouveau aux données concernant l'exploitation des ressources naturelles, tant à des fins alimentaires qu'artisanales. Ce fut le cas des résines-gemmes [MILLS:1977], produits de l'industrie du bois, des huiles et du vin [CONDAMIN:1976 ; 1978], denrées alimentaires à forte valeur, économique, religieuse, sanitaire voire sociale. L'analyse chimique a permis de mettre en évidence des résidus organiques contenant encore plusieurs biomarqueurs moléculaires conservés au cours du temps.

C'est afin de développer un programme de recherche sur l'étude de l'alimentation dans l'Antiquité à partir de l'analyse chimique de résidus organiques conservés dans des récipients antiques en terre cuite, que ce sujet de thèse de doctorat a été proposé.

#### PROBLÉMATIQUE

Le matériel céramique constitue une part importante des objets trouvés lors des fouilles. En contact direct avec les matériaux organiques qu'il a contenus à des fins de stockage, de transport, de préparation ou de consommation, il peut avoir conservé des traces, souvent très discrètes et indécélabes à l'œil nu, du matériau biologique. À ce type de céramique se rattachent les amphores, récipients plus particulièrement destinés au stockage ou au transport de matériaux fluides, et la céramique domestique, culinaire ou de banquet.

Si quelques amphores retrouvées entières présentent des indications concernant le producteur, le négociateur ou la nature du bien transporté, la plupart d'entre elles ne livrent aucune information concernant leur contenu. L'observation minutieuse de la morphologie des amphores a permis de définir

plusieurs typologies précises, datées par la découverte dans les mêmes couches stratigraphiques de céramique domestique ou de monnaies. Quant à leur contenu, il a souvent été déduit de l'absence ou de la présence d'enduit interne, désigné sous les termes de « résine » ou de « poix », venant en complément d'une étude typologique du conteneur. À une amphore poissée est attribué un contenu aqueux, vin ou sauce de poissons, alors que les amphores à huile, quelle que soit leur morphologie ou leur époque de commercialisation, ne sont jamais enduites.

La plupart des études analytiques des matériaux organiques amorphes n'a bien souvent comme seul but que l'identification du matériau analysé. Ces matériaux témoignent cependant d'utilisations diverses et indirectement d'activités techniques anthropiques, d'acquisition ou de transformation, qui leur ont été appliquées. L'étude de ces activités est à même de nous apporter de nouveaux éléments de compréhension de l'artisanat mais aussi, à une plus vaste échelle, des contextes économiques et sociaux des cultures étudiées, informations venant en complément des données iconographiques, littéraires et archéologiques. Cette étude ne se limitera donc pas à l'analyse en soi de la structure moléculaire d'un échantillon archéologique, mais à son interprétation et au positionnement de l'échantillon dans son contexte. C'est ainsi que la méthodologie développée devra non seulement permettre l'identification du (ou des) matériau(x) biologique(s) originel(s), mais aussi mettre en lumière des signatures de procédés techniques dans leur ensemble, regroupant les modalités d'acquisition, de transformation et d'utilisation de ces matières premières. L'étude de séries conséquentes d'échantillons permettra, dans un second temps, d'apporter un nouvel éclairage quant à l'utilisation de conteneurs typiques, données pouvant se répercuter dans l'étude de l'économie locale.

#### OBJECTIFS MÉTHODOLOGIQUES

Cette étude porte essentiellement sur les résidus organiques conservés dans des céramiques antiques (étrusques, romaines et gallo-romaines) de Méditerranée occidentale : le corpus d'échantillons se compose de céramiques domestiques, témoins des habitudes culinaires, et de céramiques de stockage et de transport, témoins de productions agricoles locales, du commerce maritime et terrestre et des habitudes de consommation des destinataires. Rares sont les résidus retrouvés présentant une morphologie : certains sont totalement imperceptibles à quelque échelle d'observation que ce soit et ne consistent qu'en de légers résidus d'imprégnation de parois poreuses de vases. Les examens naturalistes ne donnant aucun élément d'information quant aux matériaux potentiellement conservés, seule l'analyse chimique de la matière organique est à même de permettre l'identification des matériaux biologiques utilisés.

Les résidus organiques archéologiques représentent un réel défi analytique, en ce qu'ils ont été transformés par l'homme, chauffés, extraits, mélangés, etc., et qu'ils ont subi des processus post-dépositionnels de dégradation après leur enfouissement dans le sédiment et leur extraction par les archéologues. L'identification du matériau doit donc tenir compte non seulement des dégradations anthropiques ou naturelles du matériau, mais aussi de la diversité de constitution moléculaire des matériaux bruts. Chaque espèce, animale ou végétale, ne saurait fournir un produit brut de structure moléculaire singulière. Il est donc nécessaire, parallèlement aux analyses de résidus archéologiques,



d'élaborer un référentiel actualiste<sup>1</sup> fondé sur l'analyse, selon la même méthodologie, de matériaux contemporains pris comme référence. La confrontation des structures moléculaires de mêmes matériaux provenant d'espèces différentes permettra de définir :

- des critères chimiotaxonomiques d'identification du matériau générique étudié,
- des critères chimiotaxonomiques de discrimination des différentes espèces étudiées.

#### OUTILS MÉTHODOLOGIQUES : CLASSES DE MARQUEURS

L'interprétation des résultats analytiques, *i.e.* l'interprétation de la présence d'associations de composés chimiques dans l'échantillon, conduisant à l'identification des matériaux, fait appel à une classification rigoureuse de chaque marqueur détecté, développée par les géochimistes [PHILP:1988] et adaptée aux besoins de l'archéologie [REGERT:1996b]. Les constituants moléculaires se répartissent ainsi en :

- *biomarqueurs*, constituants moléculaires issus d'un processus biosynthétique propre à un ou plusieurs organismes donnés. Cette définition est empruntée au domaine de la biogéochimie où les biomarqueurs sont particulièrement pertinents pour la reconstruction des paléoenvironnements. Ceci est dû à la source d'information qu'ils contiennent mais aussi à leur bonne conservation, conséquence de leur faible sensibilité vis à vis des phénomènes de dégradation et de destruction. Ils ne sont cependant pas immunisés contre les processus de diagenèse\*, leur disparition lente ou leur conversion en produits de dégradation [MEYERS:1997]. A notre échelle d'étude, quelques milliers d'années, les cinétiques sont plus courtes et seules les premières étapes de la diagenèse sont visibles. En archéologie comme en géochimie, les biomarqueurs sont retrouvés intacts, et l'on parle souvent de géolipides pour décrire le matériel organique obtenu à partir du sédiment en raison des faibles différences existant entre les compositions moléculaires de la matière biologique non altérée et des échantillons géologiques. Les lipides sont en effet les composés les plus résistants aux processus de dégradation. De ce fait, les biomarqueurs sont généralement des acides gras, des stérols, des terpènes ou des hydrocarbures.

- *marqueurs de dégradation naturelle ou anthropique* : tout composé organique présente une réactivité vis à vis d'autres entités chimiques. Sa structure chimique sera modifiée lors d'actions techniques de transformations appliquées par l'homme (mélange à d'autres matériaux naturels, traitement thermique) ou pendant l'enfouissement dans le sédiment au contact de micro-organismes. Suivant l'intensité des processus de dégradation, anthropique ou naturelle, le matériau organique originel sera plus ou moins dégradé, et la proportion de marqueurs de dégradation augmentera au profit des biomarqueurs.

- *marqueurs de contamination*. Ces constituants chimiques, qui ne proviennent pas du matériau biologique étudié et représentent des pollutions, ont migré dans l'échantillon depuis des sources organiques externes. Cette contamination a pu se faire pendant l'enfouissement ou après l'exhumation

1. On entend par référentiel actualiste, terme emprunté à la géologie, un référentiel composé de données recueillies par étude de matériaux actuels. L'interprétation des données archéologiques en fonction de ce référentiel repose sur l'hypothèse selon laquelle, pendant l'Antiquité, les matériaux naturels possédaient la même structure moléculaire qu'actuellement et que leurs processus de dégradation étaient régis par les mêmes lois qu'à l'heure actuelle [FOUCAULT:1984].

du matériau. C'est le cas, réciproquement, des contaminations par les micro-organismes présents dans le sédiment qui laissent leur empreinte dans les céramiques par diffusion des lipides constitutifs de leur membrane cellulaire, ou des pollutions par des phtallates lorsque que le tesson est par exemple stocké dès sa découverte dans un sachet en plastique. Absents du matériau originel, ces marqueurs doivent être exclus du processus interprétatif.

Généralement, une action anthropique et notamment un chauffage, est l'équivalent d'un processus diagénétique accéléré. En effet, pour une dégradation A → B, l'énergie thermique fournie au matériau est largement supérieure à l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction. À la température du sédiment, cette réaction se produit aussi mais à une vitesse très faible, donnée par la loi d'Arrhénius :

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \text{ avec } E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

où  $\Delta H^\ddagger$  est l'enthalpie d'activation de la réaction [CAREY:1993, tome A p. 194]. Le biomarqueur A se dégrade donc pour former le marqueur de dégradation B correspondant. Dans ce cas, B peut témoigner aussi bien d'une dégradation anthropique que d'un processus diagénétique (exemple de l'acide abiétique ABT, A, et de l'acide déhydroabiétique DAB, B, provenant des oléorésines de pin). En revanche, la formation d'un composé selon la réaction A → C peut nécessiter des conditions particulières que seul l'homme peut réunir (par mélange de substances, ou distillation en atmosphère confinée, etc.), ou bien cette même réaction peut être caractérisée par une énergie d'activation très élevée (déméthylation radicalaire pour l'acide ABT par exemple). Cette réaction radicalaire ne peut avoir lieu que par un apport d'énergie très important, sous forme thermique. C ne pourra être obtenu par un procédé diagénétique et sera marqueur de dégradation anthropique. À leur tour, les marqueurs formés vont subir des dégradations par les micro-organismes présents dans le sédiment, donnant des marqueurs de dégradation naturelle de marqueurs anthropiques. Les filiations entre les différents types de marqueurs sont résumées dans la figure 0-3.

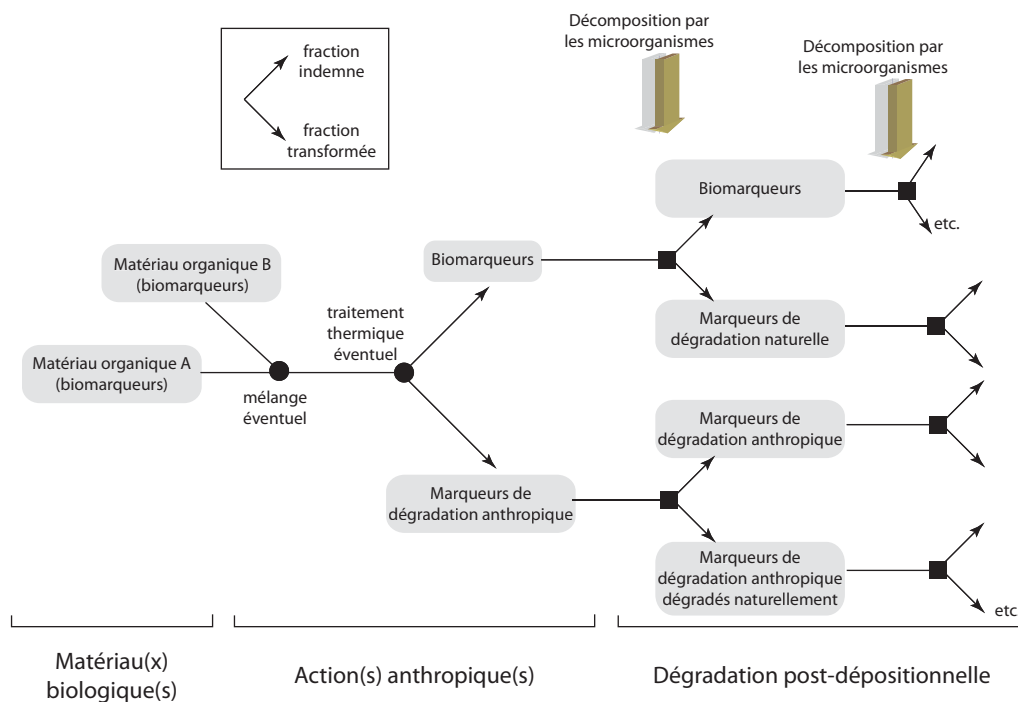


Figure 0-3. Evolution des marqueurs à la suite d'actions anthropiques (●) ou de processus post-dépositionnels de dégradation (■).

L'élaboration du corpus de matériaux modernes de référence a été menée de front avec l'analyse des échantillons archéologiques. Le référentiel actualiste ne saurait être exhaustif car la nature organique même des échantillons archéologiques, très complexe car intégrant de nombreuses familles chimiques déjà fort complexes — acides gras, stérols, terpènes, cérides, polyphénols, protéines, polysaccharides, etc.— conditionne la réalisation de ce corpus de référence. Chaque famille chimique nécessite la mise en oeuvre d'une méthodologie spécifique, appliquée à l'analyse d'échantillons modernes de référence bien définis. Ainsi, les matériaux biologiques actuels ont été choisis en fonction des premiers résultats d'identification de matériaux archéologiques. Les deux études parallèles s'enrichissent mutuellement, le référentiel actualiste est étendu et les analyses ciblées sur des matériaux très précis, aussi bien des matériaux bruts (résines-gemmes, jus de raisin par exemple) que des matériaux résultant d'une activité anthropique (poix, vins). L'identification de nouveaux biomarqueurs dans un matériau moderne non référencé dans le référentiel actualiste donne lieu, par un procédé interprétatif de rétroaction, à la recherche de ces marqueurs dans les échantillons archéologiques, afin de mieux caractériser le matériau ancien, et réciproquement. En outre, les marqueurs de dégradation nouvellement détectés dans les échantillons archéologiques voient leur formation suivant des processus anthropiques ou diagénétiques confirmée par les données bibliographiques.

Biomarqueurs et marqueurs de dégradation anthropique sont ainsi identifiés dans les échantillons modernes et archéologiques. Les marqueurs de dégradation naturelle sont généralement déduits d'un examen de la littérature notamment géochimique, car aucun vieillissement artificiel n'a été entrepris dans le cadre de ce travail. Seuls des échantillons dits « frais » *i.e.* recueillis peu avant analyse, et des échantillons « âgés » *i.e.* cueillis depuis quelques années (cas des résines-gemmes) ou laissés vieillir (cas des vins), ont été pris en compte dans le référentiel. Enfin, les marqueurs de contamination sont reconnus par étude comparée de la composition chimique de l'échantillon archéologique et du sédiment attenant. Les phénomènes de migration entre le contexte sédimentaire et l'objet enfoui en sont déduits, et les données sont complétées par les résultats publiés dans le domaine de la biogéochimie. L'identification finale des résidus organiques archéologiques prend aussi en compte les données proprement archéologiques, documentant les contextes anthropiques et environnementaux.

#### CHOIX DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

Afin de fournir des interprétations des constitutions chimiques des échantillons archéologiques fondées sur une identification et un classement des différents marqueurs énoncés précédemment, il a été nécessaire de sélectionner les céramiques étudiées, afin d'établir un corpus de données d'analyse des matériaux de référence adapté. En raison des problématiques soulevées par l'étude du commerce et de l'alimentation dans l'Antiquité, la recherche a été orientée vers des céramiques ayant servi au transport, au stockage ou à la consommation de denrées alimentaires : amphores, *dolia*, vaisselle domestique, issus de fouilles récentes. Contrairement aux études préalables concernant les matériaux antiques, celle-ci n'est pas limitée aux céramiques présentant des résidus visibles en surface ; aucun échantillon n'a été écarté et la méthodologie analytique a été adaptée à la nature du

résidu, visible et directement prélevable, ou invisible ou constitué d'éventuelles imprégnations de la matrice céramique poreuse. Ainsi, les objectifs principaux de cette étude ont été une caractérisation approfondie des matériaux modernes et une augmentation de la sélectivité et de la sensibilité des techniques analytiques, afin de les adapter à des micro-prélèvements.

Les résidus organiques proviennent de différents sites étrusques, romains et gallo-romains de la Méditerranée occidentale et de la Gaule du Nord :

- la cité étrusque de la Castellina (Latium, Italie), fouillée par J. Gran-Aymerich, a fourni du matériel céramique très divers, constitué de récipients de stockage (*dolia*) et de céramique de banquet, datant des VIII<sup>e</sup> - VI<sup>e</sup> s. av. J.-C. Ces échantillons ont présenté un réel défi analytique car aucun résidu détectable par simple examen ne laissait présager la conservation de matière organique ;

- les cargaisons des épaves lagunaires du port étrusque et romain de Pisa San Rossore (dir. Stefano Bruni) et sous-marines de Méditerranée occidentale conservées au DRASSM (Fort-Saint-Jean, Marseille, H. Bernard), composées d'amphores destinées au commerce de vin, d'huile ou de sauces de poissons ;

- les productions régionales de céramiques et d'amphores de Gaule du Nord (Bavay), du bassin de la Seine (Melun, Rouen) et de Germanie Supérieure (Mayence), issus de sites étudiés par F. Laubenheimer, parfois enduites à l'intérieur d'un matériau résineux.

À l'exception de certains types d'amphores bien documentés, peu de données archéologiques ont permis d'orienter cette recherche vers la céramique domestique et les productions régionales. Il nous a fallu développer une méthodologie d'analyse très générale, capable de détecter des traces de toute famille chimique.

#### PLAN DU MÉMOIRE

Les matériaux organiques amorphes, malgré la diversité de leur constitution chimique, représentent un tout cohérent qui oriente leurs modalités d'étude. Afin d'avoir une vision d'ensemble de ces matériaux, produits et utilisés pendant l'Antiquité, il a paru nécessaire d'en réaliser une étude bibliographique aussi complète que possible, limitée aux matières lipidiques (huiles et graisses) et polyphénoliques (dérivés des fruits). Dans un second chapitre, sera présenté le matériel archéologique auquel peut être appliquée la méthodologie développée.

Compte tenu de la très grande variété des denrées alimentaires et des autres matériaux qui leur sont associés (imperméabilisants des récipients), l'étude menée a été circonscrite et, par là, l'élaboration du référentiel actualiste, à quatre types de matériau organique : les huiles et graisses, la cire d'abeille, les matériaux résineux et les produits de la vigne (Chapitre III). Ainsi, la méthodologie mise en place a ensuite été appliquée à des séries archéologiques antiques, ouvrant de nouvelles voies d'étude du commerce de l'huile et du vin dans le bassin méditerranéen et la Gaule au début de notre ère (Chapitre IV).