UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie – UMR 7177

THÈSE présentée par :

Lucile BAILLY

soutenue le : **08 avril 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie Analytique

Caractérisation moléculaire et isotopique de goudrons et résines archéologiques dérivés de conifères en contexte maritime

THÈSE dirigée par :

Mr ADAM Pierre	Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Mme CHARRIÉ-DUHAUT Armelle	Chargée de recherche CNRS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme RIBOULLEAU Armelle	Maître de conférences, Université Lille 1
Mr ROBINS Richard	Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mr JACOB Jérémy	Chargé de recherche CNRS, Université d'Orléans
Mme SABATIER Laurence	Professeur, Université de Strasbourg

Lorsque la mer ballotant nos chaloupes

A disloqué nos pauvres vieux bateaux

Vous accourez les mains pleines d'étoupe

Et l'on entend résonner vos marteaux

Auprès de vous le coaltar bouillant fume

De son odeur vous êtes imprégnés

Vieux matelots que le goudron parfume

Cognez calfats, calfats cognez...

Extrait de « cognez, Calfats », Long John Silver

Ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien tout d'abord sans la bourse qui m'a été octroyée par le ministère de la Recherche, mais surtout sans le concours bienveillant d'un grand nombre de personnes, à qui je souhaite exprimer ma très profonde gratitude.

Mes tous premiers remerciements s'adressent naturellement à Mr Pierre Adam, directeur de l'équipe de Biogéochimie Moléculaire au sein de laquelle j'ai effectué ces travaux de thèse, et co-directeur de cette thèse. Je lui suis infiniment reconnaissante pour sa disponibilité, pour les heures innombrables qu'il a passées à diriger ses travaux, pour son enthousiasme scientifique infaillible et la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces années de doctorat.

Je tiens de même à remercier vivement Mme Armelle Charrié pour avoir accepté de codiriger ces travaux et pour m'avoir fait ainsi partager sa passion pour l'archéologie. Je souhaite la remercier de m'avoir donné envie de réaliser une thèse dans le domaine de l'archéologie moléculaire grâce à ses cours passionnants à l'ECPM et son accueil en stage de fin de master.

Je souhaite à présent remercier chaleureusement Mme Laurence Sabatier, qui a accepté de présider le jury de thèse. Plus que cela, je souhaite aussi la remercier pour son accompagnement depuis mon arrivée à l'Université de Strasbourg. Son aide et sa confiance m'ont été précieuses.

Un grand merci également à Mr Richard Robins et Mme Armelle Riboulleau pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux de recherche en s'engageant notamment à assumer la charge de rapporteurs. Qu'ils se voient remerciés pour leurs commentaires pertinents et leur profonde bienveillance.

Que se trouve aussi remercié Mr Jérémy Jacob qui m'a fait l'honneur de prendre part au jury de thèse. Je désire aussi lui exprimer ma reconnaissance pour ses conseils avisés et ses encouragements lors de nos rencontres au cours de divers congrès ou séminaires.

Je souhaite aussi saluer l'investissement exceptionnel de Mr Jacques Connan, qui a assuré avec dynamisme le relais entre les archéologues et le laboratoire. Il a, de plus, assuré le prélèvement des quatre échantillons en provenance de Kusadaçi en Turquie. Qu'il se trouve ici remercié pour son aide précieuse, ses commentaires toujours avisés, de même que pour le temps qu'il m'a consacré et sa passion contagieuse pour les histoires que peuvent nous raconter tous les échantillons que nous avons eu la chance d'étudier !

Je tiens à remercier chaleureusement également les personnes qui ont permis la mise à disposition des différents échantillons étudiés au cours de ces travaux :

- Mme Elisabeth Veyrat et Mr Damien Sanders, ainsi que l'ADRAMAR et le DRASSM pour les échantillons en provenance des épaves de la Natière. Merci pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux. Je suis tout particulièrement reconnaissante envers toute l'équipe de l'ADRAMAR, et notamment envers Mr Damien Sanders et Mr Jean-Philippe Roze pour leur accueil au sein de leurs locaux lors d'un passage à Saint-Malo. Merci pour cette plongée dans le monde passionnant de l'archéologie maritime.
- Le Mary Rose Trust pour les échantillons en provenance du Mary Rose.
- Mme Stella Demesticha pour les échantillons en provenance de l'épave de Mazotos.
- Mr Andreas Kurzweil, le Museumsdorf Düppel à Berlin et le musée archéologique de Biskupin, qui nous ont permis, par la création d'une « Pixothek », banque d'échantillons de goudrons de référence, d'avoir accès à des goudrons d'origine connue, produits selon des techniques parfois ancestrales.
- Mr Philippe Jacques, pour le corpus d'échantillons de poix et résines prélevés sur le site archéologique de Vielle-Saint-Girons dans les Landes, dont il a supervisé la fouille. Une pensée toute particulière s'adresse à Mme Margareta Tengberg (UMR 7209 - Muséum national d'Histoire naturelle) pour l'expertise des charbons de bois du site de production de goudron qui a permis l'identification de *Pinus pinaster*.
- Mr Patrick Grandjean pour les échantillons en provenance de la Jeanne-Elisabeth.
- Mr Max Guérout pour les échantillons en provenance de la Chrétienne E.
- Le jardin botanique de Strasbourg qui nous a autorisés la récolte de résine de *Cedrus libani*.
- Guillaume pour le prélèvement de résine de *Picea abies*.

Que Mme Aline Durant soit aussi remerciée pour l'indentification du *Pinus brutia* sur lequel a été récoltée la résine en Turquie.

Je remercie aussi Vladimir et Hadrien, deux stagiaires de l'ECPM que j'ai eu l'occasion d'encadrer et qui ont assuré les analyses des résines de *Pinus canariensis* et *Cedrus libani*.

J'adresse aussi mes remerciements à Mme Estelle Motsch pour son aide précieuse pour toutes les analyses par GC-MS et GC-IRMS, à Mme Anne Boos pour les analyses par ICP-MS, à Mr Patrick Wehrung pour les analyses par GC-TOF-MS, et à Mr Michel Girard pour l'étude palynologique de l'échantillon de résine de l'épave de la baie de Pampelonne.

Comment ensuite adresser des remerciements sans parler des différents membres du laboratoire de Biogéochimie Moléculaire ? Sans vous, ces années n'auraient certainement pas été aussi riches autant scientifiquement qu'humainement parlant. Pierre, tout d'abord, merci pour nos nombreuses discussions, parfois tardives, scientifiques ou non, qui m'ont toujours redonné la motivation

nécessaire pour continuer les recherches sans jamais baisser les bras. Merci pour ta curiosité insatiable qui pousse toujours à aller plus loin. Philippe, merci pour ta disponibilité à la moindre question, pour mes premiers rudiments de connaissance en géologie que tu m'as apportés, et pour les chiffres ou histoires insolites du jour à la pause-café ! Estelle, merci pour ta bonne humeur, ton sourire constant, ton aide précieuse sur tout le parc instrumental et pour les pauses sportives et culinaires à midi. Gaby, merci pour ta gentillesse, pour ton altruisme et pour avoir toujours veillé à la sécurité des membres du laboratoire (et merci pour le bureau pendant la rédaction !). Et puis Jean-Michel, merci pour ta curiosité, pour m'avoir fait découvrir le monde des champignons et pour ton aide avec la LC.

Un immense merci aussi aux doctorants, post-doctorants, stagiaires ou anciens du labo dont j'ai croisé la route sur une durée plus ou moins longue et notamment : Raoul, merci pour tes blagues qui ont rendu très agréable la vie à la paillasse ; Blandine, merci pour ton énergie incroyable et communicative, j'ai vraiment apprécié de partager le bureau avec toi ; Claire, Céline (les 2 !), Gilles, Hervé, Gaël, Quentin, merci pour la bonne ambiance que vous avez su faire régner.

Merci à tous pour votre amitié, votre accueil chaleureux au sein du laboratoire, pour votre bonne humeur, et pour votre humour qui créent une superbe ambiance de travail.

Mention spéciale pour « Jenny », notre GC-IRMS, dont j'ai accompagné les premiers pas au labo, capricieuse et passionnante…

Je tiens évidemment à remercier tous mes amis Strasbourgeois ou non qui ont rendu ces années très agréables : Manue, Robin, Flo, Erwin, Antoine, et toute la bande pour les week-ends hors du temps, les « fanfarons » Cécile, Mélany, Claire, Sarah, Anne-So, Camille, Jéremy, Jeanne et les autres pour les journées et soirées festives et musicales, Clément pour la découverte du théâtre d'impro, les anciens de l'ECPM qui ont suivi tous mes pas de thésarde : Noelline, Raph, Julie, Joëlle et bien sûr ma super-fillote Ludivine.

Ses remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée émue et pleine de reconnaissance et de gratitude pour celui qui partage ma vie, Maël, qui a « tenu le choc » et m'a continuellement soutenue malgré mes humeurs et les aléas de la vie de doctorante ainsi que pour toute ma famille et plus particulièrement : ma marraine, mon grand-père, Evelyne et Pauline, et surtout mes parents, mes frères et Mélanie pour leurs encouragements incessants et leur présence forte, malgré la distance. Merci pour tous ces moments passés ensemble, remplis de joie de vivre, qui donnent des ailes. Merci tout particulier pour ma maman qui a relu l'intégralité du manuscrit pour traquer la moindre faute d'orthographe !

J'aurais enfin une dernière pensée pour mon parrain, à qui j'aurais tant aimé parler de ces travaux.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES 9

LISTE DES TABLEAUX 18

ABRÉVIATIONS 23

INTRODUCTION GÉNÉRALE 27

CHAPITRE 1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ENDUITS D'ORIGINE VÉGÉTALE - CAS DES RÉSINES ET GOUDRONS DE PINACÉES 33

I. LES ENDUITS UTILISÉS À TRAVERS LE MONDE……..……...36

I.1. Les résines……..….. 36

I.2. Les goudrons……..…….. 37

I.3. Les bitumes……...……38

I.4. Les cires naturelles……...…… 39

I.5. Les huiles et les graisses……...…… 41

I.6. Conclusion……..…….. 42

II. LES RÉSINES TERPÉNIQUES…….…… 43

II.1. Biosynthèse des terpènes…….…….. 43

II.1.1. Voie de l'acide mévalonique…….…. 44

II.1.2. Voie du MEP (méthyl érythritol phosphate)…….. 45

II.1.3. Formations des terpènes……. 46

II.2. Rôle physiologique des terpènes……... 48

II.3. Généralités sur les résines triterpéniques.……....49

II.3.1. Famille des Burséracées.…..……..…. 50

II.3.2. Famille des Dipterocarpacées...…….…. 52

II.3.3. Famille des Anacardiacées…….…. 52

II.4. Généralités sur les résines diterpéniques.……... 53

II.4.1. Les diterpènes……..……..…. 53

II.4.2. Les résines diterpéniques…..……..…. 55

a. Les résines de Pinacées…..…….…..56

b. Les résines d'Araucariacées……..... 56

c. Les résines de Cupressacées……..... 57

d. Les résines de Taxodiacées…….…...58

e. Les résines de Podocarpacées…….... 59

f. Les résines de Légumineuses……..... 59

II.5. Importance historique des résines et produits dérivés...…… 61

III. DE L'USAGE DES RÉSINES DE PINACÉES..…….. 65

III.1. Les Pinacées, principaux producteurs de résines en Europe.……...……... 65

III.2. Notions de terminologie……... 70

III.3. Collecte et traitement de la résine……... 72

III.4. Utilisation des résines de Pinacées...……... 75

III.5. La chimie des résines de Pinacées...……... 78

III.5.1. Les monoterpènes……..…….…… 78

III.5.2. Les sesquiterpènes……..…….…… 81

III.5.3. Les diterpènes……..……..…….…….. 83

a. Notions de Biosynthèse….……....84

b. Les diterpènes des résines de Pinacées……..……... 86

III.5.4. L'altération des matériaux archéologiques issus de résines Pinacées.……... 96

a. Réactions d'isomérisation et d'oxydation……..……...97

b. Réactions de polymérisation……..……...99

c. Altération microbienne……..……... 99

IV. L'INDUSTRIE DES GOUDRONS DE CONIFÈRES..…….… 100

IV.1. Définitions et terminologie.……...……..……...…….……...…….. 100

IV.2. Méthodes de préparation des poix……...……..……...…….……...…….. 104

IV.2.1. Combustion en jarre ou four bâti (feu externe)….…….……... 105

IV.2.2. Combustion sur des aires carrelées…….……..…. 106

IV.2.3. Combustion en four avec feu interne…….……..…. 108

IV.2.4. Autres méthodes…….…….…. 110

IV.3. Variabilité des espèces productrices..…...……..……...…….……....……111

IV.4. Les pays producteurs de goudrons de Pinacées....……...…….……....…… 113

IV.5. Usages des goudrons……...……...…….……...…… 114

IV.5.1. Technologie navale……...…….…….…… 114

a. Calfatage……..……..…….…….. 115

b. Espalmage……..…….……..115

c. Protection interne de la carène……..…….…….…….. 116

d. Protection des cordages…...……...…….……..…….. 116

IV.5.2. Protection et étanchéité.……...…….……...…… 118

IV.5.3. Autres applications des goudrons de Pinacées….……...…… 118

IV.6. L'industrie du goudron en France.……...……...…….……....…… 119

IV.7. Chimie des goudrons : impact du traitement thermique.....…….……...…… 120

IV.7.1. Processus d'isomérisation..……...…….…..…… 121

IV.7.2. Réactions de déshydrogénation et de décarboxylation…….……..…. 122

V. CONCLUSION……...……. 125

CHAPITRE 2 ÉTUDE MOLÉCULAIRE DE GOUDRONS ET RÉSINES VÉGÉTALES DÉRIVÉS DE PINACÉES - PROBLÉMATIQUES DE DISTINCTION, D'IDENTIFICATION TAXONOMIQUE ET GÉOGRAPHIQUE ET D'IDENTIFICATION DES MÉTHODES DE PRÉPARATION 127

I. PROTOCOLE D'ANALYSE MOLÉCULAIRE……. 129

I.1. Analyse globale des échantillons..…….. 130

I.2. Analyse après fractionnement fin…….. 131

I.3. Échantillons analysés……...…….. 132

II. PARAMÈTRES DE DISTINCTION RÉSINE / GOUDRON..……. 136

II.1. Caractères organoleptiques…....…….. 136

II.2. Données quantitatives……..…….. 138

II.3. Étude des profils moléculaires par GC-MS...…….. 139

II.3.1. Les terpènes volatils……...…….…… 139

a. Les monoterpènes…..……..……..…….…….. 141

b. Les sesquiterpènes…..…….…….. 142

c. Effets de l'altération par vieillissement…….…….…….. 143

d. Conclusions…...……...…….……...……..……..143

II.3.2. Marqueurs d'altération thermique basés sur les diterpènes…..…….…… 144

a. Modification du profil des acides résiniques…...……..……..…. 144

b. Les hydrocarbures diterpéniques…...…….…….. 149

c. Conclusion…….…….…….. 156

II.3.3. Marqueurs de dégradation thermique du bois…….…….…… 156

a. Composition du bois de conifère…..……..……...……..…. 157

b. Décomposition thermique du bois et marqueurs associés…..…….…….. 159

II.4. Mise en évidence d'un nouveau critère de distinction résine/goudron : les esters de méthoxyphénols...…….. 165

II.5. Marqueurs moléculaires diterpéniques d'altération des résines et poix exposées aux conditions naturelles...…….. 168

II.5.1. Phénomènes d'altération en milieu oxydant…...…….…… 168

a. Généralités sur les processus d'autoxydation et photoxydation…….…….. 169

b. Action de l'oxygène sur les goudrons de Pinacées…….……..170

II.5.2. Processus d'altération diagénétique.……...…...…….…… 173

a. Définition……...…….…….. 173

b. Formation d'hydrocarbures aromatiques……...…….…….. 174

c. Impact sur le profil des acides résiniques…...……...…….…….. 177

II.6. Conclusion.……...…….. 178

III. CRITÈRES MOLÉCULAIRES DE DISTINCTION TAXONOMIQUE ET GÉOGRAPHIQUE…… 181

III.1. Vers une évaluation de l'origine taxonomique des poix et résines archéologiques ?…... 181

III.1.1. Les monoterpènes et sesquiterpènes…… 187

III.1.2. Les diterpènes…… 188

a. Les hydrocarbures aliphatiques……188

b. Les hydrocarbures aromatiques…….. 191

c. Les esters mixtes d'acides diterpéniques et de monoterpénols…..193

d. Les diterpènes de polarité intermédiaire…..197

e. Les acides résiniques……199

III.1.3. Les phénols…… 202

III.2. Influence de l'origine géographique sur les profils moléculaires…... 202

III.2.1. Terpènes volatils…… 202

III.2.2. Profil diterpénique…… 203

IV. CRITÈRES MOLÉCULAIRES POUR L'ÉVALUATION DE LA MÉTHODE DE PRÉPARATION…… 204

IV.1. Données de la littérature…….. 204

IV.1.1. Profil des hydrocarbures aromatiques..…… 204

IV.1.2. Proportions relatives des acides résiniques.…..205

IV.1.3. Impact de la chauffe sur la proportion d'acides résiniques par rapport aux hydrocarbures aromatiques..…….. 206

IV.1.4. Autres molécules…… 208

IV.2. Influence des conditions de chauffe sur le profil moléculaire…... 208

IV.2.1. Analyse d'une série d'échantillons de poix fabriqués à partir de pin sylvestre prélevés à différents temps de chauffe..…… 208

IV.2.2. Analyse des échantillons de poix prélevés sur le site de Petre du Bin : étude d'une carbonisation poussée en milieu oxydant…… 212

IV.2.3. Profil des hydrocarbures aliphatiques…… 214

IV.3. Influence du processus de fabrication utilisé sur le profil moléculaire – exemples de poix de *Pinus sylvestris*……... 217

V. CONCLUSIONS SUR L'ÉTUDE MOLÉCULAIRE…… 220

CHAPITRE 3 APPLICATION À L'ÉTUDE D'ÉCHANTILLONS ARCHÉOLOGIQUES PRÉLEVÉS EN CONTEXTE MARITIME - ÉPAVES DES MERS ET OCÉAN D'EUROPE, VESTIGES DE L'UTILISATION ET DU COMMERCE DES MATÉRIAUX ORGANIQUES DÉRIVÉS DE CONIFÈRES 223

I. COLLECTION D'ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS EN CONTEXTE MARITIME…… 226

I.1. Épave de Mazotos…….. 226

I.1.1. Échantillons étudiés…… 227

I.1.2. Objectifs spécifiques...…… 228

I.2. Épave de Guernesey…….. 228
I.2.1. Échantillon prélevé…… 228
I.2.2. Études préliminaires…… 229
I.3. Épave de la baie de Pampelonne…….. 229
I.3.1. Échantillon prélevé…… 230
I.3.2. Études préliminaires…… 231
I.4. Le *Mary Rose*…….. 232
I.4.1. Études préliminaires…… 232
I.4.2. Les cordages prélevés…… 233
I.4.3. Objectifs spécifiques…… 233
I.5. La Chrétienne E…….. 233
I.6. Les épaves des roches de la Natière…….. 235
I.6.1. La *Dauphine*…… 236
I.6.2. *L'Aimable Grenot*…… 238
I.6.3. Objectifs spécifiques…… 240
I.7. La *Jeanne-Élisabeth*…….. 241
I.8. Récapitulatif des données sur les épaves étudiées…….. 242
II. LES MATÉRIAUX PURS DÉRIVÉS DE CONIFÈRES CONSERVÉS À BORD…… 243
III. LES MATÉRIAUX PURS DÉRIVÉS DE CONIFÈRES UTILISÉS COMME ENDUITS D'AMPHORES... 250
IV. LES MATÉRIAUX UTILISÉS POUR LE CALFATAGE* ET L'ESPALMAGE*…….. 258
IV.1. Les matériaux purs…….. 258
IV.2. Les échantillons composites…….. 264
IV.2.1. L'utilisation des courois dans le monde maritime…… 264
IV.2.2. Étude des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 (*L'Aimable Grenot*)…… 265
a. Le matériel résinique……266
b. Détermination de la présence de soufre……273
c. Détection de la présence de corps gras…… 273
d. Conclusion…… 275
IV.2.3. Étude du cas de l'échantillon E-Ch-1 (Chrétienne E)…… 276
a. Présence de goudron de Pinacée……276
b. Identification de bitume……280
c. Revêtement de plomb……286
d. Conclusion…… 287
V. LES PRÉLÈVEMENTS DE CORDAGES…….. 288
V.1. Enduit ou fourrage à base de matériaux dérivés de conifères…….. 288
V.1.1. Caractérisation du matériau dérivé de Pinacées…… 294
V.1.2. Évaluation de la méthode d'imprégnation des cordages…… 298

V.2. Biomarqueurs de cordage……...…….. 300

VI. CONCLUSION…….……...….. 303

CHAPITRE 4 COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE : DE NOUVEAUX OUTILS POUR LA CARACTÉRISATION DE GOUDRONS ET RÉSINES DÉRIVÉS DE CONIFÈRES ? 307

I. NOTIONS THÉORIQUES……. 311

I.1. Isotopes stables du carbone chez les plantes……..311

I.1.1. Fractionnement isotopique……..……..…….…… 312

a. Source de carbone……....……..…….…….. 313

b. Mode de fixation du carbone….....……..…….…….. 314

c. Fractionnement isotopique lié à la biosynthèse…...……..…….…….. 317

I.1.2. Applications des mesures de $\delta^{13}C$….……..……..…….…… 318

I.2. Isotopes stables de l'hydrogène chez les plantes.…….. 318

I.2.1. Fractionnement isotopique……..……..…….…… 319

a. Influence de la composition isotopique de l'eau des précipitations……...….……..319

b. Impact des processus physico-chimiques……..…….…….. 321

c. Fractionnement isotopique lié à la biosynthèse…...……..…….…….. 322

I.2.2. Applications des mesures de δD….……..……..…….…….... 323

II. INSTRUMENTATION….……. 323

II.1. Principe des mesures de $\delta^{13}C$……...…….. 324

II.2. Principe des mesures de δD……..……..….. 325

II.3. Justesse et répétabilité……..……..326

II.4. Préparation des échantillons et dérivation.……..327

III. COMPOSITION ISOTOPIQUE D'HYDROCARBURES AROMATIQUES ET ACIDES DITERPÉNIQUES DE RÉSINES ET GOUDRONS….……..…….. 329

III.1. Compositions isotopiques des échantillons de référence….…….. 339

III.2. Comparaison des échantillons modernes et des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…….. 353

IV. ANALYSES EN BULK SUR LES FRACTIONS F3……359

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES……...……. 361

CHAPITRE 5 CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES 363

CHAPITRE 6 MATÉRIELS ET MÉTHODES 375

I. ÉTAPES PRÉLIMINAIRES...……. 377

II. CHROMATOGRAPHIES ET MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES……377

II.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)…….. 377

II.2. Chromatographie liquide sur colonne de silice sèche (CC)…….. 377

II.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)…….. 377

II.4. Spectrométrie de masse par introduction directe (DI/EI-MS)…….. 378

II.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse…….. 378

II.5.1. GC-MS équipée d'un analyseur triple quadripôle…. 378

II.5.2. GC-MS équipée d'un analyseur à temps de vol (TOF)…. 379

II.6. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de rapport isotopique (GC-IRMS)…….. 380

II.6.1. Conditions générales d'analyses…. 380

II.6.2. Mesures de $\delta^{13}C$…. 381

II.6.3. Mesures de δD..…. 381

II.6.4. Mesure de la composition isotopique du réactif de dérivation : BSTFA…….. 382

II.7. Mesures de compositions isotopiques par EA-IRMS…….. 383

II.7.1. Mesures de $\delta^{13}C$…. 383

II.7.2. Mesures de δD..…. 383

II.8. Résonance magnétique nucléaire (RMN)…….. 383

II.9. Spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES)..……..384

III. ANALYSES GÉOCHIMIQUES…….. 384

III.1. Précautions particulières……..384

III.2. Préparation des extraits organiques…….. 385

III.3. Protocole d'analyse globale des extraits organiques...…….. 386

III.4. Protocole de fractionnement fin des extraits organiques…….. 386

III.4.1. Fractionnement par CC..…. 386

III.4.2. Fractionnement par CCM…. 387

III.5. Préparation des fractions à analyser par GC-IRMS…….. 388

IV. DÉRIVATIONS…….. 390

IV.1. Acétylation…….. 390

IV.2. Méthylation…….. 390

IV.3. Silylation…….. 391

V. TRAITEMENTS CHIMIQUES...……391

V.1. Élimination du soufre par du cuivre activé……..391

V.2. Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$ ou LAH).…….. 391

VI. SYNTHÈSE DES DÉHYDROABIÉTATES DES ALKYLMÉTHOXYPHÉNOLS E1 ET E3..... 392

VI.1. Synthèse de l'acide déhydroabiétique…….. 392

VI.2. Synthèse du déhydroabiétate de 4-méthyl-2-méthoxyphénol E1……..392

VI.3. Synthèse du déhydroabiétate de 4-propyl-2-méthoxyphénol E3…….. 393

VII. PURIFICATION DU 18-NORABIÉTATRIÈNE H3…….....395

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 397

ANNEXES 449

Annexe 1 Correspondance nom latin – nom français des Pinacées……..... 451

Annexe 2 Structures et informations générales sur les monoterpènes identifiés……..... 454

Annexe 3 Répartition des monoterpènes dans les échantillons de référence…….. 455

Annexe 4 Répartition des monoterpènes dans les échantillons de l'étude archéologique…...… 456

Annexe 5 Structures et informations générales sur les sesquiterpènes identifiés……...…. 457

Annexe 6 Répartition des hydrocarbures sesquiterpéniques dans les échantillons de référence……..…… 459

Annexe 7 Répartition des hydrocarbures sesquiterpéniques dans les échantillons de l'étude archéologique……..…… 460

Annexe 8 Structures et informations générales sur les diterpènes identifiés……..…..…… 461

Annexe 9 Répartition des diterpènes dans les échantillons de référence……..... 469

Annexe 10 Répartition des diterpènes dans les échantillons de l'étude archéologique…… 473

Annexe 11 Identification de la structure chimique de l'hydrocarbure monoaromatique **H3**…… 477

Annexe 12 Structures et informations générales sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) identifiés dans les goudrons de Pinacées……..... 479

Annexe 13 Structures et informations générales sur les produits de dégradation de la lignine identifiés dans les échantillons de goudrons de Pinacées……..…… 483

Annexe 14 Définitions historiques du « couroi »……. 485

Annexe 15 …… 488

LEXIQUE 491

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure I-1 Structure des stéranes et des hopanes, constituants des bitumes…….….. 39

Figure I-2 Structure d'un triglycéride……...……..41

Figure I-3 Acides gras majoritaires des graisses animales et huiles végétales……. 42

Figure I-4 Schéma de biosynthèse de l'isopentényl diphosphate (IPP) par la voie de l'acide mévalonique (adapté de Dewick, 2001 et Meyer, 2004)……... 44

Figure I-5 Schéma de biosynthèse de l'isopentényl diphosphaste (IPP) par la voie du MEP (adapté de Meyer, 2004 et Rohmer, 2003)……..……. 46

Figure I-6 Schéma général de biosynthèse des isoprénoïdes à partir d'isopentényl diphosphate (IPP) chez les végétaux…….. 47

Figure I-7 Principaux squelettes triterpéniques caractérisant les résines de Burséracées, Diptérocarpacées, et Anacardiacées…….. 50

Figure I-8 Principaux triterpènes identifiés dans les résines de Burséracées.....…….. 51

Figure I-9 Structure des principaux triterpènes caractéristiques des résines mastics…...…… 53

Figure I-10 Diterpènes à squelette linéaire…….. 53

Figure I-11 Squelettes de quelques familles de diterpènes cycliques.....……. 54

Figure I-12 Structures du taxol et du phorbol……. 55

Figure I-13 Composés diterpéniques identifiés dans les résines d'Araucariacées…… 57

Figure I-14 Diterpènes caractéristiques des résines de Cupressacées…… 58

Figure I-15 Stéréochimie des principaux composés polymérisants des résines de conifères et légumineuses…….60

Figure I-16 Diterpènes caractéristiques des résines de légumineuses de type copal…… 60

Figure I-17 Diterpènes caractéristiques des résines de *Copaifera*……. 61

Figure I-18 Classification phylogénétique des gymnospermes (adaptée d'après Christenhusz et al., 2011; Ruhfel et al., 2014; Wang and Ran, 2014)……... 66

Figure I-19 Arbre phylogénétique des Pinacées adapté de Gernandt et al., 2008 et Lin et al., 2010 …….. 68

Figure I-20 Le gemmage du pin maritime par système au pot (à gauche) et l'outillage des résiniers (à droite) : le habchot (a) et le barrasquite (b) (Muel, 1870)…….. 73

Figure I-21 Principaux monoterpènes décrits dans les résines de Pinacées…….. 78

Figure I-22 Structure de sesquiterpènes présents dans les résines de Pinacées…… 82

Figure I-23 Nomenclature des familles du labdane, de l'abiétane et du pimarane…….. 84

Figure I-24 Formation du labdadienyl PP par cyclisation du GGPP…….. 84

Figure I-25 Biosynthèse des principaux précurseurs des familles labdanes, abiétanes et pimaranes …….. 85

Figure I-26 Étapes d'oxydation conduisant à la formation de l'acide abiétique à partir de l'abiétadiène …….. 86

Figure I-27 Principaux acides diterpéniques monocarboxyliques de la famille de l'abiétane et du pimarane présents dans les résines de Pinacées…….. 87

Figure I-28 Structure du cembrène (thunbergène), identifié dans quelques résines de *Pinus*…. 93

Figure I-29 Autres diterpènes des résines de *Pinus*…… 94

Figure I-30 Diterpènes principalement détectés dans les résines de *Picea*, *Abies* et *Larix*…….. 95

Figure I-31 Structure des lignanes identifiés dans les oléorésines de *Cedrus*…….. 96

Figure I-32 Principales voies d'isomérisation et d'oxydation décrites lors de l'altération d'une résine de Pinacées……. 98

Figure I-33 Méthodes de combustion en jarres avec feu extérieur A) Dolium (grande jarre) des Causses (d'après un dessin de F. Thierry d'après Louis Balsan et Erasme Loir (Aufan et Thierry, 1990)), B) Méthode double-pot, variante (Burri, 2010)…….. 105

Figure I-34 Four bâti à double chambre, datant du XVIIIème siècle (Allemagne) (source: http://www.geocaching.com/geocache/GC1DWEZ_albrechts-teerofen)..... 106

Figure I-35 Four de combustion « per descencum » sur aire carrelée (exemple d'un four suédois, source : http://www.smaland-check-in.se/)..... 107

Figure I-36 Planche tirée de "Les résiniers-péjassiers du Haut Forez et du Haut Livradois : artisanat et commerce de la poix du Moyen Age à nos jours" par Jean Louis Boithias, (Aufan et Thierry, 1990), montrant le plan du four à poix de Leignecq, dans la Loire…… 109

Figure I-37 Reconstitution du four à poix de Leignecq (photographie : G. Bailly)……. 110

Figure I-38 Système de production de poix à Vieille Saint Girons pendant l'Antiquité (dessins : Philippe Jacques)…….. 111

Figure I-39 Composition de la coque d'un navire (d'après Arnold B. dans « Batellerie gallo-romaine sur le lac de Neuchâtel, tome 1 », source : http://www.atlaspalm.fr/fr/glossaire.html#coque)……..... 114

Figure I-40 Exemple de cordages issus de la fouille des épaves de la Natière (cf. chapitre 3)... 117

Figure I-41 Illustration de la construction d'un cordage, source : Sanders, 2010…… 117

Figure I-42 Processus d'isomérisation observés des 4 principaux acides résiniques de la famille abiétique (les pourcentages indiqués correspondent aux proportions observées après 1 heure de chauffe à 200 °C de l'acide abiétique pur (Takeda et al., 1968))…….. 121

Figure I-43 Schéma d'isomérisation de l'acide isopimarique (Chen et al., 2013)…… 122

Figure I-44 Dégradation thermique des acides abiétadiènoïques lors de la préparation d'un goudron dans un environnement pauvre en oxygène…… 123

Figure I-45 Dégradation thermique des acides pimaradiènoïques……. 124

CHAPITRE 2

Figure II-1 Exemples de l'aspect visuel de résines, échantillons E-Ku-4 et ER3…… 137

Figure II-2 Aspect de résines de *Pinus pinaster* ayant subi un vieillissement……. 137

Figure II-3 Aspect de goudrons de *Pinus* ayant subi un vieillissement ; a) goudron de *Pinus halepensis*, b) couches superficielles de blocs de goudrons de *Pinus pinaster*…… 137

Figure II-4 Composition des extraits organiques au DCM/MeOH : diagramme ternaire **F1**-**F2**+**F3**- « pertes sur la colonne » pour les échantillons de goudrons et résines du référentiel …….. 138

Figure II-5 TIC de l'extrait organique total de l'échantillon de poix ER1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)..……..……... 140

Figure II-6 TIC de l'extrait organique total de l'échantillon de résine ER2. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)..……..141

Figure II-7 TIC des « fractions des acides » (**F2.4**) des échantillons de résines ER2, E-Ku-1 et E-TB-1 et TIC de la fraction **F1g** de l'échantillon ER5. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)... 146

Figure II-8 TIC des « fractions des acides » (**F2.4**) des échantillons de goudrons E-Be-2 et ER1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……..…… 147

Figure II-9 Structures des acides **A16**, **A17** et **A18**……... 148

Figure II-10 Mode de formation proposé des acides **P4** et **P5**…… 148

Figure II-11 TIC partiels des « fractions hydrocarbures » (**F1**) des échantillons ER2, E-Ku-1, E-TB-1 (résines), E-Be-2 et PixG2R2 (goudrons) et TIC partiel de la fraction **F1.2** de l'échantillon ER1 (goudron). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV) …….. 150

Figure II-12 Proportion de 18-norabiétatriène **H3** par rapport au 19-norabiétatriène **H1** dans les échantillons du référentiel…… 151

Figure II-13 Formation des molécules **H10**, **H10'**, **H11**, **H11'**, **H12** et **H12'** par traitement thermique des acides carboxyliques correspondants **A16**, **A17** et **A18**…….. 152

Figure II-14 Fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 des échantillons de goudrons E-Be-2, ER1 et PixG2R2 montrant la distribution des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16**. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 153

Figure II-15 Présentation d'une voie de formation d'un homologue de méthylrétène (Bastow et al., 2001)……. 153

Figure II-16 Structure du 9-méthylrétène……. 154

Figure II-17 TIC de la « fraction hydrocarbures » (**F1**) de l'échantillon E-Be-2 montrant la répartition des HAP. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...155

Figure II-18 Structure des HAP non alkylés identifiés dans les goudrons……. 156

Figure II-19 Structure de la cellulose……157

Figure II-20 Structure des principaux monosaccharides constituant l'hémicellulose…… 158

Figure II-21 Structure d'une lignine de gymnosperme (source: Christopher et al., 2014)…… 159

Figure II-22 Structure des alcools phénoliques précurseurs de la lignine et des unités associées 159

Figure II-23 Structure de trois anhydrosucres pouvant être formés par décomposition thermique des polysaccharides du bois (Faix et al., 1991)……. 160

Figure II-24 TIC partiel de la « fraction des composés polyfonctionnalisés » (**F3**) après dérivation de l'échantillon E-Be-2 (goudron, *Pinus sylvestris*) et spectres de masse des quatre isomères d'anhydrosucres acétylés identifiés.…… 161

Figure II-25 TIC partiel de la « fraction des alcools » **F2.3** de l'échantillon E-Be-2 (goudron, *Pinus sylvestris*). Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)……163

Figure II-26 Spectres de masse des dérivés phénoliques **Ph12** à **Ph17** après acétylation des groupements hydroxyles et propositions de structures pour ces composés d'après Lapierre et al., 2009. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)..……. 164

Figure II-27 Spectres de masse et structures des esters mixtes d'acide déhydroabiétique et d'alkylméthoxyphénols **E1** à **E3**. Conditions : EI-TOF-MS…… 166

Figure II-28 TIC de la « fraction des esters » (**F2.1**) de l'échantillon de goudron E-PB-2 (*Pinus pinaster*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...166

Figure II-29 Spectres de masse et structures proposées des molécules **E4** à **E6**. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)…… 167

Figure II-30 Schéma général du mécanisme d'autoxydation…….. 169

Figure II-31 Réactivité de l'hydropéroxyde……. 170

Figure II-32 Formation d'endopéroxyde par oxydation de l'acide lévopimarique……. 170

Figure II-33 Comparatif des échantillons de poix E-PB-7 (cœur d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) / E-PB-6 (surface d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) montrant la formation de dérivés diterpéniques oxydés lors de l'altération de la surface de l'échantillon. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)……..171

Figure II-34 Spectres de masse des composés D6 et D7 (analysé sous sa forme méthylée), mis en évidence dans l'échantillon E-PB-6. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)……. 172

Figure II-35 Proposition de processus d'oxydation par l'oxygène moléculaire affectant les dérivés du phénanthrène et conduisant à la formation des composés **D6** à **D11**…… 173

Figure II-36 TIC partiels des « fractions hydrocarbures » (**F1**) des échantillons E-Dau-7 et E-MR-1, (goudrons altérés en milieu sédimentaire marin). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)... 175

Figure II-37 Formation des 18-norabiétatriène **H3** et 19-norabiétatriène **H1** en fonction du processus de décarboxylation thermique ou diagénétique mis en jeu…… 176

Figure II-38 Comparaison des distributions de composés diterpéniques dans les échantillons E-PB-9 (cœur d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) / E-PB-8 (surface d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) montrant une augmentation relative des hydrocarbures aromatiques dans l'échantillon de surface et liée aux processus d'altération. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)……..177

Figure II-39 Formation de l'acide tétrahydroabiétique **A20** par réduction diagénétique de l'acide abiétique A1……..178

Figure II-40 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de PixG1R2 (goudron, *Pinus sylvestris*. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 182

Figure II-41 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de E-PB-2 (goudron, *Pinus pinaster*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...182

Figure II-42 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de ER2 (résine, *Pinus pinaster*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……..183

Figure II-43 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de E-FM-1 (goudron, *Pinus halepensis*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 183

Figure II-44 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de PixG2R2 (goudron, *Pinus rigida*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...184

Figure II-45 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de PixG2R4 (goudron, *Pinus nigra*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).……...184

Figure II-46 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de E-Ku-1 (résine, *Pinus brutia*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...185

Figure II-47 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de ER5 (résine, *Pinus canariensis*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...185

Figure II-48 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de ER3 (résine, *Picea abies*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 186

Figure II-49 TIC de l'extrait organique total (**F1g**) de ER4 (résine, *Cedrus libani*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……. 186

Figure II-50 Structures des diterpènes aliphatiques insaturés identifiés dans les goudrons et résines de référence……189

Figure II-51 Distribution comparative de 12 hydrocarbures aromatiques présents dans des échantillons de goudrons d'origine taxonomique certifiée……. 192

Figure II-52 Structures générales des molécules **E7** à **E16** (A) et structures potentielles des monoterpénols estérifiés aux acides résiniques (B)…… 193

Figure II-53 Fragmentogrammes de masse *m/z* 137 + *m/z* 301 partiels de la « fraction des esters » **F2.1** de quelques échantillons de goudrons d'origine taxonomique certifiée : PixG1R2 et PixG1R4 (*Pinus sylvestris*), PixG2R2 (*Pinus rigida*), PixG2R4 (*Pinus nigra*) et E-FM-1 (*Pinus halepensis*)…….195

Figure II-54 Spectres de masse des molécules **E7** à **E22**. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)……. 196

Figure II-55 Structures de quelques diterpènes fonctionnalisés présentant un intérêt dans la caractérisation taxonomique de goudrons et résines de Pinacées…….. 199

Figure II-56 Valeurs du rapport Aire (acide pimarique **P2**) / Aire (acide sandaracopimarique **P3**) calculées pour les échantillons de goudrons et résines de référence. Les pics ont été intégrés sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121…….. 201

Figure II-57 Évolution de la composition en acides diterpéniques (**A1** : acide abiétique ; **A2** : acide lévopimarique, **A3** : acide palustrique ; **A4** : acide néoabiétique) au cours du temps lors d'un chauffage constant à 200 °C a) d'acide palustrique **A3** (données tirées de Joye et Lawrence, 1961) ou b) d'acide néoabiétique **A4** (données tirées de Loeblich et Lawrence, 1957)……... 205

Figure II-58 Évolution de la proportion des principaux acides résiniques au cours du temps dans le cadre d'une préparation de goudron (Egenberg et Glastrup, 1999)…….. 206

Figure II-59 TIC des extraits organiques totaux des échantillons de poix de Bergen E-Be-1 à E-Be-4 prélevés au cours du temps lors d'une préparation de poix. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…….210

Figure II-60 Distribution comparative de 12 hydrocarbures aromatiques présents dans les échantillons E-Be-1 à E-Be-4……212

Figure II-61 TIC des extraits organiques totaux des échantillons de poix E-PB-4 à E-PB-5 du site de Petre du bin. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……..213

Figure II-62 TIC partiel des fractions **F1.1** de quatre échantillons de goudrons de référence, montrant quatre types de profils particuliers des hydrocarbures aliphatiques diterpéniques. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV)……..216

Figure II-63 TIC des extraits organiques totaux des échantillons de poix PixG1R1 à PixG1R4. Cnditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 219

CHAPITRE 3

Figure III-1 Photographies des échantillons prélevés sur l'épave de Mazotos…….. 227

Figure III-2 Photographie de l'échantillon prélevé sur l'épave de Guernesey…….. 229

Figure III-3 Photographie de l'échantillon prélevé sur l'épave de la baie de Pampelonne…….. 230

Figure III-4 Amphore contenant de la résine provenant de l'épave de la baie de Pampelonne (source : Lequément, 1976)……230

Figure III-5 Photographies des échantillons prélevés sur l'épave du *Mary Rose*……. 233

Figure III-6 Photographie du doublage en plomb (Guérout et al., 2012)…….. 234

Figure III-7 Plan général du site de la Natière (crédit : relevé équipe de fouille, DRASSM/ADRAMAR)……... 235

Figure III-8 Photographies des échantillons prélevés sur l'épave la *Dauphine*…… 237

Figure III-9 A) Partie du pare-battage, B) Paillets du mât de misaine avant prélèvement (photographies : Teddy Seguin)…….. 237

Figure III-10 Photographies des échantillons prélevés sur l'épave *L'Aimable Grenot*……... 239

Figure III-11 Aperçu du tonneau Nat 2398 lors des fouilles sous-marines (photographie : Teddy Seguin)……..239

Figure III-12 Aperçu du tonneau Nat 2683 lors des fouilles sous-marines (photographie : Teddy Seguin)……..240

Figure III-13 Photographies des échantillons prélevés sur l'épave *Jeanne-Élisabeth*…….. 242

Figure III-14 Schéma de prélèvement des échantillons E-JE-2-E et E-JE-2-I…… 242

Figure III-15 TIC de la fraction **F1g** issue de l'extrait organique total de l'échantillon E-Pamp-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).……..245

Figure III-16 TIC des fractions **F1g** issues des extraits organiques totaux des échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1 et E-JE-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).…….. 246

Figure III-17 TIC des fractions **F1g** issues des extraits organiques totaux des échantillons E-Maz-1, E-Maz-2 et E- Maz-5. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…….. 252

Figure III-18 Composition des extraits organiques obtenus au DCM/MeOH : diagramme ternaire **F1**-**F2**+**F3**-« pertes sur la colonne » pour les échantillons E-Maz-1 et E-Maz-3…… 253

Figure III-19 Fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la « fraction des hydrocarbures aromatiques » **F1.2** de l'échantillon E-Maz-1, montrant la distribution des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16**. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).…… 253

Figure III-20 Aire de répartition de (A) *Pinus halepensis* et (B) *Pinus brutia* (source : Fady et al., 2003)……257

Figure III-21 TIC des fractions **F1g** issues des extraits organiques totaux des échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 260

Figure III-22 Composition des extraits organiques au DCM/MeOH : diagramme ternaire **F1**-**F2**+**F3**-« pertes sur la colonne » pour les échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7…… 260

Figure III-23 Fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la « fraction des hydrocarbures aromatiques » **F1.2** de l'échantillon E-Dau-6 et E-Dau-7, montrant la distribution des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16**. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).…… 262

Figure III-24 TIC des fractions **F1g** issues des extraits organiques totaux des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 après élimination du soufre natif. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…….. 266

Figure III-25 Composition des extraits organiques au DCM/MeOH : diagramme ternaire **F1**-**F2**+**F3**-« pertes sur la colonne » pour les échantillons E-AG-4 et E-AG-5…….. 267

Figure III-26 TIC partiels (haut) des « fractions hydrocarbures » (**F1**) des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 après élimination du soufre natif. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV) et fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la fraction **F1** des échantillons E-AG-4 et E-AG-5, montrant la distribution des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16**…… 268

Figure III-27 Spectre de masse de la « fraction des cétones » **F2.2** de l'échantillon E-AG-5 et schéma de deux structures de TAG constitués d'acides gras palmitique ($C_{16:0}$) et stéarique ($C_{18:0}$). Conditions : DI/EI-MS (70 eV)…… 274

Figure III-28 Fragmentogramme de masse *m/z* 74 de l'échantillon E-AG-5 montrant la distribution des acides gras. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 275

Figure III-29 TIC de la fraction **F1g** issue de l'extrait organique total de l'échantillon E-Ch-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 277

Figure III-30 TIC partiel de la « fraction des hydrocarbures » **F1** de l'échantillon E-Ch-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...277

Figure III-31 Composition de l'extrait organique au DCM/MeOH : diagramme ternaire **F1**-**F2**+**F3**-« pertes sur la colonne » pour l'échantillon E-Ch-1…….. 279

Figure III-32 TIC de la fraction **F1.1** de l'échantillon E-Ch-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)… 281

Figure III-33 Fragmentogramme de masse *m/z* 217 + 218 de la « fraction des hydrocarbures aliphatiques » **F1.1** de l'échantillon E-Ch-1, montrant la distribution des stéranes. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 282

Figure III-34 Structure des stéroïdes aliphatiques pouvant être identifiés dans les bitumes…….. 282

Figure III-35 Fragmentogramme de masse *m/z* 191 de la « fraction des hydrocarbures aliphatiques » **F1.1** de l'échantillon E-Ch-1, montrant la distribution des hopanoïdes. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...284

Figure III-36 Structures des hopanoïdes identifiés dans l'échantillon E-Ch-1…… 285

Figure III-37 Fragmentogramme de masse *m/z* 205 de la « fraction des hydrocarbures aliphatiques » **F1.1** de l'échantillon E-Ch-1, montrant la distribution des méthylhopanes. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……...285

Figure III-38 Structures des sulfones hopaniques identifiées dans le bitume de l'échantillon E-Ch-1…….286

Figure III-39 Structures des triterpénoïdes et stéroïdes identifiés dans les échantillons de cordage des épaves *Mary Rose*, *Dauphine* et *Jeanne-Elisabeth*…… 289

Figure III-40 TIC de la fraction **F1g** issue de l'extrait organique total de l'échantillon E-JE-2-E. Cnditions: GC-MS (EI, 70 eV)…….. 290

Figure III-41 TIC des fractions **F1g** issues des extraits organiques totaux des échantillons E-MR-1, E-MR-2 et E-MR-3. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)……. 291

Figure III-42 TIC des fractions **F1g** issues des extraits organiques totaux des échantillons E-Dau-1, E-Dau-2, E-Dau-4 et E-Dau-5. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…….. 292

Figure III-43 TIC partiels des « fractions des hydrocarbures » **F1** des échantillons E-MR-1, E-Dau-4 et E-MR-3 et fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la fraction **F1** de l'échantillon E-MR-1, montrant la distribution des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16**. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).……294

Figure III-44 TIC de la fraction **F1g** issue de l'extrait organique total d'un échantillon de bitord en chanvre. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV)…… 303

CHAPITRE 4

Figure IV-1 Variations du $\delta^{13}C$ (standard : VPDB) pour différents corps organiques et inorganiques (source : Vieth et Wilkes, 2010).……. 312

Figure IV-2 Structure des feuilles des plantes en C3 et plantes en C4 (source : Touzeau, 2014) …….. 314

Figure IV-3 Mode de fixation du carbone chez les plantes terrestres en C3 (adapté de Grice, 1995).…… 315

Figure IV-4 Mode de fixation du carbone chez les plantes aquatiques en C3 (adapté de Grice, 1995)..……... 315

Figure IV-5 Mode de fixation du carbone chez les plantes en C4 (adapté de Grice, 1995)…… 317

Figure IV-6 Enregistrement du $\delta D_{V\text{-}SMOW}$ (‰) de l'eau des précipitations (source : http://www.animalmigration.org/stable_isotopes/index.htm)..... 320

Figure IV-7 Structure des hydrocarbures aromatiques et acides diterpéniques étudiés par GC-IRMS...……...331

Figure IV-8 TIC des fractions **F1iso2**, **F1iso3** (issues du fractionnement de la fraction « des hydrocarbures » **F1**) et fraction « des acides » **F2.4** issues du fractionnement de l'échantillon E-Be-4. Conditions: GC-IRMS…… 332

Figure IV-9 Graphiques présentant pour les échantillons de référence les valeurs de δD (‰) en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) pour A) l'acide pimarique, B) l'acide abiétique et C) l'acide déhydroabiétique…… 345

Figure IV-10 Représentation graphique des valeurs de δD (‰) de quelques molécules diagnostiques des Pinacées dans des goudrons (G) et résines (R) de référence ……..… 349

Figure IV-11 Composition isotopique de diterpènes diagnostiques de Pinacées dans la série d'échantillons de Bergen, provenant d'un même four à poix……..…… 351

Figure IV-12 Graphiques présentant pour les échantillons archéologiques (symboles colorés) en comparaison aux échantillons de référence les valeurs de δD (‰) en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) pour A) l'acide pimarique, B) l'acide abiétique et C) l'acide déhydroabiétique……...……354

Figure IV-13 δD_{H4} (‰) en fonction de δD_{H3} (‰) pour des échantillons archéologiques (symboles colorés) et des échantillons de référence…….…… 359

Figure IV-14 $\delta^{13}C$ (‰) en fonction de δD (‰) de la fraction **F3** pour les échantillons archéologiques (symboles colorés) et les échantillons de référence……... 360

CHAPITRE 6

Figure VI-1 Schéma du protocole de fractionnement fin……... 387

Figure VI-2 Schéma de fractionnement des fractions **F1** et **F2** par CCM...……... 388

Figure VI-3 Schéma de fractionnement de la fraction **F1** ou **F1.1** pour analyse des hydrocarbures aromatiques diterpéniques par GC-IRMS……....……... 389

Figure VI-4 Schéma de fractionnement de la fraction **F1** ou **F1.1** par CCM.……... 389

Figure VI-5 Fractionnement de la fraction **F1** de l'échantillon PixG2R4 par CCM successives ; étude des fractions résultantes par GC-MS.……... 390

Figure VI-6 Schéma de synthèse de l'acide déhydroabiétique……...……... 392

Figure VI-7 Structure du déhydroabiétate de 4-méthyl-2-méthoxyphénol **E1**…….. 393

Figure VI-8 Structure du déhydroabiétate de 4-propyl-2-méthoxyphénol **E3**…….. 394

ANNEXES

Figure A-1 Structures des monoterpènes identifiés…… 454

Figure A-2 Structures des sesquiterpènes identifiés…….. 457

Figure A-3 Structures des acides diterpéniques de la famille de l'abiétane identifiés……. 461

Figure A-4 Structures des acides diterpéniques de la famille du pimarane identifiés……. 462

Figure A-5 Structure des hydrocarbures aromatiques diterpéniques identifiés…… 462

Figure A-6 Structure des hydrocarbures aliphatiques diterpéniques identifiés…… 463

Figure A-7 Autres structures diterpéniques identifiées……. 463

Figure A-8 Spectres de masse des norabiétatriènes **H1** et **H3**……... 477

Figure A-9 Structure générale des norabiétatriènes…… 477

Figure A-10 Structures des HAP identifiés dans les échantillons de goudrons du référentiel….. 479

Figure A-11 Structures de quelques monomères et dimères phénoliques pouvant être identifiés dans les échantillons de goudrons de Pinacées…… 483

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau I-1 Composition chimique d'un bitume (d'après Beghin, 2003 ; Connan, 2012 ; Lemoine, 1996 ; Trifilieff, 1987)…….. 39

Tableau I-2 Principales espèces de Pinacées productrices de résines en Europe et sur le pourtour du bassin méditerranéen.……69

Tableau I-3 Récapitulatif des principaux termes en usage pour la désignation des matériaux résineux issus de Pinacées……... 72

Tableau I-4 Proportions relatives (pourcentages) des acides diterpéniques principaux de quelques résines de Pinacées……89

Tableau I-5 Récapitulatif des principaux termes en usage pour la désignation des matériaux de chauffe issus de Pinacées…….. 103

CHAPITRE 2

Tableau II-1 Présentation des échantillons de référence étudiés……. 133

Tableau II-2 Récapitulatif des principaux critères organoleptiques et moléculaires mis en évidence dans la partie II et permettant la distinction d'une résine et d'un goudron, suivant les conditions d'altération par vieillissement subies par les matériaux……... 180

Tableau II-3 Répartition des hydrocarbures diterpéniques insaturés (palustradiène **H*1**, pimaradiène **H*2**, sandaracopimaradiène **H*3**, isopimaradiène **H*4**, abiétadiène **H*5**, néoabiétadiène **H*7**, cembrène **H*8** et labda-8(20),12,14-triène **H*9**) dans les « fractions des hydrocarbures » **F1** des échantillons de goudrons et résines de référence d'origine taxonomique certifiée……... 190

Tableau II-4 Évolution des rapports Acides résiniques / « neutres » et (Acide abiétique **A1** +acide déhydroabiétique **A5**) / rétène **H5** au cours d'une production de goudron en four de combustion sur aire carrelée (Egenberg et Glastrup, 1999)…… 207

Tableau II-5 Évolution des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** au cours de la production de goudron sur le site de Bergen……... 211

Tableau II-6 Évolution des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** dans deux échantillons de goudrons carbonisés E-PB-4 et E-PB-5.…….……... 214

Tableau II-7 Évolution des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** au cours de la production des goudrons PixG1R1, PixG1R2, PixG1R3 et PixG1R4……... 218

CHAPITRE 3

Tableau III-1 Présentation des échantillons en provenance de l'épave de Mazotos…… 227

Tableau III-2 Présentation de l'échantillon en provenance de l'épave de Guernesey……. 228

Tableau III-3 Présentation de l'échantillon en provenance de l'épave de la baie de Pampelonne. 230

Tableau III-4 Présentation des échantillons en provenance de l'épave du *Mary Rose*……... 233

Tableau III-5 Présentation des échantillons en provenance de l'épave Chrétienne E……. 234

Tableau III-6 Présentation des échantillons en provenance de l'épave la *Dauphine*…….. 238

Tableau III-7 Présentation des échantillons en provenance de l'épave *L'Aimable Grenot*……. 240

Tableau III-8 Présentation des échantillons en provenance de l'épave de la *Jeanne-Élisabeth*…. 242

Tableau III-9 Données générales concernant les épaves étudiées…… 243

Tableau III-10 Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1, E-JE-1 et E-Pamp-1……248

Tableau III-11 Valeurs des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** et **P2**/**P3** dans les échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1, E-JE-1 et E-Pamp-1……... 249

Tableau III-12 Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-Maz-1, E-Maz-2, E-Maz-3, E-Maz-4 et E-Maz-5…… 254

Tableau III-13 Valeurs des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** et **P2**/**P3** dans les échantillons E-Maz-1, E-Maz-2, E-Maz-3, E-Maz-4 et E-Maz-5……... 255

Tableau III-14 Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7…….261

Tableau III-15 Valeurs des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A20**)/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, (**A1**+**A20**+**A5**+**A8**)/**H5** et **P2**/**P3** dans les échantillons E-Dau-6 et E- E-Dau-7……..262

Tableau III-16 Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-AG-4 et E- E-AG-5…….269

Tableau III-17 Valeurs des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A20**)/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, (**A1**+**A20**+**A5**+**A8**)/**H5** et **P2**/**P3** dans les échantillons E-AG-4 et E- E-AG-5……269

Tableau III-18 Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant l'échantillon E-Ch-1…….278

Tableau III-19 Valeurs des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A20**)/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, (**A1**+**A20**+**A5**+**A8**)/**H5** et **P2**/**P3** dans l'échantillon E-Ch-1……. 278

Tableau III-20 Composition du doublage du bordé de la Chrétienne E déterminée par ICP-AES……...287

Tableau III-21 Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-MR-1, E-MR-2, E-MR-3, E-Dau-1, E-Dau-2, E-Dau-3, E-Dau-4, E-Dau-5, E-JE-2 et E-JE-3…….293

Tableau III-22 Valeurs des rapports **A1**/**A5**, **A1**/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A20**)/(**A5**+**A8**), (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, (**A1**+**A20**+**A5**+**A8**)/**H5** et **P2**/**P3** dans les échantillons E-MR-1, E-MR-2, E-MR-3, E-Dau-1, E-Dau-2, E-Dau-3, E-Dau-4, E-Dau-5, E-JE-2-I, E-JE-E et E-JE-3…….. 297

Tableau III-23 Pourcentages des extraits organiques des échantillons de cordages des navires *Mary Rose*, la *Dauphine*, la *Jeanne-Elisabeth* et d'un échantillon de bitord* brut (non enduit) en chanvre…….299

Tableau III-24 Récapitulatif des données concernant l'analyse des échantillons archéologiques… 306

CHAPITRE 4

Tableau IV-1 Données générales concernant les isotopes stables du carbone (source : Sulzman, 2007).…… 311

Tableau IV-2 Données générales concernant les isotopes stables de l'hydrogène (source : Sulzman, 2007)…… 319

Tableau IV-3 Description succincte des données principales concernant les échantillons ayant fait l'objet d'une étude par GC-IRMS…… 333

Tableau IV-4 Valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons de goudrons et résines de référence…….. 335

Tableau IV-5 Valeurs de δD (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons de goudrons et résines de référence…….. 336

Tableau IV-6 Valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…… 337

Tableau IV-7 Valeurs de δD (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime……. 338

Tableau IV-8 Déviations standards des valeurs de $\delta^{13}C$ pour chacun des composés individuels étudiés……... 341

Tableau IV-9 Déviations standards des valeurs de δD pour chacun des composés individuels étudiés……... 342

Tableau IV-10 Valeurs moyennes des δD des composés individuels de la famille de l'abiétane mises en parallèle de leur degré d'aromatisation dans les goudrons……. 347

CHAPITRE 6

Tableau VI-1 Données isotopiques des *n*-alcanes des mélanges A4 et A5 de référence……. 381

ANNEXES

Tableau A-1 Correspondance nom français – nom latin et provenance des Pinacées cités dans le texte (source : Earle, 2013)……..……..452

Tableau A-2 Informations générales sur les monoterpènes identifiés...…… 454

Tableau A-3 Répartition des monoterpènes dans la fraction **F1g** des échantillons du référentiel (cf. chapitre 2)……. 455

Tableau A-4 Répartition des monoterpènes dans la fraction **F1g** des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…….……. 456

Tableau A-5 Informations générales sur les sesquiterpènes identifiés..…… 458

Tableau A-6 Répartition des hydrocarbures sesquiterpéniques dans la fraction **F1** des échantillons du référentiel……..459

Tableau A-7 Répartition des hydrocarbures sesquiterpéniques dans la fraction **F1** des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…… 460

Tableau A-8 Informations générales sur les diterpènes cités dans le texte…..……. 464

Tableau A-9 Répartition des acides diterpéniques dans les fractions **F2.4** et **F3** des échantillons du référentiel……..470

Tableau A-10 Répartition des hydrocarbures diterpéniques dans la fraction **F1** des échantillons du référentiel……..471

Tableau A-11 Répartition des diterpènes fonctionnalisés (autres que acides diterpéniques) dans les fractions **F2.1**, **F2.2**, **F2.3** et **F3** des échantillons du référentiel…… 472

Tableau A-12 Répartition des acides diterpéniques dans les fractions **F2.4** et **F3** des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…….…… 474

Tableau A-13 Répartition des hydrocarbures diterpéniques dans la fraction **F1** des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…….…… 475

Tableau A-14 Répartition des diterpènes fonctionnalisés (autres que acides diterpéniques) dans les fractions **F2.1**, **F2.2**, **F2.3** et **F3** des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime…… 476

Tableau A-15 Données spectrales (RMN) du 18-norabiétatriène **H3** (600 MHz ; CD_2Cl_2)…….…….478

Tableau A-16 Informations générales sur les hydrocarbures aromatiques identifiés……... 480

Tableau A-17 Informations générales sur les dérivés phénoliques identifiés……..484

Tableau A-18 Pourcentages d'extrait organique des échantillons de référence et archéologiques et composition des extraits organiques lors du fractionnement fin sur colonne de silice sèche……...488

ABRÉVIATIONS UTILISÉES

Ab	acide abiétique
Ac_2O	anhydride acétique
AcOEt	acétate d'éthyle
ADRAMAR	Association pour le Développement de la Recherche en Archéologie MARitime
APG	Acide PhosphoGlycérique
ATP	Adénosine TriPhosphate
BSTFA	N,O-Bis-(triméthylSilyl)-TriFluoroAcétamide
CAM	Crassulacean Acid Metabolism
CC	Chromatographie liquide sur Colonne de silice sèche
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CI	Chemical Ionisation
CNRAS	Centre National de Recherches Archéologiques Subaquatiques
COSY	COrrélation SpectroscopY
Da	Dalton
DCM	DiChloroMéthane
DBA	DiBenzAnthracène
DHA	acide déhydroabiétique
DI/EI-MS	Direct Insertion/Electron Ionization-Mass Spectrometry
DMAPP	diméthylallyl diphosphate
DOXP (ou DXP)	1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate
DRT	Dérivés Résiniques et Terpéniques
DRASM	Direction des Recherches Archéologiques Sous-Marines
DRASSM	Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines
DXS	1-désoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase
EA-IRMS	Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry
EI	Electron Impact
FPP	farnésyl diphosphate
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
G_3P	Glycéraldéhyde-3-Phosphate
GAP	D-glyceraldéhyde-3-phosphate
GC-C-IRMS	Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry

GC-FID	Gas Chromatography-Flame Ionization Detector
GC-IRMS	Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
GC-TOF-MS	Gas Chromatography-Time of Flight Mass Spectrometry
GC-py-IRMS	Gas Chromatography-Pyrolysis-Isotope Ratio Mass Spectrometry
GGPP	géranylgéranyl diphosphate
GPP	géranyl diphosphate
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HBI	Highly Branched Isoprenoids
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Connectivity
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
IAEA	International Atomic Energy Agency
IC	intervalle de confiance
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
IPim	acide isopimarique
IPP	isopenténYl diphosphate
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometry
l. s.	largo sensu (au sens large)
LAH	Lithium Aluminium Hydride
LC-IRMS	Liquid Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry
Lev	acide levopimarique
m/z	rapport masse/charge
MeOH	méthanol
MEP	méthyl érythritol phosphate
MVA	acide mévalonique
NAb	acide néoabiétique
NCBI	National Center for Biotechnology Information
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Pal	acide palustrique
PCA	Principal Component Analysis
PEPc	PhosphoÉnolPyruvate carboxylase
Pim	acide pimarique
PP	diphosphate

PTV	Programmed Temperature Vaporization
RMN	spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
RuBisCO	ribulose-1,5-diphosphate carboxylase/oxygénase
s. s.	stricto sensu (au sens stricte)
SD	Standard Deviation ou écart-type
SIM	Selected Ion Monitoring
SPim	acide sandaracopimarique
Subsp	sous-espèce
T°C	température
TAG	triacylglycérol
TIC	Total Ion Current
Tm	17α(H)-22,29,30-trisnorhopane
TMS	TriMéthylSilyl
t_R	temps de rétention
tr	traces
Ts	18α(H)-22,29,30-trisnéonorhopane
var.	variété
V_m	Volume mort
VPDB	Vienna Pee Dee Belemnite
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
WSS	Wiley Subscription Services

Introduction générale



Archéologie et sciences chimiques, deux termes désignant des activités scientifiques qui pourraient paraître éloignées au premier abord, n'en sont pour autant pas moins intimement liées dans ce vaste domaine qu'est l'archéométrie, terme regroupant sous son aile l'ensemble des sciences de la nature utilisées à des fins d'obtention de données concernant des problématiques archéologiques (Hesse, 1994 ; Langouet, 1994). Cette discipline, ou peut-être devrait-on dire cette approche multidisciplinaire, voit son apparition en France au milieu du XXème siècle et contribue depuis à apporter une autre vision de l'archéologie en proposant de nouveaux angles de vue face aux questionnements des archéologues, ces enquêteurs de notre passé (Hesse, 1994 ; Langouet, 1994). Les sciences physico-chimiques ont une large part d'action dans ce domaine, et ce, notamment dans la branche de l'archéologie moléculaire, s'attachant à étudier des substances organiques trouvées en contexte archéologique, comme les substances alimentaires, les colles, les enduits (Charrié-Duhaut et al., 2011 ; Connan et al., 2000 ; Evershed, 2008).

C'est dans ce contexte collaboratif que s'inscrit notre étude, visant à apporter sa contribution au domaine de l'archéologie maritime, par l'étude des enduits et mélanges utilisés anciennement pour le calfatage* et l'espalmage* des navires, pour l'imprégnation de cordages ainsi que pour l'étanchéification de poteries destinées au transport de denrées alimentaires. Les bateaux étant en effet le moyen par excellence de commercer, un grand nombre de spécimens peuplent actuellement les bas-fonds de nos océans, préservant, souvent à l'abri des regards sous une certaine épaisseur de sédiments, un pan de notre Histoire. Quel beau défi alors, lors de la découverte d'une épave, que de chercher à la faire parler, et ce, notamment, par la compréhension des matériaux qui la constituent ou qui sont utilisés à son bord (amphores enduites), reflets directs du commerce entre différentes contrées ou même du transfert de technologies.

L'utilisation de substances organiques par les sociétés passées en tant qu'enduits est extrêmement ancienne car elle trouve son origine pendant la Préhistoire (Carter, 2006). L'étude de l'usage de ces substances trouve son intérêt en ce sens qu'elle nous apporte des informations, tout comme l'étude d'autres artefacts du patrimoine archéologique, quant au vécu de nos ancêtres. Le terme « enduit » définit en fait un grand nombre de substances d'origine naturelle (résines, goudrons, cires, bitumes, graisses), utilisées à des fins de protection, d'imperméabilisation et de décoration. Ce travail de thèse s'est focalisé sur les enduits fabriqués à partir de conifères, qu'il s'agisse de résines ou de goudrons de conifères (substances issues de la chauffe de bois de conifères dans un milieu pauvre en oxygène). En

contexte archéologique sous-marin ou subaquatique, des traces de ces enduits sont couramment retrouvées, en plus ou moins bon état de conservation du fait de leur sensibilité aux processus d'altération. Les problématiques d'identification de ces types de matériaux sont abordées depuis déjà plusieurs dizaines d'années (Charrié-Duhaut et al., 2009a ; Colombini et al., 2005a ; Connan et al., 2000 ; Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Connan et Nissenbaum, 2003 ; Evershed et al., 1985 ; Robinson et al., 1987), mais un certain nombre de questions restent toutefois en suspens. L'altération des artefacts en contexte archéologique, notamment, conduit à une modification des empreintes moléculaires qui rend délicate voire impossible l'identification de la nature du matériau utilisé. D'autre part, il n'existe à ce jour aucun paramètre fiable permettant la détermination de l'espèce d'arbre utilisé pour la préparation d'un matériau ou de la région dans laquelle a eu lieu la production. De même, les études réalisées jusqu'alors ne permettent pas de connaître la technique de préparation utilisée (type de four, durée et intensité du traitement thermique) pour la fabrication d'un goudron donné retrouvé un contexte archéologique.

L'objectif de cette étude est donc de définir des outils permettant une caractérisation complète de ces matériaux, et ce au niveau moléculaire - par l'identification de biomarqueurs ou marqueurs d'origine et de dégradation naturelle ou anthropique (Peters et al., 2005a) - et isotopique - par les mesures de composition isotopique du carbone et de l'hydrogène de composés individuels - :

(1) Il s'agit tout d'abord de déterminer de manière précise la nature du matériau (goudron, résine, résine chauffée[1]), question fondamentale, qui bien souvent se pose en premier lieu dans une étude archéométrique, et de mettre en évidence des mélanges possibles entre substances, comme c'est le cas, notamment, dans les courois[2] ;

(2) puis d'identifier les paramètres servant à caractériser l'origine biologique (genre, espèce) et géographique des substances naturelles utilisées ;

(3) et enfin de trouver des outils permettant de mieux cerner les modes de préparation mis en œuvre, pouvant être potentiellement reliés au savoir-faire particulier d'un pays ou d'une communauté.

Ces outils doivent permettre à terme d'aider à la compréhension des routes commerciales des matériaux résiniques, ainsi qu'apporter des informations complémentaires

[1] La terminologie de ces différents termes sera abordée dans le chapitre 1.
[2] Le couroi est un mélange de différentes substances (poix, soufre, suif…) dont on enduisait la carène* des bâtiments.

quant à l'évolution des techniques mises en œuvre au cours du temps concernant l'industrie de la poix et des cordages en Europe tout particulièrement. Finalement, il pourrait aussi être envisagé d'utiliser les réponses, obtenues au cours des travaux réalisés, aux questions posées pour la mise en évidence des routes maritimes utilisées par les navires (Deforce et al., 2014).

Pour mener à bien ce travail, nous avons étudié, d'une part, des goudrons et résines de référence, d'origine taxonomique et généralement géographique confirmée et d'âge connu et, d'autre part, une intéressante collection de matériaux organiques prélevés à bord d'épaves de diverses origines et époques, et ce grâce au concours de divers organismes et archéologues indépendants. Il nous a ainsi notamment été donné comme missions :

- ✓ d'étudier le revêtement organique d'amphores du IVème siècle présentes à bord d'un navire de commerce évoluant en aire méditerranéenne et échoué près de l'île de Chypre,
- ✓ d'examiner le contenu de chargements de goudron ou résine de divers navires,
- ✓ de contribuer à l'étude d'enduits de cordages et de calfatages* de grands navires des temps modernes comme la Chrétienne E (XVIème siècle), dite épave « de Barberousse », le *Mary Rose*, fleuron de la marine anglaise de la même époque, la *Dauphine* et *l'Aimable Grenot* (XVIIIème siècle), frégates du royaume de France, ou encore la *Jeanne-Elisabeth*, navire de commerce témoin des tensions géopolitiques du XVIIIème siècle.

Un premier chapitre s'attachera tout d'abord à donner un aperçu de la diversité des enduits ayant pu être utilisés par les hommes au cours de l'histoire. L'accent sera mis sur les résines et goudrons de conifères dont nous détaillerons à la fois les aspects chimiques et les aspects plus historiques concernant les méthodes de préparation, les usages ainsi que leur place dans le commerce européen. Nous porterons dans ce chapitre une attention toute particulière à la définition et au bon usage des termes « goudrons », « résines », « poix »…, la terminologie employée dans les archives historiques étant fluctuante et source d'interprétations contradictoires.

Les résultats de l'analyse moléculaire des échantillons de référence seront présentés dans le deuxième chapitre. Après une brève explication quant au choix du protocole analytique suivi, nous nous attarderons en premier lieu à la définition des paramètres utilisables pour la distinction résine/goudron. Notre intérêt se tournera notamment vers les outils moléculaires permettant cette distinction sur des matériaux ayant subi des processus d'altération. Ces processus apparaissent, en effet, généralement comme un facteur limitant

lorsque l'on étudie des matériaux trouvés en contexte archéologique car ils conduisent à la modification de l'empreinte moléculaire des substances d'origine naturelle. Une étape importante a donc été d'identifier des marqueurs d'altération de ces enduits en fonction des différents milieux d'altération (sédimentaire marin, terrestre…) afin de mieux pouvoir prendre par la suite la mesure de leur importance lors de l'interprétation des données. Deux autres parties de ce chapitre sont consacrées à l'identification des outils moléculaires permettant, d'une part, l'obtention d'informations quant à l'origine taxonomique des matériaux résiniques archéologiques et, d'autre part, l'obtention de données concernant les techniques mises en œuvre pour la fabrication de ces matériaux, et ce spécifiquement dans le cas des goudrons.

La raison d'être de ce travail sera abordée dans le troisième chapitre, consacré à l'application des outils moléculaires présentés dans le deuxième chapitre pour les études des échantillons prélevés en contexte archéologique. Nous essayerons donc ici de « décrypter » les profils moléculaires de ces différents artefacts dans le but de reconstituer leur histoire, tout en gardant à l'esprit qu'une grande prudence s'impose quant aux interprétations historiques que l'on peut faire sur la base d'analyses chimiques, notamment dans le cas d'échantillons très altérés.

Le quatrième chapitre nous permettra de mettre en avant les résultats de l'analyse isotopique du carbone et de l'hydrogène des échantillons de référence ainsi que des échantillons archéologiques. Ces mesures ont été effectuées à la fois sur des composés individuels et sur les fractions polaires de ces échantillons. Nous verrons l'intérêt de telles mesures, qui, à quelques rares exceptions, n'avaient jamais été réalisées sur de tels substrats, dans ce type d'études, mais aussi les difficultés inhérentes à leur interprétation.

Une conclusion générale incluant les perspectives fera l'objet du cinquième chapitre avant de proposer au lecteur dans un sixième chapitre un descriptif des protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de la thèse.

Chapitre 1



Généralités sur les enduits d'origine végétale

Cas des résines et goudrons de Pinacées

Qu'entendons-nous par le terme « enduit » ? Sous ce simple mot se cachent en réalité un grand nombre de substances, utilisées par les hommes au cours du temps à des fins de protection, d'imperméabilisation, de décoration. De l'étude de ces enduits, loin d'être triviale, découle en conséquence une authentique implication archéologique.

Ainsi, les procédés mis en jeu pour leur préparation, que l'on cherche à élucider, peuvent être un bon reflet des connaissances technologiques et scientifiques de l'être humain. L'usage qu'il est fait de ces substances renseigne aussi sur les pratiques des communautés. D'autre part, le brassage culturel, que l'on se doit de considérer car indissociable de l'histoire des hommes, favorise généralement les transferts de ces connaissances, entre autres. Ces échanges peuvent ainsi se refléter à la fois dans la mise en place d'un commerce entre pays, ou dans l'implantation d'un nouveau mode de technologie sur un territoire. Ces « transferts de connaissances » impactent bien sûr le domaine des enduits, et c'est donc en ce sens que leur étude contribue à la reconstitution des modes de vie.

Nous verrons au cours de ce chapitre tout d'abord un aperçu des différents enduits organiques qui ont pu être utilisés par les hommes au cours du temps. Ce travail de thèse ayant été focalisé sur les enduits fabriqués à partir de conifères, une partie importante de ce chapitre sera consacrée à la chimie des résines terpéniques et à leur importance. L'accent sera principalement porté sur les résines de conifères qui feront l'objet d'une partie distincte. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux goudrons de conifères, dont l'étude est au cœur de ces travaux de thèse. Les goudrons sont, ainsi que nous le verrons, les principaux enduits fabriqués à partir des conifères et qui ont largement été utilisés dans le domaine maritime. Cette partie donnera donc un aperçu, se voulant être un récapitulatif, des données actuelles à notre disposition à propos de l'industrie de ces goudrons.

I. LES ENDUITS UTILISÉS À TRAVERS LE MONDE

De la grande diversité des substances utilisées en tant qu'enduits découle aussi l'intérêt porté à leur étude en contexte archéologique, le manque de données écrites concernant leur fabrication ou leur utilisation exacte ajoutant un excitant défi analytique. La description des enduits qui s'ensuit ne se veut pas exhaustive mais permet d'avoir un aperçu de la diversité des matériaux utilisés (Mills et White, 1994).

I.1. LES RÉSINES

Les résines, dont l'importance pour ces travaux de thèse vaut de leur consacrer la partie II de ce chapitre, sont largement répandues dans la nature, et l'on en trouve des occurrences à la fois dans le monde végétal et animal.

La source principale de résine animale est la « gomme-lacque » connue sous le nom anglais de « shellac ». Elle est majoritairement issue de la sécrétion d'une cochenille asiatique, *Keria lacca* (Mills et White, 1994). Cette gomme-lacque connaît des usages variés, particulièrement comme vernis, additif alimentaire, ou dans l'industrie pharmaceutique. Les résines végétales sont tout de même, il est vrai, plus couramment rencontrées. Au sein du royaume des plantes, le terme de « résine » est cependant usuellement employé pour définir des matériaux parfois variés et la littérature est souvent confuse à ce sujet puisque les termes « exsudat » et « résine » sont généralement utilisés indifféremment (Burger, 2008). Or, il semble que la définition du terme « exsudat » soit plus large et ne doive pas être confondue avec celle de « résine ». La dénomination « exsudat » comprend en effet aussi bien des matériaux terpéniques, que phénoliques, ou à base de polysaccharides - les gommes[3] et mucilages[4] - puisque ce terme comprend, suivant la définition du Larousse, tout « liquide suintant naturellement ou accidentellement d'un végétal ». Commençons donc en premier lieu par définir ce que nous entendrons par « résine végétale » dans la suite de ce manuscrit, afin d'en faciliter la compréhension : Langenheim (2003) répertorie au début de son livre les différentes définitions qui ont pu être intégrées à ce terme. Nous retiendrons, quant à nous, la

[3] Les gommes sont des matières visqueuses à base de polysaccharides (sucres complexes) exsudées par certaines plantes (Langenheim, 2003). Elles sont généralement produites en réponse à un traumatisme subi, par un processus nommé gomnose, qui consiste en la transformation de la cellulose et hémicellulose de la plante en un matériau amorphe (Burger, 2008). La couleur parfois jaunâtre de ces gommes est à la source de la confusion gomme / résine.

[4] Les mucilages, à l'instar des gommes, sont aussi constitués de polysaccharides. Ils sont sécrétés par plusieurs types de structures au sein d'une plante. Ils ont ainsi une grande diversité de fonctions, telles que réserve de nourriture, régulation de la germination des graines, etc. (Langenheim, 2003).

définition présentée dans le livre « Plant resins » (Burger, 2008 ; Langenheim, 2003) qui indique qu'« une résine est un mélange lipidique soluble de composés volatils ou non de type terpénoïdes ou phénoliques, ces composés étant sécrétés par des parties spécialisées de la plante, que ce soit dans une partie interne ou externe, et ayant de plus un rôle significatif dans les interactions écologiques ».

Les résines phénoliques, dont le terme s'applique à des exsudats sporadiquement produits par certaines plantes de type angiospermes, sont généralement constituées à la fois de composés à structure phénolique (comprenant au moins un groupe aromatique portant un ou plusieurs groupement hydroxyles), et de composés terpéniques. Ces résines, auxquelles nous ne nous intéresserons pas spécifiquement dans le cadre de ces travaux ont plutôt été utilisées en médecine ou comme source de biomasse pour la production de biocarburant (Langenheim, 2003).

Les résines terpéniques sont spontanément exsudées par un grand nombre de plantes, leur conférant ainsi une facilité d'accès qui a fait leur succès notamment en tant qu'adhésifs et revêtements (Croteau et Johnson, 1985 ; Helwig et al., 2008 ; Mayyas, 2013). Nous développerons dans la partie II la chimie, basée essentiellement sur des mono-, sesqui-, di- ou tri-terpénoïdes, et l'utilisation des différentes résines terpéniques. Les résines terpéniques fossiles, comme l'ambre, ont été quant à elles plutôt utilisées dans un cadre artistique (joaillerie par exemple). Nous ne détaillerons pas ici leur chimie particulière.

I.2. LES GOUDRONS

Les goudrons, que l'on connaît principalement sous les termes de poix (produit de chauffe de bois de conifères) ou de brai (qui désigne aujourd'hui dans la majorité des cas un produit issu de la chauffe d'écorce de bouleau), sont probablement les matériaux rois dans la grande famille des enduits. Ils doivent certainement ce statut particulier à des propriétés adéquates telles que leur texture visqueuse qui les rend faciles d'application ou encore leur hydrophobicité, condition *sine qua non* pour leur utilisation dans un calfatage* (partie IV.5.1.a) de navire par exemple. La partie IV sera entièrement consacrée aux goudrons de conifères, qui sont au cœur même de ce travail. Des définitions plus précises des termes utilisés seront notamment proposées. Le brai de bouleau (famille des Bétulacées), qui n'a pas été particulièrement étudié dans le cadre de ce travail, est une substance largement utilisée en Europe (Hayek et al., 1990) au moins depuis le Néolithique (Mazza et al., 2006 ; Sulgostowska, 1997), et ce principalement en tant qu'adhésif (Regert et Rolando, 2002).

I.3. LES BITUMES

La Mésopotamie est certainement un des berceaux les plus importants de l'utilisation du bitume pour le calfatage* des embarcations (Connan, 2012), pratique qui a perduré en Iraq jusqu'au siècle dernier. Les plus anciens témoignages de cette utilisation sont ainsi des résidus de bitume, utilisés comme revêtement étanche sur des embarcations en roseau, datant de la période Ubaïde (entre 5300 et 4300 avant J.-C. dans la chronologie mésopotamienne) (Connan, 2002a ; Connan et al., 2005 ; Ramin, 1974). Cette utilisation précoce est liée à la nécessité de disposer d'embarcations solides et fiables, alors même que le Golfe Persique est à cette époque le théâtre d'un commerce maritime intensif (Carter, 2006). Le bitume comme agent de calfatage* reste toutefois rare en dehors du Moyen-Orient (Connan, 2002a, 2012). En outre, l'utilisation mixte de bitume et d'un matériel résineux semble être attestée dans le domaine maritime méditerranéen au-delà du XVIème siècle (Burger et al., 2009 ; Rozet, 1837)[5].

D'autre part, l'utilisation de bitume comme revêtement imperméabilisant pour la surface interne de poteries probablement destinées au transport de denrées alimentaires a aussi été prouvée (Stern et al., 2008a). Les bitumes ou mélanges bitumineux ont aussi été utilisés au cours des siècles à des fins ornementales (fabrication de parures) (Connan et al., 2006), décoratives (Connan et al., 2004), en tant qu'adhésifs par exemple pour la fabrication d'outils (Boëda et al., 1996 ; Hauck et al., 2013) ou encore lors des pratiques funéraires en Égypte ancienne (Nissenbaum, 1992), parfois en association avec de la poix végétale (Lémery, 1698).

La chimie des bitumes est complexe et comprend des espèces moléculaires variées (tableau I-1 et figure I-1). On la décrit généralement selon deux groupes : les maltènes, caractérisés par leur solubilité dans le *n*-heptane, et les asphaltènes, macromolécules qui précipitent dans ce même solvant (Trifilieff, 1987). Les maltènes sont subdivisés en trois familles selon leur polarité (Beghin, 2003 ; Connan, 2012).

Les bitumes altérés (c'est généralement le cas des échantillons étudiés en contexte archéologique) présentent une très faible proportion de dérivés saturés et aromatiques, parfois moins de 1% - alors qu'ils peuvent représenter jusqu'à 70% d'un bitume non impacté par les facteurs environnementaux -, et en conséquence une composante macromoléculaire très enrichie pouvant représenter plus de 99% (Connan, 2012 ; Lemoine, 1996).

[5] La substance à laquelle il est fait référence dans le texte de Rozet est mal définie puisqu'il est fait mention de « goudron de résine ».

Composantes du bitume		Constitution chimique
Maltènes	Dérivés saturés	Hydrocarbures aliphatiques (Alcanes saturés à chaîne linéaire ou ramifiée, stéranes, hopanes…)
	Dérivés aromatiques	Hydrocarbures aromatiques (familles des stéroïdes et hopanoïdes, notamment, pouvant présenter des fonctionnalités soufrées ou oxygénées …)
	« Résines[6] »	Macromolécules hydrocarbonées présentant de nombreux noyaux aromatiques polycondensés, portant des groupements fonctionnels et des chaînes alkyles Présence d'hétéroatomes (N, O, S)
Asphaltènes		

Tableau I-1 : Composition chimique d'un bitume (d'après Beghin, 2003 ; Connan, 2012 ; Lemoine, 1996 ; Trifilieff, 1987).

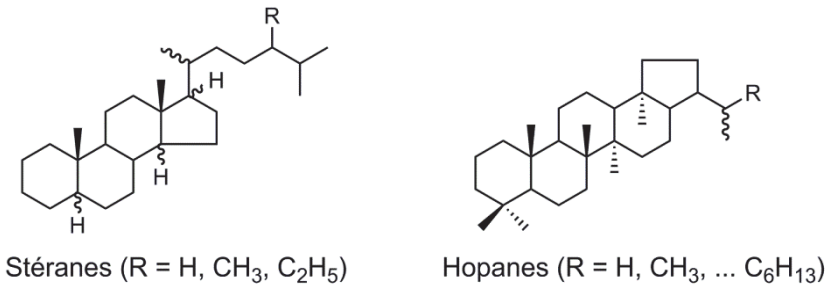


Figure I-1 : Structure des stéranes et des hopanes, constituants des bitumes.

I.4. LES CIRES NATURELLES

Les cires naturelles proviennent à la fois du royaume animal et du royaume végétal. Dans le premier cas, la cire d'abeille est probablement la plus connue. Il faut remonter jusqu'à la Préhistoire pour trouver les premières traces de son utilisation en tant qu'agent imperméabilisant (Heron et al., 1994 ; Regert et al., 2001). Les grandes civilisations ont ensuite reconnu les vertus de la cire d'abeille et ont diversifié ses usages : ainsi, les Égyptiens auraient notamment adopté ce matériau à la fois comme ingrédient dans les baumes funéraires (Colombini et al., 2000b ; Connan, 2002b ; Łucejko et al., 2012), en construction navale, dans l'art pictural (Regert et al., 2001), mais aussi en art plastique pour la confection de statuettes (Benson et al., 1978). Les Grecs et les Romains ont aussi adopté la cire d'abeille (Regert et al., 2001) en tant qu'agent imperméabilisant (Connan, 2002a) ou de traitement de surface, ou encore dans la confection de vernis (Laurie, 1910). Garnier et al. (2002) rapportent aussi la preuve de l'utilisation de cire d'abeille par la civilisation Étrusque en tant qu'agent

[6] Le terme de « résine » utilisé en chimie pétrolière ne doit pas être confondu avec celui défini auparavant. Il ne désigne ici que la fraction la plus polaire des maltènes.

imperméabilisant dans des céramiques bucchero[7]. Des fragments de poteries anglo-saxonnes datées d'entre le VIIème et le XIXème siècle (Baeten et al., 2013) ont aussi livré un témoignage intéressant de l'usage de cire d'abeille. Si l'on considère l'utilisation de ce matériau pour le calfatage* des embarcations, celui-ci est toutefois souvent réalisé avec un mélange obtenu par ajout de poix à la cire d'abeille. Cet assemblage constituait ce que Pline l'Ancien qualifiait de « zopissa ». Une épave grecque archaïque datant de la fin du VIIème siècle avant notre ère (Connan, 2002a) atteste d'ailleurs de l'utilisation de *zopissa*.

La cire d'abeille restera en usage jusqu'au XXème siècle, comme liant pour les peintures (exemple de la technique à l'encaustique) (Van den Berg, 2003 ; Cuní et al., 2012) puis avec le développement important de la céroplastique en anatomie[8] (Bonaduce et Colombini, 2004 ; Kenndler et Mairinger, 1990 ; Regert et al., 2006 ; SFIIC, 2001). Elle reste aussi utilisée en Asie à des fins de calfatage* en mélange avec une résine de Dipterocarpacée (Aubaile-Sallenave, 1987). Nous pouvons toutefois citer d'autres cires animales, comme par exemple la cire blanche chinoise, sécrétée par une cochenille, *Coccus ceriferus*, et adoptée traditionnellement en médecine locale et dans la fabrication de bougies (Silliman, 1871), l'ambre gris, concrétion intestinale du cachalot, interdite de commerce aujourd'hui mais qui a connu des usages variés par le passé (cosmétiques, fabrication de bougies, protection textile…) (Graber, 2007), et enfin la lanoline sécrétée par les glandes sébacées des moutons, largement utilisée en pharmaceutique et cosmétique (Martini, 2011).

Les cires végétales sont quant à elles, bien que largement répandues, d'utilisation assez récente, et l'on peut citer en exemple la cire de carnauba, issue d'un palmier et notamment utilisée aujourd'hui à des fins de conservation, la cire de jojoba et la cire de candellila obtenue à partir de différentes espèces d'euphorbiacées. Ces cires végétales sont aussi largement rencontrées dans le domaine cosmétique, alimentaire, pharmaceutique (Lecomte, 2009).

En termes moléculaires, le terme « cire » comprend un assemblage varié de matériaux, constitué d'hydrocarbures, acides, alcools et esters à longue chaîne (Garnier et al., 2002 ; Langenheim, 2003 ; Mills et White, 1994 ; Regert et al., 2001 ; Tulloch, 1972, 1973). Il faut entendre par esters, dans le cas des cires, des composés constitués d'une partie acide gras et d'une partie alcool gras, ce qui les différencie des graisses constituées de triesters de glycérol

[7] Le bucchero désigne une céramique étrusque noire et brillante, finement tournée et souvent décorée.
[8] Si la céroplastique existe en effet depuis des temps reculés, c'est principalement depuis le XVIIème siècle et sa mise au service de la science qu'elle retient l'attention.

(partie I.5). La composition chimique des cires est souvent modifiée avec le temps ou par l'action de l'homme, qui chauffait souvent les cires avant utilisation ; toutefois, les profils particuliers d'alcanes et d'esters à longue chaîne permettent tout de même de reconnaître une cire, dont de nombreux artefacts ont été retrouvés en contexte archéologique (Garnier et al., 2002).

I.5. LES HUILES ET LES GRAISSES

La chimie des huiles et des graisses est complexe et a notamment fait l'objet d'un travail de thèse en contexte archéologique au laboratoire de Biogéochimie Moléculaire (Bastien, 2011). Ces matériaux sont chimiquement décrits comme étant des mélanges de triglycérides, ou triacylaglycérols (TAG), c'est-à-dire des triesters du glycérol (triol) et d'acides gras à chaîne longue (figure I-2). Ils sont généralement mixtes, ou hétérogènes, ce qui signifie qu'au moins deux des trois acides gras portés par le glycérol sont de natures différentes. Si les trois acides gras du TAG sont identiques, on parle alors de triglycéride homogène.

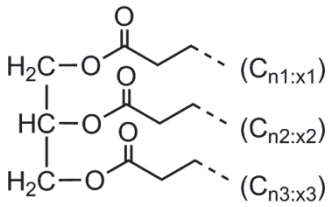


Figure I-2 : Structure d'un triglycéride (n: nombre d'atomes de carbone, x: nombre d'insaturations).

Une huile et une graisse se distinguent physiquement par leur consistance à température ambiante : l'huile est liquide alors que la graisse se présente à la même température sous une forme solide. Ces différences de propriétés sont liées à la nature des acides gras constituant leurs triglycérides, qui peuvent différer, notamment, par le degré d'insaturation et par les proportions entre les différents acides gras.

Les graisses animales sont riches en acides gras saturés, principalement l'acide palmitique ($C_{16:0}$) et l'acide stéarique ($C_{18:0}$) (figure I-3). Elles sont largement appréciées dans l'industrie alimentaire, mais entrent aussi dans la composition de certains cosmétiques, notamment égyptiens (Bastien, 2011).

Les huiles végétales contiennent, de plus, des acides gras possédant plus ou moins d'insaturations, et ce en quantité importante contrairement aux graisses animales. Elles peuvent d'ailleurs être classées en plusieurs groupes en fonction de leur composition (Bastien,

2011): les huiles siccatives* sont essentiellement des huiles dites linoléniques, car riches en acide linolénique ($C_{18:3}$) (figure I-3). À l'instar de l'huile de lin, leur propension à la polymérisation en a fait des matériaux de choix en tant que vernis picturaux (Van den Berg, 2003). Les huiles semi-siccatives* possèdent des propriétés intermédiaires, et sont par exemple, comme l'huile de sésame, riches en acide linoléique ($C_{18:2}$) (figure I-3). Ces huiles sont principalement utilisées dans le domaine alimentaire. Enfin, les huiles riches en acides gras saturés (par exemple l'acide palmitique et l'acide stéarique dans le beurre de cacao) et les huiles oléiques, caractérisées par une teneur élevée en acide oléique ($C_{18:1}$) (figure I-3), forment les huiles non-siccatives*. On leur réserve essentiellement un usage alimentaire, un exemple connu étant l'huile d'olive.

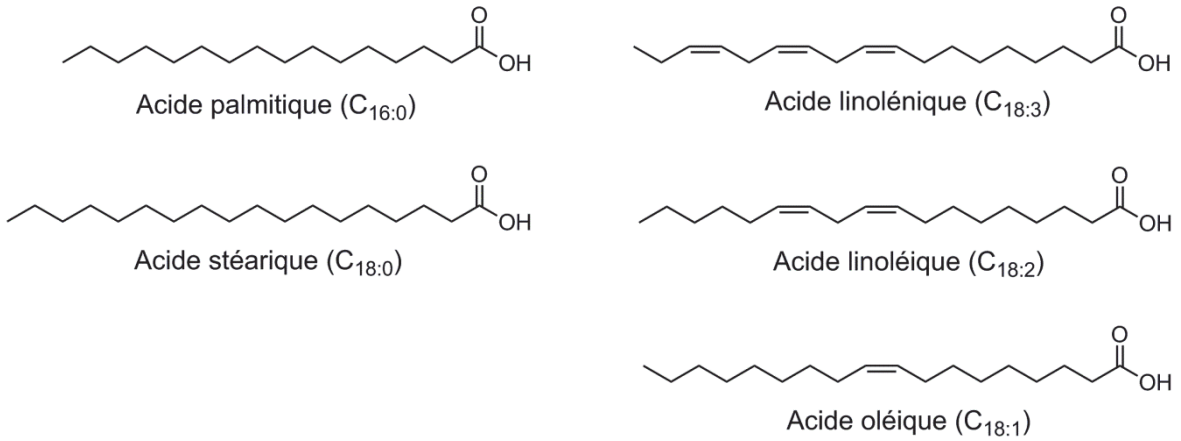


Figure I-3 : Acides gras majoritaires des graisses animales et huiles végétales.

Ainsi, les huiles et graisses pures ne sont pas spécifiquement connues en tant qu'enduits à proprement parler (excepté dans l'art pictural) mais leur utilisation est attestée en association avec d'autres substances telles que les résines ou les goudrons (Charrié-Duhaut et al., 2009b) dans le domaine du calfatage* des navires (cf. chapitre 3).

I.6. CONCLUSION

L'inventaire présenté dans cette partie n'est bien entendu pas exhaustif et l'on aurait pu s'attarder sur les gommes des plantes ou encore les matériaux protéiques (Mills et White, 1994). Il a toutefois pour but de mieux comprendre le contexte du sujet et l'intérêt particulier qui peut être porté aux goudrons et aux résines de conifères, les résines terpéniques et leur chimie faisant d'ailleurs l'objet de la partie suivante.

II. LES RÉSINES TERPÉNIQUES

Les résines terpéniques naturelles sécrétées par les plantes, qui font l'objet de cette partie, sont des matériaux à haut degré de viscosité, la plupart du temps solides ou semi-solides et insolubles dans l'eau. Comme cela a été évoqué précédemment, les résines terpéniques doivent leur nom aux molécules qui les constituent et qui font partie de la famille dite des terpènes ou terpénoïdes, ces deux termes étant indifféremment employés pour désigner la même chose. Les résines terpéniques sont aussi parfois qualifiées de résines naturelles, afin de les opposer aux matériaux synthétiques.

Les terpènes sont des molécules naturelles qui possèdent une origine biosynthétique commune et ont tous un squelette basé sur l'assemblage d'unités isopréniques en C_5 (Burger, 2008 ; Langenheim, 2003 ; Meyer, 2004 ; Mills et White, 1994 ; Mostafa, 2008). Ils se distribuent de la façon suivante en différents groupes : les hemiterpénoïdes en C_5, les monoterpénoïdes en C_{10}, les sesquiterpénoïdes en C_{15}, les diterpénoïdes en C_{20}, les sesterterpénoïdes en C_{25}, les triterpénoïdes en C_{30} et les tétraterpénoïdes en C_{40}. L'ajout d'unités isopréniques additionnelles forme les polyisoprénoïdes (Dewick, 2001). Les terpènes sont présents dans la grande majorité des êtres vivants mais présentent leur plus grande variabilité structurale au sein du règne végétal. Cette grande diversité structurale est associée à une grande diversité de propriétés physiques et chimiques et d'activité biologique, ce qui a conduit à des applications très diverses notamment par le monde industriel (cosmétiques, parfums, agroalimentaires…) (Rodrigues-Corrêa et al., 2013).

Un rappel sur la biosynthèse des terpènes est proposé dans une première partie avant de s'attarder sur leur rôle physiologique. Il sera ensuite intéressant de donner quelques généralités sur les résines triterpéniques et diterpéniques, afin de bien montrer leur diversité au sein du règne végétal. Nous terminerons enfin cette partie par un aperçu de la multiplicité des domaines ayant mis ou mettant en jeu l'usage de ces résines terpéniques.

Remarque : Afin de simplifier la lecture, le simple terme « résine » qualifiera par la suite une résine terpénique végétale.

II.1. BIOSYNTHÈSE DES TERPÈNES

L'étude structurale systématique des terpènes a plus d'un siècle à l'heure d'aujourd'hui, Wallach ayant été le premier en 1887 à proposer l'existence de motifs isopréniques et de leur condensation tête à queue pour la formation d'une multitude de

composés chimiques (Wallach, 1887). Les avancées toujours plus importantes en synthèse organique et chimie analytique et bioanalytique ont conduit petit à petit à une meilleure compréhension de la synthèse de ces molécules si importantes pour tous les organismes vivants. Si les terpènes sont basés sur l'assemblage d'unités en C5, c'est en fait l'isopentényl diphosphate (ou pyrophosphate) (IPP) (figure I-4), connu sous le nom d'isoprène actif, qui est à l'origine des molécules terpéniques, d'où l'origine du nom « isoprénoïdes », également utilisé pour désigner ces composés. Ceci constitue la « règle isoprénique », énoncée pour la première fois en 1953 (Ruzicka, 1953). Deux voies de synthèse peuvent conduire à la formation d'une molécule d'IPP ou de son isomère[9], le diphosphate (DMAPP) (figure I-4) : la voie de l'acide mévalonique (MVA) et la voie du méthyl érythritol phosphate (MEP), plus récemment mise en évidence (Dewick, 2001 ; Langenheim, 2003 ; Rohmer, 2003 ; Rohmer et al., 1993). Les étapes majeures de ces deux voies de biosynthèse sont présentées succinctement ci-dessous.

II.1.1. Voie de l'acide mévalonique

La voie du mévalonate ou de l'acide mévalonique (MVA), certainement la plus largement décrite, est résumée en figure I-4 (Dewick, 2001 ; Meyer, 2004).

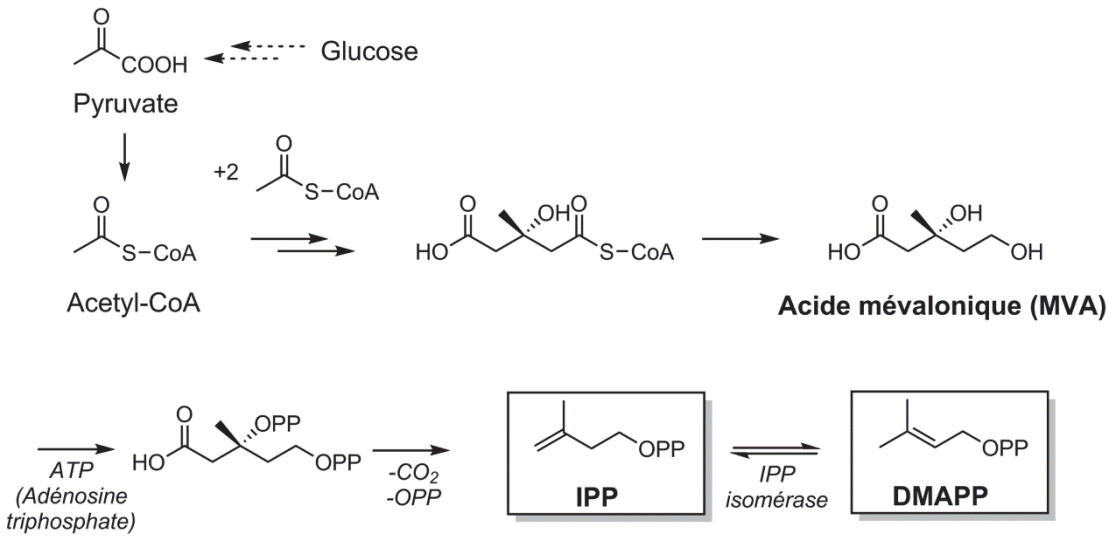


Figure I-4 : Schéma de biosynthèse de l'isopentényl diphosphate (IPP) par la voie de l'acide mévalonique (adapté de Dewick, 2001 et Meyer, 2004).

La biosynthèse des terpénoïdes selon la voie du mévalonate est présente chez les animaux, les champignons, chez quelques eubactéries, chez les archées ainsi que dans le cytoplasme des végétaux (Meyer, 2004). Chez ces derniers, cette voie est à l'origine des

[9] L'isomérisation se fait par une enzyme, l'IPP isomérase.

sesqui- et triterpènes et s'opère dans le cytosol et le réticulum endoplasmique au sein de la cellule (Jux et al., 2001 ; Langenheim, 2003).

La condensation de deux molécules d'acétyl coenzyme A (aussi nommé acétyl-CoA, il est formé à partir du pyruvate, issu du métabolisme du glucose (Eisenreich et al., 2004 ; Jux et al., 2001)) conduit à la formation de l'acétoacétyl-CoA. L'addition d'une troisième molécule d'acétyl-CoA puis une étape de réduction conduisent à l'acide mévalonique (MVA). Ce dernier mène à une unité isoprénique phosphorylée (IPP) après différentes étapes réactionnelles (figure I-4) (Burger, 2008 ; Eisenreich et al., 2004 ; Meyer, 2004 ; Mostafa, 2008). Par isomérisation, la molécule d'IPP conduit au diméthylallyl diphosphate (DMAPP, favorisé).

II.1.2. Voie du MEP (méthyl érythritol phosphate)

La voie du mévalonate a longtemps été considérée comme la seule conduisant à la biosynthèse des terpénoïdes (Eisenreich et al., 2004 ; Rohmer, 2003), mais il s'avère en réalité que si c'est effectivement la seule voie utilisée par exemple dans le règne animal, la voie du MEP (figure I-5) est par contre très répandue parmi les autres organismes vivants. Cette seconde voie de biosynthèse, aussi appelée la voie indépendante du mévalonate (Eisenreich et al., 2004), n'a toutefois été découverte que récemment. Son existence a été mise en évidence en premier lieu chez certains microorganismes (Rohmer et al., 1993) puis chez plusieurs eubactéries, chez les algues, et chez certains végétaux supérieurs (Meyer, 2004) dans les plastides, organites au sein desquels se déroulent la photosynthèse, la synthèse et le stockage d'un certain nombre de composés (Burger, 2008 ; Eisenreich et al., 2004 ; Lichtenthaler et al., 1997 ; Rohmer, 2003). Il s'est avéré que les mono- et diterpènes des plantes sont synthétisés par cette voie de biosynthèse (Eisenreich et al., 2004 ; Jux et al., 2001 ; Langenheim, 2003).

Les premiers précurseurs (figure I-5) sont le pyruvate et le D-glyceraldéhyde-3-phosphate (GAP), tous deux résultant du métabolisme du glucose (Eisenreich et al., 2004 ; Meyer, 2004). Le premier intermédiaire formé est le 1-deoxy-D-xylulose 5-phosphate (DOXP) par une réaction catalysée par la 1-désoxy-D-xylulose 5-phosphate synthase (DXS). Un réarrangement intramoléculaire couplé à une étape de réduction conduit ensuite au 2-C-méthyl-D-érythritol 4-phosphate (MEP), qui a donné son nom à cette voie de biosynthèse et qui possède déjà le motif isoprénique à 5 atomes de carbone. Cette molécule (MEP) peut ensuite être convertie en IPP par une séquence complexe (figure I-5) (Dewick, 2001 ; Eisenreich et al., 2004 ; Langenheim, 2003 ; Meyer, 2004 ; Rohmer, 2003).

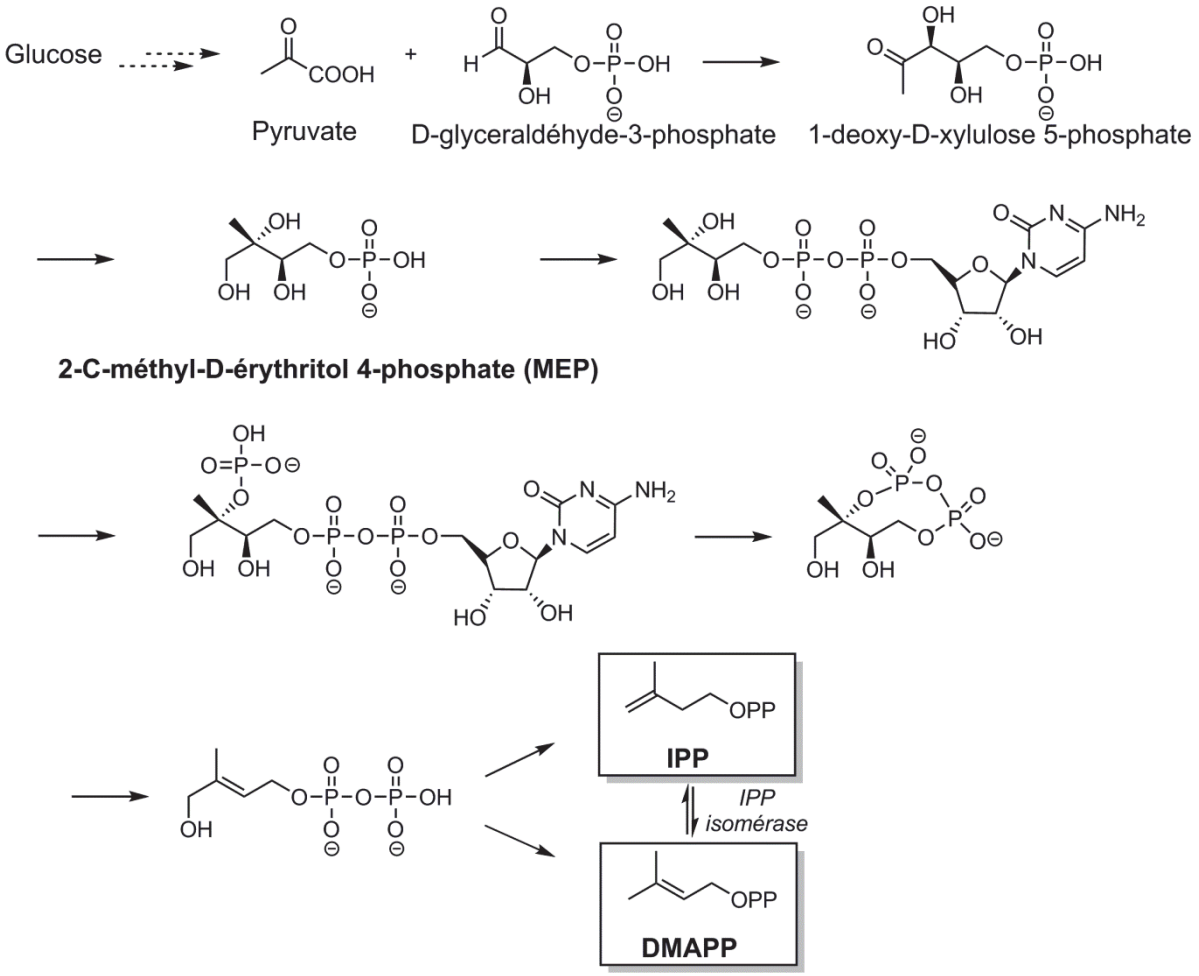


Figure I-5 : Schéma de biosynthèse de l'isopentényl diphosphaste (IPP) par la voie du MEP (adapté de Meyer, 2004 et Rohmer, 2003).

II.1.3. Formations des terpènes

La construction des terpènes peut par la suite se dérouler (dans des compartiments distincts de la cellule au sein du règne végétal) à partir des molécules d'IPP et de DMAPP, ainsi biosynthétisées par une voie ou l'autre (figure I-6) (Croteau et Johnson, 1985 ; Dewick, 2001). L'addition d'une unité d'IPP sur une unité de DMAPP conduit à un précurseur à 10 atomes de carbone : le géranyl diphosphate (GPP), qui est à l'origine de la biosynthèse des monoterpènes. Les sesquiterpènes sont formés à partir du farnésyl diphosphate (FPP), précurseur en C_{15} formé par addition de deux molécules d'IPP sur le DMAPP. Ces composés (monoterpènes et sesquiterpènes) sont des composés volatils qui vont conférer une certaine fluidité à la résine (Langenheim, 2003)[10]. Par addition de trois molécules d'IPP au DMAPP, on obtient une molécule précurseur des diterpènes : le géranylgéranyl diphosphate (GGPP).

[10] Ils sont d'ailleurs les principaux constituants terpéniques de ce que l'on appelle « huiles essentielles ».

Les molécules de GPP, FPP et GGPP sont formées par condensation tête à queue des unités isopréniques (Dewick, 2001). Les triterpènes (composés en C_{30}) sont quant à eux formés à partir du squalène, résultant de la dimérisation de deux molécules de FPP. Par dimérisation de deux molécules de GGPP est enfin formé le phytoène, à l'origine des caroténoïdes. Le squalène et le phytoène présentent une liaison queue à queue liant, respectivement, deux unités isopréniques régulières en C_{15} ou en C_{20}[11]. Les réactions de cyclisation, de réarrangement, de perte de carbones qui s'ensuivent à partir de ces différents précurseurs non cycliques sont à l'origine des divers squelettes carbonés connus (Ruzicka, 1953), les structures de plus de 30 000 terpènes ayant déjà été élucidées à ce jour (Keeling et Bohlmann, 2006b).

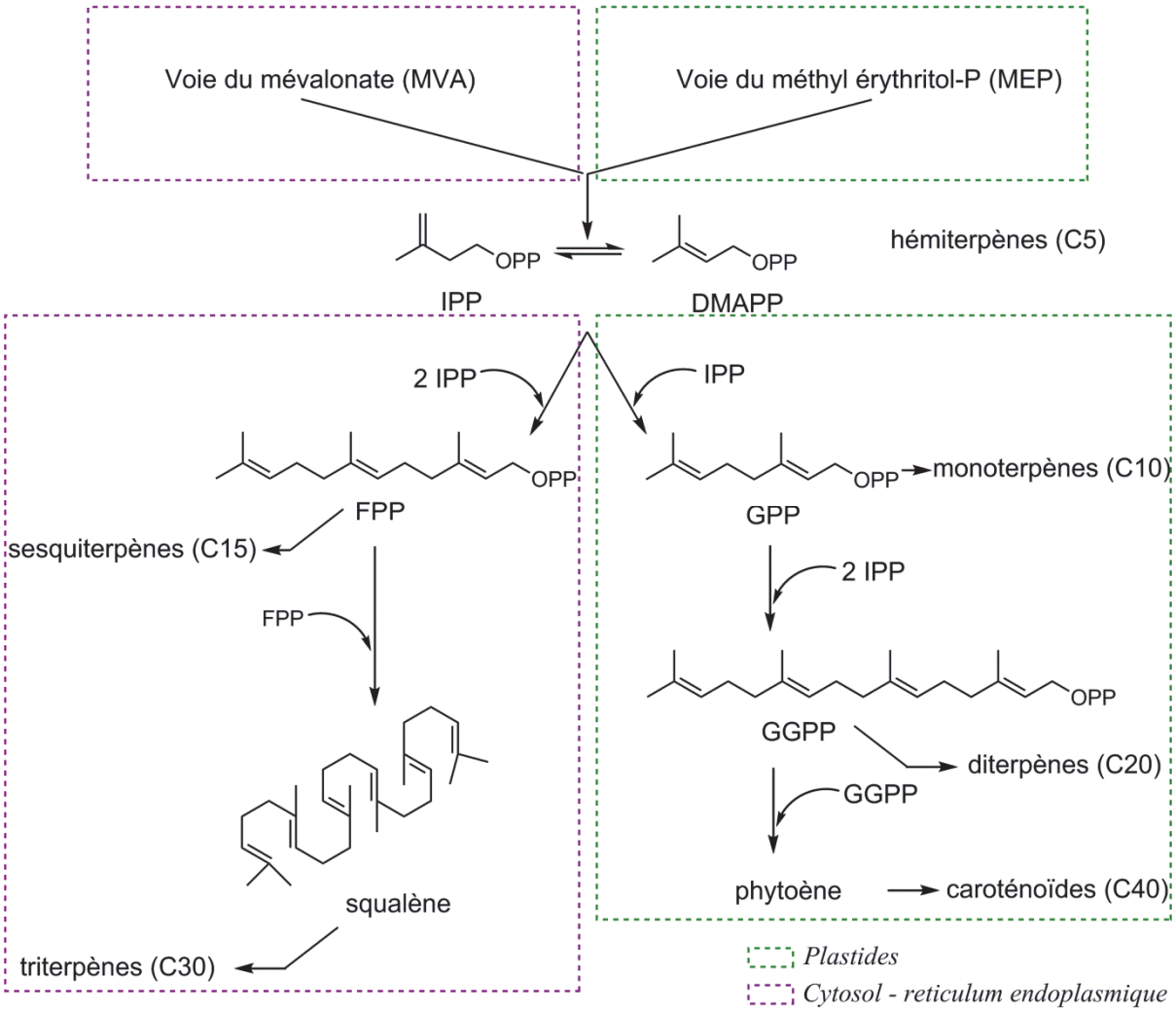


Figure I-6 : Schéma général de biosynthèse des isoprénoïdes à partir d'isopentényl diphosphate (IPP) chez les végétaux.

[11] La figure I-6 ne présente en réalité qu'un schéma simplifié de biosynthèse des isoprénoïdes majeurs chez les plantes. Il existe en effet des occurrences d'autres types de molécules terpéniques résultant de couplages variés des unités IPP (Behrens et al., 2000 ; Heissler et al., 1984), à l'image par exemple des isoprénoïdes hautement ramifiés ou HBI (highly branched isoprenoids) (Belt et al., 2000 ; Massé et al., 2004).

Cette grande diversité structurale des terpènes est en grande partie due à la variété existante au niveau des terpènes synthétases, ou cyclases, enzymes catalysant la formation des squelettes à partir des composés terpéniques acycliques décrits en figure I-6, ainsi qu'à la possibilité de formation d'une multitude de structures à partir de l'action d'une seule terpène synthétase (Bohlmann et al., 1998 ; Cane, 1990 ; Chen et al., 2011 ; Croteau, 1987 ; Keeling et al., 2011 ; Phillips et al., 2006 ; Trapp et Croteau, 2001).

On notera d'autre part avec intérêt que le phénomène de compartimentation du métabolisme des plantes (Lichtenthaler et al., 1997) induit une régulation indépendante de la synthèse des terpènes dans différentes parties cellulaires (figure I-6) et est de fait à l'origine d'une spécificité importante : à l'exception de quelques résines de Burséracées, les résines terpéniques contiennent soit des diterpènes, soit des triterpènes (Langenheim, 2003). Ce schéma de biosynthèse compartimenté reste cependant extrêmement simpliste, car de nombreux échanges peuvent avoir lieu entre les différents compartiments de la cellule au sein desquels se déroule la biosynthèse. Les deux voies du MVA et du MEP restent ainsi fortement interconnectées (Burger, 2008 ; Eisenreich et al., 2004 ; Jux et al., 2001 ; Meyer, 2004 ; Piel et al., 1998).

En archéologie moléculaire, il est par contre important de rappeler que quelques séries de squelettes terpéniques sont caractéristiques de certaines familles de plantes, voire de certains genres (Burger et al., 2009, 2011). C'est pourquoi l'étude précise du squelette carboné des molécules présentes dans des résidus archéologiques est réellement capitale, car l'identification de biomarqueurs - molécules ayant conservé un squelette carboné suffisamment spécifique pour être reliées à un précurseur moléculaire - peut permettre de déterminer l'organisme producteur.

II.2. RÔLE PHYSIOLOGIQUE DES TERPÈNES

La plupart des terpènes ne jouent pas de rôle prédominant dans la croissance et le développement des plantes et ils ne sont donc pas en cela des métabolites dits « primaires ». On peut tout de même peut-être citer les stérols (issus de triterpènes) comme métabolites primaires, car ils sont des constituants membranaires essentiels des cellules. Le cholestérol, par exemple, agit sur la perméabilité, la fluidité et la stabilité des membranes cellulaires. Les caroténoïdes (tétraterpènes) ont aussi un rôle important en tant que pigments dans la photosynthèse ou encore dans la protection des tissus des plantes vis-à-vis des effets de la photooxydation (Eisenreich et al., 2004). Les gibbérellines, hormones végétales à structure

diterpénique ont quant à elles un rôle de régulateur de croissance (Miransari et Smith, 2014). La majorité des terpènes connus sont toutefois des métabolites dits « secondaires », c'est-à-dire n'ayant pas de rôle vital dans les processus métaboliques ou physiologiques des plantes (Langenheim, 2003). Si l'on a longtemps cru que les terpènes n'étaient en quelque sorte que des « déchets », il s'avère cependant qu'ils ont un rôle important dans le système de défense des plantes contre les agents pathogènes (certains terpènes peuvent par exemple être toxiques pour certains insectes, à l'instar des diterpènes des résines de *Pinus* (pins), qui possèdent à la fois une activité antifongique et insecticide) mais aussi dans de nombreuses interactions entre les plantes ou entre plantes et animaux (Croteau et Johnson, 1985 ; Fraga, 1994 ; Keeling et Bohlmann, 2006a ; Mostafa, 2008 ; Piel et al., 1998 ; Schmelz et al., 2011 ; Wagner et al., 1983). Un certain nombre de terpènes possèdent en effet des propriétés toxiques, répulsives ou attractives pour d'autres organismes. Ainsi, l'accumulation de résine dans les tissus ligneux peut résulter d'un processus physiologique normal, ou être une réponse induite par un traumatisme ou une infection (Croteau et Johnson, 1985).

II.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES TRITERPÉNIQUES

Les résines triterpéniques sont en grande partie produites par les angiospermes[12] des familles de *Burseraceae* (Burséracées), *Dipterocarpaceae* (Dipterocarpacées) et *Anacardiaceae* (Anacardiacées). Les composés non volatils majoritairement rencontrés dans ces résines sont de type triterpénique, et principalement basés sur des squelettes pentacycliques de type lupane, ursane et oléanane, et tétracycliques de type dammarane et euphane (figure I-7) (Burger, 2008 ; Burger et al., 2011 ; Langenheim, 2003 ; Mills et White, 1977).

Les sesquiterpènes dominent généralement quant à eux la fraction volatile et peuvent représenter une part importante de ces résines (Langenheim, 2003). Ils présentent une variabilité importante entre les différentes familles étudiées.

Nous donnons par la suite quelques-unes des caractéristiques les plus intéressantes quant à la composition en triterpènes des résines de *Burseraceae*, *Dipterocarpaceae* et *Anacardiaceae*.

[12] La famille des Fabacées, évoquée en partie II.4.2.f, est une des rares exceptions de l'embranchement des angiospermes à produire des résines à prédominance diterpénique.

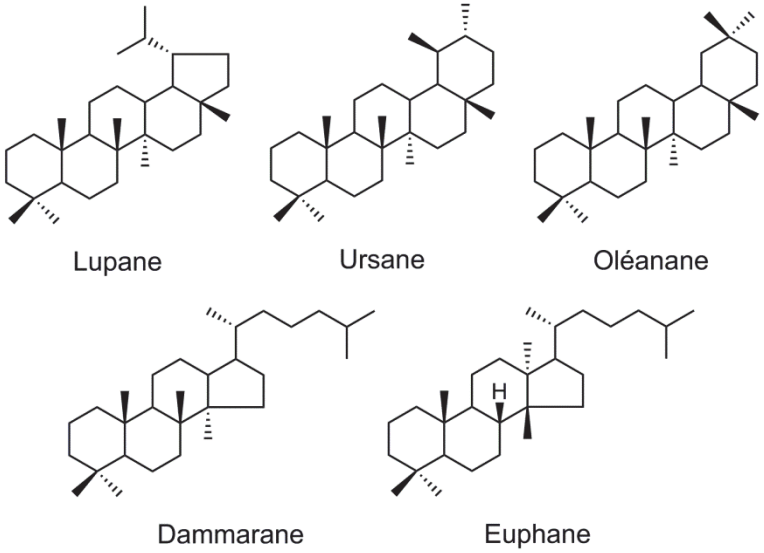


Figure I-7 : Principaux squelettes triterpéniques caractérisant les résines de Burséracées, Diptérocarpacées, et Anacardiacées.

II.3.1. Famille des Burséracées

Il s'agit d'une vaste famille constituée de plus de 600 espèces réparties en plusieurs genres tels que *Canarium*, *Boswellia*, *Bursera, Commiphora* et *Protium*. La diversité structurale est particulièrement importante au sein de ce taxon, les triterpènes majoritaires étant basés sur des squelettes lupane, oléanane, ursane mais aussi euphane (figure I-7) (Langenheim, 2003).

Les Burséracées sont probablement la famille d'angiospermes dont les résines ont été les plus utilisées par les hommes. Le genre *Canarium* est à la source des élémis (Cotterrell et al., 1970), majoritairement décrits chimiquement par de grandes proportions des β- et α-amyrines (Cartoni et al., 2004) (figure I-8). Les résines élémis sont devenues populaires en Europe dès le début du XVIème siècle, en étant principalement utilisées à des fins thérapeutiques (Chomel, 1782), notamment dans le cas de traitements externes d'ulcères.

L'oliban (encens)[13] et l'élémi d'Afrique sont produits par les arbres du genre *Boswellia*, les principales espèces exploitées étant *Boswellia carterii*, *Boswellia papyrifera, Boswellia sacra* et *Boswellia serrata* pour l'oliban et *Boswellia frereana* pour l'élémi d'Afrique. La présence d'acides boswelliques (figure I-8) est caractéristique de ces deux matériaux (Fattorusso et al., 1983 ; Mathe et al., 2007). Les exsudats des arbres du genre *Boswellia* présentent aussi la particularité de contenir des diterpènes de type macrocyclique

[13] On notera toutefois que l'oliban, au même titre que la myrrhe, ne sont pas des résines pures à proprement parler mais plutôt ce que l'on pourrait nommer des gommes-résine, une certaine proportion de ces matériaux étant soluble dans l'eau.

(Aksamija, 2012). On les retrouve dans un nombre varié d'applications, notamment en médecine (Aksamija, 2012), mais les traces les plus anciennes indiquent l'utilisation majeure d'encens lors des pratiques rituelles. L'industrie du parfum conserve aujourd'hui l'utilisation de l'oliban, très prisé pour ses tonalités épicées et boisées.

Le genre *Bursera* est à la source de certains « copals du Mexique » et de l'encens utilisés par les Aztèques et les Mayas lors de la célébration de rituels religieux. Ces résines sont principalement caractérisées par une abondance de lupéol et de β-amyrine (figure I-8) (Stacey et al., 2006) ou de 3-*épi*-lupéol (Lucero-Gómez et al., 2014).

La myrrhe et les huiles opopanax correspondent aux exsudats produits par les arbres du genre *Commiphora* (Hanus et al., 2005). Ce genre comprend plus de 200 espèces dont le berceau se situe entre l'Afrique (notamment Madagascar), l'Asie et l'Arabie. Les composés majoritaires dans les échantillons de myrrhes s'avèrent être de type sesquiterpénique. L'histoire de la myrrhe (et dans une moindre mesure, l'opopanax) est en étroite relation avec celle de l'encens et l'on en fait de même grand usage lors des célébrations religieuses depuis la grande époque de l'Égypte antique. On continue à utiliser la myrrhe et l'opopanax en parfumerie où ces résines sont appréciées pour leurs tonalités orientales.

Le genre *Protium*, caractérisé par des proportions majoritaires de β- et α-amyrine (figure I-8) (Stacey et al., 2006), est quant à lui à l'origine d'un nombre important de résines employées à des fins artistiques mais aussi comme encens et parfums.

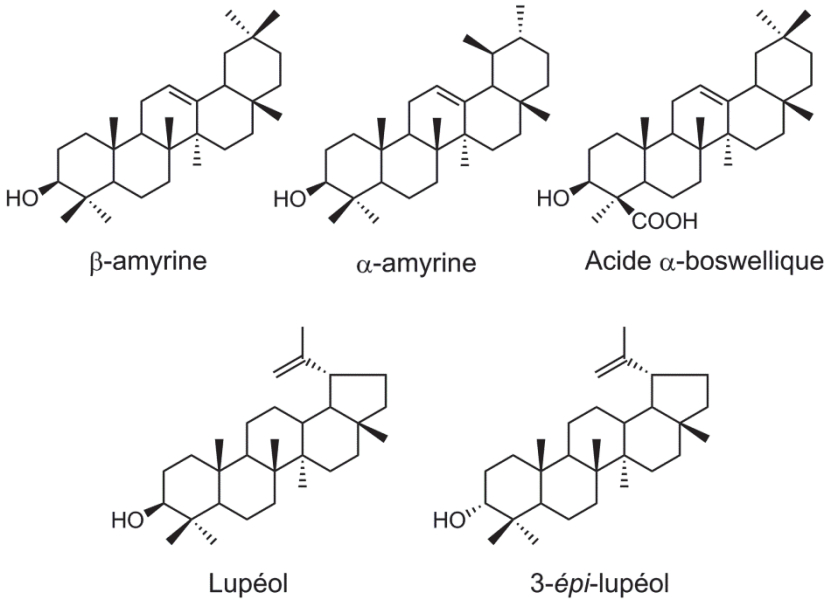


Figure I-8 : Principaux triterpènes identifiés dans les résines de Burséracées.

II.3.2. Famille des Dipterocarpacées

Les Dipterocarpacées, dont il existe plus de 500 espèces réparties majoritairement entre l'Asie, l'Amérique du Sud et quelques régions d'Afrique, produisent les résines de dammar. Quelques genres en sont les producteurs majeurs : *Shorea*, *Hopea*, *Dipterocarpus*, *Vatica* et *Anisoptera* (Burger, 2008 ; Langenheim, 2003).

La fraction non volatile des résines de dammar est caractérisée principalement par des triterpènes tétracycliques de la famille du dammarane (Langenheim, 2003 ; Mills et White, 1977) et pentacycliques de la famille de l'oléanane et de l'ursane (Burger, 2008 ; Burger et al., 2011) (figure I-7).

Les domaines d'application des dammars sont variés et ils ont connu par le passé un fort potentiel attractif à la fois comme encens dans les rituels religieux, dans le domaine maritime pour le calfatage* des embarcations (Burger, 2008), mais aussi dans le domaine pictural en tant que vernis, usage qui persiste encore aujourd'hui.

II.3.3. Famille des Anacardiacées

Les résines mastics produites par la famille des Anacardiacées, constituée par plus de 600 espèces réparties dans les régions tempérées à tropicales, possèdent une composition chimique en triterpènes proche de celle des dammars, bien que présentant une variabilité plus importante (Langenheim, 2003 ; Mills et White, 1977). Les triterpènes fonctionnalisés caractéristiques des résines mastics sont principalement l'acide moronique, l'acide oléanonique, l'acide masticadiènoïque et l'acide isomasticadiènoïque (figure I-9) (Bruni et Guglielmi, 2014).

Le genre *Pistacia*, largement répandu dans le bassin méditerranéen (on peut notamment citer les espèces *Pistacia lentiscus* et *Pistacia atlantica*), est à l'origine de mastics et encens largement exploités depuis l'Antiquité (Clark et al., 2013 ; Nicholson et al., 2011 ; Serpico et White, 2000 ; Stern et al., 2003, 2008b). De nombreux textes attestent ainsi de l'utilisation des résines mastics, pour la production de vernis picturaux (White et Kirby, 2001), dans la confection de liqueurs (Par une société de médecins, 1827), dans le domaine de la cosmétique (Buc'hoz, 1784), ou encore dans la confection de pâtisseries et confiseries comme des chewing-gums[14] (Chomel, 1782), usage qui n'a point été abandonné à l'heure actuelle, notamment sur l'île de Chypre.

[14] On notera d'ailleurs volontiers la relation entre le terme « mastic » et celui de « mastiquer ».

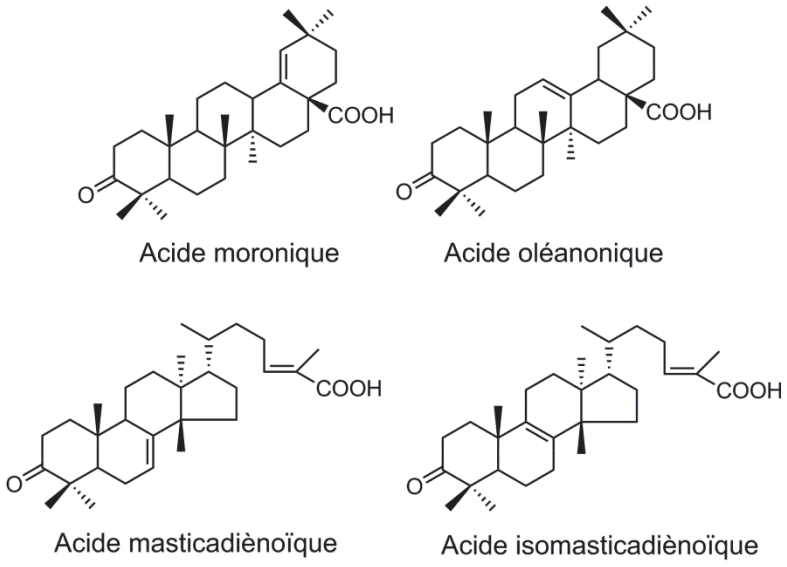


Figure I-9 : Structure des principaux triterpènes caractéristiques des résines mastics.

II.4. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES DITERPÉNIQUES

II.4.1. Les diterpènes

Les diterpènes sont les constituants de base qui forment les résines diterpéniques. Leur importance dans ces travaux nous conduit à décrire brièvement cette famille de terpènes, constitués de 20 atomes de carbone, biosynthétisés à partir du géranylgéranyl diphosphate (Dewick, 2001). Il existe en effet une grande diversité de diterpènes (Croteau et Johnson, 1985) et l'on peut en répertorier environ 2700 à ce jour. Ces molécules sont biosynthétisées à la fois par les végétaux supérieurs (notamment dans les résines de conifères et légumineuses, partie II.4.2) mais aussi par quelques champignons (Mostafa, 2008). S'il existe quelques diterpènes acycliques, comme le phytol ou d'autres molécules de la famille du phytane (figure I-10), la plupart d'entre eux possèdent une structure cyclique et peuvent présenter un squelette carboné mono-, di-, tri- ou tétracyclique, voire pentacyclique pour le cas exceptionnel de la famille des trachylobanes (Croteau et Johnson, 1985 ; Fraga, 1994 ; Kabouche, 2005) (figure I-11). L'ajout de fonctionnalisations et doubles liaisons participe à l'importante diversité structurale des diterpènes.

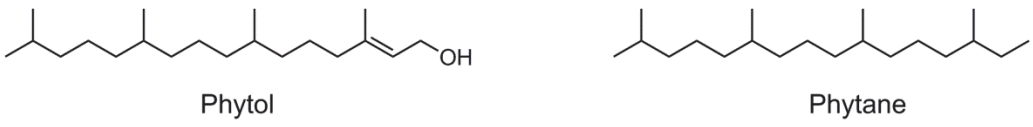


Figure I-10 : Diterpènes à squelette linéaire.

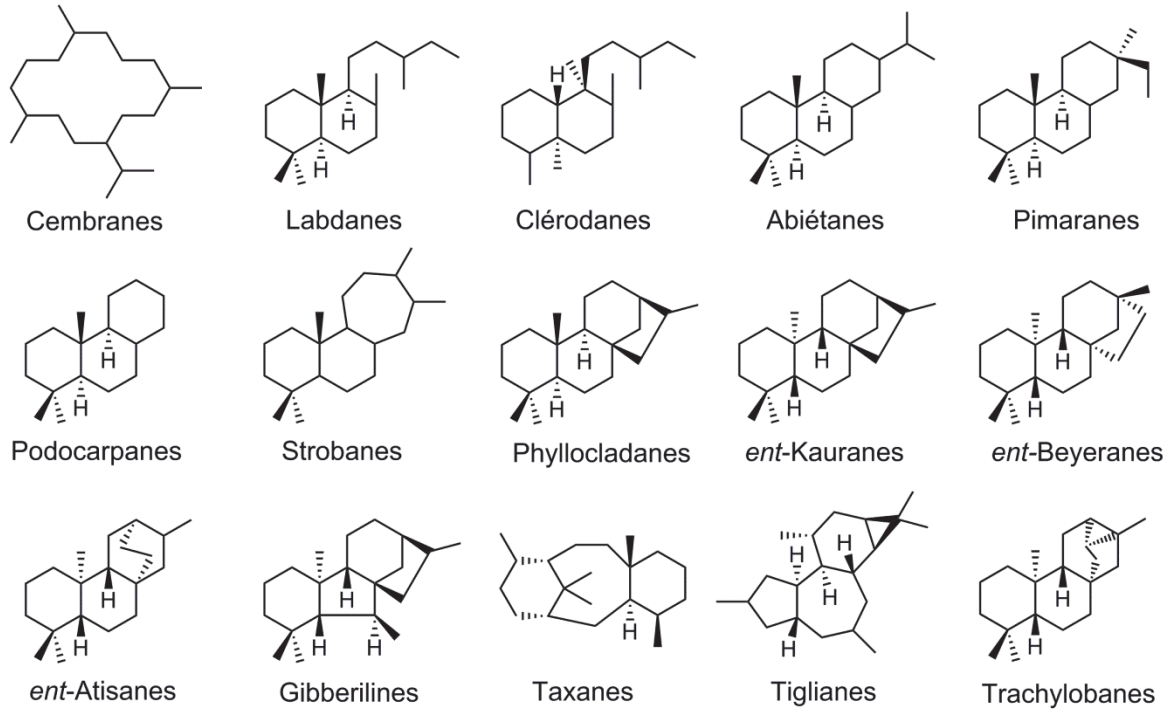


Figure I-11 : Squelettes de quelques familles de diterpènes cycliques[15].

Certains diterpènes sont biologiquement actifs (Bérubé-Gagnon, 2006 ; Dewick, 2001 ; González et al., 2010 ; Park et al., 1995 ; San Feliciano et al., 2007) et peuvent présenter un grand intérêt pharmaceutique. Ainsi, le taxol (figure I-12), un dérivé de la famille des taxanes (figure I-11) isolé pour la première fois en 1971 de l'espèce *Taxus brevifolia* (if de l'ouest), est connu pour ses propriétés anticancéreuses. D'autres diterpènes dérivés de l'abiétane peuvent aussi présenter une activité cytotoxique à l'égard des cellules cancéreuses, notamment dans le cas du cancer du pancréas (Fronza et al., 2012), ou encore présenter d'intéressantes propriétés antibactériennes, antioxydantes, anti-inflammatoires (Moujir et al., 1996 ; Sairafianpour et al., 2001 ; Wang et al. 2007), ou avoir un effet gastroprotecteur (Areche et al., 2007), ce qui explique l'espoir mis dans les recherches pharmaceutiques sur les dérivés diterpéniques. Enfin, certains dérivés labdaniques sont, en ce qui les concerne, impliqués dans la lutte contre les maladies parodontales (Souza et al., 2011).

Le phorbol (figure I-12), dérivé de la famille des tiglianes (figure I-11), au contraire, est reconnu pour sa toxicité et son activité en tant que promoteur de tumeurs.

[15] Le préfixe « *ent* » caractérise les diterpènes biosynthétisés en série énantiomérique par rapport au labdane.

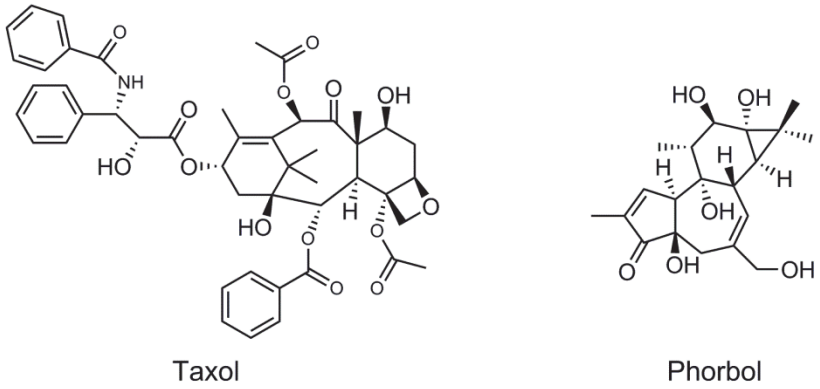


Figure I-12 : Structures du taxol et du phorbol.

II.4.2. Les résines diterpéniques

Les résines diterpéniques sont produites à la fois par les conifères, de l'embranchement des gymnospermes, mais aussi par les légumineuses (*Leguminosae*), appelées plus scientifiquement famille des *Fabaceae* (Fabacées), de l'embranchement des angiospermes, moins importantes dans le domaine qui nous intéresse et que nous ne décrirons donc que brièvement (Croteau et Johnson, 1985 ; Mills et White, 1977). Les *Pinaceae* (Pinacées) et *Araucariaceae* (Araucariacées) sont les familles dont la production de résine est la plus abondante bien que d'autres familles de conifères, comme les *Cupressaceae* (Cupressacées), *Taxodiaceae* (Taxodiacées) et *Podocarpaceae* (Podocarpacées) puissent aussi en produire, en quantité moindre (Langenheim, 2003) .

Chimiquement, trois principales familles de diterpènes permettent de décrire la fraction non volatile des résines de conifères et de légumineuses : les diterpènes basés sur un squelette abiétane, pimarane ou labdane (figure I-11), assortis de composés additionnels variables en fonction des familles productrices considérées (Otto et Wilde, 2001). La fraction volatile, qui a certainement été la plus étudiée, est constituée de mono- et sesquiterpènes. Elle est à la base de l'odeur caractéristique des résines, et ces composants sont aussi des constituants essentiels des bois de conifères. Ils peuvent présenter une grande diversité au sein d'une même espèce (Lange et Janezic, 1993 ; Tobolski et Hanover, 1971). Nous ne nous attarderons donc pas ici sur cette chimie complexe des monoterpènes et sesquiterpènes, qui a d'ailleurs déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche (Carroll et al., 2011 ; Croteau et Johnson, 1985 ; Lewinsohn et al., 1993 ; Mirov, 1961 ; Mirov et al., 1966 ; Wang et al., 1997). Cette fraction volatile est de plus souvent difficilement exploitable dans le cas d'analyses de matériaux anciens car elle est, la plupart du temps, perdue.

a. Les résines de Pinacées

Les Pinacées produisent généralement des résines dites « douces », c'est-à-dire non polymérisées, qui, de plus, sont solubles dans la plupart des solvants organiques (Langenheim, 2003 ; Mills et White, 1994). Les résines de Pinacées sont caractérisées par une fraction volatile importante, représentant de 20 à 50 % des composés, au sein de laquelle les monoterpènes sont prépondérants (Langenheim, 2003) et une fraction non volatile, largement dominée par des molécules basées sur les squelettes abiétane et pimarane[16], la plupart possédant une fonction acide (Croteau et Johnson, 1985 ; Keeling et Bohlmann, 2006a ; Otto et al., 2007 ; Steigenberger, 2013). On remarquera toutefois que les résines du genre *Abies* (sapins) peuvent présenter des composés labdaniques ayant un système diènique conjugué sur la chaîne latérale, ce qui leur confère une certaine propension à polymériser.

Ainsi, si les diterpènes des résines de Pinacées ne sont pas, en soit, diagnostiques par leur présence, car ubiquistes dans les résines de conifères, c'est plutôt l'absence des autres familles de diterpènes, notamment tétracycliques (dans quasiment toutes les résines de Pinacées), qui est diagnostique de ces résines (Hautevelle et al., 2006b ; Otto et Wilde, 2001 ; Pereira et al., 2009). La chimie de même que les nombreuses utilisations de ces résines seront plus amplement discutées dans la partie III où l'on mettra notamment en lumière les variations entre les différents genres (*Pinus*, *Abies*, *Larix*…).

b. Les résines d'Araucariacées

Les résines d'Araucariacées sont constituées à la fois de molécules aux squelettes abiétane, pimarane et labdane (Langenheim, 2003 ; Lu et al., 2013 ; Mills et White, 1977). Cette famille est constituée de trois genres - *Agathis*, *Araucaria* et *Wollemia* (dont la seule espèce vivante actuelle est *Wollemia nobilis*, le pin de Wollemi) - regroupant une quarantaine d'espèces. Seuls les genres *Agathis* et *Araucaria* sont de très bons producteurs de résine.

Le premier est notamment le principal producteur de résine dans l'hémisphère sud. L'espèce *Agathis australis*, que l'on désigne simplement par kauri ou kaori, est en effet à la source de la résine kauri, du nom de l'arbre producteur, l'une des plus importantes de cette famille. Sa composition chimique est assez caractéristique : cette résine est en effet constituée majoritairement par un copolymère de communols et d'acides communiques (Gough, 1964) associé à des composés libres comme l'acide abiétique, l'acide sandaracopimarique, le sandaracopimarol et l'acide agathique (Steigenberger, 2013 ; Thomas, 1969) (figure I-13). Le

[16] Au sein de la famille des Pinacées, les labdanes sont plutôt courants dans l'écorce ou le bois.

copal de Manille (produit par l'espèce *Agathis dammara*) présente le même type de composition qualitative, les acides communiques pouvant être détectés sous forme libre (Mills et White, 1994 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005 ; Steigenberger, 2013).

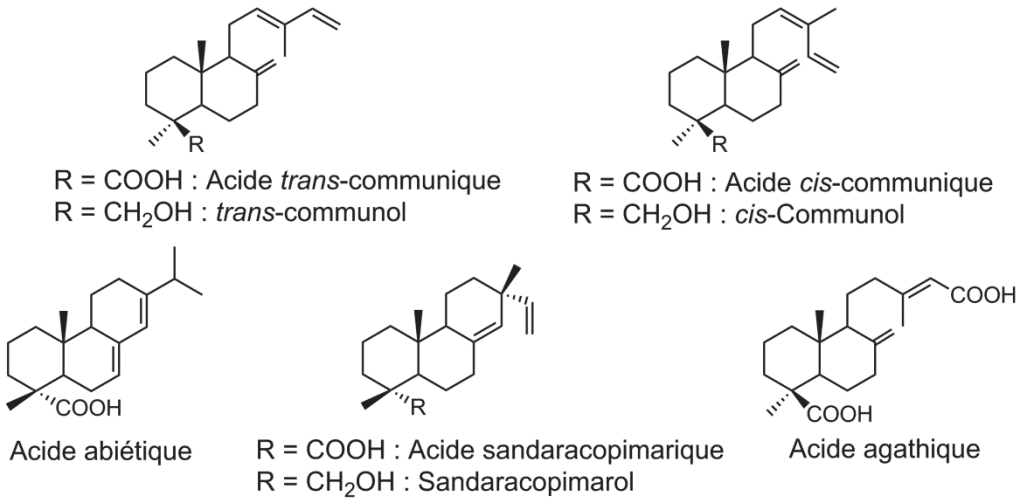


Figure I-13 : Composés diterpéniques identifiés dans les résines d'Araucariacées.

Le genre *Araucaria* quant à lui est aussi à l'origine de résines dont la composition chimique est très complexe, avec une prédominance de composés à squelette labdanique, et, éventuellement de dérivés de la famille abiétane (Steigenberger, 2013). Un certain nombre de diterpènes tétracycliques, tels que des dérivés du phyllocladane (figure I-11), peuvent aussi être détectés dans les résines d'Araucariacées (Otto et al., 1997). Il n'y a que peu d'informations quant à l'utilisation de ces résines.

Les résines kauri, à l'instar du copal de Manille, ont été très prisées par les Européens pour la conception de vernis picturaux dès le XVIIIème siècle. Bien antérieurement toutefois, les Maoris (peuple originaire de Polynésie installé en Nouvelle-Zélande a priori dès le XIIIème siècle) utilisaient cette résine comme allume-feu, gomme à mâcher ou encore dans la réalisation de leurs célèbres tatouages. Le genre *Araucaria*, principalement présent en Amérique du Sud, produit quant à lui des résines ayant plutôt connu un usage thérapeutique en médecine traditionnelle. Ces résines sont fort peu employées de nos jours.

c. Les résines de Cupressacées

Les résines de Cupressacées, famille composée de 30 genres regroupant plus de 140 espèces, sont majoritairement extraites du thuya de Berbérie, dit aussi cyprès de l'Atlas (l'espèce *Tetraclinis articulata*, à l'origine de la résine sandarac), des cyprès (genre *Cupressus*) et des genévriers (genre *Juniperus*).

Les labdanes sont les constituants largement majoritaires de ces résines ; on trouve notamment des composés tels que les acides *cis*- et *trans*-communiques (figure I-13) (Gough, 1964 ; Steigenberger, 2013). Leur nature de diène conjugué leur confère une propension à la polymérisation, ce qui fait des résines de Cupressacées des polymères de bas poids moléculaire (Mills et White, 1994). Ces résines présentent aussi pour la plupart des acides dérivés de la famille du pimarane, et tout particulièrement l'acide sandaracopimarique (figure I-13), majoritaire dans les résines sandarac (Mills et White, 1977), et son dérivé l'acide 12-acetoxy-sandaracopimarique (figure I-14) (Van Keulen, 2009 ; Steigenberger, 2013). Certains composés phénoliques, provenant d'un réarrangement oxydant, sont aussi bien représentés, notamment le totarol, le ferruginol, le sempervirol et le sugiol (figure I-14) (Langenheim, 2003 ; Steigenberger, 2013).

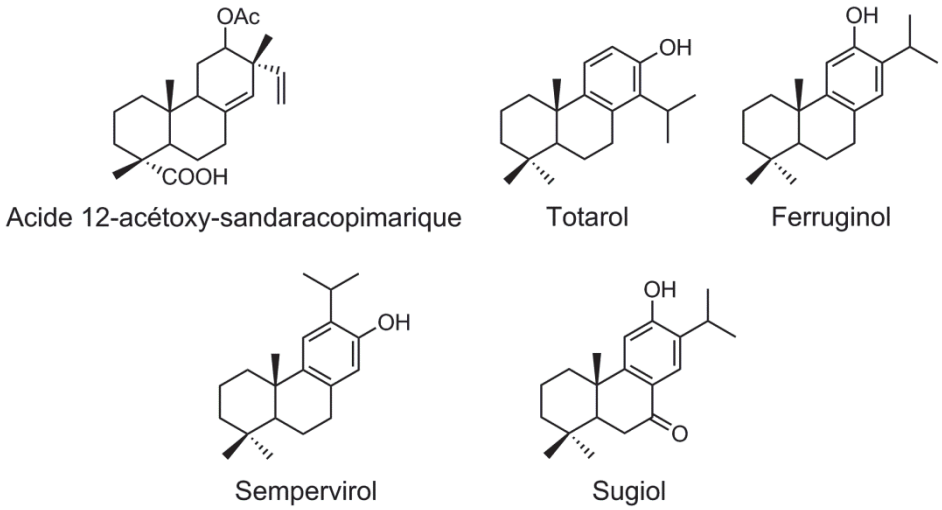


Figure I-14 : Diterpènes caractéristiques des résines de Cupressacées.

Les usages qu'il est fait des résines de Cupressacées semblent divers. On rapporte notamment leur utilisation dans le domaine thérapeutique (Chomel, 1782) ou encore dans la fabrication de vernis, principalement dans le cas de la résine sandarac (White et Kirby, 2001).

d. Les résines de Taxodiacées

Les Taxodiacées, famille formellement composée de dix genres, ont récemment été intégrés dans la classification phylogénétique à la famille des Cupressacées lato sensu (l. s.)[17] (Langenheim, 2003), sur la base de données génétiques et morphologiques. La composition chimique des résines de Taxodiacées est en accord avec cette affiliation, de par une grande ressemblance avec celle de la famille des Cupressacées (Otto et al., 2002 a, 2002b).

[17] Par opposition à la famille des Cupressacées stricto sensu (s. s.), qui n'intègre pas de ce fait les Taxodiacées.

Les espèces spécifiques de Taxodiacées, comme par exemple la plupart des séquoias, ne produisent quasiment pas de résine, ce qui en fait des arbres dits « résistants au feu ». Certaines espèces produisent toutefois un exsudat, en faible quantité, en réponse à un traumatisme, comme une incision ou l'action du feu. Il n'existe de ce fait que très peu d'exemples d'utilisation de ces résines. Les résines de *Taxodium mucronatum* (cyprès de marais mexicain, Amérique centrale) et *Cryptomeria japonica* (cèdre du Japon, présent au Japon mais aussi en Chine) trouvent toutefois un usage en médecine locale, que ce soit dans le traitement des affections pulmonaires ou en onguent (Langenheim, 2003).

e. Les résines de Podocarpacées

Bien que représentant une très large famille au sein des conifères, avec 18 ou 19 genres regroupant environ 200 espèces (le genre *Podocarpus* représentant à lui seul 90 espèces) (Langenheim, 2003), les Podocarpacées ne fournissent, à l'image des Taxodiacées, qu'une quantité minimale de résine, qui de ce fait, n'a pas suscité un grand intérêt pour les hommes, que ce soit par le passé, ou actuellement. L'usage de matériel résineux chauffé provenant de Podocarpacées en tant qu'adhésif en Afrique du Sud il y a environ 60 000 ans, a tout de même été montré (Charrié-Duhaut et al., 2013).

Ces résines sont chimiquement caractérisées par une majorité de diterpènes à squelette labdanique, associés à la présence de diterpènes phénoliques à squelettes apparentés à celui de l'abiétane, comme le totarol et le ferruginol (figure I-14) (Cox et al., 2007). On peut aussi mettre en évidence la présence de composés tétracycliques dérivés de phyllocladanes ou kauranes (figure I-11) dans ces résines (Otto et al., 1997 ; Pereira et al., 2009). La composition en terpènes est très proche de celle des résines de Cupressacées (Cox et al., 2007 ; Tappert et al., 2011).

f. Les résines de Légumineuses

La famille des Légumineuses, ou Fabacées, de l'embranchement des angiospermes, est répartie principalement dans les zones tropicales de l'Afrique, de l'Amérique et de l'Asie (Langenheim, 2003). Les légumineuses sont probablement une des seules familles d'angiospermes produisant des résines diterpéniques.

La plupart des résines de légumineuses sont dites des « résines dures ». On les appelle aussi copals ou résines animées et elles sont produites par des plantes des genres *Hymenaea*, *Guibourtia*, *Tessmannia* et *Daniella* (Steigenberger, 2013). Ces résines sont basées sur un

polymère constitué de composés à squelette labdane en série énantiomérique sur la partie cyclique par rapport aux composés à squelette labdane trouvés dans les résines issues de conifères (Doménech-Carbó et al., 2009 ; Mills et White, 1994). Ils sont en effet caractérisés par une stéréochimie inversée sur les centres chiraux en position C(9) et C(10) (série *ent*-labdane) (figure I-15).

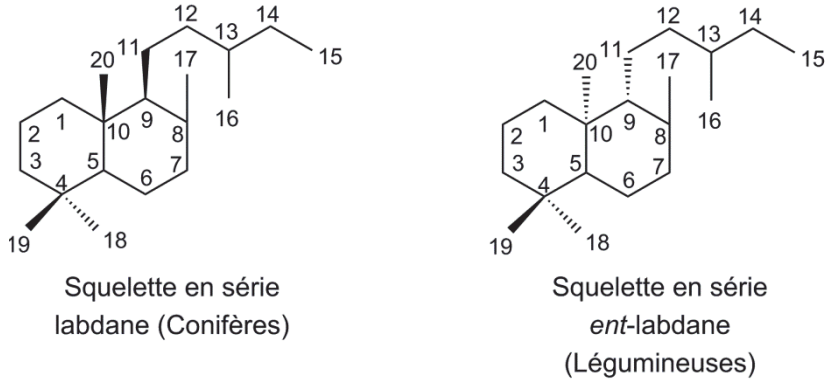


Figure I-15 : Stéréochimie des principaux composés polymérisants des résines de conifères et légumineuses.

Les différentes espèces peuvent ainsi présenter des compositions variées (Anderson et al., 1992 ; Cunningham et al., 1983 ; Doménech-Carbó et al., 2009), avec une structure polymérique majoritairement basée sur les acides oziques et / ou les acides zanzibariques (figure I-16). L'acide copalique, l'acide épéurique (figure I-16), de même que d'autres acides *ent*-labdaniques portant des fonctionnalités oxygénées supplémentaires ou non, sont les composés libres majoritaires répertoriés dans différents copals (Steigenberger, 2013). L'absence de diterpènes des familles abiétane et pimarane est une différence majeure par rapport aux résines diterpéniques issues de conifères (Mills et White, 1977).

Les propriétés de dureté et de durabilité, notamment, ont fait le succès de ces résines en tant que vernis (Langenheim, 2003).

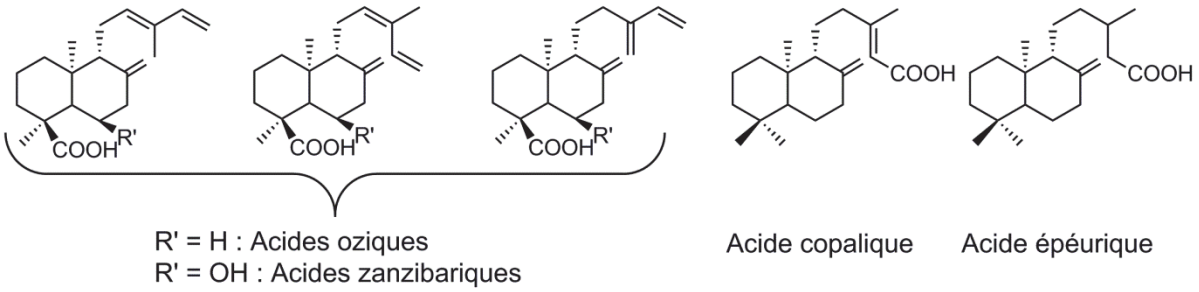
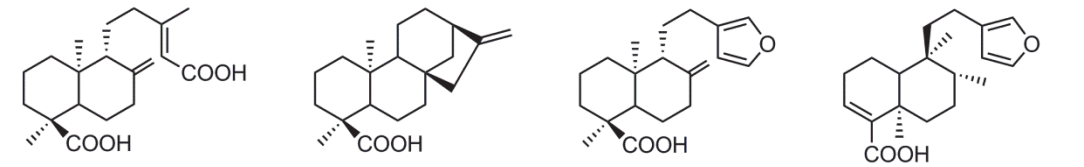


Figure I-16 : Diterpènes caractéristiques des résines de légumineuses de type copal.

Quelques espèces de Fabacées produisent au contraire des résines très fluides, comme les espèces du genre *Copaifera*, arbres natifs des régions tropicales d'Amérique Latine et d'Afrique de l'Ouest. Ce genre est à l'origine des copaibas, résines liquides produites par une trentaine d'espèces dont la chimie est basée sur des molécules à squelette labdanique non polymérisées en série énantiomérique (acide copalique (figure I-16) notamment), ou à squelettes clérodane et kaurane (figures I-11 et I-17), ces diterpènes étant des constituants d'une résine par ailleurs essentiellement sesquiterpénique (Leandro et al., 2012 ; Steigenberger, 2013 ; Van der Werf et al., 2000). Des diterpènes des familles abiétane et pimarane sont aussi identifiés (Gelmini et al., 2013).

Les résines de *Copaifera* sont très appréciées dans le secteur pharmaceutique, en particulier pour leurs propriétés anti-inflammatoires, anti-oxydantes et anti-bactériennes (Gelmini et al., 2013 ; Leandro et al., 2012 ; Steigenberger et Herm, 2011) et ont notamment été largement importées en Europe dans ce but au XIXème siècle (Van den Berg, 2003). Les populations locales d'Amazonie ont aussi recours à ces exsudats pour soigner un grand nombre de maux (Van den Berg, 2003). L'usage des copaibas est aussi en vigueur dans le milieu artistique, en peinture (Van den Berg, 2003 ; Van der Werf et al., 2000).



Acide *ent*-agathique — Acide *ent*-kaurénoïque — Acide polyalthique — Acide hardwickiique

Figure I-17 : Diterpènes caractéristiques des résines de *Copaifera*.

II.5. IMPORTANCE HISTORIQUE DES RÉSINES ET PRODUITS DÉRIVÉS

L'accessibilité des résines terpéniques, qui de ce fait, engendre aussi un faible coût économique, ainsi que leur potentiel à être utilisées avec ou sans traitement particulier, en a fait des matériaux d'usage courant et ce particulièrement depuis l'Antiquité (Wright et Wheals, 1987), ce qui est notamment attesté par de nombreuses références dans les textes historiques (Galien, 1539 ; Par une société de médecins, 1827 ; Plinius Secundus, 1848). Les propriétés physico-chimiques des résines sont aussi certainement une des raisons majeures de l'intérêt qui leur a été et est toujours porté : séchage rapide, insolubilité dans l'eau, bonne plasticité, compatibilité avec d'autres résines ou huiles, propriétés médicinales (Burger et al., 2011 ; Chen, 1992). Leur bonne conservation d'autre part, ainsi que leur facilité de transport a fait des résines et de leurs produits dérivés des matériaux largement exploités que ce soit pour

une utilisation locale ou encore pour l'exportation (Hairfield et Hairfield, 1990). Nous répertorions ici quelques-uns des domaines où ces matériaux sont les plus populaires.

Industrie navale. L'industrie maritime est un consommateur considérable de résines, bien qu'elle leur préfère souvent les goudrons (partie IV). Ainsi, les résines de dammar ont été pendant longtemps très prisées en Asie pour la préparation d'enduits de calfatage* (Aubaile-Sallenave, 1987 ; Burger, 2008 ; Burger et al., 2009). Burger et al. (2009) ont aussi pu diagnostiquer l'utilisation conjointe de résine de dammar et de goudron de pin pour le calfatage* d'une épave Portugaise.

Industrie de la poterie. Les propriétés adhésives et hydrophobes des résines suscitent un grand intérêt dans l'artisanat de la céramique. Il est ainsi possible d'utiliser ces substances résineuses pour sceller par exemple un bouchon (utilisation en tant que colle) ou pour enduire la surface interne en vue du transport de substances liquides par exemple (utilisation en tant qu'agent d'étanchéité) (Lampert et al., 2002 ; Mayyas, 2013).

Fabrication d'outils. Les propriétés adhésives des résines ont conduit les hommes à les utiliser pour la fabrication d'outils en tous genres (emmanchement de silex par exemple pour la fabrication de couteaux, poignards) (Charrié-Duhaut et al., 2013 ; Helwig et al., 2014).

Arts picturaux. Les peintres ont adopté les résines terpéniques dans leur art depuis des temps éloignés (De la Rie, 1989 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005). On trouve ainsi quelques résines triterpéniques (White et Kirby, 2001), notamment les dammars (Burger, 2008) et le mastic (Colombini et al., 2000a), utilisées avec brio en tant que vernis pictural, leur capacité de solubilisation dans les alcools, leurs propriétés adhésives ainsi que leur faible propension au jaunissement (principalement pour les dammars) lors du vieillissement expliquant certainement pour beaucoup cet engouement. Bien que d'usage moindre, les résines diterpéniques, telles que la résine sandarac au Moyen-Age (issue du cyprès de l'Atlas, *Tetraclinis articulata*) ou la térébenthine de Venise (*Larix decidua*, le mélèze commun) ont pu être utilisées comme ingrédients dans les recettes de vernis (White et Kirby, 2001). L'utilisation des résines terpéniques (copal du Mexique, résine de pin, huile de térébenthine extraite des conifères) en tant que liant est aussi attestée dans la préparation des « résinates de cuivre » : la résine pure ou en suspension dans une huile siccative* est ainsi additionnée au pigment à base de cuivre avant pose de la couleur (Santoro, 2013).

Lutherie. Les multiples avantages des résines n'ont pas laissé les luthiers insensibles, comme l'atteste l'analyse des vernis de quelques-uns des plus anciens spécimens de luths ou

encore d'un violon du très célèbre Antonio Stradivari (Echard et al., 2007). Ainsi, les vernis d'instruments de musique, et notamment des violons - partie intégrante de l'instrument car ils ont non seulement une fonction esthétique mais aussi acoustique, de même qu'une nécessaire fonction de protection contre l'humidité, la poussière, les dommages mécaniques ou liés aux changements climatiques - ont pu être conçus à partir de résines terpéniques (Pinacées, Burséracées) mélangées à une huile siccative* (vernis à l'huile).

Parfums et encens. L'industrie des parfums et encens est certainement un des plus ancien débouché pour les huiles essentielles[18], obtenues le plus souvent par une méthode d'entrainement à la vapeur d'eau de la résine ou distillation (Croteau et Johnson, 1985 ; Mostafa, 2008), puisque l'on retrouve déjà des traces de commerce intense d'encens dans le monde Arabe 1000 ans avant notre ère (Langenheim, 2003). Depuis, cet enthousiasme n'a pas faibli. L'huile essentielle de galbanum ou férule gommeuse (*Ferula gummosa*), de la famille des *Apiaceae* (Apiacées, embranchement des angiospermes), entre ainsi dans la composition de parfums en tant que note florale (Bruneton, 2008). L'huile de térébenthine trouve elle aussi une utilisation privilégiée au sein de l'industrie de la parfumerie. La myrrhe, l'oliban, l'opopanax, produits par les Burséracées, entrent dans la composition de divers produits parfumés ou ont été utilisés par le passé en tant qu'offrandes. Le gurjun, extrait de dipterocarpacées, est utilisé comme fixateur en parfumerie (Bruneton, 2008).

Rituels religieux et funéraires. Les résines pouvaient servir d'offrandes aux dieux (parfois d'ailleurs sous la forme d'encens), mais aussi aux défunts. C'est le cas de la myrrhe, l'oliban et le franc-encens en Amérique Latine, la myrrhe et le franc-encens étant dans la Bible, il faut le rappeler, des cadeaux faits par les rois mages à Jésus nouveau-né. La résine mastic a aussi été utilisée en Italie lors de rituels funéraires (Bruni et Guglielmi, 2014) ou par les Égyptiens comme matériel d'embaumement (Colombini et al., 2000b ; Łucejko et al., 2012 ; Nicholson et al., 2011). L'utilisation de résines de conifères est aussi rapportée pour la préparation des momies égyptiennes (Proefke et Rinehart, 1992). Le peuple d'Égypte était aussi friand de myrrhe, qu'il portait d'ailleurs à un haut degré de sacré, puisqu'elle entrait dans la composition du kyphi, parfum servant à honorer les dieux (Burger, 2008).

Usage cosmétique. Si par le passé, la frontière était parfois mince entre rituels religieux, médecine, et cosmétique, certains traités attestent tout de même de l'utilisation de

[18] Le terme « huile essentielle » est ici un terme générique, qui est sans rapport, chimiquement parlant, avec le terme « huile » qui se réfère à une composition chimique particulière comme cela a été décrit en partie I.

résines terpéniques, comme l'oliban, la myrrhe, le mastic, à des fins spécifiques d'embellissement de la peau (Buc'hoz, 1784).

Bijouterie. Ce sont principalement les ambres, résines fossiles, qui ont été exploitées dans ce domaine (Langenheim, 2003). Historiquement, et il en est d'ailleurs toujours de même à l'heure actuelle, ces « pierres lumineuses » étaient aussi supposées posséder des pouvoirs magiques.

Médecine. L'usage des résines terpéniques (genre *Pistacia* (pistachiers) de la famille des Anacardiacées, *Copaifera* de la famille des Fabacées, de même que les résines des familles de Pinacées et Cupressacées) dans la pharmacopée européenne a été mise brillamment en évidence par l'étude d'une collection de produits pharmaceutiques du début du XVIIIème siècle en Angleterre (Steigenberger et Herm, 2011). Mais encore actuellement, la médecine fait grand usage des résines ou produits dérivés (Croteau et Johnson, 1985), comme les huiles essentielles, appréciées pour leurs propriétés antimicrobiennes (Mostafa, 2008). Ainsi, le camphre, extrait du bois de camphrier (*Cinnamomum camphora*) est utilisé pour ses propriétés antiseptiques et anesthésiques. L'huile essentielle extraite des feuilles de cet arbre, tout comme les huiles essentielles de conifères, sont quant à elles appréciées en aromathérapie pour leurs propriétés antivirales (Bruneton, 2008). La médecine traditionnelle asiatique incorpore en ce qui la concerne les résines de dammar à ses recettes de remèdes (Burger, 2008). La résine de *Boswellia* est aussi appréciée comme fumigatoire en médecine traditionnelle alors que la myrrhe et l'opopanax sont appréciés pour leurs propriétés antispasmodiques et stimulantes. Ces deux dernières résines font à ce titre l'objet d'une intense importation en Chine.

Si l'utilisation des résines terpéniques remonte à des temps anciens, les résines font ainsi encore aujourd'hui l'objet d'un commerce intense, et sont, notamment avec les autres exsudats (tout particulièrement les gommes telles que la gomme arabique), parmi les principaux produits forestiers non ligneux exportés sur les marchés nationaux et internationaux mais aussi utilisés par les populations autochtones (FAO, 2011). Les États-Unis importent par exemple de la résine du Portugal, du Brésil ou de Chine depuis les années 1960 (Chen, 1992), ce dernier pays étant encore le plus gros producteur de résine de pin dans les années 2000 (FAO, 2011). Dans l'industrie chimique, les résines trouvent encore leur place dans la manufacture d'une grande variété de produits, tels que des solvants, adhésifs, revêtements (Langenheim, 2003). Les essences principales utilisées à l'heure actuelle sont le pin maritime (*Pinus pinaster*), dont l'attrait a donc traversé les âges, et le pin à aiguilles

courtes (*Pinus elliottii*) (Croteau et Johnson, 1985). Les périodes de crise conduisent aussi à la résurgence de l'utilisation des produits naturels dans la vie quotidienne comme lors de la crise énergétique de 1970 où les copaibas ont trouvé leur place comme biodiesel, particulièrement au Brésil (Mills et White, 1994).

Ainsi, bien qu'un certain déclin ait été noté à partir notamment des années 1950, avec tout particulièrement l'explosion des matières synthétiques, les résines végétales trouvent toujours leur place dans la vie quotidienne des hommes, pour des utilisations qui sont finalement restées très similaires au cours des temps.

III. DE L'USAGE DES RÉSINES DE PINACÉES

Nous porterons dans cette partie une attention toute particulière à l'étude de la famille des Pinacées, qui fournit les matériaux les plus prisés dans l'industrie navale (Langenheim, 2003), domaine au cœur de ces travaux et ce, notamment en Europe.

Note : *L'annexe 1 présente une correspondance nom latin – nom français pour les espèces de Pinacées répertoriées dans le texte par la suite.*

III.1. LES PINACÉES, PRINCIPAUX PRODUCTEURS DE RÉSINES EN EUROPE

Selon la classification phylogénétique[19] proposée par le NCBI (National Center for Biotechnology Information), le groupe paraphylétique des conifères (de nom latin *Pinadae*), du royaume végétal (*Plantae*), fait partie de la division des gymnospermes (figure I-18), à l'image des cycadales[20] (*Cycadidae*), des gnétoales (*Gnetidae*) et des ginkgoales (*Ginkgoidae*)[21] (Christenhusz et al., 2011 ; Wang et Ran, 2014). Le terme « gymnosperme » vient de l'association de deux termes grecs : *gymnos* signifiant « nu » et *sperma* signifiant « graine »; ils possèdent donc des graines non protégées par un ovaire, ce qui les oppose aux angiospermes, signifiant « graine dans un récipient ». A l'inverse de ces derniers qui forment

[19] La classification phylogénétique, qui a vu le jour au milieu du XXème siècle, permet de rendre compte des degrés de parenté entre les êtres vivants. Elle est de plus en plus adoptée par la communauté scientifique qui tend à abandonner l'utilisation de la classification classique, essentiellement basée sur l'organisation en groupe des espèces suivant une approche comparative des caractères morphologiques. La classification phylogénétique tient compte de plusieurs paramètres, et notamment de données moléculaires. Les premières études publiées des relations phylogénétiques existantes entre les différentes familles et genres de conifères datent de 1987 (Hart, 1987).

[20] Plantes des régions tropicales.

[21] L'espèce *Ginkgo biloba* est le seul représentant actuel de cette division qui constitue le plus ancien témoignage de l'apparition des gymnospermes sur Terre (il y a environ 270 millions d'années).

un groupe d'une extraordinaire variété avec plus de 250 000 espèces dénombrées, les gymnospermes forment un groupe plus restreint, en déclin, d'environ 1000 espèces (Wang et Ran, 2014).

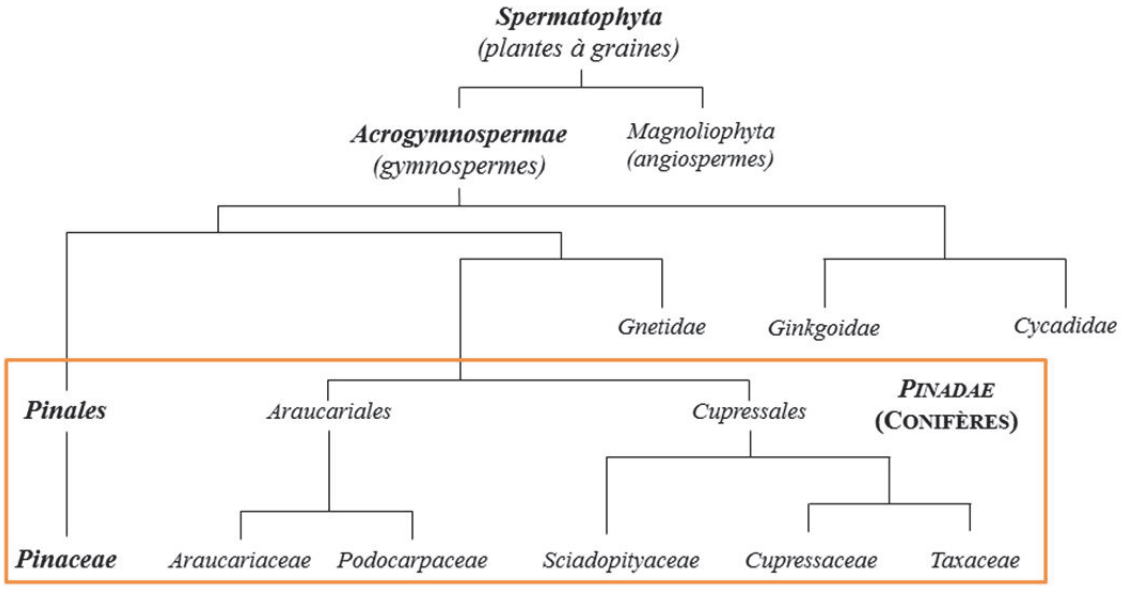


Figure I-18 : Classification phylogénétique des gymnospermes (adaptée d'après Christenhusz et al., 2011; Ruhfel et al., 2014; Wang and Ran, 2014).

La majorité des gymnospermes connus sont des conifères (*Pinadae*, 630 espèces) dont l'aire de répartition recouvre tout le continent, avec une prédominance dans l'hémisphère Nord (Wang et Ran, 2014). Ils forment un taxon aux caractéristiques diverses, dont il est difficile de définir les points communs, ce qui explique de nombreuses controverses quant à leur classification (Langenheim, 2003). Les scientifiques s'accordent tout de même sur le fait qu'il s'agit dans la plupart des cas d'arbres ou arbustes ligneux, à port pyramidal, à graines en cônes généralement monoïques (cônes mâles et cônes femelles portés sur le même pied) et dont les feuilles sont en forme d'aiguilles ou d'écailles. La présence d'un appareil sécrétoire à résine (au sens propre du terme, partie I.1) dans la plupart des conifères les distingue aussi des autres sous-classes de gymnospermes. La classification phylogénétique compte trois ordres[22] parmi les *Pinadae* : (1) les *Cupressales*, d'où sont issues les familles des *Taxaceae* (les ifs[23]), des *Cupressaceae*[24] et des *Sciadopityaceae*[25] ; (2) les *Araucariales*, comprenant les familles

[22] Les noms de rang peuvent s'avérer obsolètes en classification phylogénétique. Ils sont principalement utilisés pour faciliter la compréhension et le rapprochement avec la première classification.
[23] On connaît historiquement les ifs principalement par le bois d'if commun (*Taxus baccata*), à l'origine de la fabrication des puissants longbows (arcs anglais), armes de prédilection outre-Manche pendant le Moyen-Âge.
[24] Intégrant ici, dans la classification phylogénétique, les Taxodiacées.
[25] Cette famille n'apparaît pas dans les classifications classiques, car classée parmi les Cupressacées (Wang et Ran, 2014). Elle ne compte qu'une seule espèce vivante, *Sciadopitys verticillata*, encore appelée « pin parasol du Japon ».

des *Araucariaceae* et des *Podocarpaceae* et enfin (3) les *Pinales*, comprenant l'unique famille des *Pinaceae*. La figure I-18 présente une classification phylogénétique des gymnospermes[26] (Christenhusz et al., 2011 ; Gugerli et al., 2001 ; Ruhfel et al., 2014 ; Wang et Ran, 2014).

Les familles des *Pinaceae*, la plus importante famille de conifères comptant pour 35% des espèces, et des *Araucariaceae* sont parmi la sous-classe des *Pinadae* les producteurs majeurs de résines. Les Pinacées ont une valeur économique importante, que ce soit dans l'ancienne industrie des matériaux de calfatage*, ou, et ce encore aujourd'hui, pour la qualité de leur bois (Carrière, 1867). Ces arbres ou arbustes sont natifs de l'hémisphère Nord où ils apprécient particulièrement les régions tempérées ou froides et forment des peuplements donnant majoritairement des forêts boréales ou sub-alpines (Farjon et Filer, 2013). La seule espèce ayant traversé l'équateur est le pin de Sumatra, que l'on trouve principalement sur l'île du même nom. Les Pinacées peuvent atteindre de grandes tailles (parfois plus de 80 mètres pour le sapin géant) et c'est un pin qui détiendrait actuellement le record de longévité avec près de 5000 ans d'âge pour ce pin de Bristlecone californien (*Pinus longaeva*), vivant à 3000 mètres d'altitude entre la Californie et le Nevada (Sillig, 2012). Les arbres de la famille des Pinacées possèdent des feuilles persistantes en aiguilles (arbres sempervirents), ou, dans le cas exceptionnel signifié précédemment des mélèzes, caduques.

On s'accorde à regrouper les quelques 220 espèces de Pinacées en 11 genres (Christenhusz et al., 2011 ; Wang et Ran, 2014) répartis en 4 sous-familles (*Abietinoideae*, *Pinoideae*, *Piceoideae* et *Laricoideae*). La répartition phylogénétique des Pinacées est toutefois sujette à de nombreuses controverses, et selon les critères de division choisis, il est possible de dénombrer de 2 à 4 clades (Esteban et De Palacios, 2009 ; Langenheim, 2003 ; Lin et al., 2010). Nous adopterons une division en 2 clades confirmée par de récentes analyses génomiques : un clade comportant la sous-famille *Abietinoideae*, l'autre clade étant constitué des sous-familles *Pinoideae*, *Piceoideae* et *Laricoideae*. La figure I-19 présente donc une classification phylogénétique récente des Pinacées (Gernandt et al., 2008 ; Lin et al., 2010), montrant ainsi la diversité botanique à l'origine des matériaux utilisés en contexte maritime. On notera que la position du genre *Cathaya*[27], initialement classé parmi les *Laricoideae*, demeure incertaine et semble plutôt montrer une parenté importante (sur la base d'analyses

[26] Il ne s'agit ici que d'une proposition d'une classification possible. En fonction des paramètres de classement considérés et des nouvelles avancées scientifiques sur la connaissance des plantes, celle-ci peut être refondée. Une des familles dont la position dans la classification des gymnospermes est la plus controversée est ainsi celle des Taxacées (Chaw et al., 1993).

[27] Ce genre ne compte actuellement qu'une seule espèce vivante (*Cathaya argyrophylla*), que l'on peut trouver en Chine uniquement.

génétiques et des caractéristiques du système reproducteur) avec les *Pinoideae* (Lin et al., 2010).

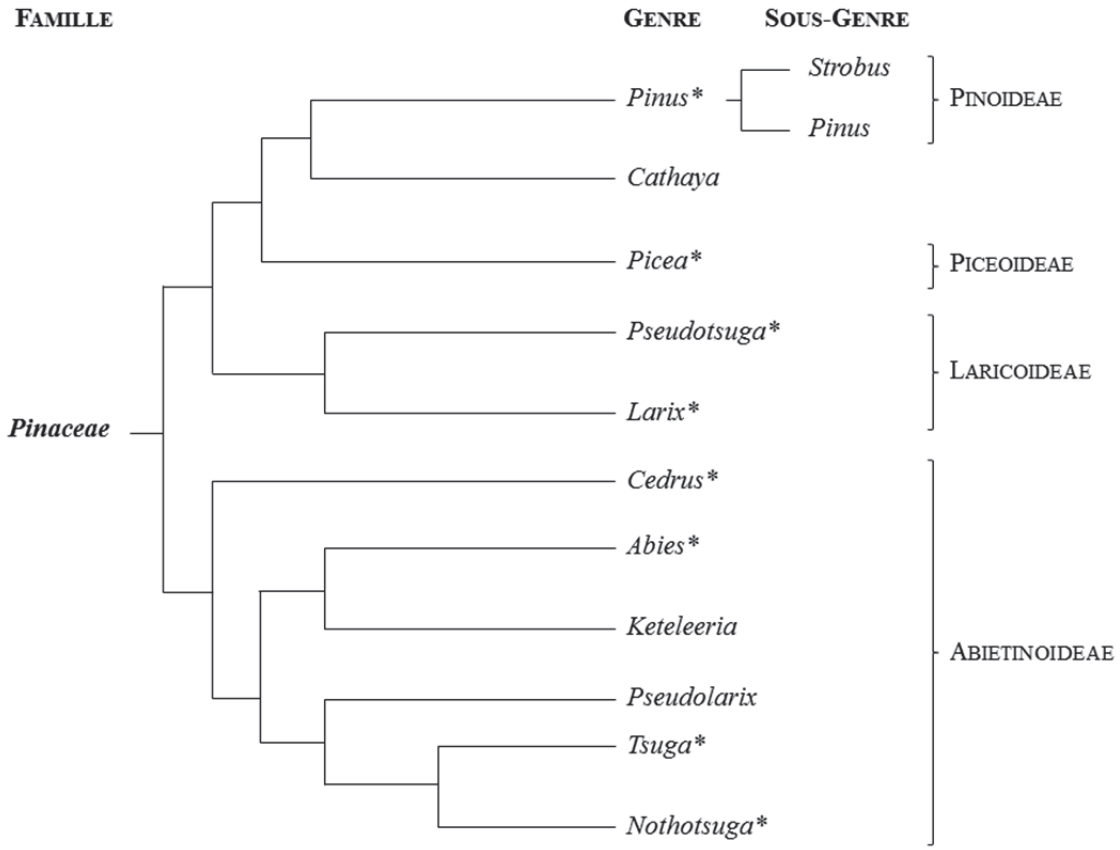


Figure I-19 : Arbre phylogénétique des Pinacées adapté de Gernandt et al. (2008) et Lin et al. (2010) (*: genres de Pinacées producteurs de résines d'intérêt commercial, Langenheim, 2003).

Les *Abietinoideae* comptent six genres (*Abies*, *Keteleeria*, *Cedrus* (cèdres), *Pseudolarix* (mélèze doré), *Tsuga* (pruches), *Nothotsuga* (le seul représentant est *Nothotsuga longibracteata*, connu sous le nom de « pruche de Britlescone ») représentant 62 espèces, principalement des spécimens de sapins (46). Il s'agirait de la sous-famille la plus ancestrale, apparue au Jurassique[28]. Les *Laricoideae* (14 espèces) sont constitués par deux genres, si l'on exclut le genre *Cathaya* : *Larix* et *Pseudotsuga* (le principal représentant est le sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*)). Les *Picea* comptent environ 35 espèces et constituent l'unique genre de *Piceoideae* tout comme les *Pinus* sont les seuls représentants des *Pinoideae*. Les *Pinus* sont le genre le plus important parmi les conifères avec plus de 110 espèces dénombrées. Les botanistes reconnaissent leur division en deux sous-genres *Strobus* et *Pinus*.

[28] Cette ère géologique, connue sous le nom d' « âge des dinosaures », s'étend de -200 à -145 millions d'années.

- ***Les espèces de Pinacées les plus exploitées.***

Le tableau I-2 présente une liste non exhaustive des espèces de Pinacées présentes sur le sol européen ou le bassin méditerranéen, dont la production de résine a été ou est d'intérêt économique, cette zone géographique nous intéressant tout particulièrement pour la suite de nos travaux.

Genre	Espèces	Références
***Pinus* (pin)**	*Pinus sylvestris* (pin sylvestre)[1]	Kızılarslan and Sevg, 2013
	Pinus pinaster (pin maritime)[1]	Loewen, 2005
	Pinus brutia (pin de Calabre)[1]	Papajannopoulos et al., 2001
	Pinus halepensis (pin d'Alep)[1]	Papajannopoulos et al., 2001
	Pinus pinea (pin parasol)[1]	James, 1747
	Pinus nigra (pin noir)[1,2]	Steigenberger and Herm, 2011
***Picea* (épicéa)**	*Picea abies* (épicéa commun)[1]	Chomel, 1782
***Larix* (mélèze)**	*Larix decidua* (mélèze commun)[1]	Mills and White, 1994
***Cedrus* (cèdre)**	*Cedrus libani* (cèdre du Liban)[1]	Buc'hoz, 1806
	Cedrus atlantica (cèdre de l'Atlas)[1]	
***Abies* (sapin)**	*Abies pectinata*, synonyme : *Abies alba* (sapin pectiné)[1]	Carrière, 1867
	Abies balsamea (sapin baumier)[3]	Roques, 1838

Tableau I-2 : Principales espèces de Pinacées productrices de résines en Europe et sur le pourtour du bassin méditerranéen ([1]espèces natives ; [2]les sous-espèces *nigra* et *laricio* sont les plus représentées ; [3]introduit en Europe à la fin du XVIIème siècle).

Les *Pinus* sont très certainement le genre le plus intéressant, notamment lorsque l'on se penche sur l'utilisation de matériaux résineux en contexte maritime (Rodrigues-Corrêa et al., 2013), car ils comptent les meilleurs producteurs de résine parmi les Pinacées (Carrière, 1867 ; Langenheim, 2003). Le *Pinus pinaster* est ainsi largement exploité depuis l'Antiquité mais n'est seulement présent que dans l'ouest du bassin méditerranéen (Mirov, 1961). L'est de l'Europe exploite plutôt le *Pinus halepensis*, le *Pinus brutia* ou encore le *Pinus nigra* (notamment la sous-espèce *laricio* de Corse) (Meiggs, 1982 ; Papajannopoulos et al., 2001). Dans les pays du Nord de l'Europe, on fait grand usage du *Pinus sylvestris* et du *Picea abies*.

Actuellement, on compte aussi parmi les principaux producteurs de résines faisant l'objet d'un commerce mondial le *Pinus elliottii* (majoritairement exploité en Amérique du Sud et Afrique du Sud) et le *Pinus palustris*, exploité en Amérique (Forest Service, 1935), le *Pinus massoniana*, le *Pinus yunnanensis*, le *Pinus latteri* et le *Pinus kesiya*, dont le pays exploitant est principalement la Chine, le *Pinus merkusii* (Wiyono et al., 2006), le *Pinus roxburghii*, le *Pinus oocarpa*, le *Pinus caribaea* (Snow, 1949) et enfin le *Pinus radiata* (Coppen et Hone, 1995 ; Song et al., 1995).

III.2. NOTIONS DE TERMINOLOGIE

Nous avons défini précédemment le terme de « résine terpénique » comme étant un mélange de terpénoïdes volatils ou non (partie I.1), ce qui visuellement, dans le cas des résines de Pinacées, se rapporte à une substance visqueuse, d'une teinte évoluant du blanc au jaune-orangé. Les termes utilisés dans la littérature actuelle ou ancienne peuvent toutefois porter à confusion (De Jaucourt, 1765), et il nous semble donc nécessaire de les clarifier sur la base des travaux notamment de Mrs Aufan et Thierry qui ont réalisé il y a quelques années un remarquable inventaire des produits résineux, notamment dans le sud-ouest de la France (Aufan et Thierry, 1990 ; Loewen, 2005). Il est important de bien noter que chaque terme issu d'un texte historique doit être évalué avec une extrême précaution tant le vocabulaire a évolué au fil des âges. Si les textes antiques et médiévaux ne sont ainsi que relativement peu diversifiés dans la terminologie utilisée (ce qui peut ajouter à la confusion, car alors les seuls termes usités de gomme ou résine peuvent désigner un nombre important de matériaux), celle-ci devient plus variée après la fin du Moyen-Âge sans pour autant gager d'une plus grande précision (André, 1964 ; Aufan et Thierry, 1990).

Nous noterons ainsi tout d'abord que le terme de **résine** équivaut à celui d'**oléorésine**, qui lui est parfois préféré dans la littérature scientifique moderne. Les mots « **gemme** » et « **térébenthine** » (équivalent dans certains textes médiévaux à la **tormentine**) sont certaines fois utilisés en synonymes de ces deux termes bien qu'on adjoigne alors préférentiellement dans le cas de ce dernier l'adjectif « **crue** » afin de distinguer ce matériau de l'**essence**, **esprit**, **huile éthérée** ou **huile de térébenthine**, qui qualifie la fraction volatile de la térébenthine crue obtenue par distillation (De Jaucourt, 1765 ; Mirov, 1961 ; Pomet, 1735). Le terme de térébenthine a été utilisé initialement par analogie avec l'exsudat obtenu à partir du *Pistacia terebinthus* (pistachier térébinthe) (Pomet, 1735), particulièrement prisé en Orient, comme vernis ou pâte à mâcher. On l'utilise à présent pour désigner un grand nombre de résines de pins : la térébenthine de Bordeaux désigne ainsi la résine issue de pin maritime ; la

térébenthine des Vosges provient du sapin commun (*Abies alba*), alors que le sapin baumier (*Abies balsamea*) fournit la térébenthine du Canada. Enfin, la térébenthine de Venise, bien connue des peintres, désigne spécifiquement la résine de *Larix decidua*.

Par opposition à la térébenthine, la partie résultante du procédé de distillation est nommée **colophane**, **rosine**[29], **arcanson** (trouvé parfois sous l'écriture *arquayson*) ou **brai sec** (désigné en latin par *pix sicca*) (Lémery, 1698 ; Pomet, 1735 ; Savérien, 1758). Il s'agit donc dans ce cas de produits cuits. On notera que le terme de **gomme** est parfois usité en synonyme de ces produits cuits (Aufan et Thierry, 1990). Son utilisation est toutefois actuellement à proscrire en ce sens qu'elle doit être exclusivement réservée à l'appellation des exsudats à base de polysaccharides (partie I.1). Les termes de **galipot**, aussi désigné par **encens blanc**, ou **barras**, aussi désigné par **encens marbré** ou **madre** en Provence, sont au contraire utilisés pour qualifier des résines ayant perdu leur fraction volatile lors d'un séjour prolongé à l'air (James, 1747 ; Lémery, 1698 ; Pomet, 1735 ; Tronquoy, 1859) et donc non cuites. Le tableau I-3 récapitule l'utilisation des différents termes en rapport avec les matériaux résineux issus des Pinacées[30].

Nous noterons pour la suite du manuscrit que l'utilisation du terme résine sera réservée à un matériau n'ayant subi aucun processus de chauffe. Remarquons toutefois que la perte d'une fraction volatile dans un échantillon de résine archéologique pourrait n'être due qu'à l'effet du temps, ainsi nous ne ferons pas de distinction particulière entre un produit d'exsudation de l'arbre ayant perdu sa fraction volatile par effet du vieillissement en contexte archéologique, et le galipot ou barras. Les différents matériaux obtenus par chauffe de résine seront désignés sous le terme générique « résine chauffée » ou « résine cuite », afin d'éviter de possibles confusions liées à des usages différents des termes en fonction des lieux et périodes. Ainsi, ils seront nettement distingués des poix[31] et des goudrons, termes que l'on réservera aux matériaux obtenus par chauffe de bois résineux (partie IV). Cette distinction est très importante car elle reflète, en des termes purement archéologiques, de l'évolution ou de la variabilité des techniques employées pour la fabrication des enduits.

[29] Ainsi que le signifient Aufan et Thierry (1990), des précautions sont à prendre quant à l'usage du terme résine, qui peut s'avérer équivalent à celui de rosine et désignant en conséquence un produit cuit, dans la littérature antérieure au XXème siècle.

[30] Il est vrai que la littérature spécialisée (Aufan et Thierry, 1990 ; Tronquoy, 1859) se rapporte plus particulièrement aux produits issus des pins, nous utiliserons toutefois les mêmes termes pour tous les Pinacées sauf cas contraire qui sera alors mentionné.

[31] Nous verrons par la suite l'ambiguïté qui règne autour de l'usage de ce terme, bien souvent employé pour désigner divers produits cuits fabriqués à partir de résine, et non par pyrolyse de bois, ainsi que la grande majorité de la littérature actuelle l'utilise.

Cette diversité linguistique est toutefois extrêmement intéressante, car si elle trouve parfois son origine dans une certaine confusion de l'usage des termes en fonction des lieux et époques, elle est plus généralement un excellent témoin de la diversité des matériaux fabriqués à partir des Pinacées, notamment en France, montrant ainsi l'importance et la réelle implantation de cette industrie des matériaux résineux.

Nom du matériau	Description
Résine **Oléorésine** **Térébenthine crue** **Gemme**	Produit d'exsudation de l'arbre
Galipot **Barras**	Produit d'exsudation de l'arbre, non cuit, ayant perdu sa fraction volatile par évaporation
Colophane **Rosine** **Arcanson** **Brai sec**	Produit d'exsudation de l'arbre, ayant perdu sa fraction volatile par distillation (cuit)
Essence (ou « huile (éthérée) », ou « esprit ») de térébenthine	Fraction volatile de la résine obtenue par distillation

Tableau I-3 : Récapitulatif des principaux termes en usage pour la désignation des matériaux résineux issus de Pinacées.

III.3. COLLECTE ET TRAITEMENT DE LA RÉSINE

Il existe plusieurs méthodes permettant la récolte de la résine des arbres (Burger et al., 2011 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2013). Celle-ci peut exsuder par exemple naturellement d'un arbre en bonne santé. La méthode la plus couramment employée consiste toutefois à laisser s'écouler la résine de l'arbre après pratique d'une entaille, appelée aussi quarre, sur le tronc à l'aide d'un outil nommé dans les Landes « hapchot » ou « habchot » ((a), figure I-20) (Aufan et Thierry, 1990 ; Funk, 1772 ; De Jaucourt, 1765 ; Loewen, 2005 ; Muel, 1870). Cette opération porte le nom de gemmage ou résinage (en anglais *tapping*) et est pratiquée par ceux que l'on appelle les gemmeurs ou résiniers. L'incision est ensuite renouvelée lorsque le flot ne s'écoule plus, jusqu'à récolte de la quantité souhaitée de résine. La technique du gemmage est en usage dès l'Antiquité (André, 1964) et est principalement décrite pour le pin maritime (De Jaucourt, 1765). Si l'on considère ainsi l'exemple du *Pinus pinaster*, le résinage des arbres est réalisé le plus souvent entre le début du mois de mai et les derniers jours de septembre (Muel,

1870) bien que la période puisse parfois être rallongée (Tronquoy, 1859). Les arbres choisis pour être résinés ont le plus souvent une vingtaine d'années et possèdent un tronc d'environ 1 mètre de circonférence à 1,40 m du sol. Lorsque les ouvriers réalisent un gemmage à vie[32], on pratique une nouvelle quarre sur l'arbre tous les 4 à 5 ans, lorsque la quarre précédente a atteint 3 ou 4 mètres de hauteur (Muel, 1870) (figure I-20).

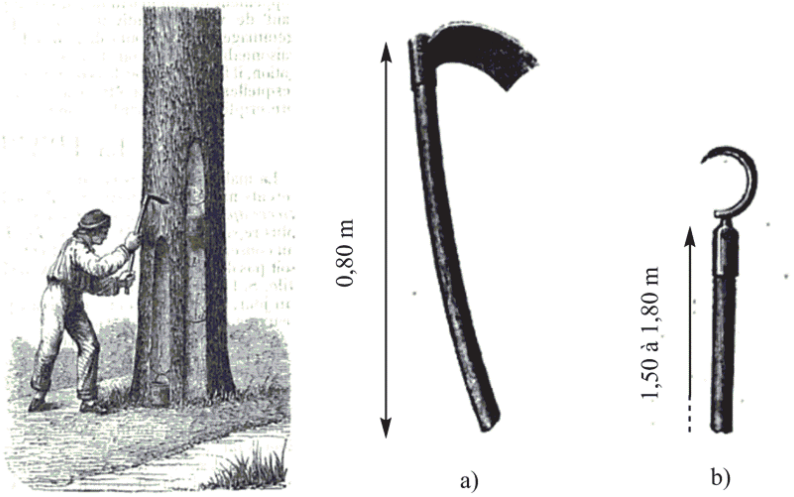


Figure I-20 : Le gemmage du pin maritime par système au pot (à gauche) et l'outillage des résiniers (à droite) : le habchot (a) et le barrasquite (b) (Muel, 1870).

Il a été répertorié plusieurs techniques de gemmage que décrivent Aufan et Thierry (1990). Dans les régions landaises, la méthode traditionnelle consiste à laisser s'écouler la résine le long de l'arbre jusqu'à un trou creusé au pied de l'arbre que l'on appelle alors « crot ». La résine obtenue dans ces conditions est mélangée à du sable et de la mousse (utilisée pour tapisser le crot). L'utilisation d'un pot, souvent en terre cuite, fixé à l'arbre à hauteur de l'entaille entre en usage à partir du XIXème siècle dans les Landes et permet de récupérer une résine comportant moins d'impuretés (Muel, 1870).

C'est à partir du gemmage au crot que l'on récolte le galipot ou barras : la résine doit en effet s'écouler le long de l'arbre (Lémery, 1698) avant d'être récupérée dans le crot (elle est appelée après récupération résine molle). Lors de cette lente coulée à l'air, qui provoque inévitablement une perte des composés volatils, une partie de la résine se solidifie le long de la quarre (le barras, De Jaucourt, 1765) et peut alors être raclée par le résinier à l'aide d'un instrument nommé barrasquite ((b), figure I-20). C'est ce produit, très appauvri en essence, qui peut porter aussi le nom de « poix de Bourgogne », lorsqu'il est préparé à partir de

[32] On oppose le gemmage à vie au gemmage à mort, peu pratiquée après la mise en place d'un programme de reforestation en France dans les années 1800 (Rodrigues-Corrêa et al., 2013). Par le gemmage à vie, on ne cherche pas à épuiser l'arbre car il doit encore fournir de la résine pendant de nombreuses années.

l'épicéa de Norvège *Picea abies* (Aufan et Thierry, 1990 ; Mills et White, 1977 ; Steigenberger, 2013) et éventuellement additionné d'huile de térébenthine (James, 1747) (partie IV.1).

Le gemmage des pins n'est bien entendu pas seulement pratiqué en Europe, et peut présenter quelques variabilités en fonction des continents (Forest Service, 1935 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2013). Une méthode très en vogue en Amérique du Nord consiste à activer un feu à la base des arbres afin de provoquer un plus grand taux d'exsudation par les arbres. Il est aussi courant de creuser l'arbre à sa base et de faire des stries au-dessus de cette blessure, par lesquelles va s'écouler la résine.

Si ces produits peuvent être utilisés sans autre opération ultérieure (principalement pour la confection de torches), un certain nombre d'opérations d'affinage sont mises en œuvre par les travailleurs des pins (Aufan et Thierry, 1990 ; Funk, 1772 ; Loewen, 2005 ; Muel, 1870). Ainsi, le galipot, souvent mêlé à un certain nombre d'impuretés (feuilles…), est épuré (on peut aussi utiliser ce procédé sur de la résine molle afin de la débarrasser de ces impuretés particulièrement abondantes dans le cas d'un gemmage au crot) pour former ce qui est nommé la **térébenthine de soleil** : le galipot est placé dans un « barque », c'est-à-dire un réservoir dont les planches du fond laissent voir des interstices, puis exposé au soleil (De Jaucourt, 1765 ; Loewen, 2005). La matière résineuse se liquéfie lors de cette exposition et la résine, débarrassée des impuretés, coule entre les interstices pour être recueillie en dessous dans une auge, où elle sera encore laissée quelques temps au soleil. C'est ce produit de haute qualité qui est couramment utilisé pour la fabrication de vernis, solvants, cires à cacheter.

Il existe en outre des procédés de cuisson en usage afin d'obtenir différents produits aux propriétés variables. La distillation du galipot ou de la résine molle est ainsi un procédé couramment mis en œuvre, à des températures de procédés de l'ordre de 150-180 °C (Steigenberger, 2013). Cette technique permet de recueillir le brai sec (De Jaucourt, 1765), principal produit issu de l'industrie des résines dont on trouvera usage dans la marine pour le carénage* des coques des bateaux. Cette opération est réalisée au XIXème siècle dans un alambic en cuivre, ainsi que l'atteste Muel (1870), dans lequel on peut distiller 320 litres de résine épurée. L'huile de térébenthine, dont nous avons précédemment parlé, est donc la fraction volatile que l'on sépare par ce procédé de distillation. Le **brai clair** est aussi obtenu par cuisson de produit brut issu du gemmage mais est mélangé avec de l'eau pour être utilisé comme colle dans l'industrie papetière ou en tant que vernis à bois sur les navires.

En conclusion, bien que les techniques aient évolué depuis les débuts de l'utilisation des matériaux résiniques, en fonction des besoins et notamment avec l'évolution des techniques de cuisson, la pratique initiale du gemmage et de récolte de la résine n'a que peu changé au cours des temps : elle est déjà décrite de façon tout à fait similaire par Théophraste (372-287 av. J.-C.) dans son Histoire Naturelle des Plantes, et Pline l'Ancien (23-79 ap. J.-C.) (Aufan et Thierry, 1990 ; Vian, 1966). On récolte d'ailleurs toujours aujourd'hui la résine par écaillage de l'arbre et récupération du fluide résultant (Coppen et Hone, 1995 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2013). Toutefois, la déforestation conduit à devoir stimuler la production d'exsudat afin d'en augmenter le rendement. Des herbicides ou autres produits chimiques sont employés à cet effet (Croteau et Johnson, 1985 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012, 2013 ; Snow, 1949). Mais si les résines de conifères et leurs produits dérivés ont fait et font l'objet d'une industrie tellement importante, c'est aussi en rapport avec l'usage intensif qu'en ont fait les hommes, que nous allons donc évoquer par la suite.

Rendement des résineux. De très grandes quantités de résine peuvent être obtenues à partir d'une forêt de bois résineux : ainsi, Mills et White (1994) considèrent qu'un seul pin maritime peut produire 3 kg de résine par an. Aufan et Thierry (1990) donnent quant à eux un rendement pour 3000 pins en 1810 d'environ 2,5 tonnes de résine molle et 2,5 tonnes de barras. Le rendement des mélèzes selon l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert est similaire puisqu'un mélèze vigoureux devrait être capable de fournir entre 3 et 4 kg de térébenthine par an.

III.4. UTILISATION DES RÉSINES DE PINACÉES

De par sa grande accessibilité, la résine est un matériau faiblement coûteux, ce qui a permis son utilisation pour de nombreuses applications. Nous avions à ce propos évoqué l'utilisation massive des résines terpéniques en tous genres (partie II.5). Toutefois, qu'en est-il spécifiquement des résines de Pinacées ? Depuis quand, où et dans quels contextes les hommes y ont-ils recours ? Carrière dit en 1867 en parlant de la résine des conifères que « ce seul produit donne lieu à un commerce d'une très grande importance, et procure à la population de quelques-uns de nos départements les moins favorisés un travail que la nature du sol ne leur permettrait que difficilement de trouver dans d'autres cultures ». On voit alors ici l'importance de ces produits forestiers pour les hommes, mais c'est cependant bien antérieurement au XIXème siècle que l'on trouve les premières traces d'exploitation des résines de Pinacées.

Ainsi, il y a plus de 4000 ans (Koller et al., 1998), les Égyptiens de l'Ancien Empire pratiquent déjà l'embaumement de leurs défunts, la résine de pin ayant été un des ingrédients utilisés pour ce rituel sacré (Buc'hoz, 1806 ; Facchetti et al., 2012 ; Łucejko et al., 2010 ; Proefke et Rinehart, 1992) et cet usage a perduré au cours des Dynasties qui se sont succédées (Ménager et al., 2014 ; Wright et Wheals, 1987).

Un autre usage de la résine de pin, très en vogue pendant l'Antiquité dans le bassin méditerranéen, est son ajout pour aromatiser le vin (McGovern et al., 2013), cette technique étant déjà évoquée à l'époque gallo-romaine par Pline l'Ancien (André, 1964 ; André et Levadoux, 1964). Il semble que les vins résineux aient été très estimés pour ce goût très spécial que leur conférait la résine, bien qu'un usage en premier lieu médicinal soit aussi envisageable. Différentes sources de résines (crues ou cuites) ont pu être utilisées et notamment les résines issues des pins, sapins et mélèzes en ce qui concerne les Pinacées (Capitan, 1916). La pratique a traversé les siècles et perdure aujourd'hui en Grèce. Ainsi, le *retsina*, vin blanc de table traditionnel, est préparé par adjonction de petits morceaux de résine de pin d'Alep au moût avant ou pendant la fermentation.

C'est sous forme liquide, en mélange, ou encore en applications cutanées, que les propriétés pharmaceutiques des résines de Pinacées sont exploitées (Carrière, 1867 ; Chomel, 1782 ; Par une société de médecins, 1827 ; Pomet, 1735 ; Roques, 1838 ; Steigenberger et Herm, 2011). Ainsi, la colophane tirée du pin ou du sapin est connue au XVIIIème siècle comme vulnéraire et est ainsi utilisée sous forme d'emplâtre, bien que les médecins de l'époque usent en fait de ces résines pour le traitement de maladies variées (maladies des reins, toux, ulcères, coliques néphrétiques, rétention d'urine…). Le genre *Picea* est aussi à l'origine de la confection d'emplâtres utilisés pour calmer des douleurs articulaires (Chomel, 1782).

Les propriétés d'étanchéité et de colle des résines de Pinacées ont aussi été très tôt exploitées puisqu'elles sont d'un usage courant par exemple pour le scellage de poteries au moins depuis le début de notre ère (Reber et Hart, 2008). Les goudrons de Pinacées leur sont tout de même le plus souvent préférés, ce qui explique le peu d'occurrences de ce type en contexte archéologique (Heron et Pollard, 1988).

Le domaine des arts plastiques, s'il ne s'est intéressé que plus tardivement aux résines de Pinacées (les premiers vernis à l'huile préparés par mélange d'une résine terpénique et d'une huile siccative* datent du XIème siècle), n'est toutefois pas en reste et l'on rapporte ainsi l'usage de résine de pins, sapins et mélèzes en tant que vernis (Van den Berg et al., 1996 ;

Mills et White, 1977 ; Pitthard et al., 2011 ; Scalarone et al., 2002). Les recettes qui nous sont parvenues indiquent que ces vernis sont préparés en versant la résine liquéfiée sur l'huile chaude (Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005). On retiendra toutefois surtout l'usage de la « térébenthine de Venise », produite par l'espèce *Larix decidua*, en vogue pour la confection de vernis, additifs ou pigments picturaux (Mills et White, 1994).

Enfin, on ne saurait terminer cet aperçu de l'usage des résines de Pinacées dans les temps anciens sans évoquer leur utilisation dans le domaine maritime, qui nous intéresse plus particulièrement. Si, en effet, il n'est pas toujours évident d'appréhender correctement l'usage des termes « résine », « brai », « poix »… dans les textes historiques, l'usage de résine crue ou cuite (et non d'un matériel produit par chauffe de bois) semble tout de même certain (Aufan et Thierry, 1990 ; Loewen, 2005 ; Mills et White, 1977). L'application de résine cuite issue du pin vif pour enduire les coques des embarcations est particulièrement en cours dans le bassin méditerranéen, où l'on use principalement du *Pinus pinaster*, du *Pinus pinea* et du *Pinus halepensis* (James, 1747 ; Loewen, 2005). Cette pratique est aussi attestée de l'autre côté de l'Atlantique en Nouvelle Angleterre où la résine des épicéas est utilisée par les Indiens pour le calfatage* des canoës (Hussey, 1974).

Aujourd'hui encore, un certain nombre de domaines industriels portent leur dévolu sur les oléorésines de Pinacées, et plus spécifiquement des pins (Coppen et Hone, 1995 ; Kızılarslan et Sevg, 2013 ; Rodrigues-Corrêa, et al., 2012, 2013 ; Silvestre et Gandini, 2008), le marché étant prometteur puisqu'actuellement l'Europe à elle seule consomme par exemple près de 300 000 tonnes de résine de pin. Ainsi, la résine en tant que telle et l'huile de térébenthine sont très prisées. On fait notamment grand usage de cette dernière dans la production de nettoyants, d'huile de pin (utilisée notamment en phytothérapie), de pesticides, de solvants et diluants pour l'industrie des peintures, ainsi que dans la conception de parfums, arômes et produits pharmaceutiques. On se sert aussi de la résine comme matière première dans la production d'adhésifs, revêtements, encres d'imprimerie, matériaux imperméabilisants, émulsifiants de polymérisation, agents surfactants, comme précurseur dans la synthèse de matériaux polymères, ou encore dans la production d'émulsifiants dans des applications pharmaceutiques et cosmétiques. La chimie végétale, particulièrement des pins, est d'ailleurs la marque de fabrique de l'entreprise DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques) implantée dans les Landes. Enfin, une autre application récente des oléorésines de pins se trouve dans le domaine des biocarburants (Anand et al., 2010 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012 ; Vallinayagam et al., 2013).

III.5. LA CHIMIE DES RÉSINES DE PINACÉES

Ainsi que nous l'avons précédemment évoqué, les résines de Pinacées sont chimiquement constituées d'une fraction non volatile, composée de diterpénoïdes des familles abiétane et pimarane, parfois associés à quelques composés de type labdanique, et d'une fraction volatile, constituée de mono- et sesquiterpénoïdes. Diverses recherches conduites sur les résines de Pinacées ont permis de mettre en évidence une variabilité dans la composition des terpènes entre les différentes résines de Pinacées, et ce notamment au niveau des composés les plus légers (mono- et sesquiterpènes).

III.5.1. Les monoterpènes

La fraction monoterpénique peut représenter une proportion non négligeable d'une oléorésine, pouvant aller jusqu'à quasiment 50% (Arrabal et al., 2005 ; Hafizoglu et Reunanen, 1994 ; Song et al., 1995). Il s'agit majoritairement d'hydrocarbures, mais des monoterpènes présentant des fonctionnalités alcools ou cétones sont également présents en quantités plus faibles (Mirov, 1961 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012).

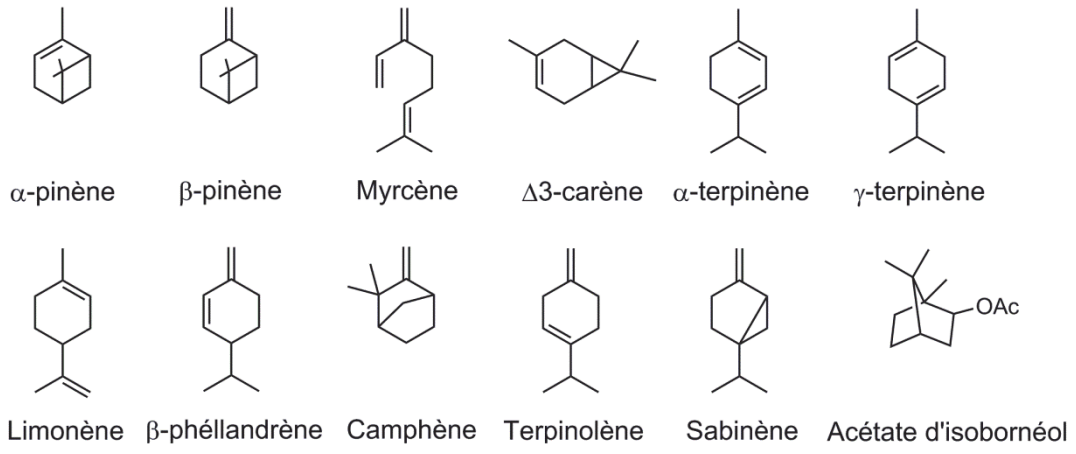


Figure I-21 : Principaux monoterpènes décrits dans les résines de Pinacées.

Le genre ***Pinus***, le plus largement représenté et, ainsi que nous l'avons montré auparavant, le plus largement exploité pour la résine qu'il fournit, présente une fraction monoterpénique dominée généralement par la présence des α-pinène et β-pinène, que l'on détecte par ailleurs dans quasiment toutes les espèces de pins (Cannac et al., 2009 ; Coppen et al., 1988b ; Lange et al., 1994a ; Marques et al., 2012 ; Mirov, 1961 ; Mirov et al., 1966 ; Norin, 1972 ; Papajannopoulos et al., 2001 ; Rezzi et al., 2005 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012 ; Song et al., 1995 ; Tümen et Reunanen, 2010) (figure I-21).

D'autres monoterpènes (figure I-21) (Arrabal et al., 2005 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012) peuvent être identifiés en proportions plus ou moins importantes, tels que :

- ✓ le myrcène, majeur dans l'oléorésine de *Pinus kwanglungensis*,
- ✓ le Δ3-carène (Croteau et Johnson, 1985), composé majoritaire dans les oléorésines de *Pinus roxburghii* (Coppen et al., 1988a), *Pinus ponderosa*, *Pinus sylvestris*, *Pinus sibirica*, *Pinus cembra*, *Pinus densata* et *Pinus mugo* (Khan et Salenko, 1990),
- ✓ l'α-terpinène et le γ-terpinène, présents minoritairement dans plus de vingt espèces de pins,
- ✓ le limonène, pouvant être majoritaire dans l'oléorésine de *Pinus pinea* (Papajannopoulos et al., 2001), *Pinus densata*, *Pinus excelsa*, *Pinus heldreichii* (Lange et al., 1994a) et certains individus de *Pinus merkusii* (Jantam et Ahmad, 1999),
- ✓ le β-phéllandrène, minoritaire dans un grand nombre d'oléorésines et majoritaire chez certaines variétés de *Pinus elliottii*, *Pinus patula*, *Pinus caribaea*, *Pinus maestrensis*, *Pinus taeda*, de même que chez certains individus de *Pinus pinea*, dont l'huile de térébenthine pourrait contenir jusqu'à 96% de β-phellandrène (Mills et White, 1994), et de *Pinus contorta* (Forrest, 1987),
- ✓ le camphène et le terpinolène, présents dans plus de vingt espèces de pins.

Les genres ***Picea*** et ***Abies*** présentent une composition qualitative en monoterpènes similaire à celle du genre *Pinus*, avec une prédominance souvent marquée des α-pinène et β-pinène, du Δ3-carène (figure I-21) (Chung et al., 1974 ; Hafizoglu et Reunanen, 1994 ; Khan et Salenko, 1990 ; Kurvyakov et al., 1978 ; Lewinsohn et al., 1993 ; Martin et al., 2002 ; Titova et al., 1980 ; Zavarin et al., 1971) et éventuellement du limonène (cas des *Picea pungens* et *Picea engelmannii*) (Schaefer et Hanover, 1986). Une étude notamment conduite sur la composition en monoterpènes dans les oléorésines de 17 espèces du genre ***Abies*** a montré que les composés principaux étaient l'α-pinène, le camphène, le β-pinène et le β-phéllandrène (toutes les espèces étudiées), le Δ3-carène et le limonène (16/17 espèces), le myrcène (13/17 espèces) et le terpinolène (11/17 espèces) en proportion moindre (Zavarin et Snajberk, 1965). Pour ne citer que la plus connue, l'oléorésine d'*Abies balsamea*, plus connue sous le nom de baume du Canada, est constituée de 21 % d'hydrocarbures monoterpéniques dont le β-pinène, l'α-pinène et le β-phéllandrène représentent 80% (Chung et al., 1974).

Les mélèzes (genre ***Larix***) sont caractérisés par une prédominance d'α-pinène (plus de 80% chez *Larix decidua* et *Larix kaempferi* et plus de 70% chez *Larix occidentalis*), et de β-pinène (Bol'shakova et al., 1980 ; Khan et al., 1976 ; Khan et Salenko, 1990 ; Stairs, 1968).

Le Δ3-carène est relativement bien représenté chez les mélèzes : si l'on peut noter son absence chez *Larix decidua* et *Larix kaempferi*, il est majoritaire chez *Larix sibirica* et certaines variétés de *Larix gmelinii* (Bol'shakova et al., 1985 ; Khan et al., 1975, 1983 ; Stairs, 1968). Le camphène, le myrcène, le limonène, le β-phéllandrène, le terpinolène et le γ-terpinène sont présents minoritairement.

La composition des oléorésines du genre ***Cedrus*** est assez peu décrite dans la littérature, car d'importance moindre par rapport aux autres arbres de la famille des Pinacées. L'usage en effet le plus couramment rapporté des cèdres consiste en une distillation du bois afin d'en extraire l'huile essentielle alors très riche en mono- et sesquiterpènes (Nam et al., 2011). La récolte de la résine de cèdre par incision du tronc, désignée sous le terme de gomme de cèdre, est extrêmement rare, ce qui explique le peu d'articles à ce sujet. L'étude conduite par Nam et al. en 2011 sur les résines de plusieurs individus de l'espèce *Cedrus atlantica* montre tout de même la présence majoritaire des α-pinène et β-pinène (figure I-21).

Le genre ***Pseudotsuga*** présente la même composition qualitative que le genre *Abies* (Zavarin et Snajberk, 1965). On notera la présence de sabinène (figure I-21) pouvant représenter jusqu'à 10% de la totalité des monoterpènes chez *Pseudotsuga menziesii* var. *menziesii* (Snajberk et al., 1974 ; Zavarin et Snajberk, 1965). Cette molécule peut être synthétisée par certaines espèces des genres *Pinus*, *Picea* et *Abies* mais souvent en quantité moindre (Rodrigues-Corrêa et al., 2012). L'oléorésine des variétés de *Pseudotsuga menziesii*, certainement une des espèces les plus étudiées par sa large présence sur le continent américain, reflète par ailleurs bien la variabilité intra-espèces en fonction de la provenance géographique (Reed et al., 1986) : ainsi, la proportion de sabinène peut évoluer entre 0% et 33% et celle de l'α-pinène entre 16% et 71% (Snajberk et Zavarin, 1976).

À l'exception des espèces *Tsuga chinensis* et *Tsuga mertensiana*, le genre ***Tsuga*** diffère des autres genres de Pinacées par la présence majeure d'acétate d'isobornéol (figure I-21) (Lagalante et al., 2006 ; Lagalante et Montgomery, 2003 ; McClure et Hare, 1984). L'α-pinène, le camphène, le myrcène et le β-phéllandrène sont aussi bien représentés.

Dans la revue publiée par Mirov en 1961 sur la composition des huiles de térébenthine de la majorité des espèces du genre *Pinus*, il est par ailleurs intéressant de constater que ces compositions, qualitatives et quantitatives, diffèrent d'une espèce à l'autre, ce qui laisserait envisager la possibilité de distinction de matériaux résiniques par leur profil chromatographique en monoterpènes. Le potentiel chimiotaxonomique de ces molécules reste

toutefois assez faible (Stacey et al., 2006), car, outre leur nature ubiquiste, leur sensibilité extrême à l'évaporation entraîne nécessairement des modifications de composition au sein des oléorésines, dépendantes alors de divers paramètres tels que la technique de récolte employée, les conditions de stockage…. On notera de plus que la composition quantitative en monoterpènes des oléorésines peut présenter des variations importantes entre individus d'une même espèce (Tobolski et Hanover, 1971 ; Zavarin et Snajberk, 1965) en fonction de la zone géographique de croissance par exemple (Arrabal et al., 2005 ; Forrest, 1987 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012).

III.5.2. Les sesquiterpènes

Les sesquiterpènes sont des composés minoritaires des résines de Pinacées (10 fois moins abondants que les monoterpènes dans la composition totale de l'oléorésine, Arrabal et al., 2005). Tout comme les monoterpènes, les sesquiterpènes des résines de Pinacées sont principalement des hydrocarbures. Malgré leur volatilité importante, il est parfois possible d'exploiter leur potentiel chimiotaxonomique en contexte archéologique (Connan et al., 2002).

Le genre ***Pinus*** se caractérise en général par la nette prédominance du longifolène (figure I-22) au sein de la fraction sesquiterpénique des résines (Lange et al., 1994a ; Mirov, 1961 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012 ; Stacey et al., 2006). Ce composé est présent dans quasiment toutes les résines de pins mais quelques espèces font toutefois figure d'exceptions et ne biosynthétisent pas de longifolène :

- ✓ Les oléorésines de *Pinus caribaea*, *P. taeda*, *P. elliottii*, *P. patula* et *P. maximinoi* sont constituées principalement d'α-humulène, de β-caryophyllène ; et / ou de germacrène-D (figure I-22). On notera que l'α-humulène et le β-caryophyllène sont généralement bien représentés parmi les oléorésines de *Pinus* (Arrabal et al., 2005 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012),
- ✓ Le *Pinus cembra* synthétise une oléorésine présentant une quantité majeure de sibirène (Raldugin et al., 1976a).

Un grand nombre d'autres molécules sesquiterpéniques (figure I-22) sont en fait identifiées dans au moins une dizaine d'espèces de pins : on peut ainsi citer l'α-longipinène (Jantam et Ahmad, 1999), l'α-cédrène, le β-copaène (majoritaire avec le β-caryophyllène chez *Pinus strobus*), le (E)-β-farnesène, le β-guaiène, l'α-muurolène et le δ-cadinène (ces deux

composés sont majeurs chez *Pinus mugo*) (Khan et Salenko, 1990 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012).

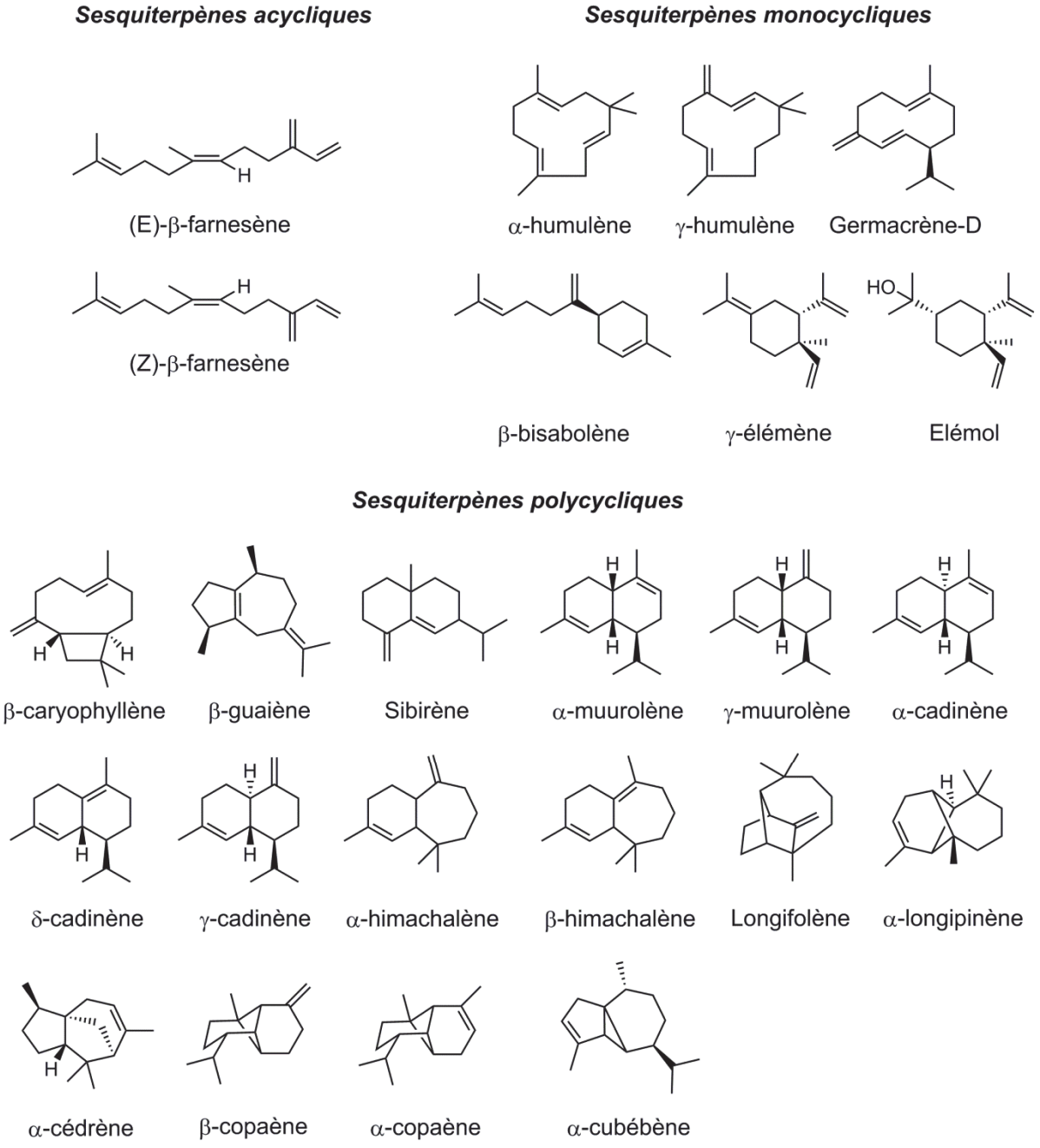


Figure I-22 : Structure de sesquiterpènes présents dans les résines de Pinacées.

La présence majoritaire de longifolène n'est toutefois pas diagnostique du genre *Pinus*, puisque l'on retrouve cette caractéristique dans des espèces du genre ***Abies*** (Shmidt et al., 1982), notamment chez *Abies balsamea* (Chung et al., 1974 ; Smedman et al., 1969). Le β-caryophyllène et le β-bisabolène (présent exceptionnellement chez le genre *Pinus*) (figure I-22) sont d'autre part bien représentés parmi le genre *Abies*. Quelques espèces présentent tout

de même des particularités notables. Ainsi, la fraction sesquiterpénique de l'oléorésine d'*Abies grandis* est dominée par l'α-cubébène et l'α-copaène (figure I-22) et *Abies sibirica* et *Abies bracteata* présentent des proportions majeures d'α-humulène (Titova et al., 1980).

Le genre ***Picea*** sécrète une oléorésine présentant des structures sesquiterpéniques typiques des Pinacées. Les composés pouvant être ainsi majoritairement décrits sont le β-caryophyllène, le longifolène, l'α-humulène et le (Z)-β-farnesène (Martin et al., 2002), l'α-copaène, le sibirène, le δ-cadinène (majoritaire dans la résine de *Picea glehnii*, Kurvyakov et al., 1978), l'α-longipinène et le γ-cadinène (Khan et Salenko, 1990). *Picea orientalis* se distingue de la majorité des espèces d'épicéas par une proportion négligeable de longifolène et la prédominance de l'α-copaène (Shmidt et al., 1982)

Les sesquiterpènes des oléorésines de ***Larix*** sont plutôt de type cadinène (les isomères α et δ sont majeurs dans le mélèze commun), α-muurolène, longifolène (majoritaire chez *Larix gmelinii*) et γ-élémène (notamment chez *Larix sibirica*) (Bol'shakova et al., 1985 ; Khan et al., 1975, 1976 ; Khan et Salenko, 1990). La térébenthine de Venise (*Larix decidua*) s'avère être riche en élémol (Scalarone et al., 2002).

Le genre ***Cedrus*** semble se distinguer des autres espèces de Pinacées par la présence majoritaire des α- et β-himachalènes (figure I-22), notamment (Agrawal et Rastogi, 1984). Si la présence de ces molécules n'est pas exclusive aux cèdres (Jantam et Ahmad, 1999), c'est toutefois bien le seul genre présentant une grande majorité de ces composés.

Les études conduites sur le genre ***Pseudotsuga*** (Snajberk et al., 1974 ; Snajberk et Zavarin, 1976) ont, quant à elles, mis en évidence une oléorésine dominée par le longifolène associé au β-farnesène (*Pseudotsuga macrocarpa*) ou au sibirène, à l'α-longipinène, à l'α-copaène, à l'α-muurolène et au γ-humulène (*Pseudotsuga menziesii*) (figure I-22).

Parmi les arbres du genre ***Tsuga***, on peut citer quelques composés sesquiterpéniques majeurs : il s'agit du β-caryophyllène, de l'α-humulène, du germacrène-D (principalement chez *Tsuga mertensiana* et *Tsuga sieboldii*), du δ-cadinène, du γ-muurolène et du γ-cadinène (Lagalante et al., 2006 ; Lagalante et Montgomery, 2003).

III.5.3. Les diterpènes

La fraction diterpénique d'une oléorésine de Pinacée représente généralement 50% ou plus de la substance sécrétée. Ces molécules, les diterpènes, qui la constituent, ne sont que peu volatiles grâce à leur structure carbonée à 20 atomes de carbone.

Les composés des familles dérivées du labdane, de l'abiétane, et du pimarane, principales molécules d'intérêt pour l'étude des résines de Pinacées, seront désignés sous leur nom d'usage courant selon la nomenclature présentée en figure I-23.

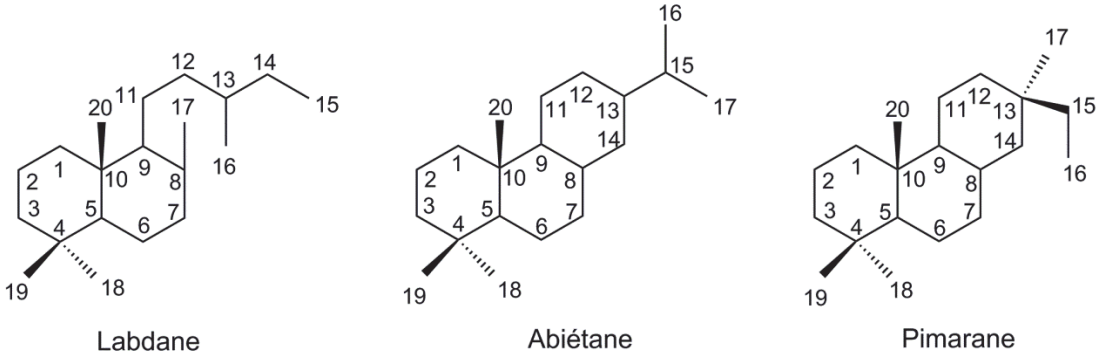


Figure I-23 : Nomenclature des familles du labdane, de l'abiétane et du pimarane.

a. Notions de Biosynthèse

Le schéma de biosynthèse peut différer entre les différentes familles de diterpènes, nous porterons donc uniquement notre intérêt sur la biosynthèse des familles à squelette labdanique, abiétique et pimarique (figures I-24 et I-25).

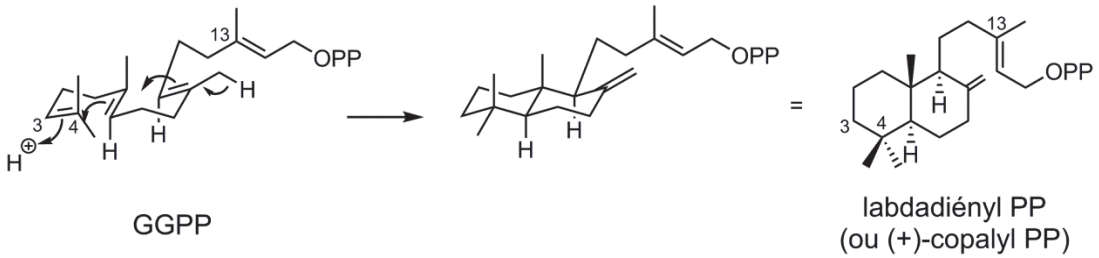


Figure I-24 : Formation du labdadienyl PP par cyclisation du GGPP.

La biosynthèse de ces trois familles de diterpènes est induite par la cyclisation du géranylgéranyl diphosphate (Bohlmann et al., 1998 ; Keeling et Bohlmann, 2006a, 2006b ; Ravn et al., 2002 ; Van Tamelen et Marson, 1982). La protonation de la double liaison C3-C4 conduit à la formation d'un carbocation suivie d'une cyclisation de la chaîne isoprénoïde (figure I-24). On forme ainsi le labdadiényl PP, à l'origine notamment de la famille des labdanes, représentée par le labdatriène **1** (figure I-25) (Peters et al., 2000). Cette étape de cyclisation du GGPP peut être suivie des différentes étapes de cyclisation et de réarrangement conduisant à la formation des différentes familles de composés diterpéniques (figure I-25), contrôlées par l'activité de différentes diterpènes synthases (Keeling et al., 2008 ; Keeling et Bohlmann, 2006b ; Ro et al., 2005).

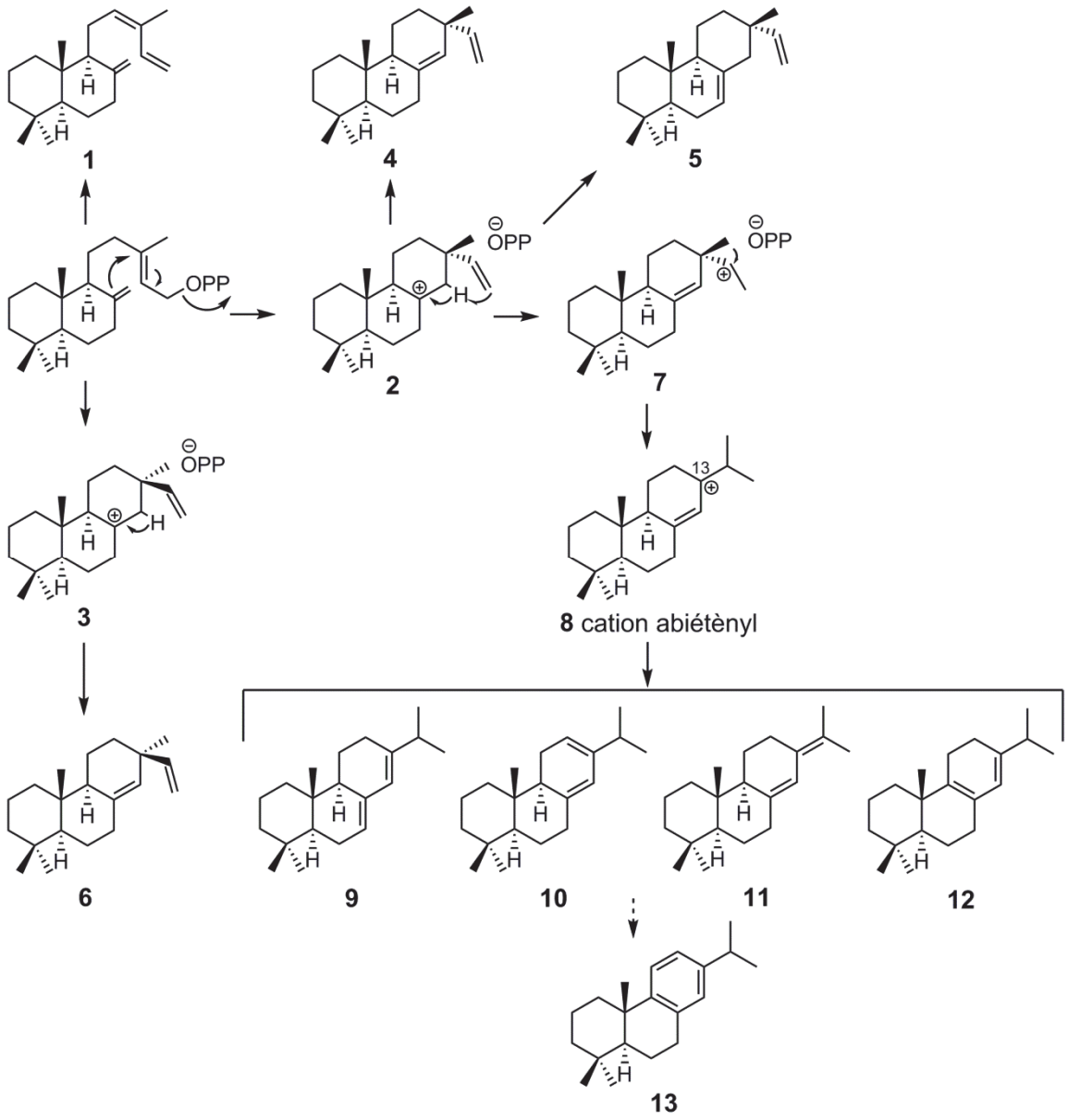


Figure I-25 : Biosynthèse des principaux précurseurs des familles labdanes, abiétanes et pimaranes.

Le départ du groupe partant diphosphate conduit, après cyclisation, à la formation d'un carbocation isopimar-15-én-8-yl **2** (Dewick, 2001) ou pimar-15-én-8-yl **3** (Keeling et Bohlmann, 2006a), à l'origine, respectivement, des diterpènes des familles sandaracopimariques et isopimariques (dérivés du sandaracopimaradiène **4** et de l'isopimaradiène **5**), ou pimariques (dérivés du pimaradiène **6**) (Hall et al., 2013 ; Peters et al., 2000) (figure I-25). Migration d'un proton et d'un groupement méthyle conduisent successivement à la formation du cation isopimar-8(14)-én-15-yl **7** puis du cation abiétènyl **8** (Wilderman et Peters, 2007) à l'origine de diterpènes de la famille de l'acide abiétique, comprenant l'abiétadiène **9** (intermédiaire dans la biosynthèse de l'acide abiétique), le

lévopimaradiène **10**, le néoabiétadiène **11**, et le palustradiène **12**. Une récente étude tendrait toutefois à montrer la présence d'une étape additionnelle d'hydroxylation du cation abiétènyl en position C13 avant déshydrogénation (Keeling et al., 2011). Ces diènes peuvent ultérieurement être convertis en déhydroabiétane **13**, bien que les étapes conduisant à la biosynthèse de ce composé et la nature des enzymes éventuellement impliquées n'aient pas été élucidées à ce jour chez les Pinacées.

La formation des squelettes carbonés des différentes familles diterpéniques s'ensuit d'une oxydation par étape du groupement méthylique en C18 (Keeling et Bohlmann, 2006a) conduisant à la biosynthèse des homologues acides (Peters et al., 2000 ; Ro et al., 2005) qui forment la composante majoritaire de la fraction diterpénique d'une oléorésine (figure I-26).

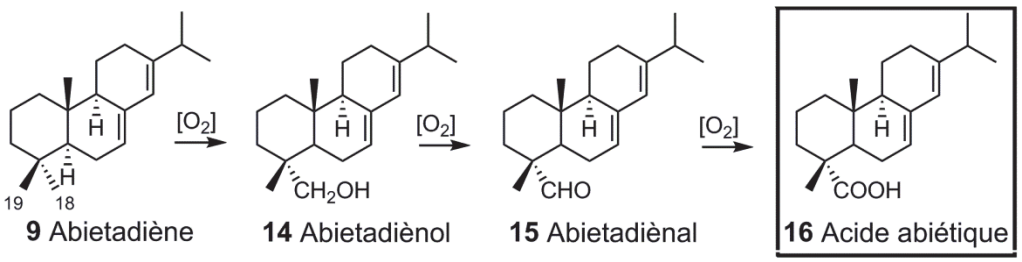


Figure I-26 : Étapes d'oxydation conduisant à la formation de l'acide abiétique à partir de l'abiétadiène.

b. Les diterpènes des résines de Pinacées

La majeure partie (90-95%, généralement) de la fraction non volatile à structure diterpénique des oléorésines de Pinacées est constituée par des acides diterpéniques monocarboxyliques, que l'on décrit souvent sous le nom générique d'« acides résiniques » (Silvestre et Gandini, 2008). La composante non acide de l'oléorésine est constituée de molécules, qui, si elles présentent aussi pour la plupart un squelette carboné de type abiétane, pimarane, ou labdane, peuvent posséder par contre une variété importante de fonctions. Nous décrirons ici bien sûr la structure des acides résiniques majoritaires, mais aussi la structure de quelques-unes de ces molécules non acides, dont l'identification peut parfois s'avérer cruciale pour caractériser le genre de l'arbre à l'origine de la résine considérée.

Les composés majoritaires des résines de Pinacées sont donc l'acide abiétique, l'acide palustrique, l'acide lévopimarique, l'acide néoabiétique et l'acide déhydroabiétique (famille abiétane, couramment prédominante, figure I-27) et l'acide pimarique, l'acide sandaracopimarique, l'acide isopimarique et l'acide 8,15-pimaradiénoïque (famille pimarique,

figure I-27) (Bardyshev et al. , 1970 ; Chen, 1992 ; Joye et Lawrence, 1967 ; Mills et White, 1977 ; Rezzi et al., 2005 ; Silvestre et Gandini, 2008 ; Steigenberger, 2013).

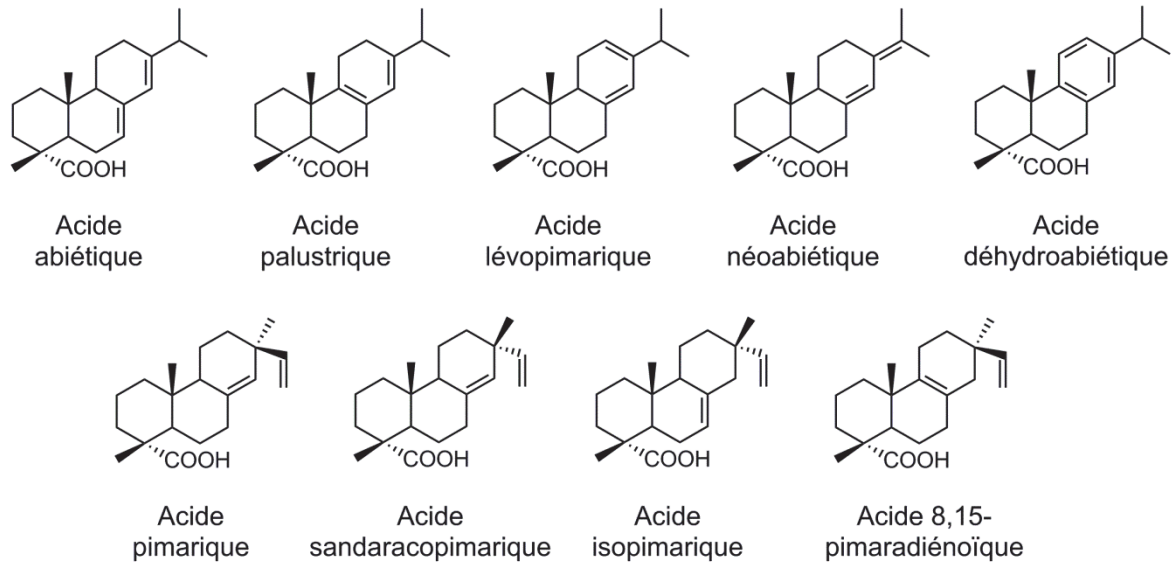


Figure I-27 : Principaux acides diterpéniques monocarboxyliques de la famille de l'abiétane et du pimarane présents dans les résines de Pinacées.

La différence majeure entre ces deux familles de molécules consiste dans la position relative des deux doubles liaisons : celles-ci sont en effet conjuguées dans la famille abiétane, alors qu'elles ne le sont pas dans la famille pimarane de par la présence d'un carbone quaternaire. Cette différence est à l'origine de nombre de variabilités dans les réactivités chimiques, qui influenceront notamment les comportements face aux réactions d'altération (partie III.5.4) et face aux traitements thermiques potentiels (partie IV.7).

Il est intéressant de constater que si ces différents acides diterpéniques sont présents dans quasiment toutes les résines de Pinacées, ils peuvent par contre présenter des proportions pouvant être extrêmement variables entre deux résines de Pinacées. Le tableau I-4 présente un aperçu des données de la littérature concernant la variabilité des proportions relatives de ces acides résiniques[33] entre les différentes espèces de Pinacées.

Ces acides peuvent néanmoins présenter des concentrations variables au sein d'une même espèce en fonction de la période de récolte mais aussi de la zone géographique de croissance des Pinacées (Chen, 1992), ce qui donne une valeur seulement indicative aux proportions répertoriées entre acides diterpéniques.

[33] En ce qui concerne l'acide 8,15-pimaradiènoïque, nous n'indiquerons dans le tableau I-4 que les espèces pour lesquelles sa présence est avérée et son abondance remarquable. En effet, dans un certain nombre d'études, ce composé n'a pas pu être identifié sans ambiguïté.

Tableau I-4 (pages suivantes) : Proportions relatives (pourcentages) des acides diterpéniques principaux de quelques résines de Pinacées (Lev : acide levopimarique, Pal : acide palustrique, Ab : acide abiétique, NAb : acide néoabiétique, DHA : acide déhydroabiétique, Pim : acide pimarique, SPim : acide sandaracopimarique, IPim : acide isopimarique, n.d. : donnée non rapportée, tr : traces (présence certifiée mais sans quantification), *a* : Le pin sylvestre, qui possède une aire de répartition importante, a été de ce fait assez largement étudié. Les variations importantes que l'on peut rencontrer dans la composition de son oléorésine pour cette espèce largement répandue et présentant plusieurs variétés proviennent majoritairement des grandes variations entre des individus provenant d'origines et de milieux très différents *b* : Les valeurs données sont les moyennes.

Les structures citées sont présentées en figures I-28, I-29, I-30 et I-31.

Références bibliographiques : [1] (Joye et Lawrence, 1967), [2] (Rodrigues-Corrêa et al., 2012), [3] (Bardyshev et al., 1970), [4] (Jantam et Ahmad, 1999), [5] (Lewinsohn et al., 1993), [6] (Song et al., 1995), [7] (Lange et al., 1994a), [8] (Coppen et al., 1988b), [9] (Coppen et al., 1993), [10] (Wiyono et al., 2006), [11] (Bol'shakova et al., 1987), [12] (Rezzi et al., 2005), [13] (Cannac et al., 2009), [14] (Arrabal et al., 2005), [15] (Colombini et al., 2000b), [16] (Fujii et Zinkel, 1984), [17] (Coppen et al., 1988a), [18] (Lange et Janezic, 1993), [19] (Steigenberger, 2013), [20] (Mills et White, 1994), [21] (Lange et al., 1994b), [22] (Raldugin et al., 1976a), [23] (Zinkel et Spalding, 1971), [24] (Martin et al., 2002), [25] (Shmidt et al., 1982), [26] (Raldugin et al., 1991), [27] (Mills et White, 1977), [28] (Mills, 1973), [29] (Bol'shakova et al., 1980), [30] (Khan et al., 1983), [31] (Bol'shakova et al., 1985), [32] (Reed et al., 1986), [33] (Nam et al., 2011), [34] (Hafizoğlu et Holmbom, 1987), [35] (Erdtman et al., 1968),

***Note* : Pour une comparaison directe des différentes données de la littérature, les proportions relatives entre les différents acides sont calculées par rapport à la somme des seuls acides résiniques considérés ici. Les pourcentages éventuellement indiqués pour les autres composés le sont par rapport à la totalité de la fraction diterpénique (acides résiniques et autres diterpènes).**

	Lev + Pal	Ab	NAb	DHA	Pim	SPim	IPim	Autres composés	Références
Genre *Pinus*, sous-genre *Pinus*									
Pinus brutia	29-44	32-39	6-16	3-14	0-0,1	1-2	8-10		[1]; [2], [3]
Pinus caribaea	36-50	10-20	16-22	5-10	4-6	1-2	8-12		[1], [4]
Pinus contorta	53	12	12	6	1	2	14		[5]
Pinus densata	53	17	18	6	2	3	2	acide *cis*-communique (3 %)	[6]
Pinus densiflora	59	11	13	11	1	3	1	acide *cis*-communique (5 %)	[6]
Pinus elliottii	39	10-12	17	4	4-5	2	22	acide *cis*-communique (3 %)	[1]
Pinus halepensis	38-40	37-38	10-11	2-5	0-<0,1	1-3	6-10		[1], [2]
Pinus heldreichii	49	18	10	7	8	1	7	thunbergol (23 %)	[7]
Pinus kesiya	37-57	16-20	15-21	4-5	0-9	1-2	2-13	var. *langbianensis* : acide *cis*-communique (7 %)	[2], [6]
Pinus latteri	47	16	5	2	1	7	21	acide diydroagathique (14 %)	[6]
Pinus leiophylla	31	18	10	16	4	n.d.	21		[8][b]
Pinus massoniana	47-61	12-24	13-22	4-6	0-1	3	0-11	acide *cis*-communique (6-8 %) var. *wulinensis* : cembrène (13 %), acide lambertianique (1 %)	[6]
Pinus merkusii	33-48	14-23	1-10	2-17	0	7-19	8-27	acide diydroagathique	[4], [9], [10]
Pinus michoacana	45	18	10	17	8	n.d.	3		[8][b]
Pinus montezumae	41	18	12	16	7	n.d.	6		[8][b]
Pinus mugo	23	14	13	30	7	2	11		[11]
Pinus nigra	19-62	7-27	5-18	4-33	4-11	0-2	3-15	Subsp *laricio* : cembrène (<2 %), thunbergol (6 %), 4-*épi*-isocembrol (6-7 %)	[3], [12], [13]
Pinus oocarpa	39-41	13-14	10-11	14	9-10	n.d.	12-15		[8][b]
Pinus palustris	52	9	13	8	5	1	10		[1]
Pinus pinaster	40-48	14-16	17-20	4-7	7-9	1-2	4-12		[1], [14]
Pinus pinea	3-36	31-35	14-16	n.d.-10	0,1-28	0-2	11-15		[2], [15]

Pinus ponderosa	42-52	11-14	11-18	2-9	5-8	1-3	9-16		[1], [16]
Pinus pseudostrobus	45	15	7	12	4	n.d.	17		[8][b]
Pinus resinosa	14-52	12	15-26	37	4-8	1-2	4-7		[2]
Pinus roxburghii	14	39	16	2	9	n.d.	22		[17]
Pinus sylvestris[a]	4-63	8-52	7-21	4-59	0-12	0-4	1-12	var. *mongolica* : cembrène (3 %), acide *cis*-communique (6-8 %)	[2], [3], [18], [15], [6]
Pinus tabuliformis	46	22	17	6	2	3	4	acide lambertianique (2 %), acide *cis*-communique (4 %)	[6]
Pinus taeda	64	9	10	6	9	2	tr		[1]
Pinus taiwanensis	68	8	10	10	0	2	2	acide lambertianique (1 %), acide *cis*-communique (6 %)	[6]
Pinus yunnanensis	60	11	17	5	1	3	3	acide *cis*-communique (5 %)	[6]
Genre *Pinus*, sous-genre *Strobus*[15]									
Pinus armandi	16-17	39-42	9-12	1-2	1	2-3	28-29	acide lambertianique (16-17 %), acide *cis*-communique (1-4 %) var. *dabeshanensis*: cembrène (2 %)	[6]
Pinus bungeana	50	12	14	3	0	4	17	acide lambertianique (0,4 %)	[6]
Pinus cembra	6	48	4	7	n.d.	0,8	34	acide lambertianique (28 %), cembrène (22 %), thunbergol	[2], [19]
Pinus cembroides	3	26	1	21	1	15	33	acide 8,15-pimaradiènoïque (60 %)	[20]
Pinus excelsa	14-48	9-44	7-11	1-17	1	2-3	13-32	acide lambertianique (18-21 %), acide *cis*-communique (5 %)	[3], [6], [17]
Pinus fenzeliana	15	44	14	3	1	2	22	acide lambertianique (15 %)	[6]
Pinus koraiensis	15	37	11	1	1	2	33	acide lambertianique (19 %), cembrène (7 %), acide *cis*-communique (3 %)	[6]
Pinus lambertiana	9	9	5	19	0	7	51	acide lambertianique (56%)	[20]
Pinus monticola	4	4	2	29	4	11	47		[20]
Pinus peuce	11	37	7	6	1	2	36	thunbergol	[21]

Pinus pumila	8	27	10	4	n.d.	3	47	acide anticopalique (49 %), acide 8,15-pimaradiènoïque (16 %)	[22]
Pinus sibirica	7-13	39-45	6-9	2-6	< 0,2	2	35	acide lambertianique (21 %), cembrène (13 %), acide *cis*-communique (1 %)	[3], [6]
Pinus strobus	17	31	20	2	0,4	2	28	acide anticopalique acide strobique	[11], [23]
Pinus wangii	9-17	37-39	14-21	5-7	0-1	2	23-24	acide lambertianique (25-31 %)	[6]
Genre *Picea*									
Picea abies	32-47	11-24	6-16	6-26	1-3	3-5	11-14	abiénol (26 %), manoyl oxide (3 %), cembrène, thunbergol	[11], [19], [24]
Picea orientalis	18	5	8	44	1	4	19	*cis*-abiénol	[25]
Picea shrenkiana	32	11	7	14	2	5	29	manoyl oxide, 13-*épi*-manoyl oxide	[26]
Genre *Abies*									
Abies alba	23	38-41	11-33	1-17	0	2	3-6	abiénol (46%)	[11], [27]
Abies balsamea	31	31	31	1	0	2	5	abiénol (27%)	[27]
Abies grandis	10	42	10	38	0	0	0		[10]
Abies nordmanniana	28	44	9	18	0	1	n.d.	*cis*-abiénol	[25]
Genre *Larix*									
Larix decidua	18-25	14-25	7-8	6-9	0-0,5	2-3	37-45	13-*épi*-manool (11 %), larixol (13 %), acétate de larixyle (22 %)	[11], [28]
Larix gmelinii	10-16	17-28	6-12	4-13	0	1-5	43-45	13-*épi*-manool (13-15 %), larixol (24-40 %), acétate de larixyle (17-28 %)	[28], [29]
Larix gmelinii var.	7	5	tr	2	n.d.	n.d.	86	13-*épi*-manool (2 %),	[30]

olgensis								larixol (6 %), acétate de larixyle (2 %)	
Larix kaempferi	11	29	9	6	n.d.	9	36	13-*épi*-manool (5 %), larixol (17 %), acétate de larixyle (11 %)	[31]
Larix laricina	17	15	11	11	1	5	40	13-*épi*-manool (3 %), 13-*épi*-torulosol (3 %)	[28]
Larix lyallii	24	11	14	9	tr	3	39	13-*épi*-manool (21 %), 13-*épi*-torulosol (19 %)	[28]
Larix occidentalis	19-25	13-20	8-13	4-12	3	2-3	36-38	Thunbergol (11 %), 13-*épi*-manool (4 %), 13-*épi*-torulosol (4 %)	[28], [32][b]
Larix pendula	17	12	4	20	1	4	43	13-*épi*-manool (11 %), larixol (1 %), acétate de larixyle (11 %), 13-*épi*-torulosol (8 %)	[28]
Larix potaninii	17	17	7	11	16	2	30	Thunbergol (2 %), 13-*épi*-manool (6 %), 13-*épi*-torulosol (1 %)	[28]
Larix russica	14	19	tr	4	tr	11	53	13-*épi*-manool (13 %), 13-*épi*-torulosol (1 %)	[28]
Larix sibirica	9	44	4	11	3	3	26		[3]
Genre *Cedrus*									
Cedrus atlantica	7-18	19-43	6-24	5-23	0	3-4	13-38	pinorésinol, laricirésinol, acétate de laricirésinol (19 échantillons sur 28 étudiés)	[33]
Cedrus libani (écorce)	tr	11	tr	23	0	18	49		[34]
Genre *Pseudotsuga*									
Pseudotsuga menziesii	35-46	12-18	14-17	3-6	0	n.d.-2	19-28	thunbergol (15 %)	[32][b], [35]

Outre les principaux acides présentés en figure I-27, d'autres composés diterpéniques sont donc présents. C'est par exemple le cas des alcools et aldéhydes correspondants, caractéristiques de la plupart de ces oléorésines (Norin, 1972). L'oléorésine de *Cedrus libani* semble faire figure d'exception, le palustral, dérivé du palustradiène **12** (figure I-25), étant le seul aldéhyde diterpénique détecté (Hafizoğlu et Holmbom, 1987). D'autres molécules, non reliées aux familles de l'abiétane et du pimarane, peuvent aussi être biosynthétisées et peuvent éventuellement être relativement spécifiques d'une espèce ou l'autre (tableau I-4).

Ainsi, au sein du genre ***Pinus***, un diterpène macrocyclique, le cembrène (figure I-28) est détecté dans la plupart des espèces du sous-genre *Strobus* (Mirov, 1961). Le cembrène a été considéré pendant longtemps comme spécifique de ce sous-genre. Il est toutefois plus approprié de le considérer comme spécifique d'espèces ou variétés définies du genre *Pinus* (Norin, 1972 ; Song et al., 1995), sa présence étant par exemple avérée dans les oléorésines de *Pinus massoniana* var. *wulinensis* ou de *Pinus sylvestris* var. *mongolica* (sous-genre *Pinus*, tableau I-4).

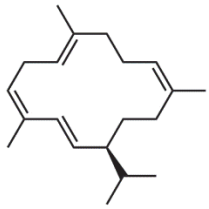


Figure I-28 : Structure du cembrène (thunbergène), identifié dans quelques résines de *Pinus*.

Individuellement, quelques espèces de *Pinus* présentent aussi des particularités notables :

- ✓ L'acide dihydroagathique (ou *merkusic acid*[34]) (figure I-29) n'est synthétisé que par les espèces *Pinus merkusii* (Jantam et Ahmad, 1999), *Pinus latteri*, et *Pinus massoniana* var. *hainanensis* (Rodrigues-Corrêa et al., 2012), originaires du sud-est de l'Asie,
- ✓ L'acide anticopalique (figure I-29) est uniquement présent dans l'oléorésine de *Pinus strobus*, et à raison de 49 % de la fraction diterpénique chez *Pinus pumila* (Raldugin et al., 1976a).
- ✓ L'acide *cis*-communique (figure I-13) (connu aussi sous le nom d'acide elliotinoïque) est présent dans la plupart des espèces de pins asiatiques (cf. annexe 1) et vraisemblablement non répertorié dans les oléorésines d'espèces européennes,

[34] La version française ne semble pas répertoriée.

✓ L'acide lambertianique (figure I-29) est principalement rencontré chez les espèces de sous-genre *Strobus* (Steigenberger, 2013), à l'image du *Pinus cembra*, riche en ce composé (Raldugin et al., 1976b ; Song et al., 1995).

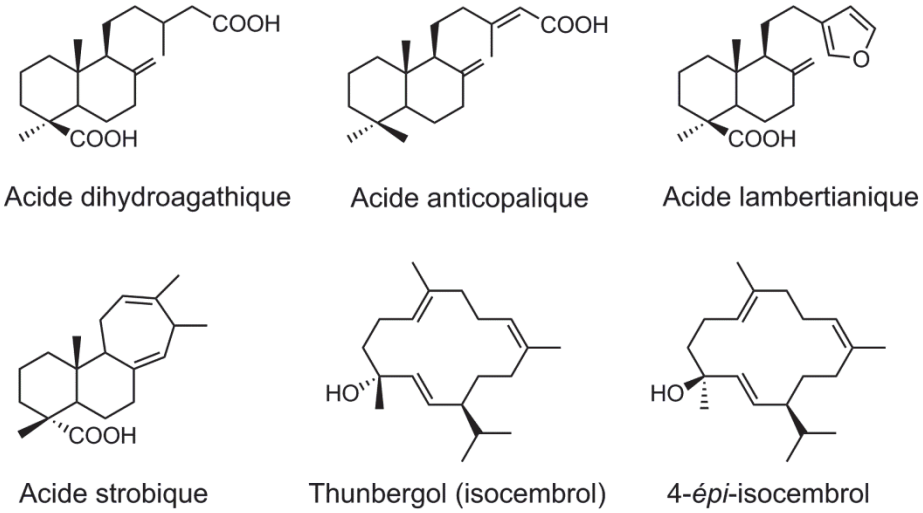


Figure I-29 : Autres diterpènes des résines de *Pinus*.

Certains composés sont, d'autre part, assez spécifiques des autres genres de Pinacées (tableau I-4). Le *cis*-abiénol et le manoyl oxide, ou son stéréoisomère, le 13-*épi*-manoyl oxide (Raldugin et al., 1991), sont ainsi rencontrés chez les ***Picea***, et tout particulièrement *Picea abies*, le *cis*-abiénol étant aussi un des principaux constituants des oléorésines des ***Abies*** (figure I-30) (Mills et White, 1994 ; Norin, 1972 ; Steigenberger, 2013), alors que peu présents chez les pins. Il est aussi notable dans le genre *Picea* que la proportion d'acide pimarique soit inférieure ou semblable à celle de l'acide sandaracopimarique (figure I-27). Le genre *Abies* est caractérisé par une absence d'acide pimarique au sein de sa résine (tableau I-4).

Les oléorésines de la plupart des arbres du genre ***Larix*** présentent la particularité de comporter une grande proportion d'alcools diterpéniques de la famille des labdanes (Steigenberger, 2013). On détectera principalement le 13-*épi*-manool, le larixol et l'acétate de larixyle (figure I-30), ces deux composés étant considérés comme spécifiques de ce genre (Baumer et al., 2009 ; Van den Berg, 2003 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005), et le 13-*épi*-torulosol (figure I-30), caractéristique de certaines espèces de mélèzes (Helwig et al., 2008 ; Mills et White, 1994 ; Mills, 1973 ; Norin, 1972 ; Scalarone et al. 2002). On notera aussi la prédominance tout à fait remarquable de l'acide isopimarique dans la plupart des oléorésines de mélèze (Steigenberger, 2013), ce qui les distingue très nettement des oléorésines du genre *Pinus*.

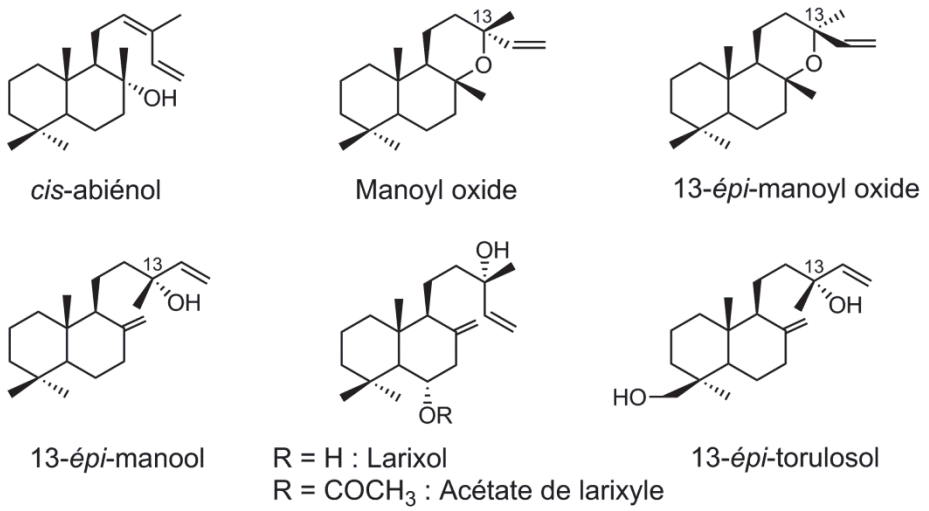


Figure I-30 : Diterpènes principalement détectés dans les résines de *Picea*, *Abies* et *Larix*.

L'oléorésine des Pinacées du genre ***Pseudotsuga*** présente une composition proche de celle des oléorésines issues du genre *Pinus*. On peut noter toutefois la présence d'acides diterpéniques sous une forme estérifiée (méthylée) native (5 % de la fraction diterpénique) (Erdtman et al., 1968 ; Norin, 1972). La présence du thunbergol (isocembrol) (figure I-29) comme composé majoritaire de la fraction volatile non acide, ainsi que la présence de cembrène en faible quantité, sont aussi à noter (Mills et White, 1977).

La chimie du genre ***Cedrus*** est quant à elle assez particulière, ainsi que nous avions déjà pu préalablement le constater par l'étude des mono- et sesquiterpènes. Ainsi, les acides résiniques habituellement détectés dans les résines de Pinacées, s'ils peuvent aussi être produits par les cèdres (tableau I-4), ne sont toutefois pas présents dans toutes les résines de cèdres (Norin, 1972). Certaines résines de *Cedrus atlantica* (Nam et al., 2011) ont ainsi montré une composition inhabituelle constituée de peu, voire d'aucun acide résinique et de lignanes (pinorésinol, larcirésinol et l'acétate de larcirésinol, figure I-31) pouvant compter pour plus de 60 % de la résine. Ces lignanes sont des métabolites secondaires largement représentés dans le royaume végétal (Castro et al., 1996). Ces mêmes composés avaient déjà été identifiés au préalable dans des résines de *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Pseudotsuga menziesii* et *Larix decidua* (Holmbom et al., 2008). Les lignanes étaient alors produits uniquement dans des résines exsudées par des tissus spécialisés appelés cals de cicatrisation, formés par l'arbre en réponse à des blessures. Ces exsudats forment alors des nodules et présentent une composition extrêmement différente des résines primaires formées naturellement dans les canaux résinifères. Dans le cas des cèdres, l'arbre ne possède pas en propre de canaux résinifères dans le tronc ; les résines décrites par Nam et al. (2011)

pourraient ainsi résulter d'un phénomène biologique similaire, ce qui expliquerait la présence de ces lignanes, que l'on ne détecte habituellement pas dans les oléorésines de Pinacées.

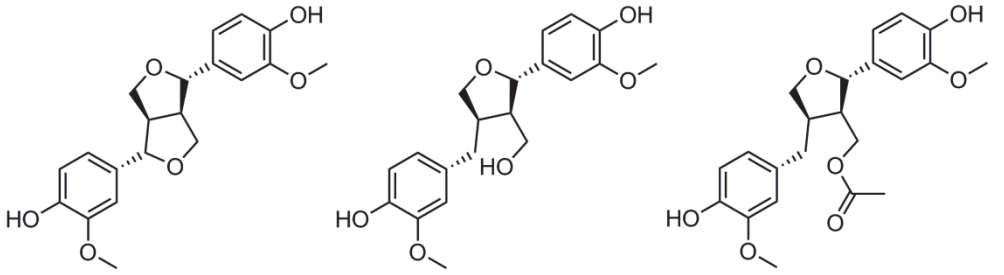


Figure I-31 : Structure des lignanes identifiés dans les oléorésines de *Cedrus*.

Cette chimie des résines fraîches de Pinacées que nous avons ici décrite s'applique aux matériaux n'ayant pas subi de traitement ultérieur, tel qu'un traitement de distillation. Ces différentes opérations de chauffe vont nécessairement engendrer des variations en termes moléculaires, sensiblement identiques à celles décrites dans la partie IV.7 de ce chapitre : isomérisation, oxydation… (Chen, 1992). Dans le cas de matériaux archéologiques d'autre part, l'altération va être aussi cause de nouvelles réactions d'oxydation et d'isomérisation, par exemple, qui peuvent influer largement sur les compositions moléculaires.

III.5.4. L'altération des matériaux archéologiques issus de résines Pinacées

Lors de fouilles archéologiques, que ce soit en contexte terrestre ou maritime et ainsi que nous l'avons précédemment évoqué, il est possible de retrouver des traces de l'usage de substances organiques. C'est alors le début d'une véritable enquête qui a pour objectif de comprendre ce qu'était initialement ces matériaux organiques. Pour ce faire, il est nécessaire de garder en tête un schéma de « vie » de ce matériel : tout matériau organique a en effet subi une première phase de « préparation » par l'homme destinée à le rendre fonctionnel (ce peut être le cas de la cuisson des résines, dans le but d'obtenir l'essence de térébenthine et la rosine par exemple), puis une phase de « vie », où le matériau va servir pour l'emploi qui lui était destiné, et enfin une phase d'abandon, d'enfouissement avec d'autres vestiges archéologiques, pendant lequel il va subir un vieillissement. Ces phases ont toutes un impact sur la signature en termes chimiques de la substance considérée, mais il est absolument nécessaire de comprendre au mieux les tenants et aboutissants de la phase de vieillissement, afin de s'en affranchir et de pouvoir comprendre la préparation et l'usage du matériau. En ce qui concerne

les résines de Pinacées, de nombreux travaux visant à la compréhension de ces phénomènes, concernent majoritairement le comportement des résines employées dans les œuvres d'art (Van den Berg, 2003 ; Van den Berg et al., 1996 ; Scalarone et al., 2002), afin de définir au mieux les méthodes de conservation. Différents types de réactions ont été mis en évidence. Ces réactions s'opérant lors du vieillissement dépendent étroitement des conditions de l'environnement (lumière, température, humidité, pH, absence ou présence d'oxygène) subies par le matériau (Steigenberger, 2013).

a. Réactions d'isomérisation et d'oxydation

Les acides diterpéniques, et tout particulièrement les acides à squelette abiétane possédant des doubles liaisons conjuguées, sont plus sensibles aux réactions d'altération que les acides à squelette pimarane (Van den Berg et al., 1996 ; Scalarone et al., 2002). Ils sont sujets, lors d'un vieillissement, à des réactions d'isomérisation (Enoki, 1976 ; Lawrence, 1962) aboutissant à un mélange dominé par l'acide abiétique, les acides palustrique et néoabiétique étant mineurs (figure I-32). L'acide lévopimarique est le plus sensible à ces réactions et est ainsi parfois complètement absent des résines altérées (Scalarone et al., 2002). Ultérieurement peut se produire une étape de déshydrogénation conduisant à la formation d'acide déhydroabiétique, ainsi majeur dans la plupart des résines altérées (Mills et White, 1977 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005) et utilisé en conséquence comme biomarqueur des résines de Pinacées. L'efficacité de ces réactions d'isomérisation et déshydrogénation est connue pour être drastiquement augmentée lors de l'application d'un traitement thermique (partie IV.7), ainsi que cela peut être le cas lors de la conversion de l'oléorésine en rosine par distillation de la térébenthine (Lawrence, 1962 ; Portugal et al., 1996). Il ne faut donc pas nécessairement considérer un faible taux des acides lévopimarique, palustrique et néoabiétique comme l'indication d'une altération liée au vieillissement, mais plutôt d'un traitement thermique éventuel lors de la préparation de la substance étudiée.

L'action de l'oxygène de l'air peut aussi se traduire par des réactions d'autoxydation (Baumer et al., 2009 ; Burger, 2008 ; Lemoine, 1996 ; Porter et al., 1995 ; Prinz et al., 2002 ; Steigenberger, 2013). Ces processus naturels ont été majoritairement répertoriés pour l'acide déhydroabiétique et conduisent à l'incorporation de groupements hydroxyles ou cétones sur les positions benzyliques, les plus réactives, en C7 et C15 (figure I-32) (Van den Berg, 2003 ; Scalarone et al., 2002), les composés formés étant ainsi le 7-oxo-déhydroabiétique et le 15-hydroxy,7-oxo-déhydroabiétique (figure I-32) (Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005 ; Scalarone et al., 2002 ; Stacey et al., 2006 ; Van der Werf

et al., 2000). L'oxydation en position 3 de l'acide déhydroabiétique (figure I-32) est couramment envisagée dans la littérature, bien que la probabilité d'une telle oxydation abiotique reste difficilement envisageable.

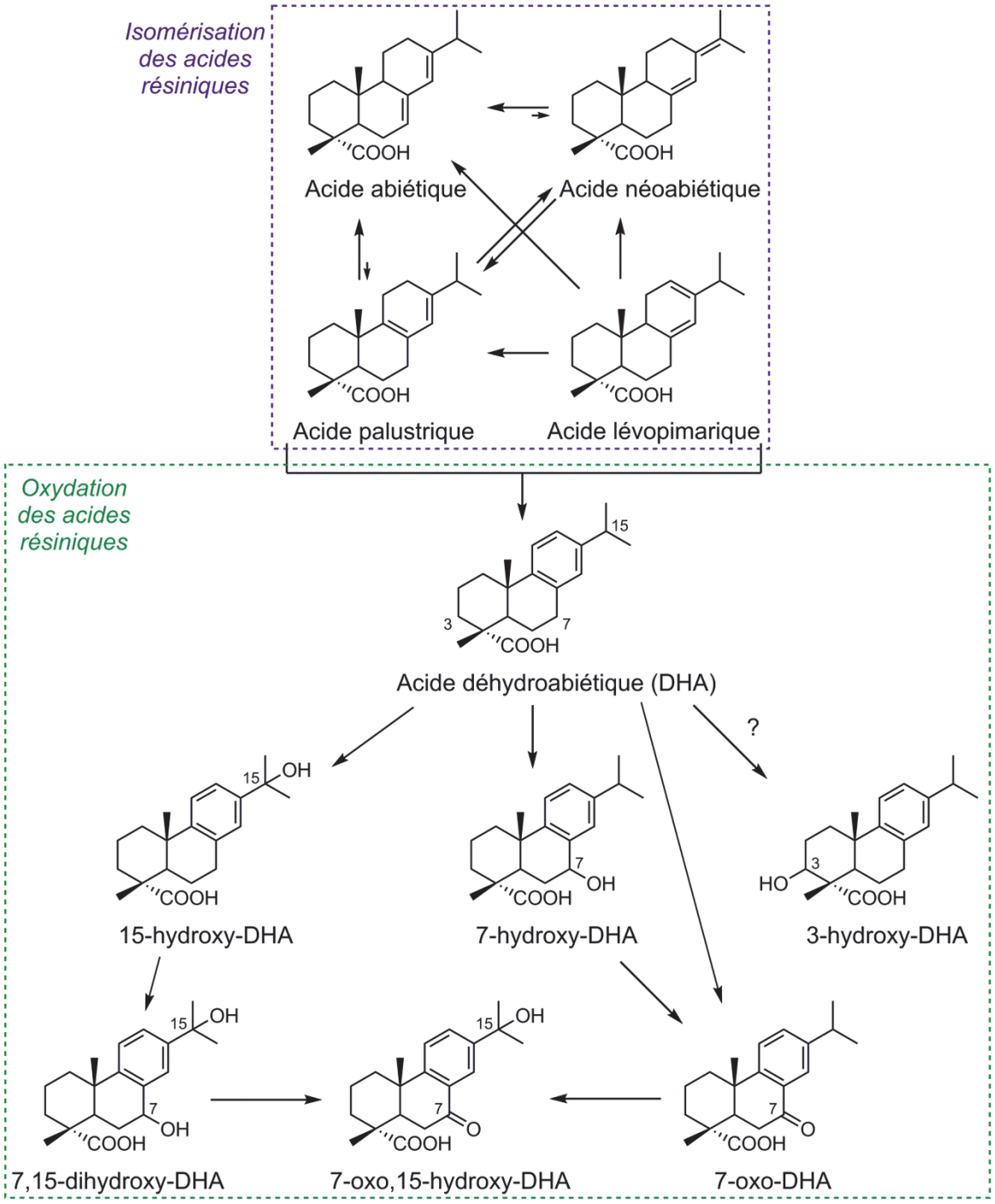


Figure I-32 : Principales voies d'isomérisation et d'oxydation décrites lors de l'altération d'une résine de Pinacées.

b. Réactions de polymérisation

Les réactions de polymérisation sont un autre phénomène affectant les résines lors de leur vieillissement (Hillwig et al., 2011). Ce processus peut rendre extrêmement complexe l'identification des matériaux archéologiques. Il est à l'origine soit de la formation de molécules de type dimères diterpéniques, soit de la formation d'oligomères[35] (Scalarone et al., 2002). Ces réactions de polymérisation concernent majoritairement les composés à squelette labdanique (Van Aarssen et De Leeuw, 1991 ; Chirkova et al., 1966). Ce sera par exemple le cas du *cis*-abiénol, dont la présence permet généralement de discriminer les résines fraîches d'*Abies*, notamment par rapport aux résines du genre *Pinus*, mais qui a montré une tendance rapide à la polymérisation au cours du temps (Van den Berg et al., 1996 ; Mills et White, 1977).

c. Altération microbienne

Si les réactions d'altération précédemment décrites peuvent être conduites de manière abiotique, la dégradation biologique (ou biodégradation) de molécules diterpéniques et tout spécifiquement des acides résiniques est aussi répertoriée dans la littérature. C'est donc une source possible d'altération des matériaux archéologiques, variable suivant le type de faune microbienne (Doménech-Carbó et al., 2006 ; Kutney et al., 1981a), qui dépend d'ailleurs du type d'environnement (aérobie/anaérobie, notamment) (Martin et al., 1999).

- ***Altération microbienne anaérobie : Formation d'hydrocarbures aromatiques***

La présence d'hydrocarbures aromatiques a été rapportée dans des échantillons de résines archéologiques trouvées en milieu sédimentaire[36] sans qu'aucun processus thermique, susceptible de conduire également à la formation de ces hydrocarbures, n'ait nécessairement été impliqué à un stade ou un autre de la vie du matériau étudié (Heron et Pollard, 1988). Ces processus de décarboxylation et déshydrogénation progressifs peuvent, en effet, se produire par altération diagénétique[37] (Hautevelle, et al., 2006b ; Qin et al., 2012 ; Tuo et Philp, 2005), vraisemblablement microbienne (Barnes et Barnes, 1983 ; Freeman et al., 1994 ; Martin et al., 1999 ; Tavendale et al., 1997b ; Wakeham et al., 1980). Les molécules formées (norabiétatriènes, tétrahydrorétène, rétène) seront décrites en partie IV.7.2. Les acides

[35] L'étude de Scalarone et al. (2002) met en évidence la formation d'oligomères d'une masse moléculaire maximale de 5000 Da.
[36] Milieu formé par l'accumulation de particules (minérales, organiques) au fond des eaux lacustres ou marines par exemple. Il s'agit généralement de milieux anaérobie.
[37] Ensemble des réactions physico-chimiques qui affectent le dépôt sédimentaire après sa formation.

résiniques ont toutefois montré une certaine récalcitrance à la dégradation anaérobie (Häkkinen et al., 2012 ; Martin et al., 1999).

- ***Altération microbienne aérobie***

En conditions oxydantes aérobie, la dégradation microbienne des acides résiniques est caractérisée par des réactions d'oxydation (ajouts de groupements fonctionnels hydroxyles ou carbonyles principalement). Dans le cas de l'action des micro-organismes, les positions ciblées sur le squelette carboné sont beaucoup plus variables que dans le cas d'une oxydation abiotique (Kutney et al., 1981b). Le panel de squelettes oxydés potentiellement formés est alors extrêmement large (Van Beek et al., 2007 ; Doménech-Carbó et al., 2006 ; Fraga et al., 2003 ; Martin et al., 1999). Si les acides des familles de l'abiétane et du pimarane peuvent tous être touchés par les réactions de biodégradation, on notera tout de même que cette dernière catégorie de molécules est en général plus résistante (Doménech-Carbó et al., 2006 ; Mohn et al., 1999).

IV. L'INDUSTRIE DES GOUDRONS DE CONIFÈRES

IV.1. DÉFINITIONS ET TERMINOLOGIE

Ce que l'on connaît aujourd'hui sous le terme « goudron » caractérise une substance noire, très visqueuse, collante, et extrêmement odorante. Toutefois, bien que l'intitulé « goudron de conifère » semble simple, la réalité terminologique et historique est en fait sensiblement plus complexe. Ainsi, si le vocabulaire a jusqu'à présent été simplifié et restreint, il nous semble intéressant ici de présenter un aperçu de la diversité des matériaux issus de chauffe des conifères, désignés couramment dans la littérature anglophone sous le terme générique de « wood naval stores » (Forest Service, 1935), qui sont au cœur véritablement de ce projet d'étude, ainsi que de préciser le vocabulaire que nous utiliserons par la suite.

S'il ne fait quasiment aucun doute que la désignation de **goudron** (terme anglais « tar ») ne soit applicable qu'à des produits obtenus par pyrolyse de bois, l'emploi du terme de **poix**, en anglais « pitch »[38], venant du latin *pix*, peut faire l'objet de confusions, d'ailleurs déjà mises en avant dans de précédentes études (Connan et al., 2002). La définition actuelle

[38] Le terme de « pitch » est toutefois parfois compris comme synonyme de « brai » (Loewen, 2005).

du dictionnaire Larousse le montre d'ailleurs extrêmement bien : un « mélange mou et collant, à base de résines et de goudrons végétaux, obtenu par distillation de bois résineux ou de térébenthine ». Ce terme est ainsi à la fois usité pour désigner des matériaux issus de chauffe de résine ou issus de la pyrolyse de bois, en synonyme de goudron (André, 1964 ; Chambers, 1728 ; James, 1747 ; Lémery, 1698 ; Lewis, 1791). Cette ambiguïté dans le vocabulaire est évidemment intimement liée à l'évolution des techniques de fabrication : le gemmage est d'abord apparu, puis la fabrication du goudron par chauffe de bois. La chauffe de résine a ensuite été envisagée. Par la suite, l'usage de mélanges a aussi fait son apparition, complexifiant de ce fait la définition des produits issus de l'industrie des matériaux résineux (André, 1964 ; Aufan et Thierry, 1990). Chaque nouvelle étape franchie dans l'évolution de cette industrie a nécessité la création d'un vocabulaire adapté, qui ne s'est toutefois pas réellement uniformisé…

Quels sont donc ces différents produits qui portent le nom de poix dans la littérature ? À quelle réalité historique font-ils référence ? Et à quel point diffèrent-ils les uns des autres en termes de préparation, couleur, qualité ?

Lémery en 1698 décrit, par exemple, la production d'« **huile de poix** », liquide ; et de « **poix-résine** », qui s'écoule ensuite, plus épaisse (Lémery, 1698). Si la fabrication se fait bien dans ce qu'il nomme un four à poix, il y a vraisemblablement ici confusion avec ce que nous avons nommé l'huile de térébenthine et la colophane (Pomet, 1735), fabriquées à partir de résine et non de bois.

Au XVIIIème siècle (James, 1747), la **poix de Bourgogne** (*pix burgundica*) peut désigner un résidu de chauffe de résine ou la résine elle-même s'écoulant de l'arbre. Elle reçoit le qualificatif de **poix blanche de Bourgogne** ou simplement **poix blanche**, ou encore **poix grasse** après adultération avec de l'huile de térébenthine (Lémery, 1698). Quant à l'origine botanique de cette poix de Bourgogne, si le terme semble actuellement uniquement s'appliquer à un produit de *Picea abies*, les archives historiques n'hésitent pas à l'employer par exemple pour des matériaux fabriqués à partir de divers *Pinus* (James, 1747 ; Steigenberger, 2013).

La **poix grecque** ou **poix espagnole**, est celle que l'on met à bouillir dans de l'eau (il s'agit vraisemblablement ici de la résine exsudée de l'arbre) « jusqu'à perte de son odeur », c'est-à-dire essentiellement perte de sa fraction volatile. Elle est synonyme ici de colophane (Chambers, 1728 ; Lémery, 1698).

Ces premières « poix » ne sont vraisemblablement que des matériaux issus de cuisson de résine. Le matériau qui porte par contre le nom de **poix noire** fait référence au galipot ou arcanson additionné à chaud de goudron de conifère (méthode anglaise) (Chambers, 1728 ; Lémery, 1698 ; Pomet, 1735) ou directement au goudron lui-même préparé dans un four à poix creusé dans le sol[39] (Europe du nord et est du bassin méditerranéen) (James, 1747).

La désignation de **poix liquide**, ou *pix liquida*, peut porter à confusion par rapport à la poix noire. La description de la méthode de préparation est en effet ambigüe, puisqu'il s'agirait selon Pline, de faire prendre feu à des menus morceaux de bois dans un four chauffé par un feu extérieur (Plinius Secundus, 1848). Il s'écoulerait en premier lieu le « cedrium » puis la poix à proprement parler. Théophraste donne une définition différente de la poix liquide puisqu'il ne peut s'agir selon lui, que du matériel produit par la méthode de combustion sur aire, que l'on connaît par ailleurs dans les pays scandinaves (James, 1747).

Par adjonction de vinaigre à la poix (liquide), Pline définit ce qu'il nomme la **poix Brutienne**, utilisée vraisemblablement pour le poissage d'amphores (partie IV.5.2). L'ajout de vinaigre devait permettre, selon Pline, d' « épaissir » la poix et de la rendre « plus grasse » (Plinius Secundus, 1848).

La **poix navale**, ou *pix navalis*, est produite à partir des vieux pins que l'on brûle à la manière du charbon (Chambers, 1728) et c'est de celle-ci que l'on use pour la protection des coques de navire. Elle peut être synonyme de poix noire (Lémery, 1698).

Si l'on s'attarde sur les travaux d'Aufan et Thierry (1990), avant le XVIIIème siècle tout au moins, seuls trois types de poix doivent être considérés qui diffèrent seulement par leur méthode de fabrication : la **poix liquide**, que l'on obtient par combustion de bûchettes dans un four avec feu externe (on retrouve ici la définition de Pline l'Ancien); la **poix épaisse**, obtenue par combustion de bûchettes de résineux sur des aires recouvertes de gazon (il s'agit vraisemblablement de méthodes dérivées des procédés scandinaves) et la **poix recuite** ou **bray** (brai) **gras**, cette re-cuisson se faisant en chaudière. Selon les méthodes décrites, la poix navale correspond vraisemblablement à de la poix épaisse, de même que la poix noire, les adjectifs utilisés ayant très certainement été utilisés pour qualifier l'usage (poix navale) ou la couleur (poix noire) d'une substance produite.

[39] Les différentes méthodes que l'on a pu citer seront plus précisément décrites en partie IV.2.

Nom du matériau	Description
Poix de Bourgogne	Résine cuite
Poix blanche de Bourgogne ***Poix blanche*** ***Poix grasse***	Poix de Bourgogne additionnée d'huile de térébenthine
Huile de poix	Huile de térébenthine
Poix-résine	Colophane
Poix grecque ***Poix espagnole***	Colophane bouillie dans l'eau
Poix noire **Poix navale** **Poix épaisse**	Galipot additionné de goudron de conifère (définition possible pour la poix noire) Goudron de conifère obtenu par combustion sur aire
Poix liquide	Goudron de conifère obtenu par combustion sur aire (selon Théophraste) ou par combustion en four (Aufan et Thierry, 1990)
Poix recuite **Bray gras**	Poix (liquide, épaisse) cuite de nouveau en chaudière
Poix Brutienne	Poix liquide additionnée de vinaigre, utilisée spécifiquement pour le poissage d'amphores

Tableau I-5 : Récapitulatif des principaux termes en usage pour la désignation des matériaux de chauffe issus de Pinacées (*en italique* : termes correspondant à des matériaux dérivés de résines).

Un récapitulatif des termes rencontrés avant l'arrivée des philosophes des lumières et de leur Encyclopédie est proposé dans le tableau I-5. Peu de textes font alors cas de la distinction poix/goudron. Si l'on considère par contre la définition donnée par l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert dans la deuxième moitié du XVIIIème siècle (Aufan et Thierry, 1990 ; De Jaucourt, 1765), une distinction est faite entre ces deux matériaux sur la base du matériel que l'on va mettre à chauffer : la **poix** ou **pègle** serait préparée à partir des copeaux qui ont été retirés lors du gemmage des arbres (Mauné et Trintignac, 2011), de la paille ayant servi à filtrer le galipot et le barras mais aussi des mottes de terre qui ont pu être imprégnées d'exsudat de Pinacées, et que l'on a récupérées aux pieds des arbres, ces différentes parties étant mises à chauffer ensemble jusqu'à ce que s'écoule cette substance noire nommée poix (cette « pègle » était tout particulièrement produite dans les régions où l'activité de gemmage

est particulièrement importante, à l'image des Landes françaises) (Loewen, 2005). Le **goudron** est quant à lui produit par chauffage de bois résineux très sec et sans écorce afin d'en retirer le meilleur goudron, le **brai gras** correspondant à un produit de re-cuisson en chaudière de trois parties de pègle et une partie de goudron. La notion de brai gras pouvait aussi à cette époque caractériser spécifiquement le produit issu de la re-cuisson des premières et dernières coulées du four lors de la fabrication du goudron (Aufan et Thierry, 1990) (cas d'une combustion en four bâti, cf. partie IV.2).

L'Encyclopédie n'est toutefois pas très claire non plus avec les termes employés, car l'article « poix », écrit par un auteur anonyme la même année que De Jaucourt, la définit comme le produit recueilli lorsque l'on fait prendre feu à des petites bûches de bois gras, le terme de goudron pouvant éventuellement s'appliquer au matériau qui s'écoule en premier lors de ce procédé. L'article un peu plus récent portant spécifiquement sur le **goudron** (De Cahusac, 1757) définit cette substance comme le produit obtenu par pyrolyse d'arbres résineux, ce qui est, pour cet auteur, alors synonyme de **poix**.

Il ne fait à présent aucun doute de la diversité, de la complexité du vocabulaire utilisé depuis l'époque gallo-romaine. Lors de l'étude de textes historiques ou actuels, il convient en conséquence de porter une attention extrême aux définitions que donnent les auteurs des différents matériaux qu'ils décrivent. Nous utiliserons par la suite indifféremment les termes de poix et goudrons pour désigner des produits de pyrolyse de bois (sauf mention contraire), et l'un des objectifs sera justement de rechercher à distinguer les différents types de poix, auquel cas les distinctions mises en jeu seront explicitées pour ne point porter à confusion.

IV.2. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES POIX

Les goudrons ou poix sont tirés du pin mort, à l'exception de la « poix » préparée selon l'Encyclopédie (De Jaucourt, 1765). On se sert ainsi éventuellement des souches d'arbres abattus, ou plutôt du tronc et des branches à grand diamètre, issus des arbres qui auront au préalable fourni de la résine par gemmage pendant quelques années (Juvelius, 1772 ; Touchard-Lafosse, 1840). Les vieux arbres écorcés sont généralement préférés. Quelle que soit ensuite la technique de pyrolyse utilisée, le bois est fendu en bûchettes avant d'être chauffé directement ou indirectement, dans un four fermé, afin de créer un environnement pauvre en oxygène (Aufan et Thierry, 1990 ; Loewen, 2005). On aura pris soin avant la fabrication de laisser sécher le bois, pendant une période très variable qui peut durer de quelques mois à quelques années (Egenberg, 1997 ; Kurt et Isik, 2012).

IV.2.1. Combustion en jarre ou four bâti (feu externe)

Cette méthode de préparation de la poix est une des plus anciennes (principalement dans le cas des jarres). Elle correspond vraisemblablement à la méthode décrite par Pline l'Ancien (Plinius Secundus, 1848), et une des plus anciennes preuves daterait du VIIème siècle avant J.-C. (Kurzweil et Todtenhaupt, 1992). Elle consiste à remplir de bois résineux une jarre ou un four et à faire couler la poix en appliquant un feu violent tout autour de ce « récipient ».

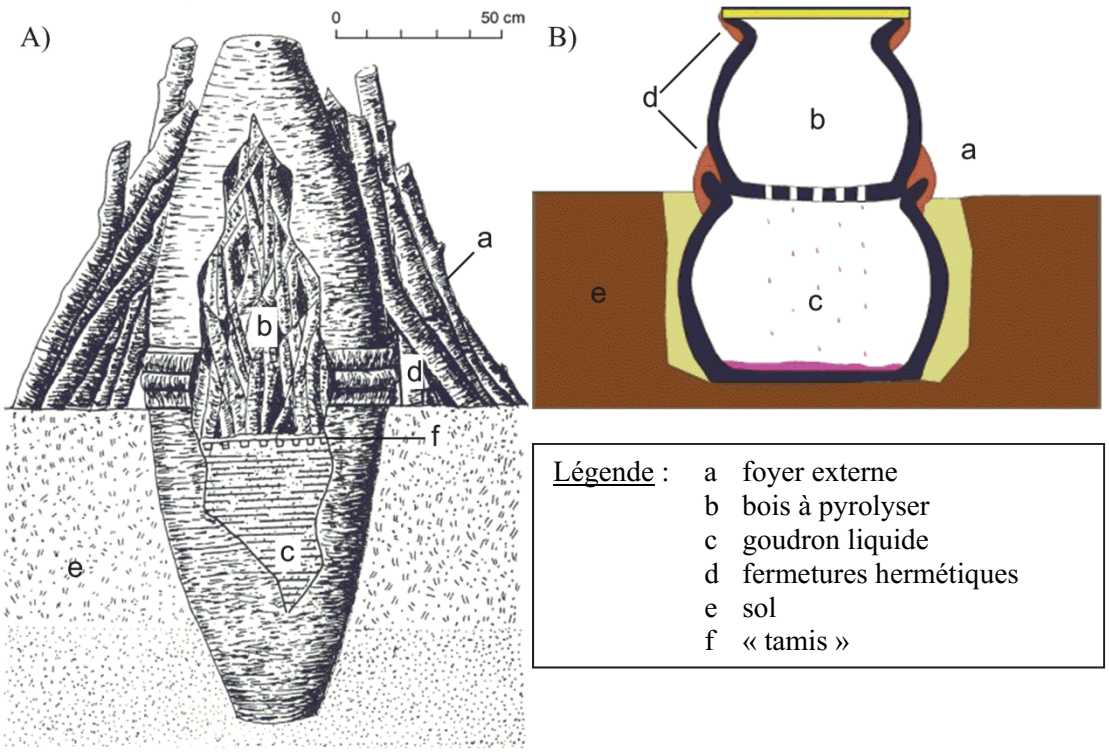


Figure I-33: Méthodes de combustion en jarres avec feu extérieur A) Dolium (grande jarre) des Causses (d'après un dessin de F. Thierry d'après Louis Balsan et Erasme Loir (Aufan et Thierry, 1990)), B) Méthode double-pot, variante (Burri, 2010).

Dans le cas de la combustion en jarre (Aufan et Thierry, 1990 ; Burri, 2010 ; Trintignac, 2003), que l'on nomme aussi couramment méthode double-pot, une jarre supérieure est remplie de bûchettes de bois et est posée tête en bas sur une jarre inférieure, qui sert de réceptacle, enfouie dans la terre. Une sorte de tamis est créé entre les deux jarres au moyen d'une claie de tiges entrecroisées afin de ne récupérer dans la jarre inférieure que le goudron exempt d'impuretés, qui suinte du bois résineux lors de la chauffe. Cette technique de « renversement » de la jarre supérieure est en vigueur en France dès l'Antiquité, notamment dans le Massif Central ((A), figure I-33) (Mauné et Trintignac, 2011). Actuellement, cette façon de produire du goudron est encore utilisée au Maroc, pour les productions à petite échelle (1 à 6 litres). Dans ce cas cependant, un mélange d'argile et de

pierre recouvre la poterie servant de chambre de pyrolyse, afin de garantir le confinement maximal (Julin, 2008). En Allemagne et en Pologne, la jarre supérieure n'est pas renversée et son fond est percé de manière à laisser suinter le goudron ((B), figure I-33) (Beck et al., 1999). Par cette méthode de combustion en jarres, la température atteinte dans la jarre en cours de fabrication est d'environ 700 °C (Aufan et Thierry, 1990 ; Beck et al., 2002 ; Kurzweil et Todtenhaupt, 1992). D'autre part, la jarre inférieure est probablement réutilisée et ainsi vidée de son goudron à chaque production au moyen d'une louche.

Les fours bâtis en brique ou en pierre ont fait leur apparition bien plus tardivement, vraisemblablement en Allemagne et en Bohême à la fin du Moyen-Âge puis dans toute l'Europe du Nord (incluant la Russie) au XVIIIème siècle (Juvelius, 1772 ; Utkin, 1997). Dans ce cas, un four dit à double chambre est bâti (figure I-34) : la chambre intérieure reçoit le bois résineux à partir duquel le goudron est produit, et la chambre externe entoure la première. Celle-ci sert de chambre de chauffe. Une canalisation partant de la base de la chambre intérieure de pyrolyse permet de diriger le goudron produit vers un réceptacle situé à l'extérieur (Loewen, 2005).

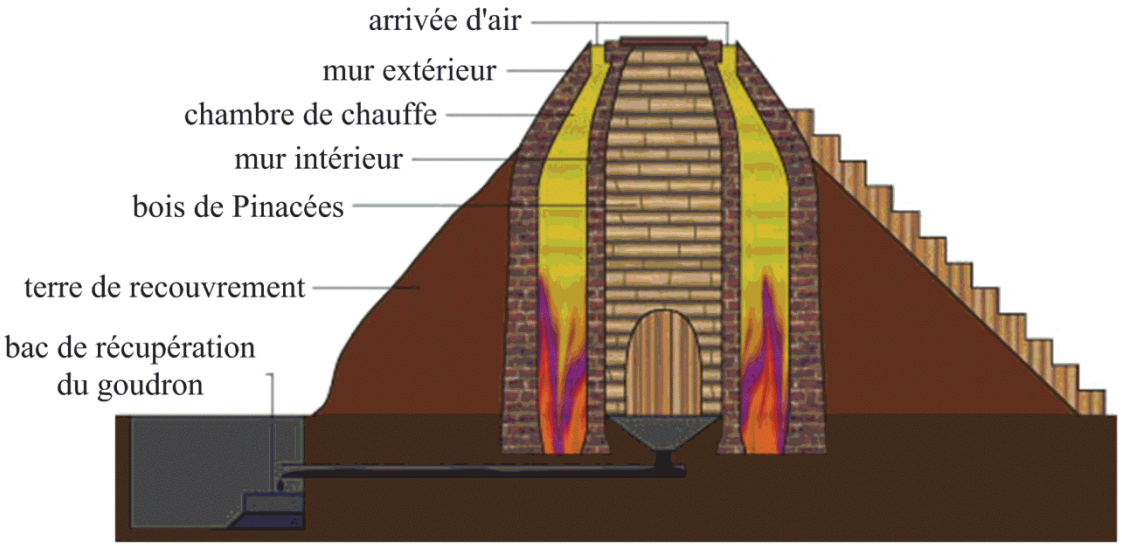


Figure I-34: Four bâti à double chambre, datant du XVIIIème siècle (Allemagne) (source: http://www.geocaching.com/geocache/GC1DWEZ_albrechts-teerofen).

IV.2.2. Combustion sur des aires carrelées

Cette technique de combustion « per descencum » consiste à tracer un grand cercle sur le sol, et à creuser ainsi dans la terre une cuvette en pente douce jusqu'au centre du cercle (Aufan et Thierry, 1990 ; De Jaucourt, 1765 ; Loewen, 2005) (figure I-35). Tout ou seulement une partie de la cuvette est creusée dans le sol, une charpente de bois peut être confectionnée

sur une partie de la circonférence. L'aire ainsi formée est ensuite recouverte par des briques ou pierres par exemple. Un puits est creusé au centre de cette aire, raccordé à un canal se dirigeant vers un récipient, qui permettra la récupération du goudron. Lors de la mise en route du four, les bûchettes de bois résineux de 30 à 50 cm sont disposées en un faisceau depuis le centre jusque vers le bord externe. On dispose ces bûchettes jusqu'à obtenir un monticule bombé. Cette pile organisée de morceaux de bois est alors recouverte de tourbe et de terre. La combustion peut commencer grâce à une ouverture pratiquée en haut du fourneau (ou à la base) ainsi constitué, par laquelle on insère un morceau de bois enflammé. Lorsque le feu est transmis aux bûchettes avoisinantes, le trou est refermé et d'autres ouvertures sont pratiquées, afin de provoquer des appels d'air, et de faire circuler le feu à l'intérieur du fourneau. Par la suite s'enchaînent les fermetures et réouvertures de ces trous d'air. Il est nécessaire de surveiller à tous les instants le montage, car la poix qui se forme petit à petit ne doit surtout pas brûler sous peine d'être perdue.

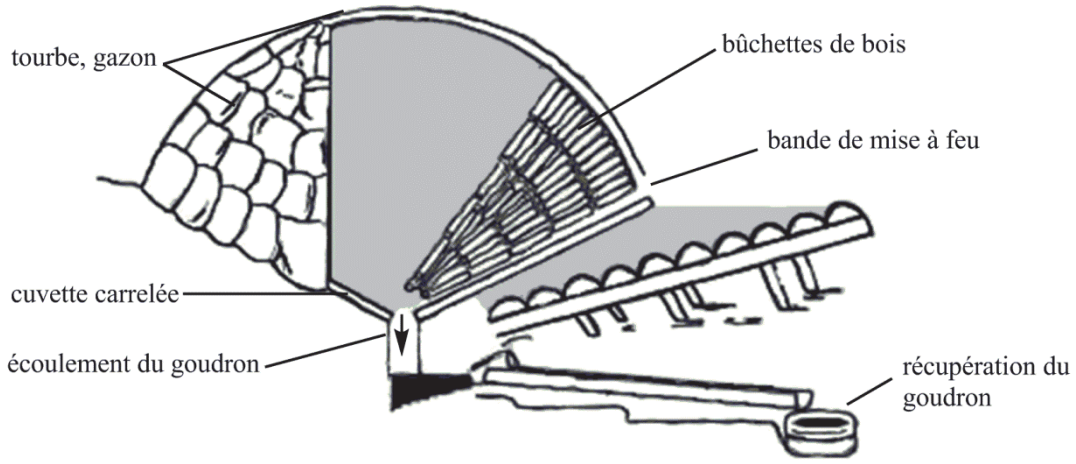


Figure I-35: Four de combustion « per descencum » sur aire carrelée (exemple d'un four suédois, source : http://www.smaland-check-in.se/).

Ces fours sont généralement de grande taille ; ainsi les vestiges alsaciens révèlent des fours dont la cuvette circulaire mesure 2,20 mètres de diamètre pour 0,35 mètre de profondeur, mais certains vestiges scandinaves mesurent jusqu'à plus de 6 mètres de diamètre pour 1,20 mètre de profondeur (Aufan et Thierry, 1990). Ce genre de volume conduit à des combustions (une « cuite ») de bois de Pinacées qui peuvent durer plusieurs jours et plusieurs nuits. On récupère parfois jusqu'à 3 tonnes de goudrons par « cuite » (Aufan et Thierry, 1990 ; Juvelius, 1772). À titre d'exemple, Egenberg (1997) montre que la pyrolyse de 32 m^3 de bois de pin dans ce type de four conduit après 40 heures à la production de 1200 litres de goudron. La température atteinte dans ce type de four est très hétérogène puisqu'elle peut

atteindre 1000 °C à la surface sans jamais dépasser 100 °C au niveau de la zone d'écoulement du goudron. Dans le four, Egenberg (1997) a enregistré une température variant entre 90 °C (début de récupération de la poix) et 390 °C (fin de la récupération).

Les traces les plus anciennes révélées à ce jour proviennent probablement d'Alsace (Aufan et Thierry, 1990), en France, et datent de l'Antiquité. Au Moyen-Âge, cette méthode semble être adoptée sur tout le pourtour méditerranéen, depuis les Monts Atlas jusqu'en Turquie (Kurt et al., 2008), mais aussi dans les pays scandinaves où elle perdure jusqu'au XXème siècle (Egenberg, 1997 ; Hjulström et al., 2006 ; Juvelius, 1772). Elle est réintroduite en France (De Jaucourt, 1765) au XVIIème siècle. Elle est aussi en usage à cette époque dans les colonies anglaises des Amériques (James, 1747).

IV.2.3. Combustion en four avec feu interne

Cette méthode de fabrication met elle aussi en œuvre une combustion en interne (Aufan et Thierry, 1990). Le fonctionnement reste semblable mais dans ce cas toutefois, un four construit (toute l'Europe), ou une jarre (bassin méditerranéen), est enterré dans le sol.

Un tel four qui peut être réalisé en pierres jointoyées à l'argile, est circulaire, profond de 2 mètres environ et assez peu large (1 à 2 mètres de diamètre) (figures I-36 et I-37). La phase de remplissage de four par des bûchettes sèches de Pinacées (40 à 50 cm de longueur pour 4 à 5 cm de section) doit se faire de manière ordonnée, autour d'un tronc de pin central, que l'on retire à la fin de l'empilement. Une fois le four rempli, il est recouvert de brindilles de Pinacées, afin de permettre une mise à feu plus rapide, et recouvert d'une épaisse couche de gazon ou mousse, dans laquelle on laisse une ouverture qui servira à placer des braises permettant la chauffe de la cargaison de bois. Des rigoles ou une canalisation à la base du four permettent ensuite de conduire la poix s'écoulant jusqu'à un réceptacle prévu à cet effet creusé dans le sol. Ce type de production nécessite généralement 3 à 4 journées complètes.

Ces fours pourraient exister depuis le début de la période gallo-romaine, notamment dans le secteur du Livradois-Forez (entre Auvergne et Rhône-Alpes) où l'exploitation du pin sylvestre connaît une véritable expansion au XVIIIème siècle (Touchard-Lafosse, 1840). On en connaît aussi un grand nombre dans les Landes à partir du XVIIIème-XIXème siècle sous le nom de « hournots ». Le système avec jarre était manifestement plutôt utilisé en Provence en France (on les nomme là-bas « pégoulières »). Il s'agit dans ce cas d'une jarre partiellement enfouie en terre, d'une hauteur souvent inférieure à 2 mètres pour un diamètre, dans sa partie la plus large, de la même taille. Le bois y est disposé en lits horizontaux et une ouverture est

pratiquée au fond de la jarre pour l'écoulement du goudron par un tuyau d'évacuation. Le feu est allumé par le haut de la jarre, qui est ensuite recouverte par des pierres plates.

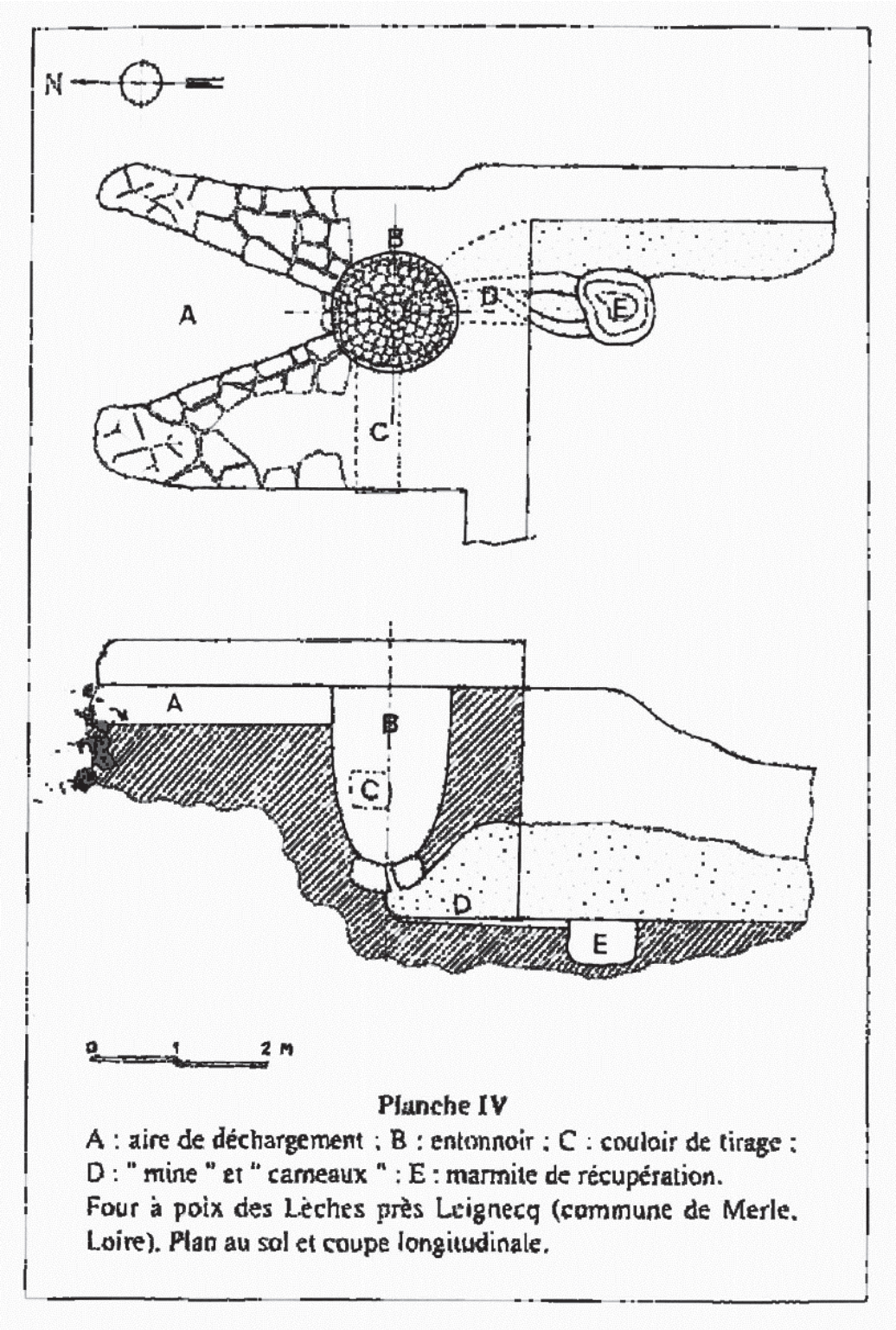


Figure I-36: Planche tirée de "Les résiniers-péjassiers du Haut Forez et du Haut Livradois : artisanat et commerce de la poix du Moyen Age à nos jours" par Jean Louis Boithias, (Aufan et Thierry, 1990), montrant le plan du four à poix de Leignecq, dans la Loire.



Figure I-37 : Reconstitution du four à poix de Leignecq (photographie : G. Bailly).

IV.2.4. Autres méthodes

La description des méthodes de production de poix que nous avons dressée ici est loin d'être exhaustive et il existe bien d'autres méthodes, qui, bien souvent, n'étaient utilisées que ponctuellement, localement, pour une production certainement plus artisanale qu'industrielle.

Selon l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, par exemple, il est d'usage en certains endroits à l'époque des Lumières, de creuser un trou autour de vieux pins, auxquels l'on fait prendre feu. Il s'en écoulerait alors un liquide noir huileux qui pourrait aussi porter ce nom de poix noire, tare, goudron ou bray liquide.

De récentes fouilles sur le site de Petre du Bin à Vielles Saint Girons (Landes) ont d'autre part permis de mettre à jour un site de production de poix pendant l'Antiquité, présentant un système de production assez hétéroclite. Différents emplacements mis à jour ont en effet révélé plusieurs types de structures ayant été identifiés sur le site (Jacques, 2011). Un premier emplacement a montré une chronologie d'évolution dans la méthode de production ((a), figure I-38). Une structure bâtie accueillait au départ en son centre un récipient de type cuvier ou dolium, la combustion se faisant en interne (phases 1a et 1b). Dans une version ultérieure (phase 2), l'excavation centrale est bouchée et un muret périphérique est construit. La combustion se fait alors de manière indirecte par un feu externe. Le deuxième emplacement a révélé un dispositif de production ((b), figure I-38) caractérisé par un grand dolium dont la base est prise dans une maçonnerie, la combustion se faisant à l'intérieur du récipient. Enfin, le dernier emplacement avait vraisemblablement accueilli un troisième type de production ((c), figure I-38) où la poix était produite dans un dolium posé au sommet d'une butte, un feu bouté extérieur permettant d'assurer la pyrolyse.

De l'autre côté de la méditerranée, dans les régions désertiques du Maghreb, la production de goudron semble faire appel à un procédé de type double-pot avec feu externe, mais chez les peuples nomades, une différence majeure reste toutefois l'usage de bois vert et non de bois mort et sec (Gast, 1999).

En Suède, des fouilles ont permis de mettre à jour des fours datant du premier millénaire, probablement des ancêtres des fours de combustion double-pot, un trou creusé sous la chambre de combustion permettant la collecte du goudron (Beck et al., 2002 ; Hjulström et al., 2006).

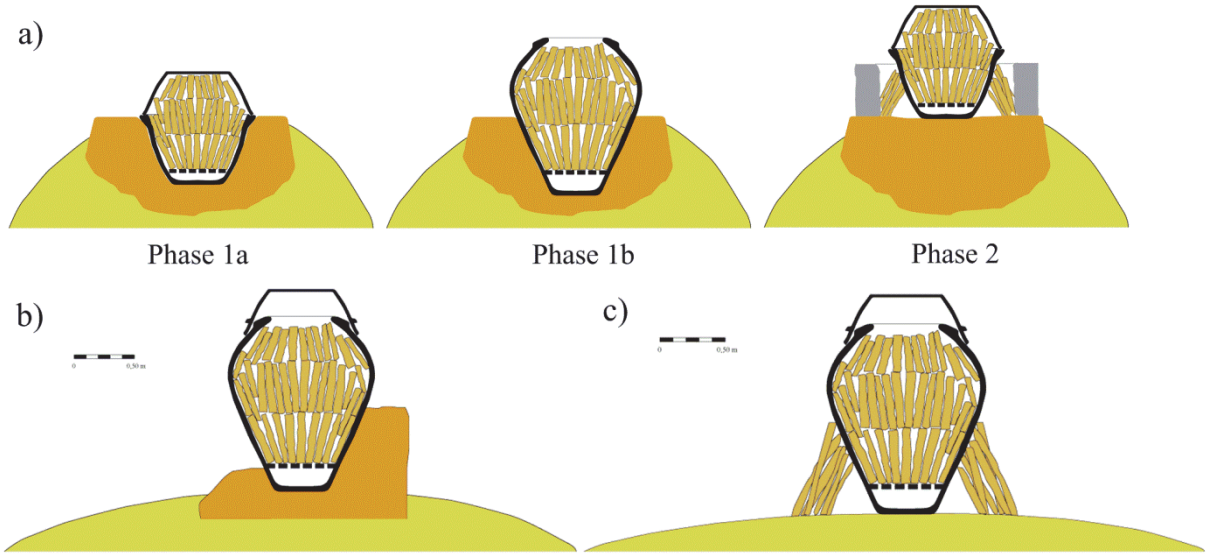


Figure I-38: Système de production de poix à Vieille Saint Girons pendant l'Antiquité (dessins: Philippe Jacques).

IV.3. VARIABILITÉ DES ESPÈCES PRODUCTRICES

Comme nous l'avons décrit précédemment, notre étude se concentre sur les Pinacées, grands producteurs de goudrons. Il s'agit toutefois d'une famille vaste et il convient de mieux décrire les espèces utilisées pour la fabrication de goudrons. D'autre part, s'il est possible de faire référence à des contrées plus éloignées, nous nous focaliserons essentiellement dans cette partie sur l'Europe, cible géographique pour la majeure partie de ces travaux.

Si l'on s'en réfère tout d'abord à Pline l'Ancien, la meilleure poix se tire d'arbres poussant dans des lieux fortement exposés au soleil. Il n'en reste pas moins que la poix des pays scandinaves est tout de même très réputée…

Les pins que l'on a décrits précédemment comme étant les principaux producteurs de résine, sont de ce fait des cibles privilégiées pour la fabrication des goudrons (Chen, 1992 ;

Juvelius, 1772 ; Langenheim, 2003 ; Lémery, 1698). Ils sont notamment très abondants dans l'hémisphère Nord, où se concentre notre étude (Mills et White, 1994). Parmi les pins, il a été fait grand usage principalement du *Pinus pinaster* (France), du *Pinus sylvestris* (nord et centre de l'Europe) (Touchard-Lafosse, 1840), du *Pinus nigra* (Italie notamment) (Gangemi, 2007), du *Pinus pinea*, et du *Pinus halepensis* (Burri, 2010 ; Loewen, 2005). Aux États-Unis, ce sont les espèces locales *Pinus palustris* et *Pinus caribaea* que l'on utilise majoritairement (Snow, 1949), et l'on exploite le *Pinus resinosa* dans le pays voisin, le Canada (Loewen, 2005).

Les sapins sont aussi selon les sources historiques extrêmement utilisés pour la production de goudrons (Chambers, 1728 ; James, 1747 ; Juvelius, 1772 ; Lewis, 1791). On remarquera toutefois qu'au XVIIIème siècle, la différence entre *Abies* (sapins), *Larix* (mélèzes) et *Picea* (épicéas) n'est pas très claire ; aussi, si ces textes parlent effectivement de l'usage de « sapins », ceux-ci étant moins bons producteurs de résine que les épicéas, il est possible qu'il s'agisse bien en réalité de l'usage préférentiel du genre *Picea* et *Pinus* dont il est question et non pas de celui d'*Abies* et *Pinus* (Steigenberger, 2013). C'est d'ailleurs le *Picea abies* que les pays scandinaves prisent tout particulièrement (Egenberg, 1997). Le sapin de Chechaouen ou sapin d'Espagne (*Abies pinsapo*) fournit du goudron dans les régions du Maghreb (Gast, 1999).

Les cèdres, et tout particulièrement le cèdre du Liban, sont aussi réputés, principalement à l'est du bassin méditerranéen, où l'on en tire aussi du goudron (Kurt et Isik, 2012 ; Kurt et al., 2008)[40]. Dans les Monts Atlas, le *Cedrus atlantica* est encore aujourd'hui utilisé pour la fabrication de goudron (Julin, 2008) et l'on peut supposer qu'il en a aussi été ainsi par le passé, les forêts de cèdres étant alors bien abondantes, notamment au début du XXème siècle.

Les mélèzes sont aussi bien représentés en Europe. Si leur térébenthine, rare et chère – les mélèzes ne sont pas les meilleurs producteurs de résine (en terme de quantité) –, est extrêmement appréciée (Baumer et al., 2009), ils n'ont toutefois connu qu'une faible utilisation pour la fabrication de goudrons.

[40] La chimie des goudrons de cèdres est cependant très différente de celle des autres Pinacées (partie IV.7), par la prédominance de composés sesquiterpéniques.

IV.4. LES PAYS PRODUCTEURS DE GOUDRONS DE PINACÉES

D'une manière générale, les pays riches en arbres permettant la production de goudron les ont sans doute exploités à un moment ou un autre pour cet usage. C'est ainsi que l'hémisphère Nord, riche en pins, comprend un grand nombre de pays producteurs de cette substance noire et odorante, tellement utilisée.

C'est le cas naturellement des pays européens. La France, par exemple, riche en forêts de pins, produit ainsi du goudron depuis l'Antiquité, que ce soit à un niveau artisanal ou industriel. À ce jour, plusieurs sites de production ont été découverts, notamment bien sûr en Aquitaine (Connan et al., 2002 ; Jacques, 2011), en Alsace, dans le Massif Central, en Provence ou encore dans le Jura (Aufan et Thierry, 1990 ; Burri, 2010 ; Loewen, 2005 ; Trintignac, 2003). Des sites archéologiques découverts en Europe centrale (Novácek et Vareka, 1997), particulièrement en Pologne et en Allemagne (Beck et al., 1999), témoignent aussi de la production de poix dans ces régions.

Plus au nord, les pays scandinaves ont aussi acquis la réputation d'être d'excellents producteurs de goudrons, particulièrement la Norvège et la Suède (Hjulström et al., 2006), la qualité de leur production dépassant de loin celle du goudron qui a pu être produit en France au XVIIème siècle (James, 1747 ; Pomet, 1735). Il en est de même de la Finlande, dont l'histoire est d'ailleurs étroitement liée à l'exploitation de ses ressources forestières (Juvelius, 1772). La Russie est aussi productrice de poix et commerce notamment avec l'Angleterre, l'Ecosse, la Hollande et la France, depuis au moins le XVIème siècle (Devèze, 1964 ; Utkin, 1997).

Les pays du pourtour du bassin méditerranéen ont aussi laissé des traces de production de leur propres goudrons, à l'instar de l'Espagne, de l'Italie (Gangemi, 2007 ; Jacques, 2011), et de la Turquie (Arı et al., 2014 ; Kurt et al., 2008). Il semblerait toutefois qu'ils soient dans ce cas surtout réservés à un usage local et spécialement à un usage en médecine traditionnelle. Le Maghreb a laissé, quant à lui, essentiellement des traces écrites de sa production de goudron, que les populations nomades produisaient a priori plutôt en petite quantité quand le besoin s'en faisait sentir (Gast, 1999).

Si l'on porte notre regard au-delà des frontières européennes, les États-Unis produisent du goudron depuis au moins le début du XVIIème siècle (Snow, 1949). C'est aussi à peu près à la même époque que les fours à poix sont implantés au Canada, qui débute alors sa propre production à grande échelle (Loewen, 2005).

IV.5. USAGES DES GOUDRONS

Si la fabrication de la poix a perduré jusqu'au XXème siècle dans certaines contrées, ce n'est bien entendu pas sans raison. L'utilisation des goudrons et poix, si variés que semblent être les différents matériaux que recouvrent ces appellations en fonction des pays, voire des régions, a en effet laissé sa trace dans un grand nombre de domaines. Ces usages variés sont dus principalement aux propriétés multiples que possèdent ces substances : hydrophobicité, facilité d'application, facilité d'accès, propriétés médicinales…

IV.5.1. Technologie navale

Le domaine de la construction navale est bien entendu un domaine d'application privilégié qui est également au cœur de nos travaux, mais ce n'est pas son seul attrait, car c'est aussi dans ce domaine que l'emploi des poix et goudrons a perduré le plus longtemps (Aufan et Thierry, 1990 ; Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Loewen, 2005 ; Robinson et al., 1987). En effet, jusqu'à l'apparition des coques métalliques (XIXème siècle) puis plastiques, il était inenvisageable de renoncer à l'usage de ces substances, indispensables pour la bonne conception d'un navire. Les propriétés d'hydrophobicité des goudrons de Pinacées en font en effet des ressources de choix dès lors qu'il s'agit de protéger de l'humidité ou d'étanchéifier un matériau comme le bois.

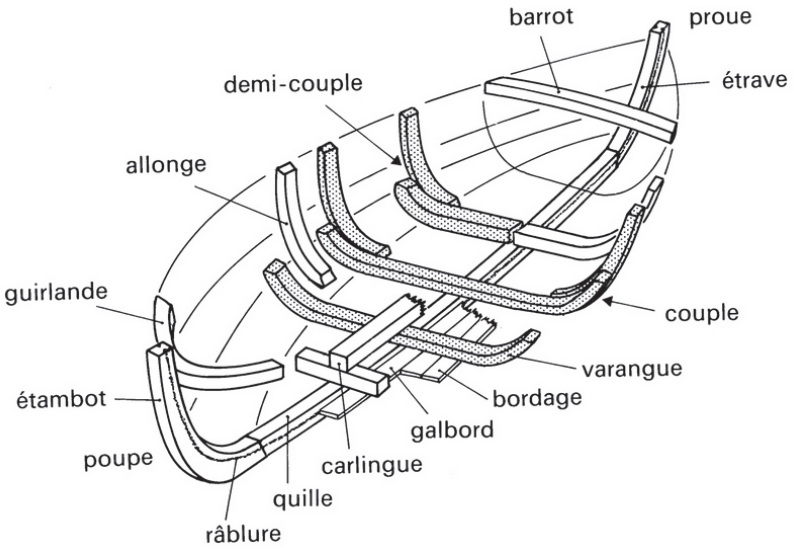


Figure I-39: Composition de la coque d'un navire (d'après Arnold B. dans « Batellerie gallo-romaine sur le lac de Neuchâtel, tome 1 », source : http://www.atlaspalm.fr/fr/glossaire.html#coque).

Diverses opérations nécessitent l'usage des poix et goudrons : le calfatage*, l'espalmage*, la protection des cordages, la protection éventuellement interne de la carène*.

Ces étapes devaient être régulièrement renouvelées afin d'assurer une longévité optimale au navire. Afin de mieux entrevoir la complexité structurelle que peut représenter un navire, et ainsi, de mieux comprendre le nécessaire usage de matériaux protecteurs comme la poix, la structure générale d'une coque est présentée en figure I-39.

a. Calfatage

Le calfatage* d'un navire regroupe en soit deux opérations : 1) le fait de garnir de force les joints et interstices entre les bordages* avec différents matériaux (Basch, 1986), comme par exemple des tissus (lin, chanvre, coton…) enduits de poix (Connan et al., 2000), de suif ou autre, des mousses (Deforce et al., 2014), du papyrus, de l'étoupe* éventuellement goudronnée et d'autres matériaux plus exotiques… (Savérien, 1758) ; puis 2) le fait de recouvrir ces interstices ainsi bouchés de bray gras bouillant imperméabilisant, ou éventuellement de baguettes de bois (Connan, 2002a). Sur les navires pouvant posséder un doublage du bordé* en cuivre ou en plomb, ce « calfeutrage » était aussi réalisé.

Le calfatage* par des goudrons de conifères est connu aussi bien sur des embarcations de type pirogue (il s'agit alors principalement d'opérations de réparation de la coque) (Laurent et al., 2011), que de type vaisseau royal pouvant embarquer plusieurs centaines de personnes (Robinson et al., 1987).

b. Espalmage

La notion d'« espalmage* » se rapporte à l'action de recouvrir la carène* de goudron ou d'un mélange à base de goudron afin de l'étanchéifier et de la protéger une fois le bateau en eau. On notera toutefois que, bien souvent, les deux termes de « calfatage* » et d' « espalmage* » sont confondus et que le terme de calfatage* regroupe toutes les opérations depuis le fait de boucher les interstices de la coque jusqu'à son recouvrement total par le goudron ou un mélange. Le terme de « carénage* » est parfois utilisé pour définir ces différentes opérations associées à un nettoyage de la carène* et à la peinture de celle-ci, bien qu'il soit normalement réservé au lieu, dans un port, où sont effectuées ces opérations.

Cette étape d'espalmage* de la coque des bâtiments était réalisée principalement à partir de la poix noire ou du bray gras[41] en Europe, notamment. Il est aussi connu dans le

[41] Le bray gras a eu un certain temps une définition plus ou moins précise (partie IV.1). Il est tout de même intéressant de constater que le bray gras, utilisé pour les étapes de calfatage* et espalmage*, a vu sa composition évoluer en fonction de la demande, et est vite devenu un savant mélange de diverses substances (brai sec, poix noire, goudron…) (Aufan et Thierry, 1990).

milieu maritime l'usage d'un mélange nommé « *zopissa* » défini par Pline comme un mélange de goudron de Pinacée et de cire d'abeille, mais qui peut aussi être assimilé à un mélange complexe de poix noire, poix-résine (dans ce cas synonyme de colophane), suif, et goudron (Pomet, 1735). C'est un mélange similaire qui porte le nom de *zopissa* dans l'Encyclopédie. L'usage conjoint de suif et goudron est d'autre part rapporté dans la plupart des traités de marine (Savérien, 1758) et porte le nom d'« espalme » dans la 8ème édition du dictionnaire de l'Académie française (1932-1935). L'ajout de bitume est envisagé, de même que d'autres composés particuliers comme l'huile de baleine ou encore le soufre, censé présenter des vertus protectrices contre les vers des mers du Sud, particulièrement agressifs pour les carènes*. L'association d'ailleurs très particulière de soufre, suif et / ou huile de baleine et de résine et / ou goudron pour enduire la carène* des bâtiments porte d'ailleurs souvent le nom en marine de courée ou couroi (cf. chapitre 3, partie IV.2).

c. Protection interne de la carène

Outre l'enduit externe de la carène* par la poix, il était aussi possible de couler à chaud du bray gras dans la partie interne. Cette opération était effectuée pour garantir réellement la meilleure étanchéité possible du bordé* (Aufan et Thierry, 1990).

d. Protection des cordages

Un navire ne peut être défini (dès lors que l'on ne considère plus une simple barque) sans ses cordages, partie intégrante du bâtiment. À bord, les cordages (figure I-40) sont de tailles et d'épaisseurs variables en fonction du rôle qui leur est dévolu. Le terme cordage est d'ailleurs tout à fait générique et se décline en plusieurs mots en fonction de la taille de celui-ci (Sanders, 2010).

Lors de la fabrication d'un cordage (figure I-41), des fibres d'origine botanique ou animale (lin, chanvre (Duhamel du Monceau, 1783), crins de chevaux, notamment) sont entortillées entre-elles dans le sens inverse des aiguilles d'une montre jusqu'à obtenir une longueur d'à peu près 30 cm. Il s'agit alors de fils de carets d'habituellement 1,5 à 4 mm de diamètre. Si l'on continue d'entortiller les fils de caret dans le sens des aiguilles d'une montre, on obtient des torons*. Trois ou quatre torons* entortillés entre eux dans le sens inverse des aiguilles d'une montre formeront une aussière*. L'entortillage de trois aussières*, formées chacune de trois torons*, aboutit à la formation d'un grelin*, qui mesure généralement plus de 73 mm de diamètre.



Figure I-40 : Exemple de cordages issus de la fouille des épaves de la Natière (cf. chapitre 3).

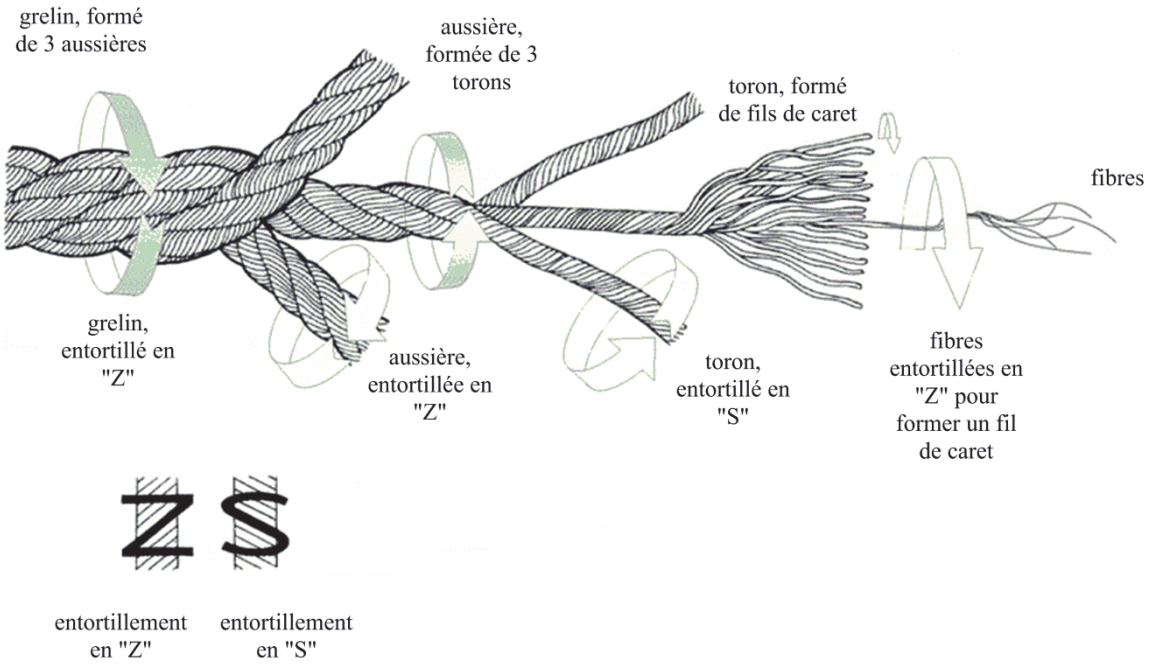


Figure I-41: Illustration de la construction d'un cordage, source : Sanders, 2010.

Il était courant d'imprégner les cordages d'un matériel organique, comme du goudron de Pinacée, de la cire d'abeille ou de l'huile de lin, afin d'accroître vraisemblablement sa longévité. La force du cordage était toutefois réellement négativement affectée, notamment dans le cas de l'imprégnation par du goudron (Duhamel du Monceau, 1783). Les techniques utilisées pour imprégner le cordage diffèrent selon les ports (Duhamel du Monceau, 1769) et sont principalement le « goudronnage en fil »[42] (tous les fils avant d'être commis sont enduits de goudron) ou le « goudronnage par immersion »[43] (le cordage est imprégné en fin de chaîne de fabrication).

[42] Au XVIIIème siècle, cette méthode semble être en usage dans la plupart des ports de France.
[43] Selon Duhamel du Monceau (1783), cette technique est très employée en France antérieurement au XVIIIème siècle, et reste à l'époque considérée encore en usage dans quelques ports d'Italie ou de Hollande.

IV.5.2. Protection et étanchéité

Les propriétés d'hydrophobicité que nous avons mentionnées dans le cas de la technologie navale sont aussi mises à profit dans d'autres cas. La couleur caractéristique des vieilles églises norvégiennes en bois vient ainsi de ce qu'on les a recouvertes de poix pour les protéger des agressions extérieures (Egenberg, 1997). Un autre usage bien connu et qui a pu être mis en évidence lors de nombreuses études archéométriques consiste au « poissage » des amphores destinées à recevoir un contenant alimentaire, notamment du vin (Aufan et Thierry, 1990 ; Colombini et al., 2005a, 2005b ; Font et al., 2007 ; Heron et Pollard, 1988 ; Izzo et al., 2013 ; Mauné et Trintignac, 2011 ; Romanus et al., 2009 ; Stacey et al., 2010). Il est courant de retrouver ce type de contenants lors de fouilles archéologiques sous-marine, qui sont alors de véritables témoins du commerce maritime du contenu, mais aussi du commerce du contenant, c'est-à-dire des amphores et de la poix elle-même. Outre des amphores et jarres en céramique, le poissage est aussi utilisé pour la protection des outres en cuir ou des tonneaux de bois servant à stocker divers aliments ou substances (Aufan et Thierry, 1990 ; Gast, 1999).

IV.5.3. Autres applications des goudrons de Pinacées

Les goudrons de Pinacées ont été et sont restés pendant longtemps des substances indissociables de la vie paysanne, notamment, et ce, très majoritairement au niveau de la pharmacopée.

Leurs vertus médicinales ont ainsi été vantées et ils ont pu être utilisés, certes avec une efficacité quelquefois douteuse, dans le traitement d'ulcères et autres maladies de peau (Arı et al., 2014), en traitement des paralysies, des affections de poitrine, de l'asthme et autres inflammations des voies respiratoires et comme antipoison (dans le cas de morsures par des animaux venimeux par exemple)… (Aufan et Thierry, 1990 ; James, 1747 ; Kurt et al., 2008 ; Moure et Martin, 1845 ; Par une société de médecins, 1827). L'usage externe est privilégié et l'on aime à s'en servir en emplâtre ou onguent (Lémery, 1698). Il est aussi d'usage de récupérer la vieille poix navale en grattant les bâtiments, et de la réutiliser en médecine car l'on suppose que son passage en mer lui a fait acquérir des vertus astringentes (Chambers, 1728). Les goudrons semblent ainsi résoudre la plupart des maux courants ou plus exotiques (De Cahusac, 1757 ; Lémery, 1698 ; Lewis, 1791), même si la part de légende et de mythe dans ces vertus exceptionnelles n'est sans doute pas minime ! Les vertus médicinales des goudrons ne sont pas mises à profit seulement pour les hommes mais l'on traite aussi traditionnellement les maladies de peau des animaux à l'aide de ces substances (Arı et al.,

2014 ; Kurt et al., 2008). Dans certaines contrées, il est aussi d'usage de faire consommer du goudron aux animaux afin de protéger leur système digestif des parasites.

En Turquie, les populations paysannes utilisent encore au XXème siècle le *katran* (goudron produit à partir du bois de *Cedrus libani*) en tant qu'insecticide (Kurt et al., 2008).

Par sa propension à extrêmement bien brûler, le goudron de Pinacée sert aussi à enduire des torches pour éclairer les habitats (Aufan et Thierry, 1990). Pour cette même « qualité », la poix a ainsi été de plus un instrument « juridique » par excellence, les condamnés au bûcher étant au préalable enduits de poix !

D'autre part, les substances résineuses possèdent des propriétés non négligeables de colle hydrophobe, aussi, le scellage de récipients a pu être effectué à partir de goudron de Pinacée, comme c'est par exemple le cas sur un couvercle d'albâtre datant de la période hellénistique (Hanuš et Ben-Yehoshua, 2013).

Enfin, on retrouve des traces de l'usage des goudrons de Pinacées dans les rituels funéraires comme matériel d'embaumement par exemple chez le peuple Égyptien (Łucejko et al., 2010).

IV.6. L'INDUSTRIE DU GOUDRON EN FRANCE

Dès le XIIIème siècle, la poix fait l'objet d'un commerce de plus en plus intense, comme en témoigne l'histoire provençale (Burri, 2010). Dans cette région productrice, la poix circule par voie de terre, pour un usage pastoral mais de plus en plus aussi pour répondre à la demande des arsenaux. Elle s'exporte aussi depuis le port de Marseille vers l'Italie ou d'autres ports de la Méditerranée. D'autre part, si l'on ne connaît pas de traces réelles d'un contrôle de la production de goudron pendant l'Antiquité ou au début du Moyen-Âge, c'est par contre le cas dès les XIIIème-XIVème siècles. Un cadre législatif est en effet clairement défini pour la fabrication de poix dans les régions forestières concernées (Aufan et Thierry, 1990 ; Burri, 2010). Par son exploitation intensive pour la technologie navale, le goudron de Pinacée devient ainsi petit à petit, principalement à partir du XVIème siècle, un matériau d'intérêt stratégique pour la politique nationale : au XVIIème siècle, entre 1661 et 1683, la flotte française est multipliée par 10 et compte alors plus de 250 bâtiments. Cette puissance navale est à cette époque un moyen de pression sensible notamment contre l'ennemi héréditaire de la France, l'Angleterre, mais aussi la Hollande. Les alliances commerciales de la poix vivent ainsi au rythme des alliances politiques (Burri, 2010), et c'est pour cela que Colbert, ministre de Louis XIV depuis 1661, mandate des ingénieurs suédois en France, afin que les résiniers

landais apprennent à faire du goudron à la manière suédoise, réputée pour être la meilleure (Aufan et Thierry, 1990 ; Loewen, 2005). C'est aussi à cette époque qu'est créée la « Manufacture royale de goudron des Landes » qui montre bien l'impact qu'a cette industrie pour la France à cette époque. D'autres manufactures seront par la suite créées dans d'autres régions comme la Provence (Aufan et Thierry, 1990). La technique s'est finalement aussi exportée au Québec bien qu'il ait fallu attendre 1734 avant que l'autonomie en production de poix soit atteinte (Loewen, 2005). La consommation en France au XVIIème siècle, l'âge d'or de la poix, est d'ailleurs telle (plus de 800 tonnes) que le commerce avec le Nord se poursuit, le prix du goudron suédois restant d'ailleurs inférieur à celui produit dans les Landes : 11 livres pour le premier contre 12 livres pour le second en 1677. La fabrication de poix reste tout de même source de revenus pour les régions productrices (Aufan et Thierry, 1990 ; Touchard-Lafosse, 1840). Le goudron, qui était essentiellement fabriqué dans ses débuts pour un usage domestique (médecine, enduit des jarres…) ou, fortuitement, dans la marine, prend ainsi au milieu du XVIIème siècle une dimension toute autre.

Au XVIIIème siècle, la situation politique en Europe est extrêmement fluctuante, les guerres sévissant sur le territoire (guerres de succession d'Espagne, d'Autriche…). Les exportations sont extrêmement contrôlées en temps de conflit, il ne faudrait pas en effet que les ennemis puissent avoir accès à la production nationale de goudron ! La qualité de la production nationale est de plus généralement mauvaise et les goudrons d'importation sont bien souvent préférés. L'importation perdure donc et bat son plein, principalement en provenance de Suède et de Norvège mais aussi des Pays-Bas, d'Irlande et d'Espagne (Aufan et Thierry, 1990). C'est donc à cette époque que la fin de la manufacture est signée.

IV.7. CHIMIE DES GOUDRONS : IMPACT DU TRAITEMENT THERMIQUE

Si l'étude des profils moléculaires particuliers des goudrons de conifères sera plus longuement développée dans le chapitre 2, notons tout de même d'ores et déjà l'impact évident du traitement pyrolytique mis en œuvre lors de la fabrication d'un goudron sur les acides résiniques du bois de conifère. Celui-ci se manifeste principalement par des réactions d'isomérisation, de déshydrogénation et de décarboxylation, la température de pyrolyse appliquée jouant un rôle clé sur les taux de transformation (Hautevelle et al., 2006a). D'autre part, la fraction volatile, mono- et sesquiterpénique essentiellement, pourra également être perdue par évaporation, ce qui amène nécessairement un appauvrissement du goudron en composés volatils, par rapport à une résine qui serait tirée d'un même arbre.

IV.7.1. Processus d'isomérisation

Les modifications importantes que peut subir la fraction des acides résiniques, et majoritairement les acides de la famille abiétique, dans un goudron sont en partie dues à des réactions d'isomérisation qui se produisent rapidement dès lors que l'on chauffe le matériel résinique à des températures supérieures à 155 °C (Loeblich et al., 1955). Il s'agit des mêmes processus que ceux décrits lors de l'altération d'une résine. Ils conduisent ainsi à un équilibre entre les acides lévopimarique, palustrique, abiétique et néoabiétique (figure I-42) (Chen, 1992 ; Joye et Lawrence, 1961 ; Loeblich et Lawrence, 1957 ; Loeblich et al., 1955 ; Portugal et al., 1996 ; Takeda et al., 1968, 1969). L'acide lévopimarique, toutefois, qui peut présenter des proportions non négligeables dans une résine fraîche (tableau I-4), est en fait très rapidement totalement isomérisé (Van den Berg et al., 1996 ; Heron et Pollard, 1988), et l'acide abiétique devient très largement majoritaire dès lors que les températures de chauffe sont comprises entre 155 °C et 200 °C. Des processus ultérieurs d'aromatisation entrent en jeu pour des températures supérieures (partie IV.7.2).

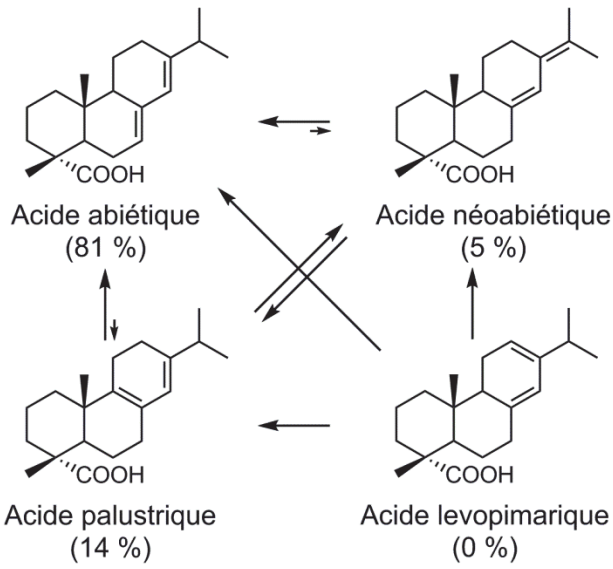


Figure I-42: Processus d'isomérisation observés des 4 principaux acides résiniques de la famille abiétique (les pourcentages indiqués correspondent aux proportions observées après 1 heure de chauffe à 200 °C de l'acide abiétique pur (Takeda et al., 1968)).

Bien qu'il n'existe que peu d'études sur le sujet, les acides de la famille du pimarane semblent moins sensibles aux processus thermiques que les acides de la famille de l'abiétane (Chen, 1992). Il semblerait qu'ils subissent tout de même des réactions d'isomérisation à des températures supérieures à 280 °C (Chen, 1992 ; Holmbom et al., 1974). Une étude (Chen et al., 2013) en effet menée sur le comportement de l'acide isopimarique porté à des

températures comprises entre 250 et 270 °C a montré la formation d'acide 8,15-isopimarique et d'acide sandaracopimarique, avec une cinétique de formation plus faible pour ce dernier (figure I-43).

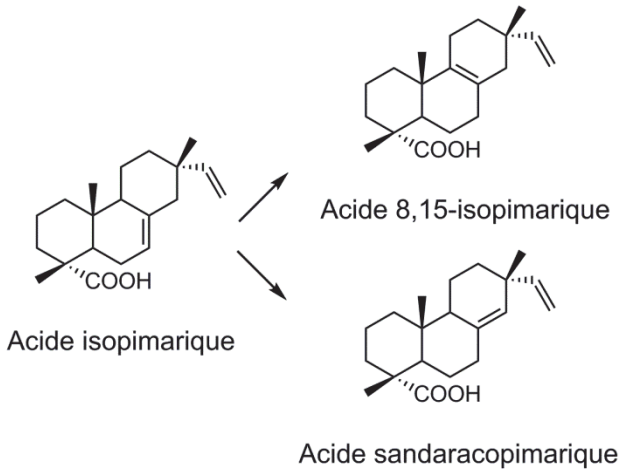


Figure I-43 : Schéma d'isomérisation de l'acide isopimarique (Chen et al., 2013).

IV.7.2. Réactions de déshydrogénation et de décarboxylation

La nette prédominance de l'acide abiétique parmi les acides résiniques, ainsi qu'elle est constatée lorsque l'on chauffe du matériel résinique, tend à décroître au-dessus de 210 °C. Il a été montré (Chen, 1992) que des réactions de déshydrogénation et décarboxylation sont alors impliquées. Une des conséquences majeures du traitement thermique appliqué au bois résineux est en effet l'oxydation de l'acide abiétique en acide déhydroabiétique, majoritaire dans les goudrons de Pinacées (Egenberg, 1997 ; Evershed et al., 1985 ; Hjulström et al., 2006). Du fait de la formation d'un faible pourcentage d'acides hydrogénés tels que les acides tétrahydroabiétique et dihydroabiétique (figure I-44), il est envisagé que le processus thermique induise en partie une réaction de dismutation des acides abiétadiénoïques (Chen, 1992 ; Mills et White, 1994).

D'autre part, la chauffe du matériau à des températures dépassant généralement les 300 °C, conduit à des réactions de décarboxylation et aromatisation des acides résiniques. Cette dégradation thermique a pour conséquence la synthèse d'hydrocarbures aromatiques diterpéniques (Beck et al., 2002 ; Connan et al., 2002 ; Dimitrakoudi et al., 2011 ; Mills et White, 1994 ; Modugno et Ribechini, 2009) (figure I-44). La proportion de rétène et d'acide déhydroabiétique augmente ainsi drastiquement en cours de production de goudron au détriment des autres acides résiniques, ceux-ci n'étant d'ailleurs manifestement quasiment plus présents au-dessus de 400 °C (Beck et al., 1997, 1999 ; Egenberg et Glastrup, 1999).

Outre la voie de dégradation classiquement admise consistant en une première décarboxylation de l'acide déhydroabiétique puis une aromatisation progressive des norabiétatriènes vers le rétène, une étude théorique a conduit à envisager un processus de dégradation thermodynamiquement plus probable qui permet la formation de tétrahydrorétène par le biais d'acide déhydrodéhydroabiétique (Marchand-Geneste et Carpy, 2003), cet intermédiaire étant effectivement identifié dans des goudrons de Pinacées (Dimitrakoudi et al., 2011).

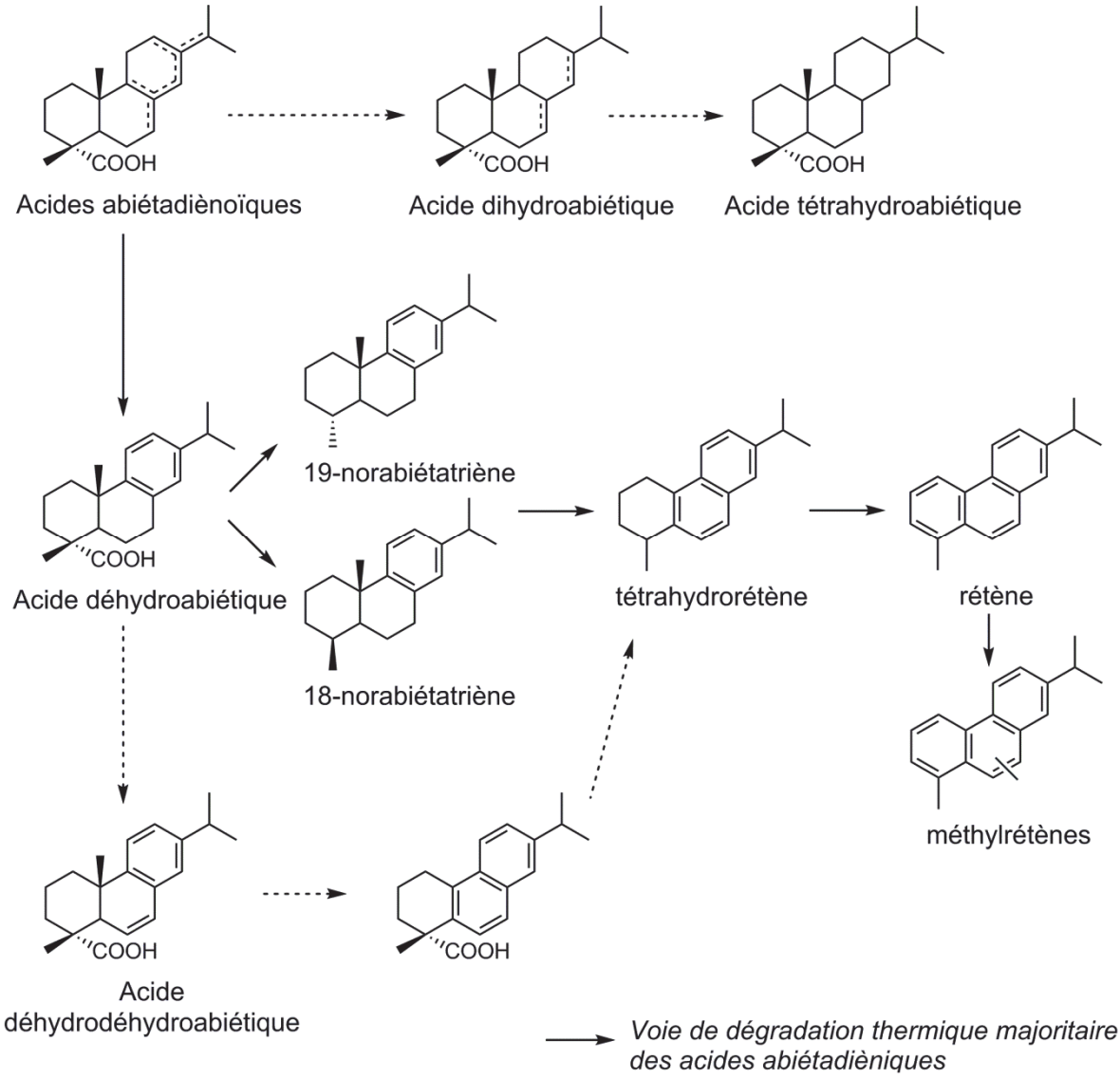


Figure I-44: Dégradation thermique des acides abiétadiènoïques lors de la préparation d'un goudron dans un environnement pauvre en oxygène.

Les acides de la famille du pimarane, s'ils sont a priori plus résistants thermiquement que les acides abiétadiénoïques, subissent eux-aussi des réactions d'aromatisation et de décarboxylation liées à la pyrolyse. On peut alors avoir formation des acides 16,17-

bisnordéhydroabiétique ou 15-nordéhydroabiétique[44], et former par aromatisation progressive divers dérivés de la famille du phénanthrène (figure I-45) (Dimitrakoudi et al., 2011 ; Laflamme et Hites, 1978).

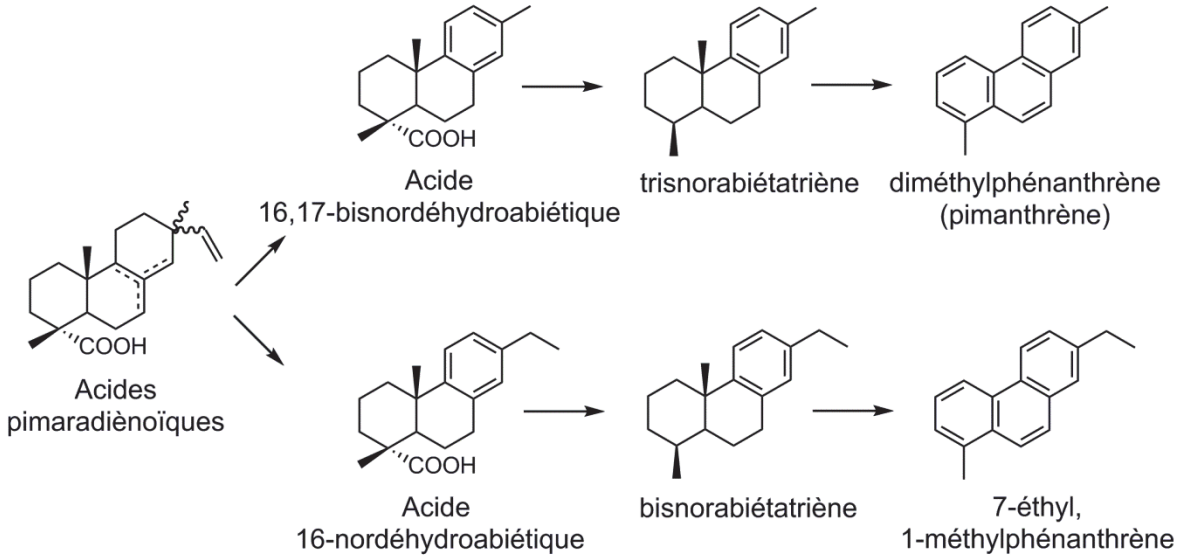


Figure I-45: Dégradation thermique des acides pimaradiènoïques.

Finalement, nous pouvons noter aussi que les réactions d'altération liées au vieillissement décrites dans le cas des résines de Pinacées (oxydation, aromatisation…) soumises aux conditions environnementales peuvent aussi affecter la composition des goudrons de conifères, dont l'essence même est très similaire à celle des résines puisqu'il s'agit essentiellement des acides des familles de l'abiétane et du pimarane. Nous verrons par la suite que ces réactions d'altération sont d'ailleurs un problème majeur dans l'identification d'une substance archéologique.

[44] La numérotation de ces deux acides (16,17-bisnordéhydroabiétique et 16-nordéhydroabiétique), bien que vraisemblablement majoritairement formés par dégradation thermique des acides pimaradiènoïques, se base sur la nomenclature des diterpènes de la famille de l'abiétane, présentée en figure I-23.

V. CONCLUSION

Ce panorama des enduits archéologiques, centré sur les résines et goudrons produits à partir des Pinacées, permet donc de mieux appréhender la complexité des questions pouvant se poser en archéologie moléculaire lors de l'identification de matériaux organiques appartenant cette famille de substances. Répondre aux demandes archéologiques quant à la provenance d'une substance, quant à son origine botanique ou encore quant au procédé utilisé pour la produire, est bien sûr le défi principal que nous nous proposons d'essayer de relever.

Pour ce faire, un certain nombre d'échantillons de goudrons et résines d'origine biologique et géographique connues de même que des échantillons d'enduits de nature inconnue ont tout d'abord été étudiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Chapitre 2



Étude moléculaire de goudrons et résines végétales dérivés de Pinacées

Problématiques de distinction, d'identification taxonomique et géographique et d'identification des méthodes de préparation

L'identification des résidus organiques en contexte archéologique, notamment dérivés de Pinacées, est, ainsi que nous avons pu l'entrevoir au cours du chapitre 1, un véritable défi, complexifié par la multiplicité des matériaux (goudron, résine, rosine…) purs ou en mélange, la disparité de leur provenance taxonomique (pin sylvestre, pin maritime, épicéa…) et géographique (France, Espagne, Russie, Norvège…), et, dans le cas des goudrons, la variabilité des méthodes de fabrication appliquées (double-pot, sur aire carrelée, en four bâti…). Si un certain nombre d'études ont déjà été réalisées sur ces matériaux (Charrié-Duhaut et al., 2009b ; Connan et al., 2002 ; Connan et Nissenbaum, 2003 ; Helwig et al., 2014 ; Izzo et al., 2013 ; Robinson et al., 1987), un grand nombre d'incertitudes persistent par rapport aux interrogations que nous venons de poser. L'étude moléculaire approfondie que nous avons réalisée sur quelques-uns de ces matériaux nous a toutefois permis de mettre en relief des paramètres complémentaires ou novateurs, que nous présentons dans ce chapitre. Celui-ci sera articulé depuis les questionnements les plus fondamentaux (résine ou goudron ?) vers les questionnements plus approfondis (taxonomie, mode de préparation), la prise en compte des facteurs d'altération restant bien sûr un paramètre indissociable et indissocié.

Note : *Les annexes 2 à 13 présentent les structures et les informations générales concernant les molécules identifiées dans les échantillons et référencées sur les chromatogrammes et / ou dans le texte. Nous proposons donc au lecteur de se référer à ces annexes en fin de manuscrit pour un meilleur suivi des informations données.*

I. PROTOCOLE D'ANALYSE MOLÉCULAIRE

L'analyse chimique de matériaux résiniques d'origine archéologique n'en est plus à ses périodes de balbutiement et plusieurs méthodes d'analyse ont été testées et approuvées (Doménech-Carbó, 2008 ; Mills et White, 1994). Ainsi, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a fait ses preuves (Colombini et al., 2005a ; Font et al., 2007 ; Helwig et al., 2014 ; Izzo et al., 2013 ; Richardin et al., 2000), et il en est de même de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou RMN (Beck et al., 1997 ; Nam et al., 2011 ; Robinson et al., 1987 ; Zoia et al., 2012). L'analyse par introduction directe en spectrométrie de masse en mode impact électronique (DI/EI-MS) peut aussi être privilégiée dans quelques cas particuliers (Colombini et al., 2005b ; Regert et Rolando, 2002), mais l'analyse de mélanges complexes reste toutefois peu précise par cette méthode globale qui n'implique aucune phase séparative et par laquelle il reste donc délicat de bien certifier la présence de molécules diagnostiques. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la

spectrométrie de masse (GC-MS) reste une des méthodes les plus largement utilisées grâce à la puissance analytique résultant de la combinaison d'une méthode de séparation et d'identification (Burger, 2008 ; Connan et al., 2002 ; Evershed, 2008 ; Lucquin et al., 2007 ; Pecci et al., 2013 ; Richardin et al., 2000 ; Robinson et al., 1987 ; Steigenberger et Herm, 2011). L'analyse des matériaux résiniques par GC-MS a en effet permis la caractérisation fiable de ces matériaux, quand bien même on ait affaire à des mélanges moléculaires complexes (Colombini et al., 2005a ; Doménech-Carbó, 2008 ; Hjulström et al., 2006 ; Modugno et Ribechini, 2009 ; Reunanen et al., 1996 ; Ruthenberg, 1997). Il nous a donc paru judicieux d'utiliser cette méthode d'identification (cf. chapitre 6). Nous avons appliqué deux stratégies d'analyse lors de l'étude des échantillons archéologiques ou de référence (goudrons et résines) : une analyse globale et une analyse fractionnée.

I.1. ANALYSE GLOBALE DES ÉCHANTILLONS

Les études concernant l'analyse de goudrons et résines végétales mettent en œuvre, dans la majeure partie des cas, un protocole d'analyse globale des échantillons (Dimitrakoudi et al., 2011 ; Egenberg et al., 2003 ; Heron et Pollard, 1988 ; Petit-Dominguez et Martinez-Maganto, 2000). Il s'agit dans ce cas d'étudier la totalité de l'échantillon soluble dans les solvants d'extraction par GC-MS. Une étape d'extraction par des solvants organiques, généralement le dichlorométhane (DCM) et / ou le méthanol (MeOH), précède cette analyse, ainsi qu'une étape de dérivation, destinée à permettre l'analyse de composés polaires, comportant des fonctions carboxyles ou hydroxyles, par GC-MS sur colonne apolaire. Parmi les méthodes de dérivation employées, la méthylation par le diazométhane permettant de méthyler les acides carboxyliques en esters méthyliques ainsi que la silylation par BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) qui permet de silyler (éthers de triméthylsilyle) à la fois les acides et les alcools, sont fréquemment employées. Cette dernière méthode de dérivation est souvent préférée (Regert, 2004 ; Stacey et al., 2006) car elle permet la distinction des éventuels esters méthyliques natifs dans les échantillons de poix étudiés, qui ne sont bien évidemment pas différentiables de ceux formés par dérivation par le diazométhane (Egenberg et al., 2003). Nous avons en ce qui nous concerne la plupart du temps choisi d'adopter la dérivation par le diazométhane en solution éthérée (cf. chapitre 6), car les esters méthyliques formés sont stables dans le temps et non sujets à l'hydrolyse notamment lors d'un fractionnement sur gel de silice, contrairement aux dérivés silylés. Il est en conséquence plus aisé d'appliquer si nécessaire des étapes de fractionnement ultérieures à des échantillons ayant subi une dérivation par le diazométhane. L'usage du diazométhane implique toutefois

l'association d'une deuxième étape de dérivation, destinée à convertir les groupements hydroxyles des alcools en des groupements plus volatils, tels que des acétates. Nous userons pour cela de l'anhydride acétique (Ac_2O) (cf. chapitre 6).

Suite à ces opérations d'extraction et de dérivation, un fractionnement sur colonne de silice est appliqué aux échantillons (cf. chapitre 6). Cette mesure simple et rapide permet de séparer une fraction apolaire **F1g**, contenant des lipides analysables par GC-MS (terpènes, notamment, dans le cas des matériaux résiniques), d'une fraction plus polaire **F2g** contenant éventuellement des constituants macromoléculaires et non analysables par GC-MS.

Cette analyse globale des échantillons peut se révéler informative lors d'une étude archéométrique. Elle permet en effet, grâce à une analyse relativement rapide et peu coûteuse en temps et en réactifs :

- ✓ d'avoir une vision globale de la constitution chimique d'un échantillon, qu'il soit ou non composite, notamment en ce qui concerne les contributions relatives des différents constituants,
- ✓ de cibler les classes de molécules présentes et d'une manière générale de pouvoir adapter les éventuelles procédures d'analyse complémentaires à appliquer,
- ✓ de sélectionner les candidats potentiels à une analyse plus détaillée, lorsque l'on a affaire à un panel important d'échantillons à étudier.

I.2. ANALYSE APRÈS FRACTIONNEMENT FIN

Lorsque les conditions opératoires le permettent (quantité d'échantillon, principalement) et si cela présente un intérêt, il peut être mis en œuvre un protocole d'analyse un peu plus complexe, impliquant un fractionnement des constituants des extraits organiques obtenus en fonction de leur polarité (Evershed et al., 1985).

Nous avons, en ce qui nous concerne, utilisé une méthode de fractionnement fin mettant en jeu une séquence comprenant une étape de chromatographie sur colonne de silice et le fractionnement ultérieur des fractions ainsi obtenues par chromatographie sur couche mince de silice (cf Chapitre 6). La fraction **F1**, comprenant les hydrocarbures saturés et alcènes (**F1.1**) ainsi que les hydrocarbures aromatiques (**F1.2**), la fraction **F2**, constituée des classes de composés esters (**F2.1**), cétones (**F2.2**), alcools (**F2.3**) et acides (**F2.4**) et la fraction **F3**, la plus polaire, comprenant bien souvent des composés polyfonctionnalisés, ont ainsi été obtenues et analysées par GC-MS. Cette procédure a déjà été éprouvée au laboratoire (Bastien, 2011 ; Burger, 2008 ; Charrié-Duhaut et al., 2011), et est une étape, à notre sens,

nécessaire dans un processus de caractérisation fine de matériaux aussi proches que des résines et goudrons de Pinacées (Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Connan et Nissenbaum, 2003).

Note : *Dans les chromatogrammes présentés par la suite, les acides résiniques sont identifiés sous une forme méthylée (bien que dessinés sous forme d'acides carboxyliques non dérivés) de par les réactions de dérivation réalisées préalablement à l'analyse par GC-MS. La présentation sous forme ester méthylique sera exclusivement réservée aux composés présents nativement sous cette forme dans les échantillons.*

I.3. ÉCHANTILLONS ANALYSÉS

L'objectif premier de ces travaux était de pouvoir caractériser des échantillons d'enduits de calfatage*, d'enduits de cordage, ou encore d'enduits de poteries, retrouvés dans un contexte maritime. Ces échantillons particuliers seront présentés au chapitre 3. Pour ce faire, la mise en place d'un référentiel, en premier lieu moléculaire, mais aussi isotopique (cf. chapitre 4), a bien entendu été une étape cruciale. Nous présentons dans le tableau II-1 les échantillons utilisés comme référence.

Plus particulièrement, l'échantillon ER1 nous a été fourni par l'entreprise Battle au Royaume-Uni. La poix de Stockholm, réputée pour sa qualité supérieure, est produite par distillation destructive sur aire carrelée de plusieurs variétés de pins, vraisemblablement majoritairement du *Pinus sylvestris* (Gamble, 1921). Peu de données sont disponibles par rapport aux conditions exactes de production de cet échantillon de poix. La série E-Be-1 à E-Be-4 s'avère extrêmement intéressante dans le cadre de ces recherches, car permet le suivi moléculaire d'un goudron produit dans un four en pierre et récolté à différents stades de la fabrication. Les échantillons E-TB-1 et E-PB-1 à E-PB-9 proviennent quant à eux des restes de fours à poix du site de fouilles de Petre du Bin à Vielle Saint-Girons et d'un site à proximité (E-TB-1) (Jacques, 2011). Les méthodes de production appliquées sur ce site datant de l'Antiquité ont été explicitées au chapitre 1 en partie IV.2.4. Enfin, les échantillons PixG1R1 à PixG2R4 ont été fabriqués en usant de méthodes traditionnelles de production de goudron (tableau II-1).

Tableau II-1 (pages suivantes) : Présentation des échantillons de référence étudiés (Ref : référence, N°inv : numéro d'inventaire, G : analyse globale, F : analyse fractionnée) ; a : les origines géographiques indiquées correspondent aux lieux des sites de fouilles. Si l'on peut supposer que les bois ont été prélevés à proximité pour une question de praticité, les lieux exacts d'origine des bois ne sont effectivement pas certifiés.

Réf.	N°inv	Nature	Origine botanique	Origine géographique	Procédé d'obtention	Datation	Notes et observations	Analyse
ER1	2745	Goudron	« poix de Stockholm »				Liquide noir stocké dans un pot étanche; forte odeur de fumée, substance visqueuse et collante	G / F
ER2	2769	Résine	*Pinus pinaster*	Landes, France	Gemmage	2011	Prélevée dans un pot de gemmeur, cœur jaune transparent, surface blanchâtre	G / F
ER3		Résine	*Picea abies*	Ernsolsheim s/ Bruche, Bas-Rhin, France	Collectée sur l'arbre	2014	Aspect rosé blanchâtre intégrant quelques gouttes jaunes translucides, dégage une forte odeur de résine	G
ER4		Résine	*Cedrus libani*	Jardin Botanique de Strasbourg, Bas-Rhin, France	Collectée sur l'arbre	2014	Jaune opaque, solide	G
ER5		Résine	*Pinus canariensis*	Ténérife, Espagne	Collectée sur l'arbre	2013	Coloration jaune tirant sur le brun, friable	G
E-Be-1	1655	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bergen, Norvège	Combustion en four en pierre, 250 °C Même « cuite » de goudron	2001	Forme des gouttelettes claires dans une matrice noire visqueuse par solubilisation dans le DCM Récupérée après 1h30 de chauffe	G / F
E-Be-2	1657	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bergen, Norvège		2001	Noir, visqueux, odeur de fumée Récupérée après 2h30 de chauffe	G / F
E-Be-3	1659	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bergen, Norvège		2001	Noir, visqueux, odeur de fumée Récupérée après 3h30 de chauffe	G / F
E-Be-4	1661	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bergen, Norvège		2001	Noir, visqueux, odeur de fumée Récupérée après 4h30 de chauffe	G / F
E-Ku-1	1445	Résine	*Pinus brutia*	Kusadaçi, Turquie	Collectée sur l'arbre		Aspect granuleux jaune-orangé	G / F
E-Ku-2	1443	Goudron		Kusadaçi,			Une surface noire luisante et une	G

				Turquie			surface granuleuse jaunâtre, prélevé sur une roue de charrette	
E-Ku-3	1440	Goudron ? (non certifié)		Kusadaçi, Turquie			Marron, quelques fragments noirs luisants, prélevé sur une roue de charrette	G
E-Ku-4	1442	Non certifié		Kusadaçi, Turquie			Quelques fragments noirs luisants, surface d'aspect granuleux, prélevé sur une roue de charrette	G
E-FM-1	2924	Goudron	*Pinus halepensis*	Saint-Anne du Castellet, Var, France[a]		1820	Prélevé dans un canon de fusil servant de tuyau d'écoulement de la poix Aspect noir vitreux	G / F
E-TB-1	2841	Résine	*Pinus pinaster*	Teste de Buch, Girondes, France[a]		Milieu XVIe	Aspect alvéolé, jaune marron, solide	G / F
E-PB-1	2842	Résine	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]		338-426	Aspect alvéolé, marron foncé, solide, quelques gouttes jaune/orange incrustées	G / F
E-PB-2	2843	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Méthode en jarre, a) figure I-38	237-339	Poix pure ?, noir luisant, friable	G / F
E-PB-3	2844	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Méthode en jarre, a) figure I-38	237-339	Poix pure ?, aspect noir luisant	G
E-PB-4	2847	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Méthode en jarre, c) figure I-38	418-582	Aspect carbonisé	G / F
E-PB-5	2848	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Méthode en jarre, c) figure I-38	418-582	Aspect carbonisé, aspect de charbon	G / F
E-PB-6	2863	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Méthode en jarre, a) figure I-38	237-339	Surface de l'échantillon E-BP-7 Poudre marron	G / F
E-PB-7	2864	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, France[a]	Méthode en jarre, a) figure I-38	237-339	Aspect général granuleux avec des surfaces luisantes	G / F

E-PB-8	2886	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Combustion en jarre, b) figure I-38	338-426	Surface de l'échantillon E-BP-9 Aspect sableux jaune-marron	G / F
E-PB-9	2887	Goudron	*Pinus pinaster*	Vielle St Girons, Landes, France[a]	Combustion en jarre, b) figure I-38	338-426	Gros bloc solide recouvert d'une couche sableuse	G / F
PixG1R1	174/4 10 08 97	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bavière, Allemagne	Combustion sur aire en pierre (Summa, 2008)	2001	Odeur de fumée, se sépare visuellement en deux phases : Phase supérieure claire et liquide Phase inférieure noire visqueuse	G / F
PixG1R2	228/9 10 13 03	Goudron	*Pinus sylvestris*	Forêt du Kummersdorf, Allemagne	Double-pot	2003	Noir, très visqueux, collant, forte odeur de fumée	G / F
PixG1R3	326/03b 10 9+3 09	Goudron	*Pinus sylvestris*	Forêt du Kummersdorf, Allemagne	Combustion sur aire carrelée	2009	Noir, très visqueux, collant, forte odeur de fumée	G / F
PixG1R4	346/04 10 113 11	Goudron	*Pinus sylvestris*	Forêt du Kummersdorf, Allemagne	Double-pot	2011	Noir, forme une pâte collante, forte odeur de fumée, T°C maximale atteinte pendant le procédé = 662 °C	G / F
PixG2R2	163/1 19 12 00	Goudron	*Pinus rigida*	Allemagne	Double-pot	2000	Noir, élastique, collant, forte odeur de fumée Bois récolté 80 ans avant pyrolyse	G / F
PixG2R4	230/4 13 13 03	Goudron	*Pinus nigra*	Jardin botanique de Berlin, Allemagne	Double-pot	2003	Noir, quasiment solide, forte odeur de fumée	G / F

II. PARAMÈTRES DE DISTINCTION RÉSINE / GOUDRON

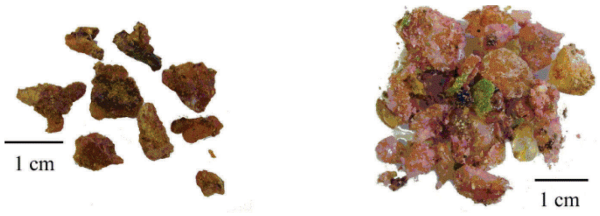
L'imprécision régnant dans les archives historiques (cf. chapitre 1) rend nécessaire la définition exacte en termes chimiques des résines et goudrons. Cette distinction première est d'ailleurs au cœur de bon nombre d'études, ce qui montre bien l'importance de s'appuyer sur des critères fiables pour cette caractérisation. Nous verrons dans cette partie tout d'abord quelques caractères organoleptiques discriminants entre résines et goudrons. Nous nous attarderons ensuite principalement sur les critères moléculaires permettant de distinguer ces deux types de matériaux, en dépit des phénomènes d'altération diagénétiques qui sont susceptibles de rendre cette distinction plus difficile.

II.1. CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES

Avant toute chose, nous noterons que l'analyse d'objets dans un contexte d'étude archéologique où chaque artefact est unique et ne peut être reproduit, débute idéalement par une phase d'observation (Connan et al., 2000). Les qualificatifs, certes subjectifs, que nous pourrons donner aux matériaux étudiés (odeur, aspect visuel), ne peuvent pas constituer une analyse complète en soit, mais peuvent s'avérer être des sources intéressantes de réflexion quant à la nature de l'objet étudié (goudron, résine, cire, huile…).

Ainsi, après exsudation par le conifère, la résine présente des couleurs chaudes (figure II-1), les teintes variant entre le jaune – orangé pour les résines de *Pinus* et *Cedrus libani* et le rosé pour la résine de *Picea* (tableau II-1). On pourra aussi remarquer l'odeur très boisée et la texture collante de ces exsudats. Lors de l'application éventuelle d'un traitement thermique, la couleur de ces résines devient généralement plus foncée. Cette coloration foncée est, d'autre part, celle que l'on retrouve dans les échantillons de goudrons (tableau II-1). Les goudrons de Pinacées sont en effet d'un beau noir presque lustré lorsqu'ils n'ont pas été altérés par vieillissement. Ils sont généralement extrêmement visqueux[45] et libèrent une odeur forte et tenace de fumée. Les résines ayant subi un vieillissement perdent en général la teinte chaude qu'on leur a attribuée pour présenter un aspect plutôt brun terreux (figure II-2). Il est alors beaucoup plus difficile d'attribuer visuellement le qualificatif de résine à ce type d'échantillons.

[45] La viscosité extrêmement élevée de la poix à température ambiante est d'ailleurs mesurée depuis 1927 à l'université de Queensland en Australie par le biais d'une expérience originale et consacrée par le livre Guinness des records comme étant la plus longue expérience en laboratoire fonctionnant en continu au monde (Lambert, 2014) !



E-Ku-1 *Pinus brutia* ER3 *Picea abies*

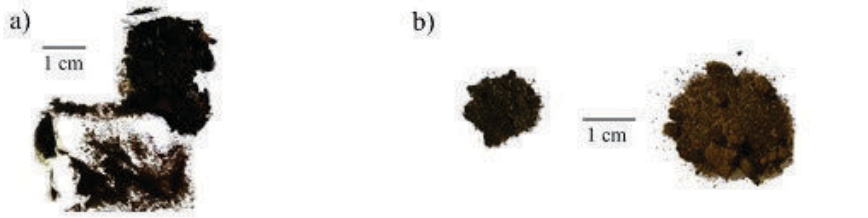
Figure II-1 : Exemples de l'aspect visuel de résines, échantillons E-Ku-4 et ER3.



E-TB-1 (XVIème siècle) *Pinus pinaster* E-PB-1 (IVème-Vème siècle) *Pinus pinaster*

Figure II-2 : Aspect de résines de *Pinus pinaster* ayant subi un vieillissement.

En ce qui concerne les échantillons de goudrons, deux effets importants du vieillissement sont à mettre en relief. En premier lieu, l'aspect visqueux qui caractérise les goudrons fraîchement produits laisse place à un caractère cassant et solide (a, figure II-3), qui peut être dû à une perte des composés les plus volatils. D'autre part, des études antérieures (Connan et Charrié-Duhaut, 2010) ont montré que l'oxydation superficielle pouvait conduire à la formation d'une couche poudreuse de couleur jaunâtre (b, figure II-3).



E-FM-1 (XIXème siècle) *Pinus halepensis*

E-PB-6 (IIIème-IVème siècle, gauche) et E-PB-8 (IVème-Vème siècle, droite) *Pinus pinaster*

Figure II-3 : Aspect de goudrons de *Pinus* ayant subi un vieillissement ; a) goudron de *Pinus halepensis*, b) couches superficielles de blocs de goudrons de *Pinus pinaster*.

Ainsi, en contexte archéologique, l'aspect visuel d'un échantillon, s'il est essentiel de le considérer, doit être considéré avec de multiples précautions (Charrié-Duhaut et al., 2011), les conditions de traitement pendant la vie du matériau et son vieillissement n'étant pas connues. Le célèbre adage « L'habit ne fait pas le moine » s'adapte en somme parfaitement à l'évaluation de la nature d'un échantillon en archéométrie !

II.2. DONNÉES QUANTITATIVES

Après ce premier examen rapide, mais, somme toute, essentiel, de l'échantillon à analyser, il est temps de s'attarder sur des données plus « chimiques ». En premier lieu, lorsqu'un fractionnement fin des échantillons est réalisé, il est utile de s'intéresser aux pourcentages des différentes fractions obtenues : **F1**, **F2** et **F3** (partie I.2). Par ailleurs, lors de ce fractionnement sur colonne, une partie de l'échantillon probablement constituée de composés extrêmement polaires ou de nature macromoléculaire ne peut pas être récupérée lors de l'élution et forme une contribution que l'on nomme « pertes sur la colonne ».

Les proportions relatives entre les différentes fractions sont présentées sur le diagramme ternaire en figure II-4. Si les différents échantillons de goudrons forment un nuage de points assez dispersé, un regroupement est tout de même très net entre les échantillons de goudrons actuels, c'est-à-dire récemment fabriqués. Seul E-Be-1 échappe à la règle et montre une proportion extrêmement importante de « pertes »[46]. Les échantillons de goudrons provenant du site de Petre du Bin, présentent quant à eux, soit des proportions plus élevées d'hydrocarbures (**F1**), soit une composante « pertes » plus importante. Il s'agit dans ce dernier cas principalement des échantillons présents en surface de blocs de « poix » et donc plus exposés a priori aux réactions d'altération. Ce phénomène pourrait donc conduire, d'après cette étude, à une augmentation de la fraction polaire/macromoléculaire.

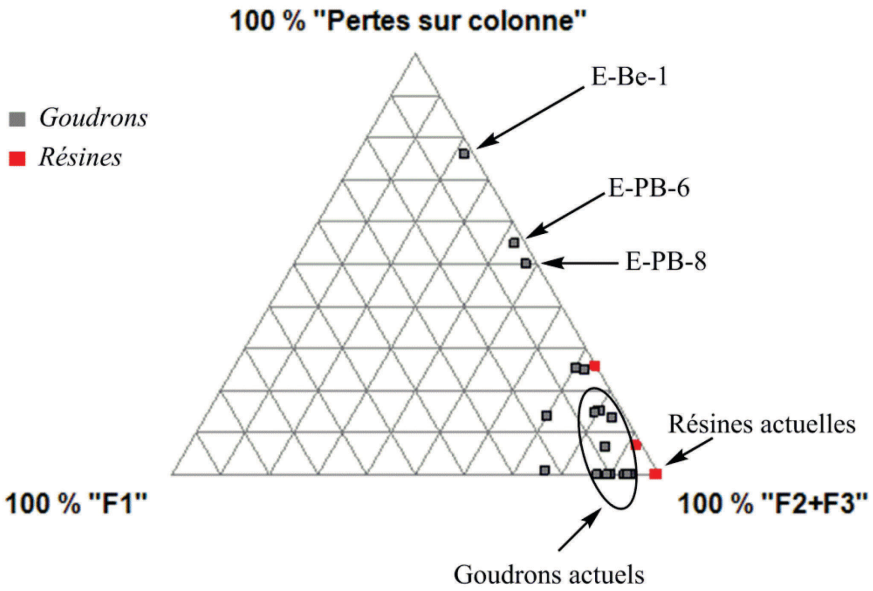


Figure II-4 : Composition des extraits organiques au DCM/MeOH : diagramme ternaire F1-F2+F3-« pertes sur la colonne » pour les échantillons de goudrons et résines du référentiel.

[46] Nous verrons toutefois par la suite que ce « goudron » est d'une nature toute particulière de par son obtention en tout début de production (tableau II-1).

Les résines de référence étudiées dans le cadre de ces travaux présentent une composition de leur extrait organique distinguable de celle des goudrons par une contribution nulle ou quasiment nulle de la fraction **F1**. Ces résultats sont en accord avec des données préalablement publiées (Connan et al., 2002). Il est tout de même notable que les deux résines actuelles soient à 100 % constituées par les fractions **F2** et **F3**. Les résines plus anciennes (E-PB-1 et E-TB-1), présentent, tout comme les goudrons plus altérés, une contribution plus importante de « pertes sur la colonne ».

II.3. ÉTUDE DES PROFILS MOLÉCULAIRES PAR GC-MS

Poursuivons à présent notre investigation, destinée à mieux cerner les paramètres de distinction entre résines et goudrons, par une étude moléculaire approfondie de ces matériaux. Trois différences majeures permettent dans la littérature de différencier résines (entendons par là des résines non thermiquement traitées) et goudrons :

- ✓ La présence ou l'absence de terpènes volatils, que nous traiterons en premier lieu,
- ✓ La présence des marqueurs de dégradation thermique du bois, tels que les méthoxyphénols natifs, ou des acides résiniques, tels que des hydrocarbures aromatiques,
- ✓ La présence d'esters méthyliques natifs d'acides diterpéniques dans les goudrons.

Nous traiterons ces deux points dans les parties II.3.2 et II.3.3. Il s'agit toutefois de paramètres utilisables sous certaines conditions uniquement, comme un niveau d'altération relativement faible. L'impact du vieillissement sur ces paramètres sera d'ailleurs mis en avant, la fin de cette partie étant consacrée aux effets des processus d'oxydation et des processus d'altération diagénétiques en conditions anaérobies.

II.3.1. Les terpènes volatils

Les recherches conduites sur la composition chimique des résines de Pinacées montrent que la fraction volatile y est prépondérante (jusqu'à 50%), les monoterpènes comptant pour près de 90% de cette composante (cf. chapitre 1). Lors de la chauffe d'une résine (à une température de l'ordre de 180 °C pour l'obtention de la colophane) ou de la préparation d'un goudron à des températures avoisinant généralement 300-400 °C jusqu'à 700 °C, les hautes températures appliquées conduisent nécessairement à un appauvrissement voire à une perte de ces composés relativement volatils (Beck et al., 2002 ; Mirov, 1961). Les

principaux monoterpènes identifiés dans les résines de Pinacées présentent en effet des températures d'ébullition à pression atmosphérique comprises entre 155 °C et 225 °C, les points d'ébullition des sesquiterpènes étant quant à eux, pour la plupart des composés, compris entre 245 °C et 280 °C.

Pour exemple, les figures II-5 et II-6 présentent les profils d'un échantillon de goudron (ER1) et d'une résine certifiée (ER2). Ces deux profils sont dominés par les structures diterpéniques, que l'on détaillera plus tard dans le manuscrit. Le début du chromatogramme (t_R entre 10 et 25 minutes) présente des structures monoterpéniques et sesquiterpéniques dans la résine de *Pinus pinaster* ER2 (figure II-6), ce qui diffère grandement de l'échantillon de goudron ER1 (figure II-5), où seules les structures sesquiterpéniques sont timidement représentées.

Les annexes 3 et 6 présentent la répartition des monoterpènes et sesquiterpènes dans les échantillons de référence (tableau II-1).

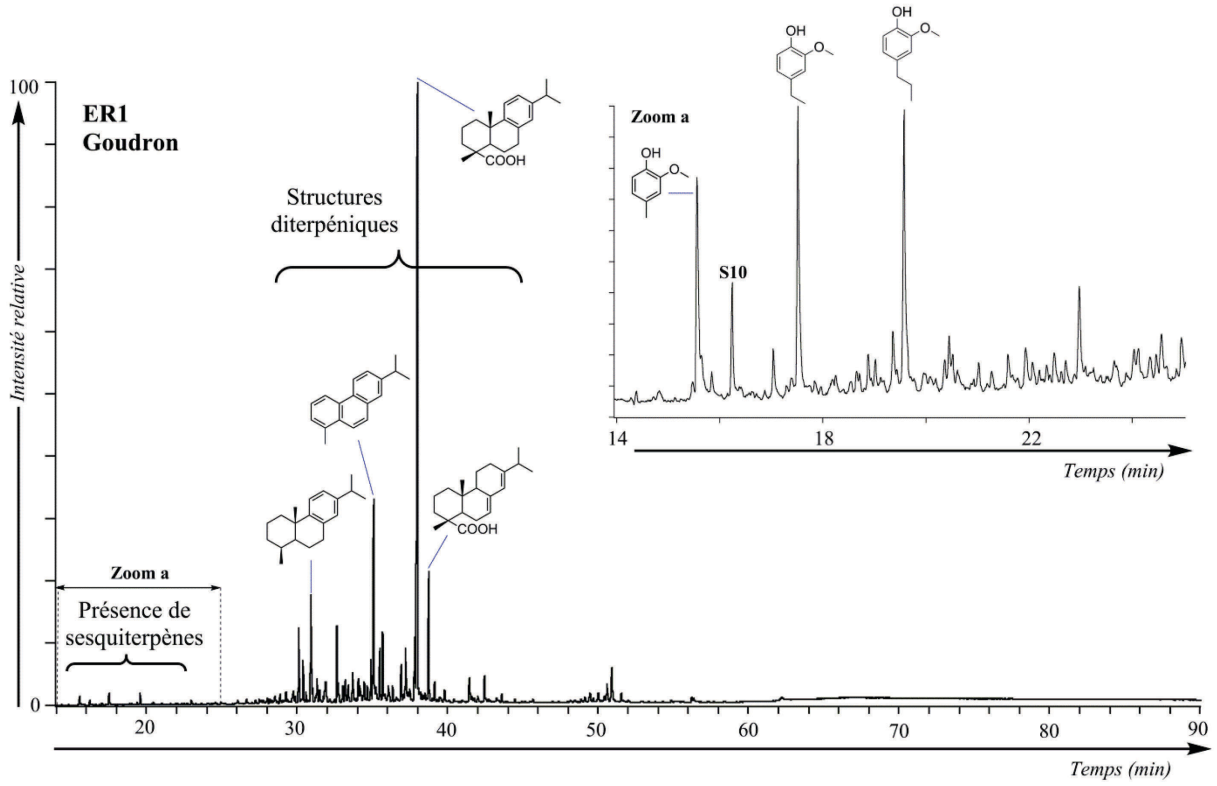


Figure II-5 : TIC de l'extrait organique total de l'échantillon de poix ER1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). La structure du longifolène S10 est disponible en annexe 5, figure A-2. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

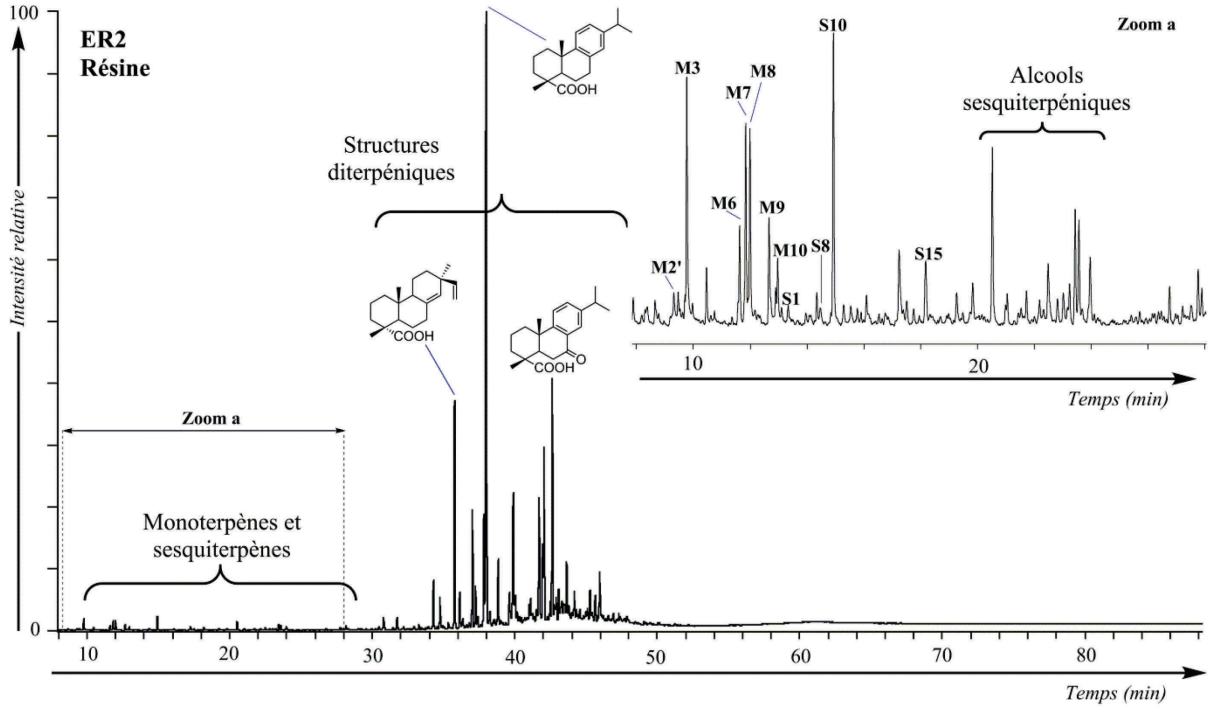


Figure II-6 : TIC de l'extrait organique total de l'échantillon de résine ER2. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des mono- et sesquiterpènes sont disponibles en annexe 2 et annexe 5. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés.

a. Les monoterpènes

- ***Étude de l'échantillon de résine ER2***

Les structures monoterpéniques détectées dans ER2 sont principalement des structures oxydées de type alcools monoterpéniques (**M6-M10**, figure II-6), molécules souvent mineures dans les oléorésines de *Pinus* (Tümen et Reunanen, 2010) et ayant déjà été détectées dans des goudrons de Pinacées (Reunanen et al., 1996). Les α-pinène et β-pinène, qui dominent généralement la fraction monoterpénique des résines de *Pinus* (cf. chapitre 1, partie III.5.1), ne sont quant à eux pas détectés dans cet échantillon. Ainsi, deux hypothèses sont envisagées pour expliquer ce phénomène :

✓ La volatilité des composés oxygénés est moindre en comparaison à leurs homologues hydrocarbonés. Ainsi, une évaporation naturelle après « récolte » de l'échantillon a pu conduire à une perte des hydrocarbures monoterpéniques, plus volatils, et un enrichissement relatif des monoterpénols natifs, de volatilité moindre (Oasmaa et al., 2003a),

✓ D'autre part, nous noterons que le protocole d'analyse utilisé n'est pas adapté à l'étude des molécules volatiles, car impliquant de nombreuses étapes d'évaporation. Il est donc fortement probable que ces étapes d'évaporation sous flux d'azote ou pression réduite aient contribué à la perte des composés les plus volatils (α-pinène et β-pinène, notamment).

- ***Étude de l'échantillon de goudron ER1***

L'échantillon de goudron ER1 ne contient aucune molécule monoterpénique (cf. annexe 3), ce qui est en cohérence avec une perte possible par évaporation de ces molécules lors du traitement thermique appliqué pour la préparation du goudron.

- ***Étude des échantillons du référentiel (cf. annexe 3)***

Une dizaine de monoterpènes ont pu être identifiés dans chacun des échantillons de résines. En ce qui concerne les échantillons de goudrons, la présence des monoterpènes est plus clairsemée. L'origine botanique des échantillons ne peut être seule responsable de ces variations comme le montre l'analyse des échantillons E-Be-1 à E-Be-4, récupérés à différents stades d'une même production de goudron qui présentent des profils différents de structures monoterpéniques (cf. annexe 3). Ainsi, la température appliquée et la durée de chauffe peuvent également influencer le niveau de préservation de ces molécules volatiles (Beck et al., 2002 ; Jerković et al., 2011), un goudron de pin pouvant ainsi comprendre des quantités et distributions variables de monoterpènes (Reunanen et al., 1996) selon le traitement subi.

b. Les sesquiterpènes

Les échantillons ER1 et ER2 présentent un profil sesquiterpénique dominé par le longifolène **S10** (figures II-5 et II-6), important dans la plupart des résines de *Pinus*, notamment *Pinus pinaster* (Connan et al., 2002). Ainsi, de manière générale, la présence de sesquiterpènes est observée aussi bien dans les échantillons de goudrons que de résines (cf. annexe 6). Il s'agit majoritairement d'hydrocarbures sesquiterpéniques, peu ou pas d'alcools sesquiterpéniques étant identifiés, à l'exception de la résine ER2 (figure II-6).

En ce qui concerne la proportion des sesquiterpènes dans les goudrons, celle-ci est en règle générale peu importante (Reunanen et al., 1996). Elle peut être de l'ordre de 2%, soit entre 5 et 10 fois plus faible que la fraction monoterpénique d'après les données de Reunanen et al. (1996). Ces proportions sont très similaires à celles observées dans une résine tout fraîchement exsudée (Keeling et Bohlmann, 2006a ; cf. chapitre 1). Le goudron de cèdre constitue une exception, car constitué jusqu'à 50 % de sesquiterpènes, principalement des himachalènes (cf. figure I-22) (Kurt et al., 2008 ; Reunanen et al., 1996). Il existe toutefois une grande variabilité entre la composition sesquiterpénique des goudrons et résines de cèdre, aucun sesquiterpène de type himachalène n'étant, par exemple, identifié dans l'échantillon de résine de *Cedrus libani* ER4 (cf. annexe 6).

c. Effets de l'altération par vieillissement

Considérons les échantillons de résines et goudrons de *Pinus pinaster* provenant du site archéologique de Petre du Bin afin d'évaluer les effets de l'altération par vieillissement sur la présence de monoterpènes et sesquiterpènes dans ces matériaux (cf. annexes 3 et 6).

Le cortège monoterpénique de l'échantillon E-PB-1 (résine de *Pinus pinaster* datant du IVème-Vème siècle), tout d'abord, est typiquement identique à celui de ER2 (résine de *Pinus pinaster* actuelle). Ainsi, une résine archéologique peut conserver un profil caractéristique de sa nature (Connan, 2002b ; Connan et al., 2002). Le profil sesquiterpénique est toutefois quant à lui modifié, malgré le fait que le longifolène **S10** reste prédominant, quatre molécules (α-cubébène **S1**, cyclosativène **S3**, β-cubébène **S8** et α-calacorène **S17**) étant absentes du profil de E-PB-1. La concentration initialement faible de ces molécules dans une résine fraîche peut être la cause de leur non-détection dans une résine âgée.

Nous pouvons toutefois supposer que l'état de dispersion sous lequel un matériau est conservé peut influencer la préservation de certaines des molécules. Ainsi, les phénomènes d'altération, tels que l'évaporation (Scalarone et al., 2002) ou l'oxydation, devraient avoir un effet plus significatif sur une résine présente sous un état dispersé (enduit d'amphore par exemple). Ainsi, si l'on compare l'échantillon E-PB-6 (surface) par rapport à l'échantillon E-PB-7 (cœur), seul le cadalène **S18**, sesquiterpène aromatique, est présent en surface alors que cinq hydrocarbures sesquiterpéniques sont détectés dans le cœur du même bloc de goudron. L'altération superficielle est alors ici bien reflétée par la disparition des sesquiterpènes.

d. Conclusions

L'absence ou la présence de ces terpènes volatils, de même que leur répartition, est donc un paramètre moléculaire intéressant pour la distinction résines/goudrons pouvant même présenter un certain potentiel chimiotaxonomique (Connan et al., 2002). Il est tout de même nécessaire d'appliquer ce paramètre avec de multiples précautions :

- ✓ Si les résines anciennes peuvent, en effet, conserver un profil monoterpénique et sesquiterpénique relativement spécifique, l'application d'un traitement thermique sur une résine peut toutefois provoquer la perte des composés volatils. D'autre part, de telles pertes peuvent être accrues, en contexte archéologique (Scalarone et al., 2002 ; Staccioli et al., 2000) par exemple, par un état de dispersion important favorisant l'évaporation des composés volatils et conduisant à une accélération de l'altération par vieillissement.

✓ De même, si les monoterpènes et sesquiterpènes peuvent parfois être conservés dans un goudron fabriqué par chauffe de bois de Pinacées (Beck et al., 2002 ; Reunanen et al., 1996 et cf. annexes 3 et 6), leur préservation dépend de l'intensité de la chauffe appliquée lors de leur préparation et de l'intensité de l'altération subie par les goudrons soumis aux conditions naturelles, notamment en surface. Ces deux processus peuvent, en effet, conduire à la perte de ces terpènes volatils.

✓ Enfin, il est utile de rappeler que la mise en place d'un protocole spécifique limitant le nombre d'étapes d'évaporation est impérative pour un meilleur usage de ce paramètre.

II.3.2. Marqueurs d'altération thermique basés sur les diterpènes

Les échantillons de résines et goudrons de Pinacées sont majoritairement constitués de structures diterpéniques (figures II-5 et II-6). Toutefois, si les acides résiniques caractéristiques des Pinacées (figure I-27) sont bien présents dans les deux catégories de matériaux, l'altération thermique générée lors de la chauffe d'une résine ou lors de la préparation d'un goudron conduit à deux effets majoritaires. Ainsi, le profil des acides résiniques subit des modifications (cf. chapitre 1, partie IV.7), notamment liées aux processus d'isomérisation. D'autre part, le traitement thermique induit des réactions de décarboxylation et déshydrogénation de ces acides, conduisant à la formation d'hydrocarbures aromatiques.

a. <u>Modification du profil des acides résiniques</u>

Les résines fraîchement exsudées de Pinacées présentent un profil diterpénique dominé, pour la plupart, par l'acide abiétique **A1**, l'acide lévopimarique **A2**, l'acide palustrique **A3**, l'acide néoabiétique **A4** et l'acide isopimarique **P1** (Joye et Lawrence, 1967). Sont représentés plus minoritairement l'acide déhydroabiétique **A5**, l'acide pimarique **P2** et l'acide sandaracopimarique **P3** (cf. chapitre 1, partie III.5.3.b).

La figure II-7 présente les profils chromatographiques de quatre échantillons de résines de *Pinus*. Seul l'échantillon de résine de *Pinus canariensis* ER5 et les échantillons ER3 et ER4 (non présentés dans cette partie), analysés peu de temps après récolte, présentent des profils assez typiques d'oléorésines, caractérisés par une contribution importante de l'acide abiétique **A1**. En effet, le rapport entre l'acide déhydroabiétique **A5** et l'acide abiétique **A1** évolue rapidement après la récolte d'une résine exposée aux conditions atmosphériques. Ainsi, l'acide déhydroabiétique **A5** est l'acide diterpénique majoritaire des échantillons ER2 et E-Ku-1, analysés plusieurs années après récolte, et de l'échantillon E-TB-

1, une résine de *Pinus pinaster* datant du XVIème siècle (figure II-7). Dans le cas de ce dernier échantillon, le plus ancien, les isomères d'acide abiétique **A3** et **A4** sont également absents et l'acide lévopimarique **A2** est uniquement présent en traces (non visible sur le chromatogramme de la figure II-7). Les processus d'isomérisation et aromatisation des acides résiniques sont ici bien illustrés (Enoki, 1976 ; Mills et White, 1977, 1994 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005), auxquels viennent s'ajouter les processus d'oxydation susceptibles d'affecter plus particulièrement les systèmes diéniques des acides **A1**-**A4** et de conduire à leur dégradation préférentielle par rapport à l'acide déhydroabiétique **A5**. Ce sont ces mêmes processus d'isomérisation et aromatisation qui ont lieu lors de la préparation d'un goudron, la cinétique de ces réactions étant drastiquement augmentée sous l'effet du stress thermique lors de la préparation des goudrons (Schuller et Conrad, 1966).

La figure II-8 présente pour exemple les profils de deux échantillons de goudrons de *Pinus sylvestris* : l'échantillon E-Be-2, prélevé après seulement 2h30 de chauffe, et l'échantillon ER1 issu d'une cuisson de bois qui est allée à son terme. Les deux profils chromatographiques des acides résiniques sont considérablement différents, bien que les deux échantillons aient été produits par pyrolyse de bois résineux de même origine botanique. Ainsi, lorsque seul l'acide déhydroabiétique **A5** est largement majoritaire chez ER1, l'échantillon E-Be-2 présente un profil plus complexe, basé sur la prédominance combinée de **A5** et de l'acide abiétique **A1** (figure II-8**)**. Dans ce dernier cas, la répartition des acides résiniques est alors extrêmement proche de celle que l'on a pu observer dans les échantillons de résines ayant subi des processus de vieillissement.

En conclusion, le traitement thermique lors de la préparation d'un goudron induit nécessairement une modification du profil des acides résiniques en comparaison à celui de la résine fraîche qui aurait pu être exsudée de l'arbre utilisé. Toutefois, le vieillissement d'une résine (même sur un très court terme) se traduit par des effets similaires sur les distributions d'acides résiniques. L'étude du profil des acides résiniques dans le but d'une discrimination de la nature de l'échantillon (goudron ou résine) est donc à effectuer avec de multiples précautions. L'étude des résultats présentés en annexe 9 (tableau A-9) concernant la répartition (présence/absence) des acides diterpéniques dans les échantillons du référentiel permet tout de même de mettre en avant quelques points intéressants quant à la possibilité d'identification de la nature d'un échantillon sur cette base.

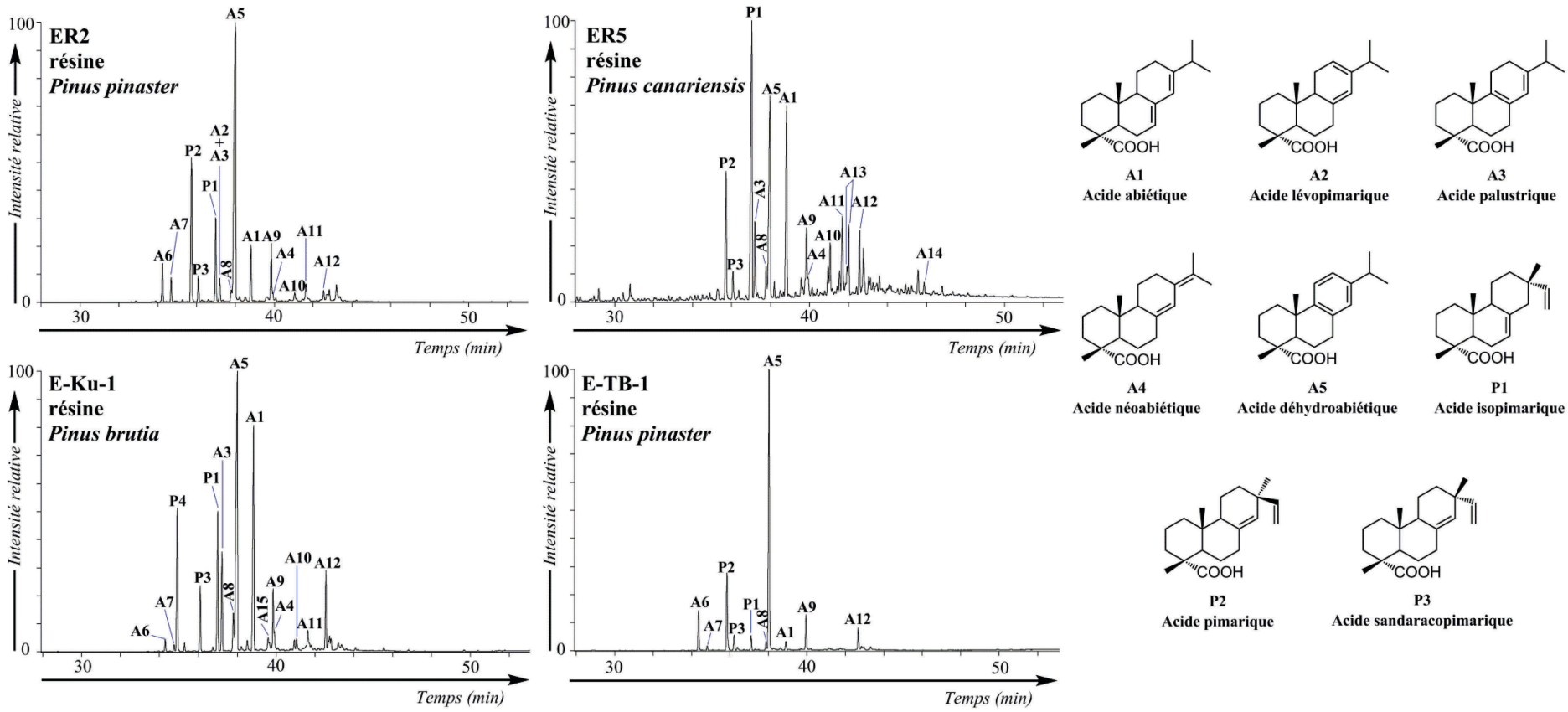


Figure II-7 : TIC des « fractions des acides » (F2.4) des échantillons de résines ER2, E-Ku-1 et E-TB-1 et TIC de la fraction F1g de l'échantillon ER5. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures de toutes les molécules sont disponibles en annexe 8. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés.

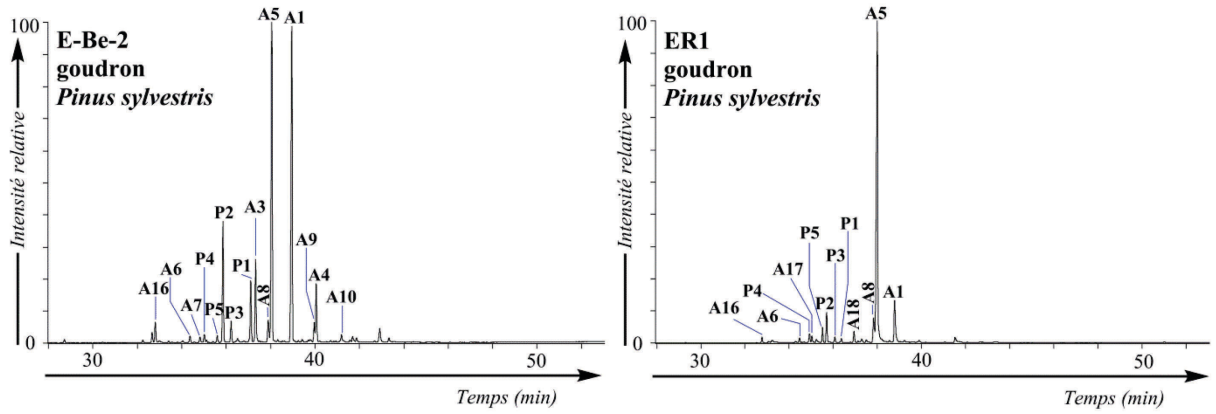


Figure II-8 : TIC des « fractions des acides » (F2.4) des échantillons de goudrons E-Be-2 et ER1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés.

- ***Acide lévopimarique A2***

Tout d'abord, les acides isomères de l'acide abiétique **A1**, c'est-à-dire **A2**, **A3** et **A4** sont plus généralement présents dans les échantillons de résines (figure II-7). On notera notamment l'absence totale d'acide lévopimarique **A2** dans tous les échantillons de goudrons (Heron et Pollard, 1988), en cohérence avec l'isomérisation extrêmement rapide de cette molécule (cf. chapitre 1, Lawrence, 1962 ; Loeblich et al., 1955). Si l'absence d'acide lévopimarique **A2** ne peut être diagnostique de goudron, sa présence peut par contre permettre de supposer l'hypothèse de la mise en place d'un processus de chauffe peu intense, probablement inférieur à 200 °C (Chen, 1992 ; Loeblich et al., 1955).

- ***Répartition des acides A16, A17 et A18 (figure II-9)***

Il avait été proposé au chapitre 1 que les acides 16,17-bisnordéhydroabiétique **A17** et 16-nordéhydroabiétique **A18** soient formés par aromatisation des acides de la famille de l'acide pimarique lors de l'application d'un traitement thermique (Dimitrakoudi et al., 2011 ; Laflamme et Hites, 1978). Par analogie, l'acide déisopropyl-déhydroabiétique **A16** pourrait être formé par aromatisation d'un acide de la famille de l'abiétane. Il est intéressant de noter que les acides **A16** et **A18** sont totalement absents des échantillons de résines analysés alors que présents dans quasiment tous les échantillons de goudrons (Reunanen et al., 1989). La répartition de l'acide **A17** est moins nettement partagée et, si tous les échantillons de goudrons en contiennent, l'acide **A17** est aussi présent dans quelques échantillons de résines. Si ce phénomène n'est pas clairement expliqué, il semble par contre envisageable de considérer la présence simultanée des acides **A16**, **A17** et **A18** comme étant indicatrice de l'application d'un traitement thermique.

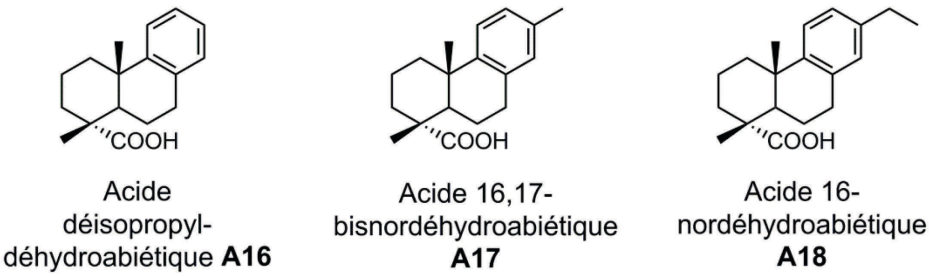


Figure II-9 : Structures des acides A16, A17 et A18.

- ***Répartition des acides de la famille du pimarane***

L'absence de l'acide 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et de l'acide 8,15-pimaradiènoïque **P5** dans tous les échantillons de résines (à l'exception de E-Ku-1[47], figure II-7) est remarquable, cette association de molécules étant au contraire présente dans tous les échantillons de goudrons, à l'exception de E-FM-1 (nous traiterons de cette particularité en partie III). Les acides **P4** et **P5** sont respectivement formés par isomérisation, vraisemblablement lors d'une chauffe (Chen et al., 2013 ; Holmbom, 1978 ; Magee et Zinkel, 1992), de précurseurs moléculaires possédant une stéréochimie équivalente au niveau du carbone 13 (figure II-10), les acides isopimarique **P1** et sandaracopimarique **P3** conduisant à **P4** et l'acide pimarique **P2** conduisant à **P5**. Ainsi, l'association des acides **P4** et **P5** peut être utilisée comme un marquage diagnostique de l'application d'un traitement thermique.

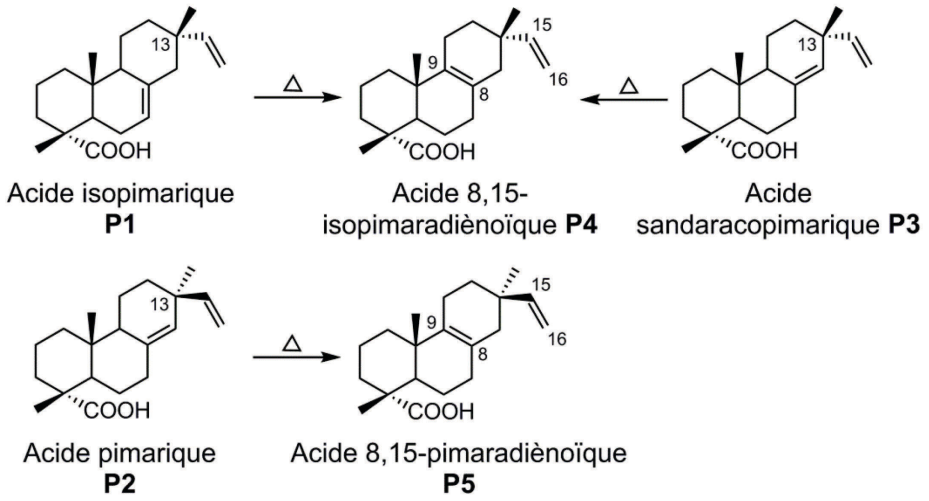


Figure II-10: Mode de formation proposé des acides P4 et P5.

[47] Dans le cas de **E-Ku-1**, la molécule **P4** pourrait éventuellement être native. Si ce composé est en effet assez rare à l'état natif dans les oléorésines de Pinacées (cf. chapitre 1), sa présence dans certaines espèces particulières de Pinacées a déjà été observée (Mills et White, 1994 ; Raldugin et al., 1976a).

Quelques caractéristiques dans le profil des acides résiniques sont donc directement à mettre en relation avec l'application d'un traitement thermique. Il est par contre à noter que dans ce cas, la notion de « traitement thermique » peut aussi bien s'appliquer à une résine cuite qu'à un goudron, ce qui correspond à des matériaux très différents dans un contexte archéologique.

b. Les hydrocarbures diterpéniques

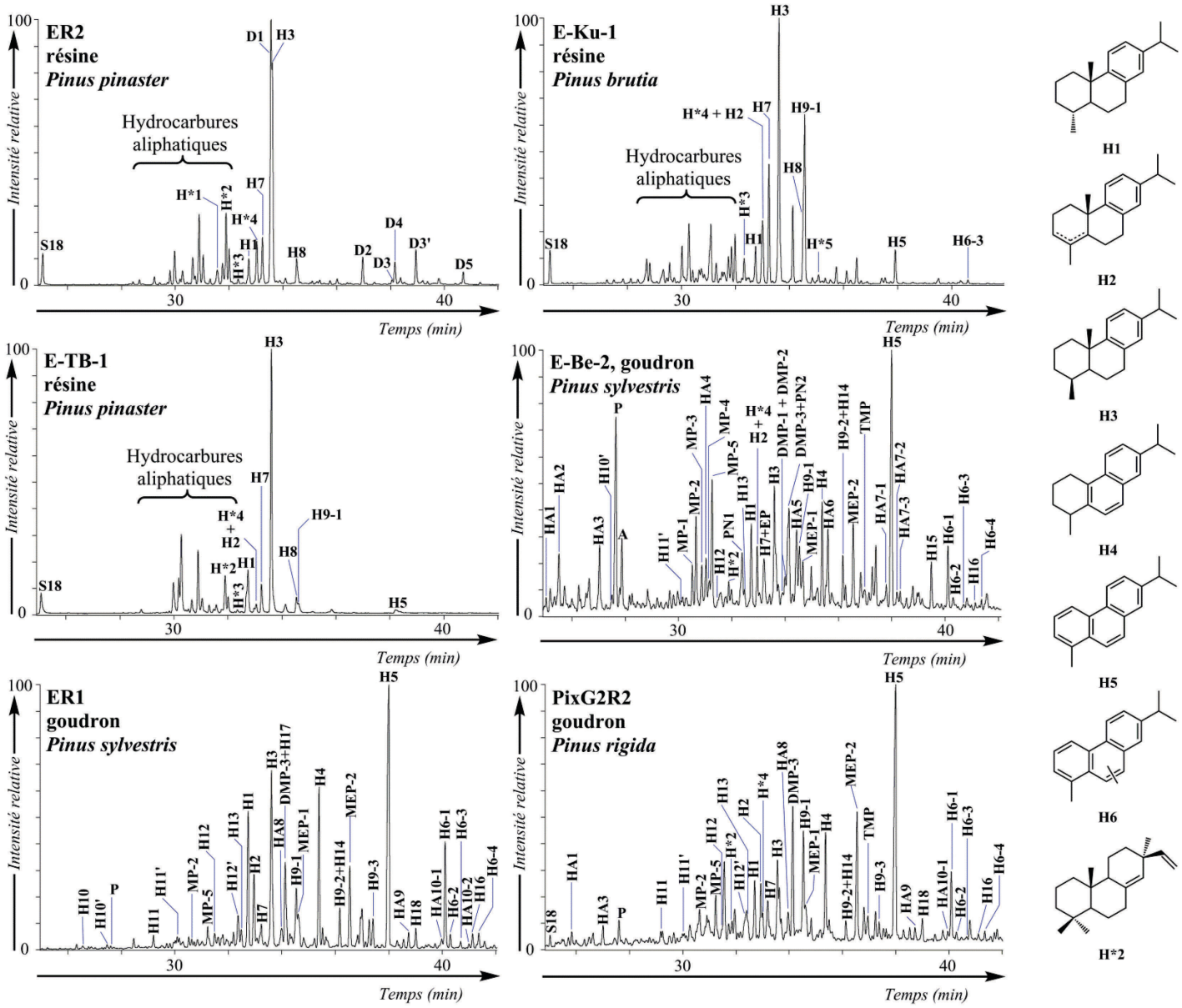
L'annexe 8 présente les hydrocarbures diterpéniques identifiés dans les échantillons du référentiel.

- ***Hydrocarbures aromatiques diterpéniques***

La dégradation thermique des acides résiniques lors de la préparation d'un goudron conduit non seulement à une isomérisation et à une modification du profil des acides mais a aussi pour conséquence d'induire des processus de décarboxylation conduisant à la formation d'hydrocarbures aromatiques diterpéniques (Beck et al., 2002 ; Connan et al., 2002 ; Dimitrakoudi et al., 2011 ; Mills et White, 1994 ; Modugno et Ribechini, 2009, cf. chapitre 1, figure I-44). Les goudrons de Pinacées sont alors caractérisés (cf. annexe 9, tableau A-10) par la présence de 19-norabiétatriène **H1**, 19-norabiétatétraène **H2**, 18-norabiétatriène **H3**, tétrahydrorétène **H4**, rétène **H5** et méthylrétènes **H6** (Connan et Nissenbaum, 2003 ; Robinson et al., 1987). Dans les échantillons non altérés de résines, ces hydrocarbures aromatiques ne sont en principe pas identifiés (Helwig et al., 2014), à l'exception de certaines molécules (Simoneit et al., 1986), notamment le 18-norabiétatriène **H3** (Connan et al., 2002). Les profils des hydrocarbures diterpéniques restent toutefois beaucoup plus sobres dans les résines et sont extrêmement différents des profils de goudrons. L'aromatisation complète des précurseurs biologiques est en effet thermiquement favorisée. Ainsi, le rétène, obtenu par dégradation thermique de l'acide déhydroabiétique **A5** est prédominant dans tous les échantillons de goudrons de Pinacées étudiés, quels que soient leur origine et mode de fabrication (Beck et Borromeo, 1990 ; Connan et al., 2002 ; Evershed et al.,1985), alors que le 18-norabiétatriène **H3** ou le pimaradiène **H*2** culminent dans les fractions **F1** des échantillons de résines (cf. annexe 9, tableau A-10). La figure II-11 présente en exemple les chromatogrammes partiels montrant les profils des hydrocarbures diterpéniques (fractions **F1**, t_R entre 25 et 42 minutes) des échantillons de résines ER2, E-Ku-4 et E-TB-1 et des échantillons de goudrons E-Be-2, ER1 et PixG2R2. On notera la complexité extrême des profils d'hydrocarbures des échantillons de goudrons.

Figure II-11

TIC partiels des « fractions hydrocarbures » (F1) des échantillons ER2, E-Ku-1, E-TB-1 (résines), E-Be-2 et PixG2R2 (goudrons) et TIC partiel de la fraction F1.2 de l'échantillon ER1 (goudron). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12.



Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la proportion du 18-norabiétatriène **H3** par rapport au 19-norabiétatriène **H1**, il est intéressant de constater que cette valeur est totalement indépendante de l'origine taxonomique ou du mode de préparation et présente des valeurs assez faibles inférieures à 2 (figure II-12), montrant une très légère prédominance de l'hydrocarbure **H3**. Dès les premiers stades de fabrication d'un goudron, la valeur de **H3**/**H1** semble d'ailleurs être établie autour de 1,4, comme le montre l'exemple des échantillons E-Be-1 à E-Be-4, récoltés à différents stades de chauffe (tableau II-1). Au contraire, les résines, pour lesquelles la formation de **H1** et **H3** ne peut être thermiquement induite mais est forcément soit native soit éventuellement liée à un quelconque processus d'altération, présentent des valeurs du rapport **H3**/**H1** très nettement supérieures, indiquant une forte prédominance de formation de **H3** (figure II-12). Cette valeur particulière du rapport **H3** / **H1** est donc un paramètre fiable de caractérisation d'un matériau pyrolytique.

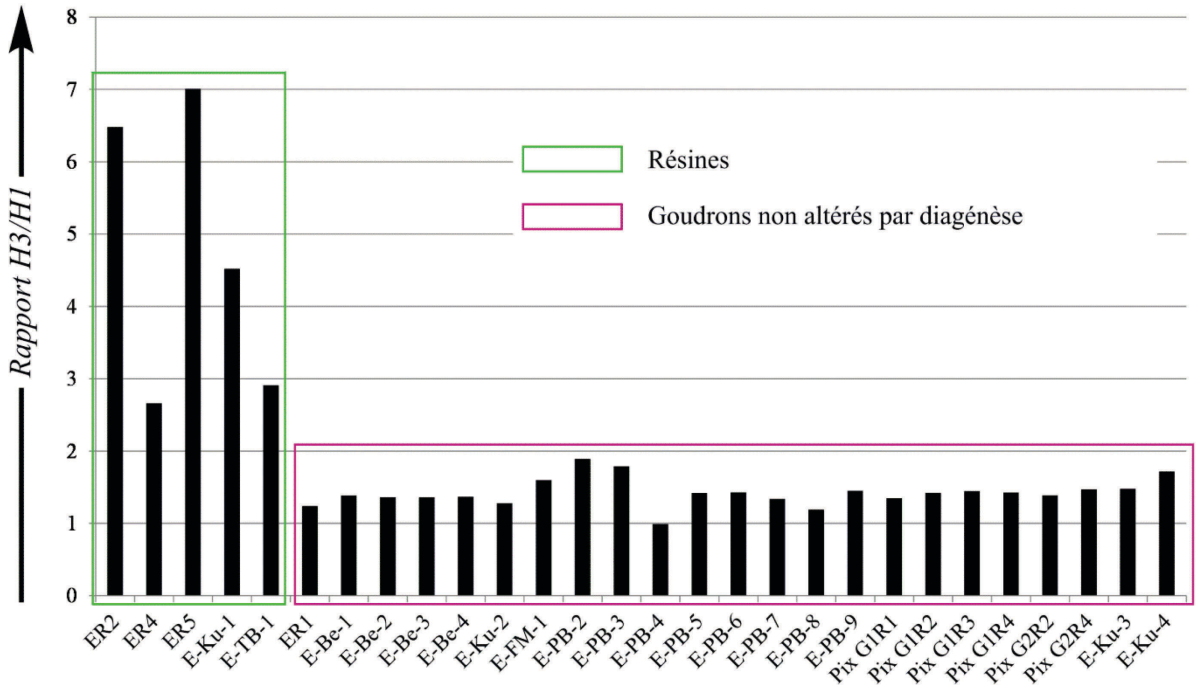


Figure II-12 : Proportion de 18-norabiétatriène H3 par rapport au 19-norabiétatriène H1 dans les échantillons du référentiel. *Note* : Le rapport a été calculé sur la base du fragmentogramme de masse *m/z* 159.

Quelques molécules spécifiques (cf. annexe 9, tableau A-10) semblent d'autre part être caractéristiques des goudrons. Ainsi, les dérivés déalkylés des norabiétatriènes (**H10**, **H10'**, **H11**, **H11'**, **H12** et **H12'**) sont uniquement détectés dans les échantillons de goudrons. À l'instar de l'acide déhydroabiétique **A5**, décarboxylé lors de la chauffe pour former les 19- et 18-norabiétatriène **H1** et **H3**, ces composés pourraient être formés par décarboxylation des

acides correspondants **A16**, **A17** et **A18** (figure II-13), présents quasiment exclusivement dans les échantillons de goudrons (cf. partie II.3.2.a).

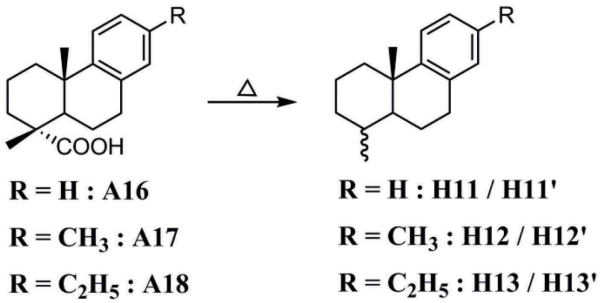


Figure II-13 : Formation des molécules H10, H10', H11, H11', H12 et H12' par traitement thermique des acides carboxyliques correspondants A16, A17 et A18.

- ***Profils des méthylrétènes (H6) et diméthylrétènes (H16)***

Un traitement thermique poussé conduit non seulement à une aromatisation complète des diterpènes biologiques de la famille de l'abiétane (rétène **H5**) mais aussi à la formation de dérivés alkylés du rétène : les méthylrétènes **H6** (Connan et al., 2002) et diméthylrétènes **H16** (Connan et Nissenbaum, 2003). Ils sont présents dans tous les échantillons de goudrons (cf. annexe 9, tableau A-10) et forment deux massifs de plusieurs isomères. Ces composés peuvent être détectés par les fragmentogrammes de masse *m/z* 233 (fragment majoritaire des méthylrétènes **H6**) et *m/z* 247 (fragment majoritaire des diméthylrétènes **H16**) (figure II-14).

Si la formation et les structures de ces composés ne sont pas totalement élucidées, il est envisageable que des diterpènes biologiques de la famille de l'abiétane soient à l'origine de ces molécules (Hazai et Alexander, 1991). La simonellite **H9-2** par exemple est connue pour conduire par aromatisation thermique au rétène **H5** et au 2-méthylrétène par migration 3,4 d'un groupement méthyle (Bastow et al., 2001, figure II-15). La migration de groupements méthyles pendant l'aromatisation de structures stéroïdes ou terpéniques est déjà connue en contexte géologique, notamment dans le cas de formation de stéroïdes triaromatiques (Lichtfouse, 1989).

Ces procédés ne peuvent à eux seuls expliquer le panel de molécules formées. Ainsi, des processus de transalkylation (Alexander et al., 1995, 2011), du rétène notamment, pourraient être mis en œuvre lors du traitement thermique, conduisant à la formation de méthylrétènes et diméthylrétènes d'une part, et d'autre part à des dérivés déméthylés de type alkylphénanthrènes (Carpy et Marchand-Geneste, 2003). Enfin, il semble nécessaire d'évoquer la possibilité de migration d'un groupement méthyle sur le noyau aromatique

formé (Lichtfouse, 1989), processus qui d'une part, peut être à l'origine de la formation de plusieurs isomères de méthylrétènes et diméthylrétènes, mais qui peut aussi permettre d'expliquer la présence dans les goudrons d'isomères du rétène **H18** et du tétrahydrorétène **H14** (figure II-11) (Hazai et Alexander, 1991).

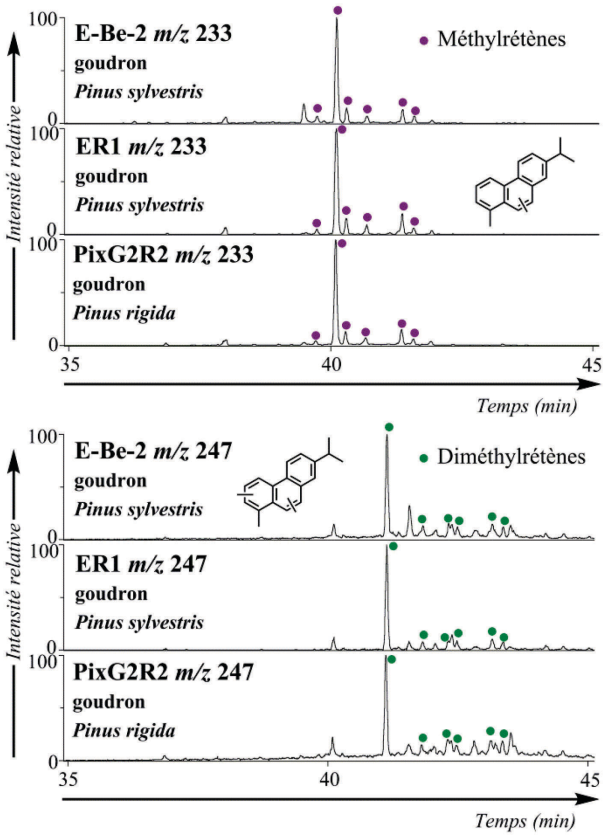


Figure II-14 : Fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 des échantillons de goudrons E-Be-2, ER1 et PixG2R2 montrant la distribution des méthylrétènes H6 et diméthylrétènes H16. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

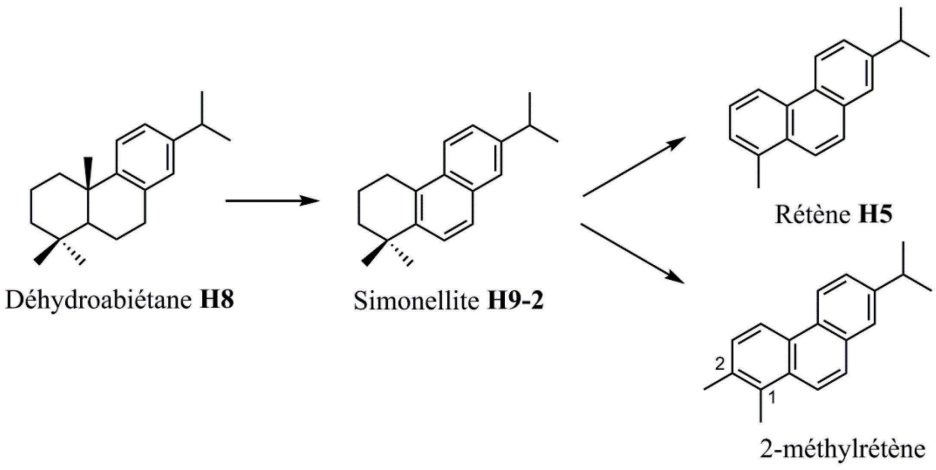


Figure II-15 : Présentation d'une voie de formation d'un homologue de méthylrétène (Bastow et al., 2001).

En ce qui concerne les méthylrétènes présents dans les goudrons de Pinacées, l'hypothèse formulée à ce jour identifie le composé majeur de la série comme étant le 9-méthylrétène (figure II-16, Connan et Nissenbaum, 2003), en cohérence avec des expérimentations menées sur la méthylation catalysée du rétène (Alexander et al., 1995). Une perspective intéressante dans l'étude des goudrons de Pinacées serait ainsi d'identifier la structure exacte du composé majoritaire formé dans les séries méthylrétènes et diméthylrétènes afin de mieux comprendre les processus chimiques et / ou biologiques mis en jeu ainsi que la nature de leur précurseur biologique.

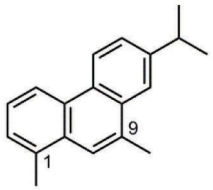


Figure II-16 : Structure du 9-méthylrétène.

- ***Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)***

La composition de la fraction « hydrocarbures » des goudrons est extrêmement complexe (figure II-11). Cette complexité tient notamment au fait de la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (cf. annexe 12). Il peut s'agir de composés dont le squelette carboné est directement apparenté à celui des acides résiniques tels que le rétène **H5** et ses dérivés méthylés **H6** et **H16**, dont nous avons précédemment discuté. Les HAP toutefois présentés en annexe 12 présentent la particularité de n'être présents dans aucun des échantillons de résines. Pour mieux appréhender leur importance dans les goudrons, la figure II-17 présente un chromatogramme élargi de la fraction **F1** de l'échantillon E-Be-2, un des échantillons de goudrons étudiés les plus riches en HAP[48].

[48] On pourra remarquer que la température de procédé indiquée (250 °C) pour la fabrication de **E-Be-2** ne semble guère compatible avec son profil d'hydrocarbures aromatiques. Le rapport de la quantité de rétène par rapport au total des HAP est en effet d'autant plus faible que la température de chauffe est élevée (Standley et Simoneit, 1994). Il se pourrait donc éventuellement que la température donnée ait été mesurée en sortie de four par exemple, et ne reflète donc pas réellement la température interne.

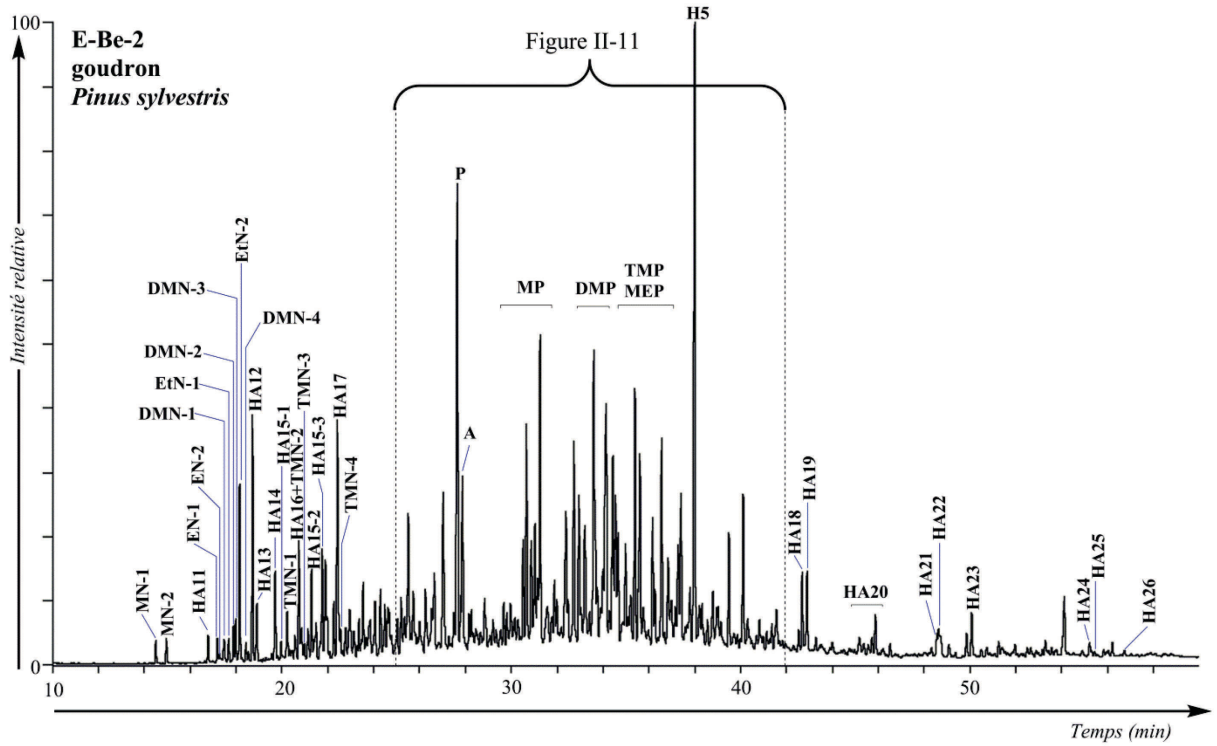


Figure II-17 : TIC de la « fraction hydrocarbures » (F1) de l'échantillon E-Be-2 montrant la répartition des HAP. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 12.

Les molécules identifiées sont de deux types : HAP alkylés (alkylnaphtalènes et alkylphénanthrènes) ou non alkylés. Les composés de type alkylnaphtalènes et alkylphénanthrènes ne possèdent pas réellement de potentiel chimiotaxonomique, leur provenance pouvant être multiple (Romero-Sarmiento et al., 2011). Ils sont toutefois, dans le cas des goudrons, un indicateur précieux de cracking thermique à haute température, probablement des acides résiniques dans ce contexte (Dutta et Schobert, 1993). Les HAP non alkylés (acénaphtylène **HA12**, acénaphtène **HA14**, fluorène **HA17**, phénanthrène **P**, anthracène **A**, fluoranthrène **HA5**, pyrène **HA6**, benzo(a)anthracène **HA18**, chrysène **HA19**, benzo(b)fluoranthrène **HA21**, benzo(k)fluoranthrène **HA22**, benzo(a)pyrène **HA23**, indeno(1,2,3-cd)-pyrène **HA24**, benzo(a,h)anthracène **HA25** et benzo(ghi)pérylène **HA26**, notamment, figure II-18) sont extrêmement étudiés, particulièrement à cause des risques potentiels qu'ils représentent pour la santé humaine. Leur potentiel chimiotaxonomique est extrêmement faible, les sources de formation de ces HAP étant multiples, la combustion de bois étant une possibilité (Ravindra et al., 2008). Ils sont par contre, en contexte archéologique, caractéristiques de l'application d'un traitement pyrolytique à haute température sur de la matière organique (Connan et al., 2002 ; Freeman et Cattell, 1990).

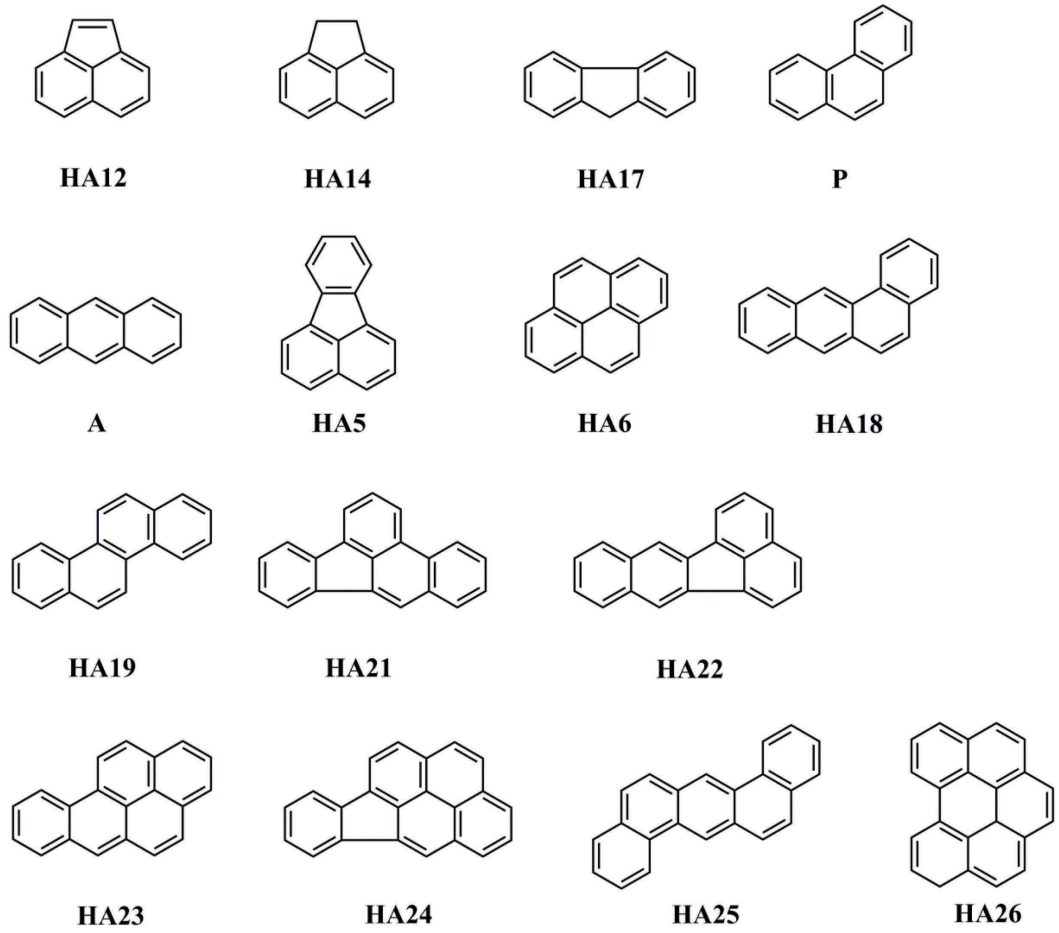


Figure II-18 : Structure des HAP non alkylés identifiés dans les goudrons.

c. Conclusion

Les marqueurs de dégradation thermique des diterpènes que nous avons ici pu mettre en évidence doivent toutefois être utilisés avec précaution pour une distinction claire entre une résine sur laquelle on aurait appliqué un traitement thermique et un goudron. En effet, si les résines cuites le sont a priori à basse température (< 200 °C) en comparaison aux températures atteintes pendant le traitement pyrolytique de bois de Pinacées (> 300 – 400 °C), la frontière peut être mince, notamment dans le cas, par exemple, de goudrons de première expulsion, produits à plus basse température (Egenberg et al., 2002 ; Egenberg et Glastrup, 1999).

II.3.3. Marqueurs de dégradation thermique du bois

D'autres paramètres peuvent être pris en considération, notamment les marqueurs moléculaires de traitement pyrolytique des constituants du bois autres que la partie résineuse. Par définition, ces composés sont bien entendu absents dans les produits dérivés de résines et possèdent en cela un très fort potentiel discriminatoire pour l'identification d'une résine ou d'un produit de pyrolyse de bois.

a. Composition du bois de conifère

La résine, bien qu'étant l'essentiel de la partie extractible du bois de conifère, ne représente toutefois que de l'ordre de 2 à 5% des constituants organiques du bois de conifères (Chen, 1992). Le bois est en effet essentiellement constitué de cellulose (40-50%), de lignine (20-35%) et d'hémicellulose (25-35%) (Mohan et al., 2006). Ainsi, la pyrolyse du bois conduit à l'obtention d'un matériau visqueux, le goudron, dont la composition chimique (Beck et al., 2002 ; Egenberg et Glastrup, 1999 ; Surminski, 1997) se base essentiellement sur des acides résiniques mais aussi sur un certain nombre de composés organiques résultant de la décomposition thermique des constituants macromoléculaires du bois : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Faix et al., 1990a ; Surminski, 1997).

- ***La cellulose***

La cellulose, polysaccharide, (figure II-19) est un biopolymère linéaire formé par l'assemblage de 7000 à 15000 unités monomériques de *β*-D-glucose (Mills et White, 1994 ; Mohan et al., 2006). Il s'agit du constituant principal des bois, notamment présent dans les parois cellulaires des végétaux et responsable de leur maintien.

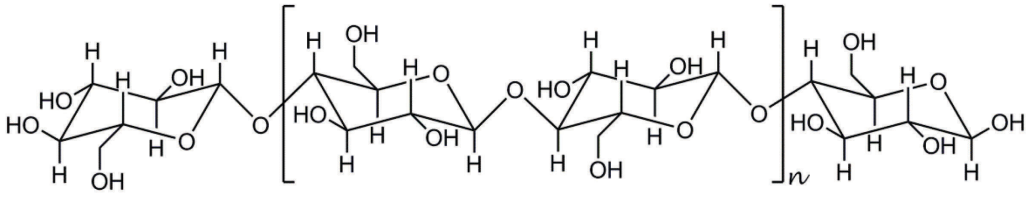


Figure II-19 : Structure de la cellulose.

- ***L'hémicellulose***

L'hémicellulose est un polysaccharide, ou polyose, de masse moléculaire bien plus faible que la cellulose car seulement composé par l'assemblage de 100 à 200 monomères (Mohan et al., 2006). À la différence de la cellulose, il s'agit par contre d'un hétéropolysaccharide, constitué d'unités de glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose, acide 4-*O*-méthylglucuronique et acide galacturonique (figure II-20).

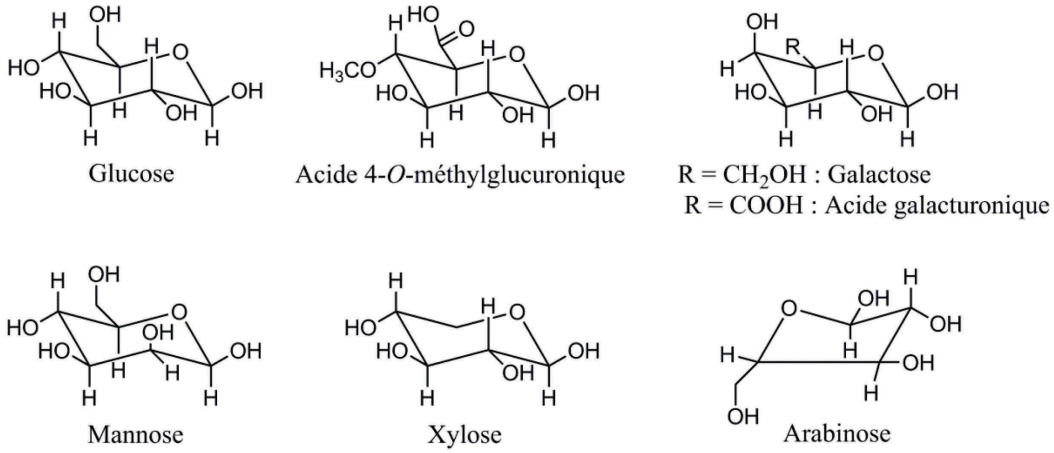


Figure II-20 : Structure des principaux monosaccharides constituant l'hémicellulose.

- ***La lignine***

La lignine est le troisième principal constituant macromoléculaire des végétaux vascularisés. Les conifères sont globalement plus riches en lignine (25-35 %) que les angiospermes (20-25 %) (Christopher et al., 2014). En termes chimiques, il s'agit d'un biopolymère hautement ramifié (figure II-21), possédant une structure tridimensionnelle, dont le squelette moléculaire est basé sur l'assemblage par polymérisation aléatoire de petites unités alcools phénoliques (monolignols, figure II-22) : les alcools *p*-coumarylique, conifér ylique et synapylique (Adler, 1977 ; Mills et White, 1994 ; Mohan et al., 2006 ; Ralph et al., 2004).

Les végétaux supérieurs présentent chacun des lignines possédant des structures quelque peu différentes, la proportion entre les unités hydroxyphényle H, guaiacyle G et syringile S (figure II-22), respectivement dérivées des monolignols décrits ci-dessus, étant variable en fonction de l'espèce considérée (Adler, 1977 ; Christopher et al., 2014 ; Hedges et Mann, 1979a ; Logan et Thomas, 1985). La différenciation entre les végétaux supérieurs de l'embranchement des angiospermes et ceux de l'embranchement des gymnospermes est notamment plutôt aisée sur la base de la composition moléculaire de leur structure ligneuse. En effet, le biopolymère ligneux des angiospermes est majoritairement basé sur des unités G et S, alors qu'une majorité d'unités G, plus de 95 %, caractérisent la lignine des gymnospermes (figure II-21), et donc en conséquence des Pinacées (Christopher et al., 2014). Seules les plantes herbacées possèdent une structure de lignine riche en unités hydroxyphénoliques H. Ces caractéristiques singulières sont d'ailleurs fortement utilisées dans les études de traçage de l'origine de la biomasse dans les aérosols (Oros et Simoneit,

2001 ; Simoneit et al., 1993) ou encore de la matière organique sédimentaire (Hedges et Mann, 1979b).

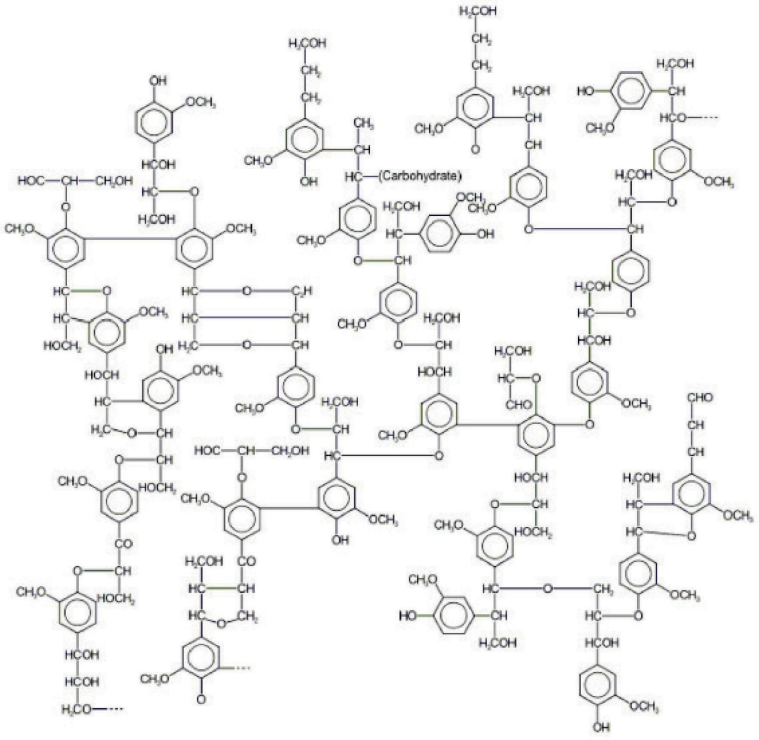


Figure II-21 : Structure d'une lignine de gymnosperme (source: Christopher et al., 2014).

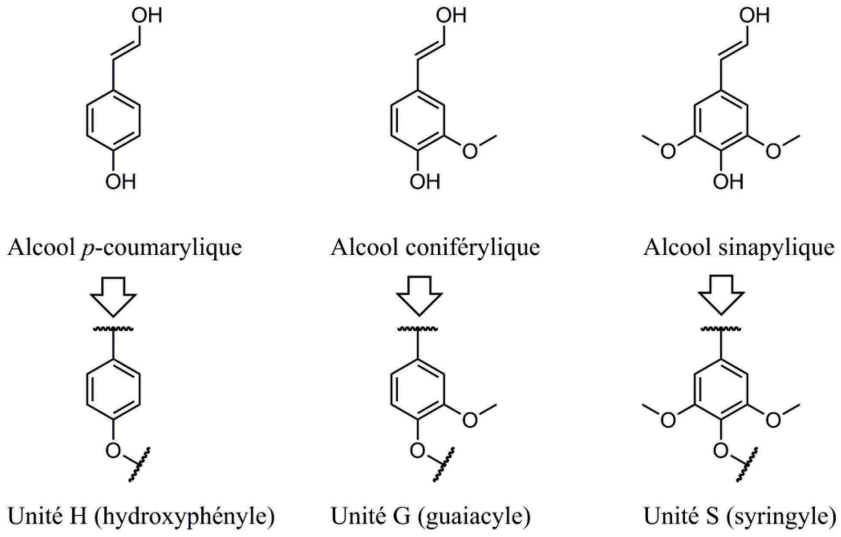


Figure II-22 : Structure des alcools phénoliques précurseurs de la lignine et des unités associées.

b. Décomposition thermique du bois et marqueurs associés

Les températures dans les fours à poix lors de la fabrication des goudrons dépassent bien souvent 300 °C. Ainsi que nous allons le voir par la suite, il s'agit de températures

largement compatibles avec une dégradation des parties polymériques du bois, conduisant à la formation de nouvelles molécules, de potentiel diagnostique plus ou moins important.

- ***Formation des anhydrosucres***

La dégradation thermique de la cellulose a lieu à des températures comprises entre 240 °C et 350 °C. Un composé notamment, le lévoglucosan (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose, figure II-23), est formé majoritairement (Demirbas, 2007), par rupture homolytique des unités de β-D-glucose (Mohan et al., 2006). Il est ainsi détecté dans des fumées de bois de conifères résultant de la décomposition thermique de bois (Oros et Simoneit, 2001).

La dégradation thermique de l'hémicellulose s'opère à des températures légèrement plus basses, entre 200 et 260 °C (Mohan et al., 2006). De la diversité des monomères constituant la structure de ce polyose résulte la diversité des anhydrosucres formés lors de la pyrolyse (figure II-23) (Oasmaa et al., 2003b). Ces composés, dont le squelette carboné est identique à celui des monosaccharides originels dont ils dérivent, sont certainement, parmi les produits de dégradation thermique des polysaccharides, les plus spécifiques.

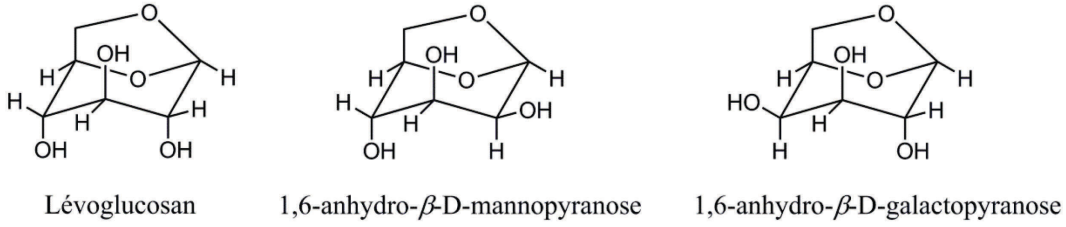


Figure II-23 : Structure de trois anhydrosucres pouvant être formés par décomposition thermique des polysaccharides du bois (Faix et al., 1991).

Nous avons pu détecter dans la plupart des échantillons de goudrons de référence quatre isomères d'anhydrosucres **AS1**, **AS2**, **AS3** et **AS4** (figure II-24). Une identification formelle des composés n'a toutefois pas été réalisée, et aurait nécessité la comparaison de comportements chromatographiques avec des molécules de référence certifiées. Ces isomères sont absents de tous les échantillons de résines du référentiel. Ils n'ont pas non plus été détectés dans l'échantillon E-Ku-4 (de nature non certifiée), de même que dans les échantillons E-PB-3, E-PB-4, E-PB-5, E-PB-6, E-PB-7, et E-PB-8, pourtant bien identifiés comme étant des goudrons de bois (les isomères **AS1** à **AS4** sont d'ailleurs bien présents chez E-PB-9). Le caractère toutefois extrêmement hydrophile de ces anhydrosucres leur confère une propension forte au lessivage, ce qui pourrait expliquer leur absence dans les échantillons provenant du site de Petre du Bin, ayant séjourné dans le sol pendant plusieurs centaines

d'années (tableau II-1). La biodégradation microbienne pourrait aussi entrer en jeu dans la disparition de ce type de composés (Knicker et al., 2013).

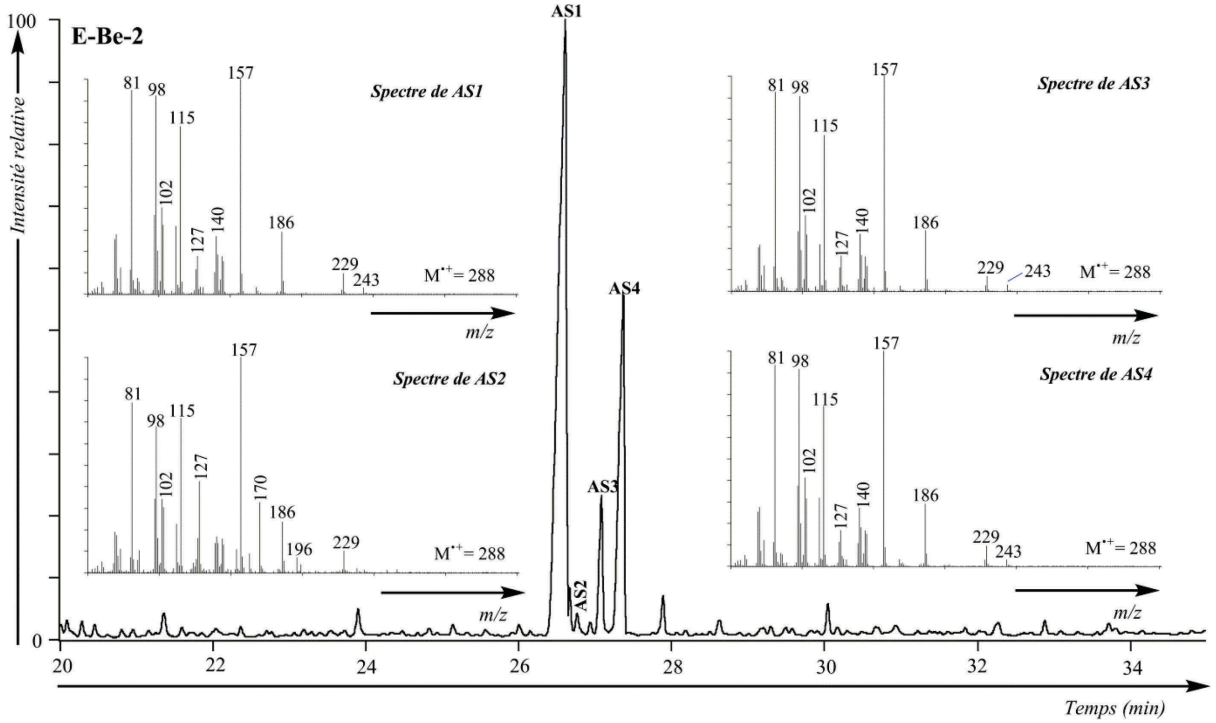


Figure II-24 : TIC partiel de la « fraction des composés polyfonctionnalisés » (F3) après dérivation de l'échantillon E-Be-2 (goudron, *Pinus sylvestris*) et spectres de masse des quatre isomères d'anhydrosucres acétylés identifiés. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV). Note : les masses moléculaires ont été obtenues par analyse par GC-MS (CI, NH_3).

Ainsi, si la présence d'anhydrosucres est bien caractéristique de matériel obtenu par chauffe de bois (sans distinction de genres ou d'espèces), l'absence de ces composés n'est pas formellement diagnostique de résine exsudée par la plante mais peut résulter de la perte des molécules lors de l'altération post-dépôt.

- ***Formations d'esters méthyliques natifs***

À température élevée (450 °C) sont formés en réalité plus d'une centaine de composés résultant de la dégradation thermique des polysaccharides du bois (Faix et al., 1991). Parmi cette multitude de composés issus de la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose est notamment libéré du méthanol[49] (Degroot et al., 1988 ; Demirbas, 2007 ; Hajaligol et al., 1982). Par réaction d'estérification avec les acides diterpéniques constituant la partie résinique du bois, peuvent donc être formés des esters méthyliques que l'on dira « natifs », car formés pendant la préparation du goudron.

[49] On pourra remarquer qu'il est probable que la dégradation thermique de la lignine soit aussi à l'origine de la formation de méthanol (Degroot et al., 1988).

La présence de ces esters est couramment utilisée pour distinguer un matériau produit à partir de chauffe de bois d'un matériau issu de résine (Beck et Borromeo, 1990 ; Beck et al., 1997, 1999 ; Colombini et al., 2005a, 2005b ; Dimitrakoudi et al., 2011 ; Hjulström et al., 2006 ; Izzo et al., 2013 ; Jerković et al., 2011). Nous pouvons toutefois noter que le déhydroabiétate de méthyle **D5** est identifié dans les échantillons de résines ER2, E-Ku-1, E-TB-1 et E-PB-1 (cf. annexe 9, tableau A-11). Si cette présence peut sembler étrange et peu compatible avec le caractère de résine de ces échantillons, un point important est à noter. En effet, la molécule **D5** n'est qu'un composé minoritaire de la fraction **F2.1** de ces échantillons. Or, il est connu qu'une faible proportion, moins de 2%, d'esters méthyliques d'acides diterpéniques peut directement provenir de la résine étudiée (Beck et Borromeo, 1990 ; Hjulström et al., 2006)[50]. Ainsi, l'usage de ce paramètre est à mettre en œuvre conjointement avec d'autres indices pour l'identification certaine d'un goudron.

Nous pouvons, d'autre part, noter l'absence du composé **D5** dans les échantillons, pourtant de goudrons, E-PB-4 et E-PB-5. La fonction ester portée par ces composés les rend sensibles à l'hydrolyse, et il est possible que ce processus soit la cause de la perte de ces esters d'acides diterpéniques dans des échantillons anciens.

- ***Formation des méthoxyphénols libres***

La lignine est le matériau polymérique du bois le plus résistant à la dégradation thermique mais lors d'un processus de pyrolyse, sur une large gamme de température de 280 °C à 500 °C (Brebu et Vasile, 2010 ; Demirbas, 2007), ce biopolymère subit une dégradation thermique caractérisée notamment par le clivage de liaisons éthers (Karagöz et al., 2005 ; Kawamoto et al., 2007 ; Mohan et al., 2006). Dans le cas de pyrolyse de bois de Pinacées, un certain nombre de structures méthoxyphénoliques possédant un squelette carboné basé sur une unité guaiacyle (figure II-22), selon la structure initiale de la lignine, sont libérées par décomposition thermique du polymère. Ces composés sont spécifiques et diagnostiques de pyrolyse de bois (Brebu et Vasile, 2010). Le traitement pyrolytique poussé de ces méthoxyphénols, dès 350 °C, peut toutefois conduire ultérieurement à une dégradation plus avancée de ces molécules et notamment à la formation de catéchols (Brebu et Vasile, 2010 ; Karagöz et al., 2005 ; Zhao et al., 2014).

[50] Il pourrait être formulé l'hypothèse que la présence d'esters méthyliques soit un artefact de laboratoire dû à l'extraction des échantillons par un mélange de solvant DCM/MeOH. Toutefois, l'absence d'identification d'esters méthyliques dans certains échantillons, pourtant extraits selon le même protocole, permet d'écarter a priori cette hypothèse.

Dans les échantillons de goudrons du référentiel, nous avons pu mettre en évidence à la fois des méthoxyphénols monomériques et des dimères phénoliques (Oasmaa et al., 2003b) pouvant être formés lors de la dégradation thermique de la lignine (Karagöz et al., 2005). La figure II-25 présente en exemple le chromatogramme de la fraction **F2.3** de l'échantillon **E-Be-2**, un des plus riches en dérivés phénoliques. Les spectres de masse des composés **Ph12** à **Ph17**, dont l'identification structurale est basée sur l'interprétation des fragmentations en spectrométrie de masse en mode EI, sont présentés en figure II-26.

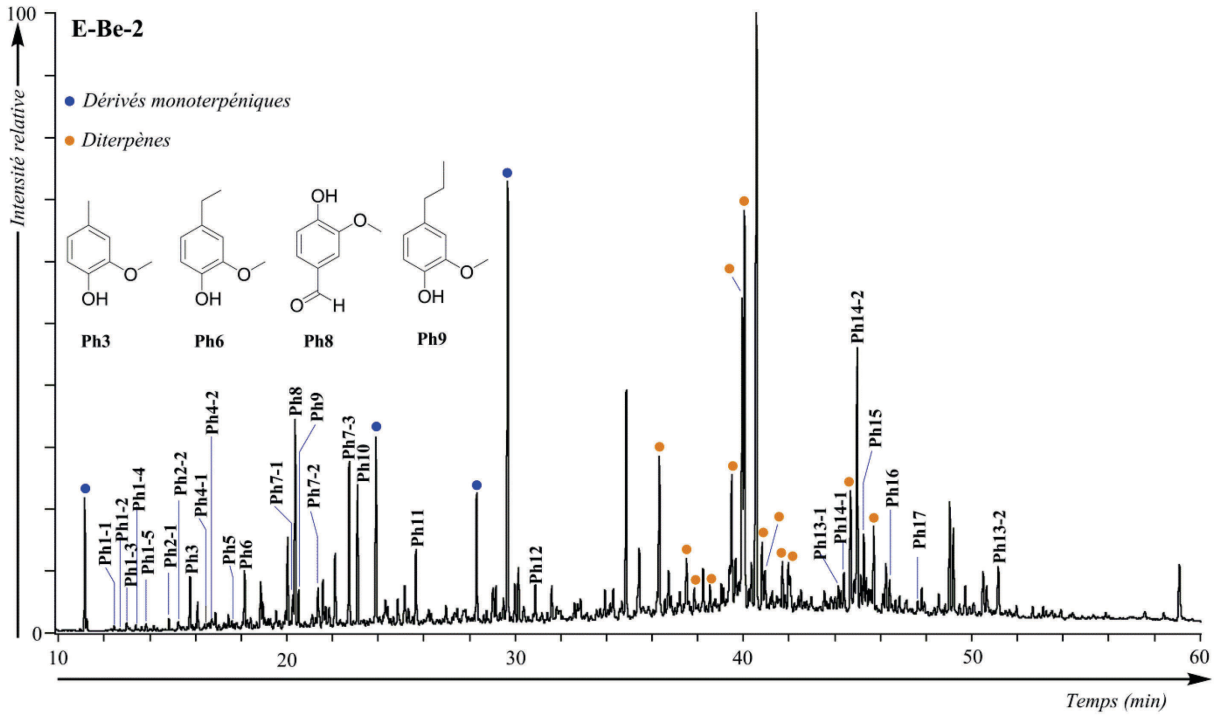


Figure II-25 : TIC partiel de la « fraction des alcools » F2.3 de l'échantillon E-Be-2 (goudron, *Pinus sylvestris*). Conditions : GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 13. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

En contexte archéologique, l'identification des méthoxyphénols est déjà en usage pour l'identification de goudron et la distinction d'avec une résine pure, traitée thermiquement ou non (Beck et al., 2002). Nous noterons toutefois que la solubilité dans l'eau de ces molécules en fait des composés aisément lessivables qui n'ont souvent pas été préservés dans le cas de matériaux anciens. Nous détectons d'ailleurs difficilement, voire pas du tout, ces dérivés phénoliques dans les échantillons archéologiques étudiés dans le cadre de ces travaux. À l'image des anhydrosucres, leur présence permet l'identification de goudron (Egenberg et Glastrup, 1999 ; Reunanen et al., 1996) mais leur absence ne permet pas d'exclure l'hypothèse de la présence d'un produit de pyrolyse de bois.

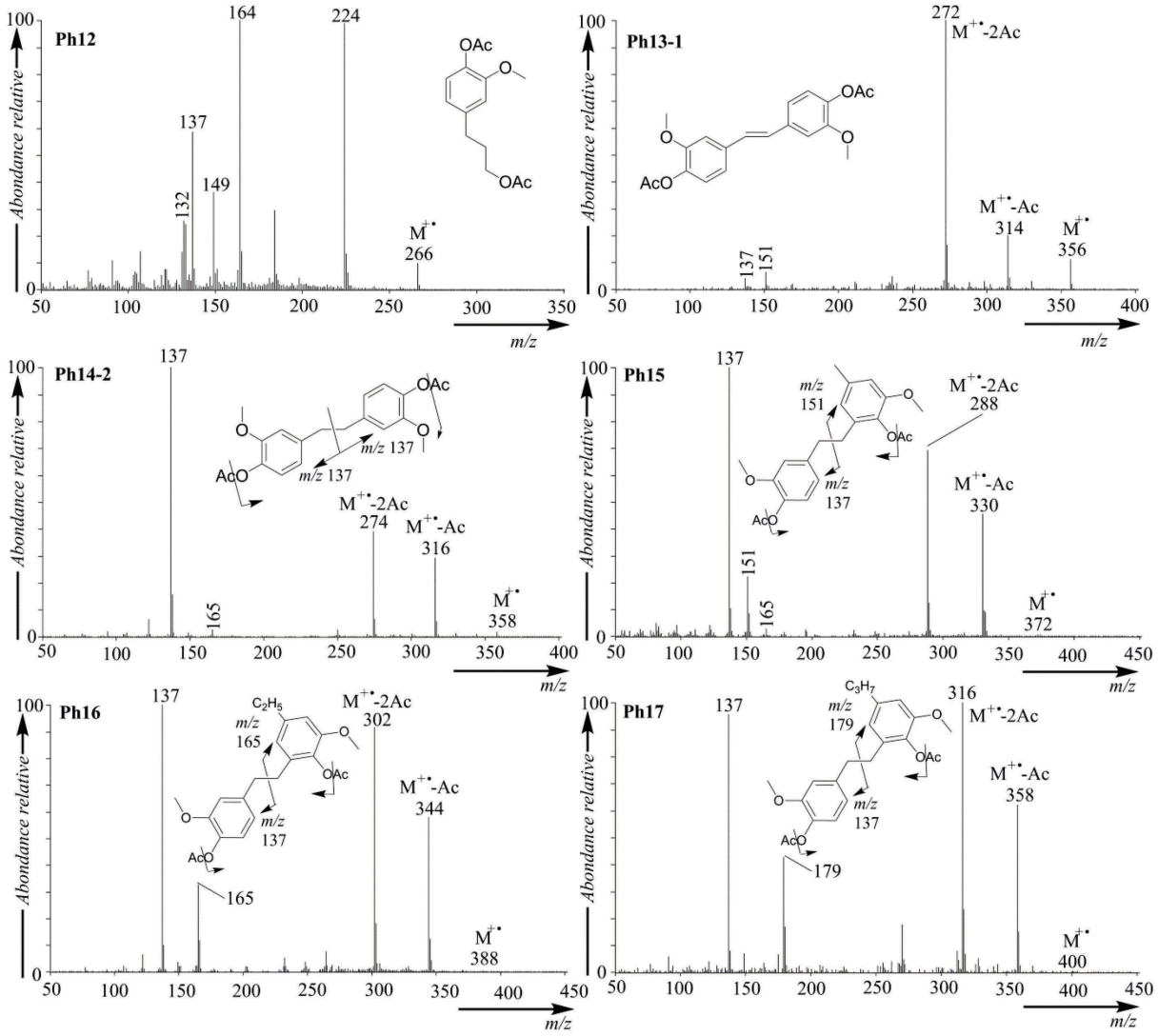


Figure II-26 : Spectres de masse des dérivés phénoliques Ph12 à Ph17 après acétylation des groupements hydroxyles et propositions de structures pour ces composés d'après Lapierre et al. (2009). Conditions : GC-MS (EI, 70 eV).

Remarque : Il serait tentant d'envisager que ces dérivés phénoliques puissent également résulter de la dégradation thermique des lignanes (cf. figure I-31), qui conduirait à la formation de monomères phénoliques semblables à ceux issus de la pyrolyse de la lignine (Bai et al., 2014). La distinction résine / goudron serait alors délicate sur la base de la détection de composés phénoliques puisqu'en effet les lignanes peuvent parfois être trouvés dans des résines (Holmbom et al., 2008 ; Nam et al., 2011). Toutefois, nous avons pu noter au cours du chapitre 1 que la présence de lignanes dans les résines était très ponctuelle et limitée à quelques cas particuliers, non représentatifs des résines récoltées pour un usage d'enduits par exemple. Ainsi, si la possibilité d'une telle origine est effectivement à garder en mémoire lors de l'identification d'un matériau archéologique, son impact devrait être restreint. Parmi les résines certifiées étudiées, seule la résine **ER3** de *Picea abies* présente d'ailleurs des

lignanes, composés totalement absents par exemple de la résine **ER2**, prélevée dans un pot de gemmeur selon les méthodes historiques de récolte. On remarquera d'autre part que cet échantillon **ER3** présente aussi la particularité de contenir des dérivés phénoliques libres (cf. partie III). De nouveau, il est possible que la zone de prélèvement sur l'arbre de cette résine soit à l'origine de cette particularité.

II.4. MISE EN ÉVIDENCE D'UN NOUVEAU CRITÈRE DE DISTINCTION RÉSINE/GOUDRON : LES ESTERS DE MÉTHOXYPHÉNOLS

Au cours de notre étude, nous avons pu mettre en évidence, uniquement dans les échantillons de goudrons, la présence d'une série de trois molécules de masse moléculaire 420 Da (**E1**), 434 Da (**E2**) et 448 Da (**E3**). Les spectres de masse haute résolution de ces composés (figure II-27), obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (GC-TOF-MS), ont permis de proposer une structure moléculaire basée sur une composante diterpénique de type acide déhydroabiétique et une composante méthoxyphénolique. Les molécules **E1** et **E3** ont pu être identifiées comme correspondant respectivement au déhydroabiétate de 4-méthyl,2-méthoxyphénol (**E1**) et au déhydroabiétate de 4-propyl,2-méthoxyphénol (**E3**) par comparaison de leur spectre de masse et de leur comportement chromatographique (par mise en place d'expériences de coinjections) avec deux molécules de référence synthétisées et caractérisées par RMN. La structure de la molécule **E2**, identifiée comme étant le déhydroabiétate de 4-éthyl,2-méthoxyphénol, a été déduite par comparaison de son spectre de masse avec celui de **E1** et **E3** (figure II-27).

Toutefois, ces esters mixtes sont souvent mineurs et il est alors nécessaire de recourir à une analyse en GC-MS par détection d'ions spécifiques (SIM) afin d'augmenter significativement la sélectivité sur les ions sélectionnés. Contrairement au mode « full scan » habituellement choisi, le balayage n'est effectué en effet que sur des ions spécifiques des molécules recherchées en mode SIM. Ainsi, les ions sélectionnés *m/z* 138, 152 et 166 correspondent aux pics de base des spectres de masse des molécules **E1**, **E2** et **E3**, respectivement (figure II-27). Il est aussi possible d'extraire un fragmentogramme de masse d'une analyse réalisée en mode « full scan » (exemple en figure II-28), bien que la sensibilité soit moindre par rapport au mode SIM.

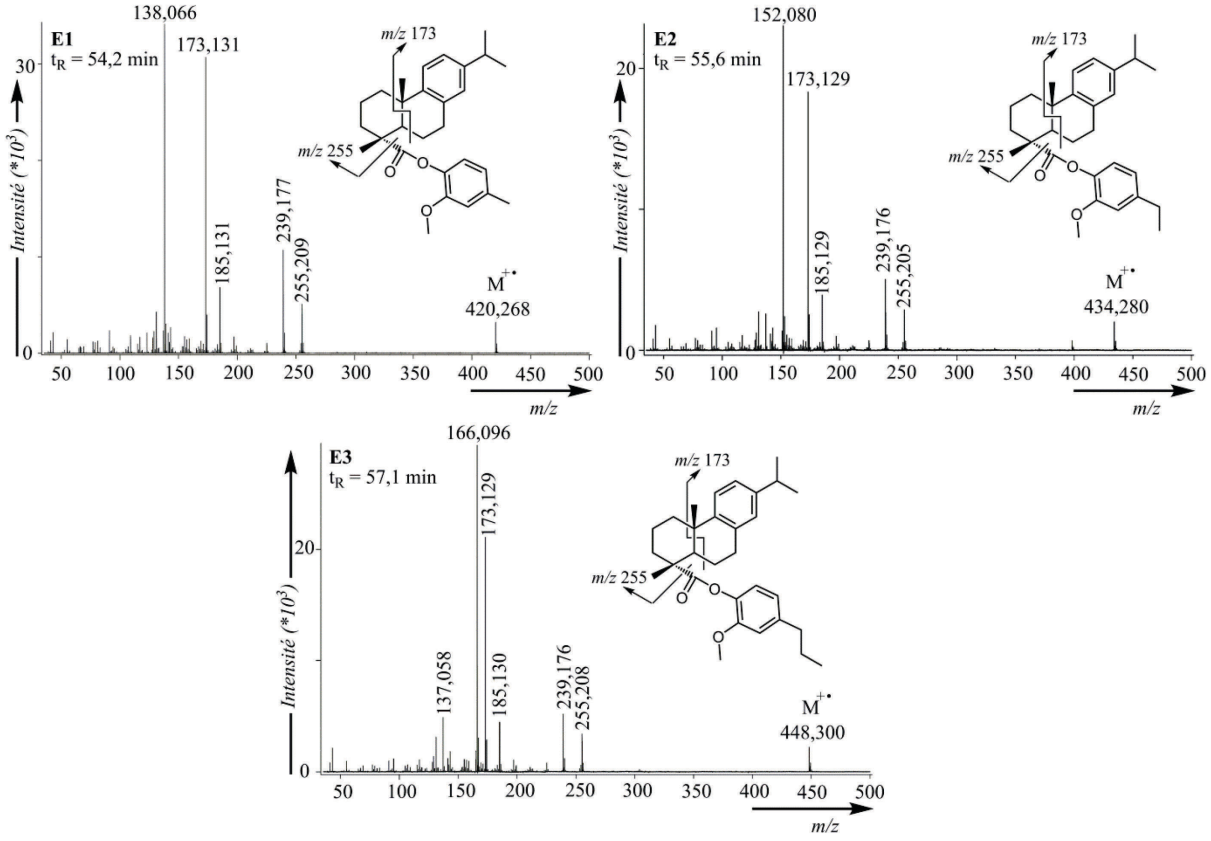


Figure II-27 : Spectres de masse et structures des esters mixtes d'acide déhydroabiétique et d'alkylméthoxyphénols E1 à E3. Conditions : EI-TOF-MS.

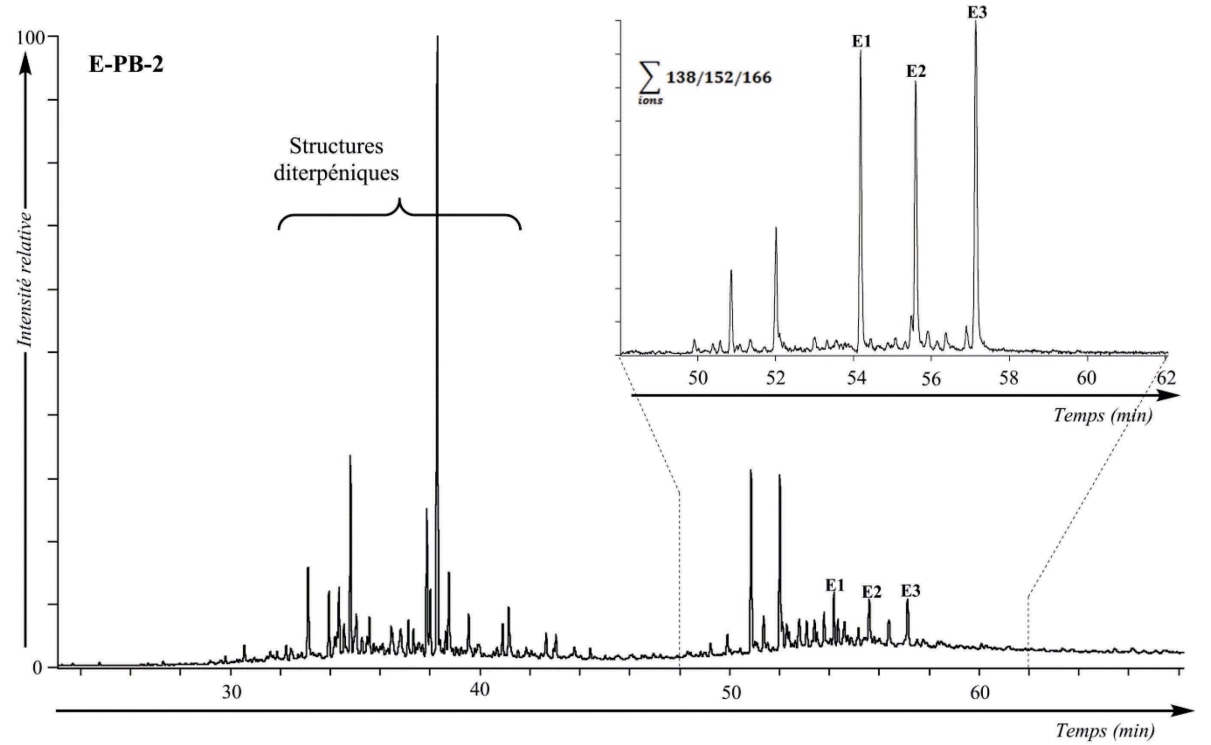


Figure II-28 : TIC de la « fraction des esters » (F2.1) de l'échantillon de goudron E-PB-2 (*Pinus pinaster*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). L'encart présente le fragmentogramme de masse *m/z* 138 ; *m/z* 152 et *m/z* 166, permettant une meilleure mise en évidence des composés E1, E2 et E3.

Par ailleurs, les molécules **E4** à **E6** présentent une fragmentation similaire aux composés **E1** à **E3** et ont respectivement pour masse moléculaire 434 Da, 448 Da et 462 Da (figure II-29). Elles ont été détectées dans une fraction de polarité plus élevée que **E1** à **E3**, uniquement dans quelques échantillons en provenance du site archéologique de Petre du Bin, ayant manifestement subi des conditions d'altération oxydantes (partie II.5.1). Ainsi, par étude de leur spectre de masse, nous avons supposé qu'il s'agissait de 7-oxo-déhydroabiétates de méthoxyphénols (figure II-29).

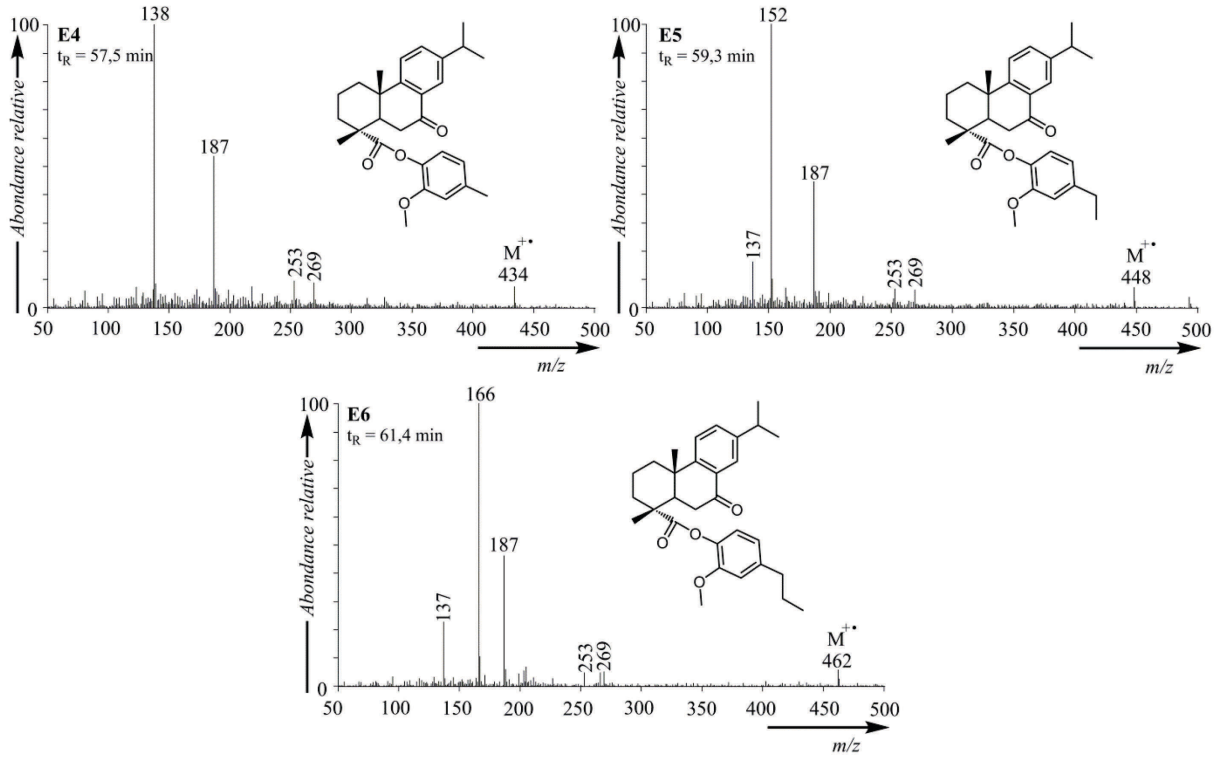


Figure II-29 : Spectres de masse et structures proposées des molécules E4 à E6. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV).

Les esters mixtes **E1** à **E3** sont vraisemblablement formés pendant la préparation de la poix, par estérification de l'acide déhydroabiétique avec des méthoxyphénols formés par pyrolyse de la lignine. Ces composés sont diagnostiques de poix car inexistants dans les résines, de par l'absence des méthoxyphénols libres tels que **Ph3**, **Ph6** et **Ph9** (cf. annexe 13), clairement d'origine pyrolytique, dans ces mêmes matériaux pour les raisons citées en partie II.3.3. En comparaison avec les dérivés phénoliques issus de pyrolyse décrits auparavant, les molécules **E1** à **E3** présentent l'avantage d'un poids moléculaire plus élevé et d'une affinité pour l'eau probablement plus faible, les rendant de ce fait moins susceptibles aux actions du lessivage et de l'évaporation lors d'une altération par vieillissement d'un matériel archéologique. Ces molécules possèdent ainsi un très grand intérêt dans la caractérisation des

goudrons. Malgré la recherche spécifique en mode SIM, il se trouve tout de même certains échantillons de goudrons du référentiel où la série complète **E1** à **E3** n'est pas détectée. Pour exemple, seules les molécules **E1** et **E2** sont présentes dans la série E-Be-1 à E-Be-4. Il est possible que les conditions de préparation employées (durée, température de chauffe) soient un facteur clé de formation de ces molécules et pourraient alors éventuellement être la cause de leur absence dans certaines poix. En ce qui concerne les molécules **E4** à **E6**, leur formation pourrait avoir pour source une oxydation post-production des molécules **E1** à **E3**. De par leur nature d'esters mixtes de méthoxyphénols, ces composés sont eux aussi diagnostiques d'un matériau produit par pyrolyse de bois de Pinacées.

II.5. MARQUEURS MOLÉCULAIRES DITERPÉNIQUES D'ALTÉRATION DES RÉSINES ET POIX EXPOSÉES AUX CONDITIONS NATURELLES

Lors de la phase de vieillissement dans le sol ou dans le sédiment d'un matériel archéologique, de nombreux phénomènes peuvent être la cause d'une modification plus ou moins importante de l'empreinte moléculaire du matériau (Evershed, 2008). Ainsi que nous avons pu précédemment l'évoquer, les molécules les plus légères (mono- et sesquiterpènes) peuvent être perdues par évaporation. Les composés les plus hydrophiles, c'est le cas des sucres et de quelques dérivés phénoliques, peuvent subir les effets du lessivage et ne plus être présents dans l'artefact retrouvé lors de la fouille. En ce qui concerne les diterpènes, la perte par évaporation sera moindre, ces molécules étant de plus hauts poids moléculaires. D'autres processus entrent toutefois en jeu. Il s'agit notamment des réactions d'oxydation lorsque les résines et poix sont exposées à l'oxygène de l'air, ou de processus d'altération diagénétique lorsque ces matériaux sont retrouvés en contexte sédimentaire. Les réactions impliquées dans ce dernier cas sont particulièrement à même de nous intéresser dans le cas de l'étude de matériaux préservés en milieu marin.

Les diterpènes étant les molécules majoritaires diagnostiques des matériaux fabriqués à partir des Pinacées, nous avons donc décidé de consacrer une partie spécifique aux réactions d'altération les affectant lors du vieillissement par altération.

II.5.1. Phénomènes d'altération en milieu oxydant

Au contact de l'air, les molécules (fonctionnalisées ou non) peuvent subir des réactions d'oxydation, dont les processus sont rendus complexes par la multitude d'éléments pouvant jouer le rôle d'oxydant. Ainsi, si l'on peut bien entendu parler de l'oxygène (sous forme triplet ou singulet), d'autres espèces peuvent engendrer des réactions d'oxydation

comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène… Ces espèces sont présentes en faible concentration dans l'atmosphère mais possèdent une réactivité suffisamment élevée pour être à l'origine de réactions d'oxydation (Lemoine, 1996).

Dans le cas des résines et goudrons de Pinacées, nous nous sommes intéressés principalement à l'action de l'oxygène atmosphérique, certainement responsable de la majeure partie des réactions d'oxydation affectant les diterpènes.

a. Généralités sur les processus d'autoxydation et photoxydation

Notons tout d'abord que l'oxygène peut être présent sous deux formes. Sous son état fondamental, l'oxygène se présente dans son état triplet. En présence d'un photosensibilisateur et de lumière, l'oxygène peut être porté dans son état singulet, qui est un état excité et hautement réactif. Sous son état fondamental, l'oxygène moléculaire n'est pas une espèce assez réactive pour initier des réactions d'oxydation et les traces de radicaux libres présents dans l'environnement seront les initiateurs de l'oxydation (figure II-30). Ces réactions d'autoxydation par l'oxygène moléculaire mettent donc en jeu des mécanismes radicalaires et peuvent donner naissance à une grande variété de produits oxygénés (Lemoine, 1996 ; Mills et White, 1994 ; Porter et al., 1995 ; Smith et March, 2001).

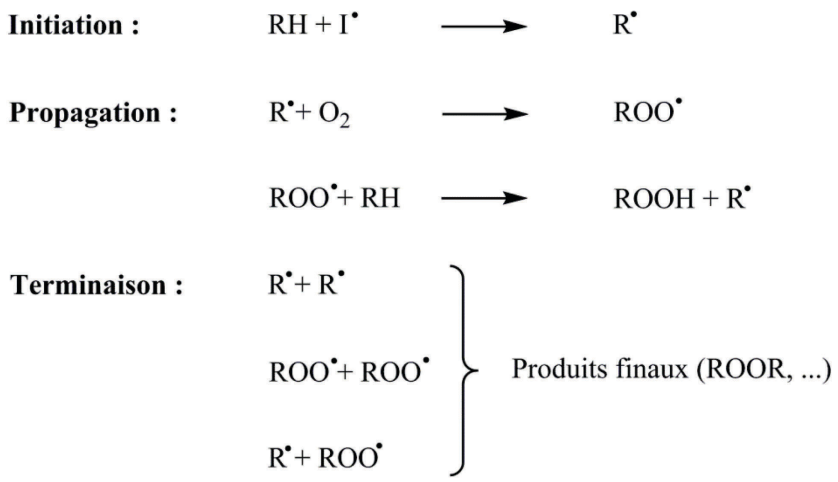


Figure II-30 : Schéma général du mécanisme d'autoxydation (I = initiateur).

Il a été montré que certaines positions sont plus sensibles à ces réactions d'oxydation, notamment les positions tertiaires, benzyliques et allyliques (Lemoine, 1996). Les hydropéroxydes d'ailleurs formés par autoxydation peuvent ensuite à leur tour se dissocier et donner naissance à un radical alcoxy et à un radical hydroxyle (figure II-31), à l'origine notamment de la formation de dérivés alcools (Lemoine, 1996 ; Mills et White, 1994). Les

hydropéroxydes peuvent être en fait à l'origine d'un grand nombre de dérivés oxygénés (cétones, acides carboxyliques… ; Lemoine, 1996).

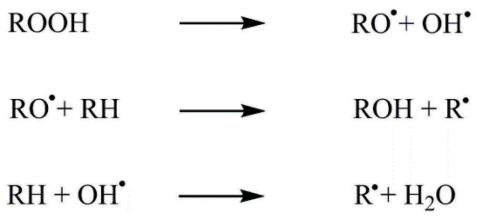


Figure II-31 : Réactivité de l'hydropéroxyde.

L'action de photosensibilisateurs en présence de lumière permet de porter l'oxygène dans son état singulet. Ces photosensibilisateurs (porphyrines, cétones benzyliques…) vont, en effet, être capables d'absorber l'énergie lumineuse puis de revenir dans leur état fondamental en transférant cette énergie à d'autres molécules, notamment l'oxygène, qui est donc porté dans son état excité (Mills et White, 1977 ; Smith et March, 2001). Pour exemple, l'action de l'oxygène singulet est notamment, dans le cas des diènes diterpéniques, à l'origine de la formation d'endopéroxydes (figure II-32) selon une réaction qui s'apparente à une réaction de type Diels-Alder (Schuller et Lawrence, 1961 ; Silvestre et Gandini, 2008).

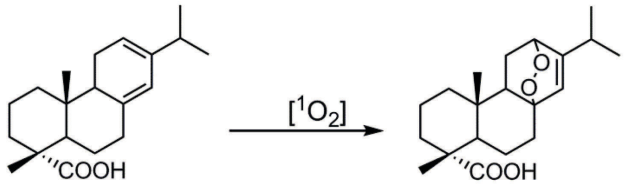


Figure II-32 : Formation d'endopéroxyde par oxydation de l'acide lévopimarique.

b. Action de l'oxygène sur les goudrons de Pinacées

Les échantillons provenant du site archéologique de Petre du Bin sont un excellent exemple de l'effet de l'oxygène sur les goudrons de Pinacées. Examinons ainsi les chromatogrammes en phase gazeuse correspondant aux analyses globales des échantillons E-PB-6 et E-PB-7 (figure II-33), qui permettent de mettre directement en avant les effets de l'altération oxydante en surface d'un échantillon (E-PB-6), le cœur (E-PB-7) étant mieux préservé des agressions externes par cette couche d'oxydation protectrice. Nous remarquerons au passage que les phénomènes décrits ici s'appliquent également tout à fait à des résines de Pinacées conservées en milieu oxydant.

L'observation principale, sur laquelle nous souhaitons mettre ici l'accent, est une augmentation nette de la proportion des dérivés oxydés de l'acide déhydroabiétique dans

l'échantillon de surface E-PB-6. Il s'agit principalement des molécules **A12** (Egenberg et al., 2003), **A13** et **A14** dont la formation peut très nettement être expliquée par l'oxydation des positions benzyliques de l'acide déhydroabiétique par l'oxygène moléculaire (cf. chapitre 1, figure I-32). L'acide 7-oxo,15-hydroxy-déhydroabiétique **A14** a d'ailleurs déjà été détecté de façon majoritaire dans des échantillons de vernis ayant fortement subi des réactions d'oxydation (Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005). De la même façon, l'augmentation relative de la proportion des 7-oxo-norabiétatriènes **D3** et **D3'** dans l'échantillon E-PB-6 est un effet supplémentaire de l'oxydation, affectant ici les norabiétatriènes **H1** et **H3**.

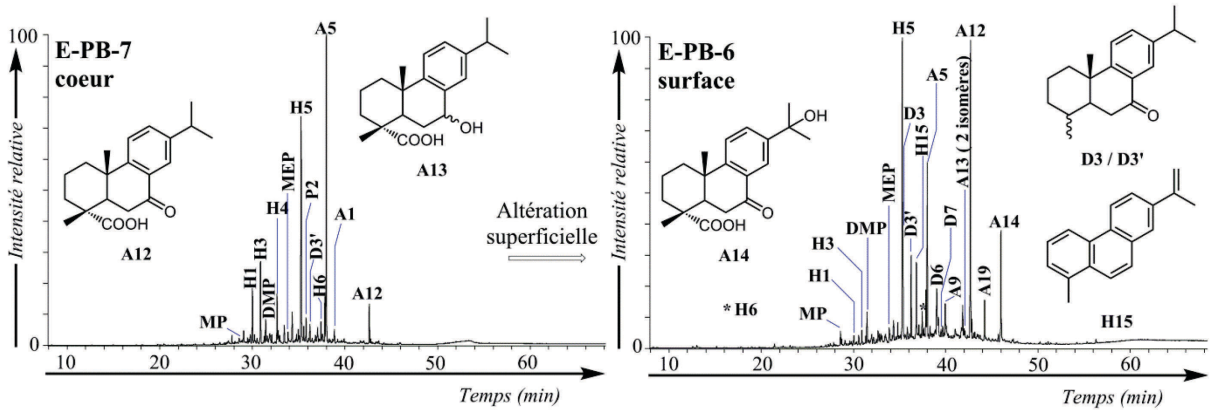


Figure II-33 : Comparatif des échantillons de poix E-PB-7 (cœur d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) / E-PB-6 (surface d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) montrant la formation de dérivés diterpéniques oxydés lors de l'altération de la surface de l'échantillon. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV). Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

Remarque : la molécule **H15**, un hydrocarbure aromatique, a été identifiée dans le cas de l'échantillon E-PB-6 dans la « fraction des alcools » **F2.3** (polaire) et non dans la « fraction des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques » **F1** comme attendu. Nous avons donc supposé qu'il s'agissait en fait d'un artefact résultant d'un processus d'élimination se produisant au sein même de l'injecteur lors de l'analyse par GC-MS et affectant une molécule dont la polarité est compatible avec celle de la fraction **F2.3** et qui pourrait être l'hydroxyrétène **D8**. Ainsi, la présence de la molécule **H15** ne serait autre que la preuve de la présence d'hydroxyrétène **D8**. Une molécule de masse moléculaire 250 Da a d'ailleurs été identifiée dans certains échantillons et pourrait présenter un spectre de masse compatible avec la structure proposée (cf. annexe 8, tableau A-8). Il en est de même de la molécule **A19**, non détectée par analyse GC-FID, et qui résulte de l'élimination de la fonction hydroxyle sur une partie de l'acide hydroxydéhydroabiétique **A14** lors de l'analyse par GC-MS.

Outre l'hydroxyrétène **D8**, qui pourrait être directement un produit d'oxydation du rétène, nous notons d'autre part la présence de dérivés aromatiques oxydés, tels que les molécules **D6** et **D7**. Elles ont été identifiées sur la base de leur spectre de masse (figure II-34), par comparaison avec les données publiées par la librairie NIST (cf. annexe 8, tableau A-8). Ces molécules, qui ne semblent pas avoir été identifiées par ailleurs dans d'autres études sur les goudrons de Pinacées, seraient à la fois la marque d'un processus de chauffe (cycles totalement aromatisés) et d'un processus d'oxydation. Le schéma d'oxydation conduisant à ces molécules implique d'ailleurs probablement des dérivés du phénanthrène **P** à degrés de substitution plus ou moins importants (Hammond et al., 2006 ; Hayashi et al., 2002 ; He et al., 2009 ; Jensen et al., 1981 ; Rao et Awasthi, 2007 ; Traylor et Russell, 1965), ainsi que nous le proposons en figure II-35. Ces mécanismes d'oxydation par l'oxygène moléculaire sont d'ailleurs corroborés par l'identification dans certains échantillons du référentiel de molécules, minoritaires, dont les spectres de masse pourraient correspondre aux molécules **D9**, **D10** et **D11** (cf. annexe 8, tableau A-8 et annexe 9, tableau A-11).

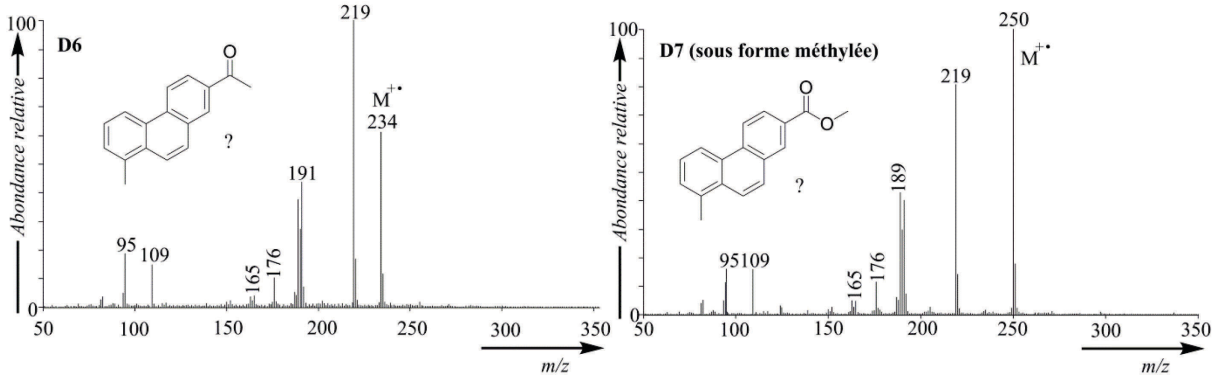


Figure II-34 : Spectres de masse des composés D6 et D7 (analysé sous sa forme méthylée), mis en évidence dans l'échantillon E-PB-6. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV).

Finalement, les goudrons et résines de Pinacées peuvent voir leur empreinte moléculaire fortement affectée par les réactions d'oxydation lors de leur conservation en conditions atmosphériques. Il semblerait ici que les dérivés de la famille du pimarane soient plus résistants à ces phénomènes, les molécules majoritairement formées lors de l'altération oxydante des goudrons étant en effet l'acide 7-oxo-déhydroabiétique **A12** et l'acide 7-oxo,15-hydroxy-déhydroabiétique **A14**. La proportion, apparemment négligeable, de dérivés pouvant résulter de l'oxydation des composés de la famille de l'acide pimarique peut toutefois n'être que l'effet de la concentration initialement moindre de ces molécules.

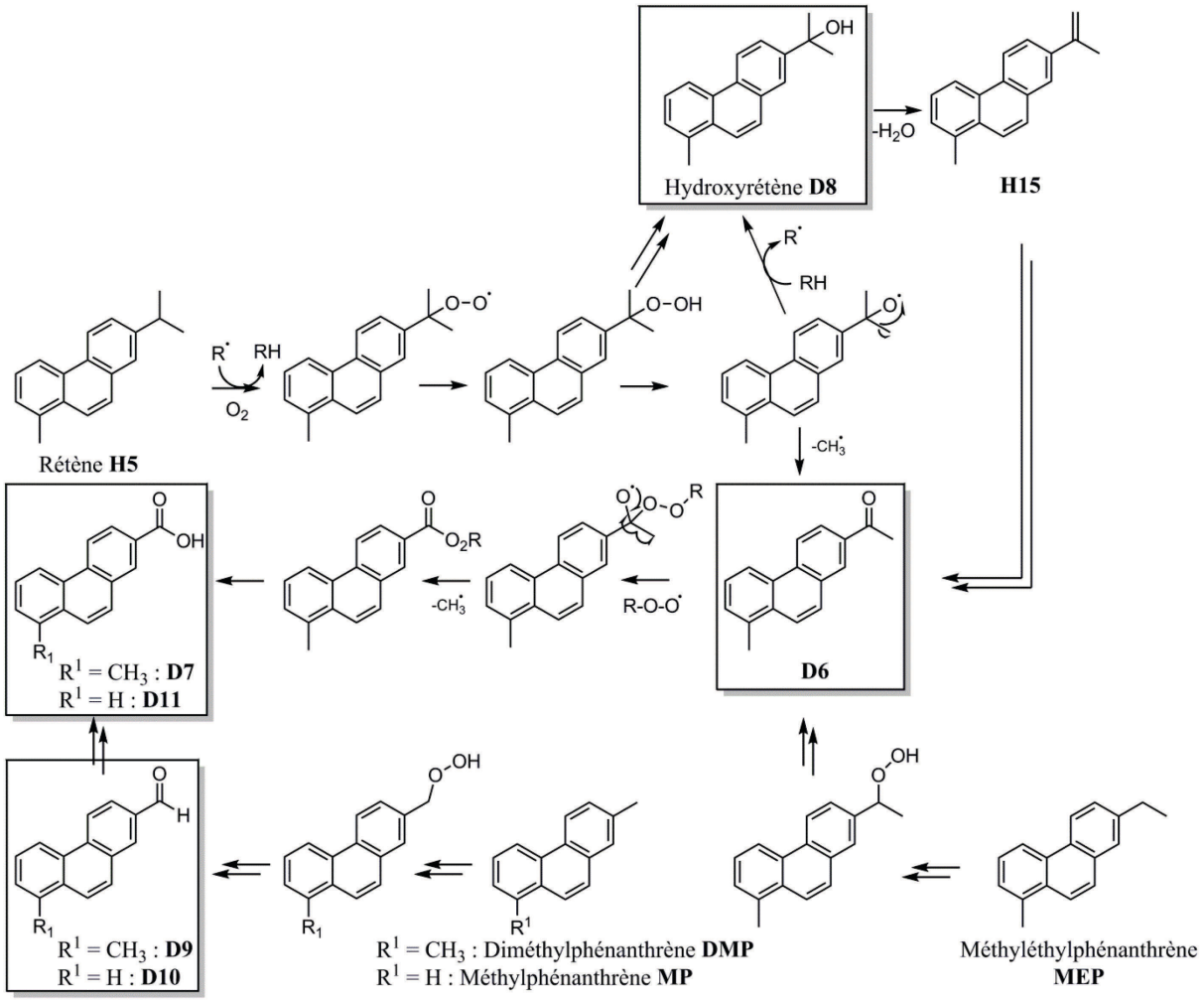


Figure II-35 : Proposition de processus d'oxydation par l'oxygène moléculaire affectant les dérivés du phénanthrène et conduisant à la formation des composés D6 à D11.

II.5.2. Processus d'altération diagénétique

En milieu sédimentaire, ainsi que cela est couramment le cas lorsque l'on considère des matériaux prélevés sur des épaves souvent enfouies sous d'épaisses couches de vase, un nouveau cycle d'altération des matériaux entre en ligne de compte. On parle alors de diagenèse organique affectant les matériaux déposés en contexte sédimentaire.

a. Définition

La diagenèse comprend l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques, affectant un sédiment après son dépôt et conduisant ainsi à une modification de sa structure, de sa composition (Bluck, 1969). On distingue la diagenèse minérale de la diagenèse organique qui correspond à l'évolution de la matière organique sédimentaire (Biju-Duval, 1999). C'est ce dernier type de diagenèse qui nous intéresse tout particulièrement. Les phénomènes d'altération diagénétique affectent le sédiment dans les premiers stades de

l'enfouissement, à des seuils de température typiquement inférieurs à 50 °C (Peters et al., 2005a) et des pressions généralement assez faibles. Aux tous premiers stades de la diagenèse, que l'on nomme diagenèse précoce, l'activité microbienne est intense et va fortement influencer le degré de transformation de la matière organique. La diagenèse dite tardive est principalement caractérisée par une défonctionnalisation progressive des constituants lipidiques de la matière organique. Les conditions environnementales du milieu de dépôt (oxique/anoxique, pH…) sont bien sûr des facteurs clés influençant la préservation ou la dégradation de la matière organique.

b. Formation d'hydrocarbures aromatiques

Ainsi que nous l'avions précédemment évoqué (cf. chapitre 1), les processus d'aromatisation sont parmi les principaux phénomènes affectant les biomarqueurs polycycliques diterpéniques lors de l'altération diagénétique en conditions anoxiques (Laflamme et Hites, 1978, 1979 ; Qin et al., 2012 ; Simoneit et al., 1986 ; Tavendale et al., 1997a). Les processus d'aromatisation des terpènes fonctionnalisés sont d'autre part relativement rapides à échelle humaine (Tavendale et al., 1997b) et sont à l'origine des principaux hydrocarbures aromatiques éventuellement identifiés dans des résines archéologiques, à savoir les norabiétatriènes, le tétrahydrorétène, le rétène (Connan et al., 2002 ; Heron et Pollard, 1988)[51]. Les HAP déalkylés peuvent quant à eux être formés par des processus diagénétiques à l'échelle des temps géologiques, leur présence sera ainsi le signe évident que les échantillons archéologiques considérés (qui ne sont pas âgés de plus de 2500 ans) ont subi un traitement thermique (Qin et al., 2012).

Les réactions d'altération microbienne anaérobie peuvent tout de même perturber grandement les profils diterpéniques des résines altérées. De la même façon, le profil des hydrocarbures aromatiques diterpéniques des goudrons altérés est lui aussi modifié, de telle sorte qu'il peut alors devenir difficile de bien distinguer une résine altérée d'un goudron altéré sur cette base.

- ***Proportion 18-norabiétatriène H3 / 19-norabiétatriène H1***

Ainsi que nous l'avons précédemment mis en évidence (figure II-11), le profil des hydrocarbures aromatiques des goudrons non altérés est très typique et basé sur la prédominance de rétène **H5** associée à la présence d'autres hydrocarbures provenant de l'aromatisation progressive des acides diterpéniques, notamment les norabiétatriènes **H1** et

[51] Dans les cas cités, l'hypothèse d'une formation par traitement thermique reste toutefois envisageable.

H3, de même que le tétrahydrorétène **H4**. La valeur du rapport **H3**/**H1** semble être fixée dans ces cas aux alentours de 1,4.

Il a toutefois été constaté une forte prédominance de **H3** par rapport à **H1**, et même par rapport au rétène **H5**, dans un certain nombre d'échantillons de goudrons prélevés en contexte maritime et identifiés comme tels selon les critères définis auparavant (figure II-36[52]). Cette empreinte particulière des hydrocarbures aromatiques avait précédemment pu être interprétée comme étant indicatrice de conditions de chauffe peu poussées lors de la préparation du goudron (Connan et Charrié-Duhaut, 2010). Les résultats de l'étude sur les échantillons E-Be-1 à E-Be-4 (figure II-12) en comparaison à des résultats antérieurement publiés (Egenberg et Glastrup, 1999) ont toutefois montré que les proportions des deux hydrocarbures monoaromatiques **H1** et **H3** augmentaient de concert au cours de la production de la poix, l'analyse moléculaire du fluide récupéré en début de production de poix à des températures de l'ordre de 150 °C ne montrant pas de prédominance particulière de l'hydrocarbure monoaromatique **H3** par rapport à l'hydrocarbure monoaromatique **H1**. D'autre part, nous avons pu identifier le 18-norabiétatriène **H3** comme étant identique à un composé de référence qui a été identifié en tant que produit diagénétique formé à partir d'acide abiétique provenant de pin sylvestre ayant séjourné dans le sous-sol, dans des conditions réductrices, pendant plusieurs milliers d'années (ce composé ayant d'ailleurs servi à établir la structure précise de **H3**, cf. annexe 11).

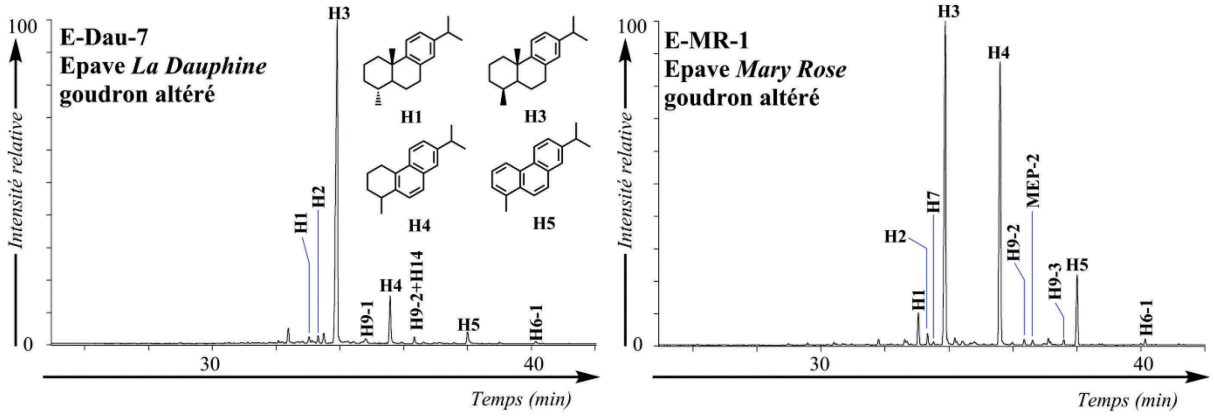


Figure II-36 : TIC partiels des « fractions hydrocarbures » (F1) des échantillons E-Dau-7 et E-MR-1, (goudrons altérés en milieu sédimentaire marin). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12.

Le rapport 18-norabiétatriène **H3** / 19-norabiétatriène **H1** est donc un intéressant critère d'altération diagénétique des matériaux dérivés de Pinacées et peut donner une valeur

[52] Nous prenons ici en exemple deux échantillons prélevés en contexte archéologique E-Dau-7 et E-MR-1 dont la description et l'étude moléculaire poussée seront rendues disponible au lecteur au cours du chapitre 3.

informative quant à l'origine principale de la formation de la molécule **H3** (figure II-37) : thermique ou majoritairement par transformations diagénétiques anaérobies (Martin et al., 1999 ; Reunanen et al., 1990) subies par les acides résiniques initialement présents dans le goudron (par décarboxylation de l'acide déhydroabiétique (Simoneit et al., 1986) ou aromatisation et décarboxylation de l'acide abiétique).

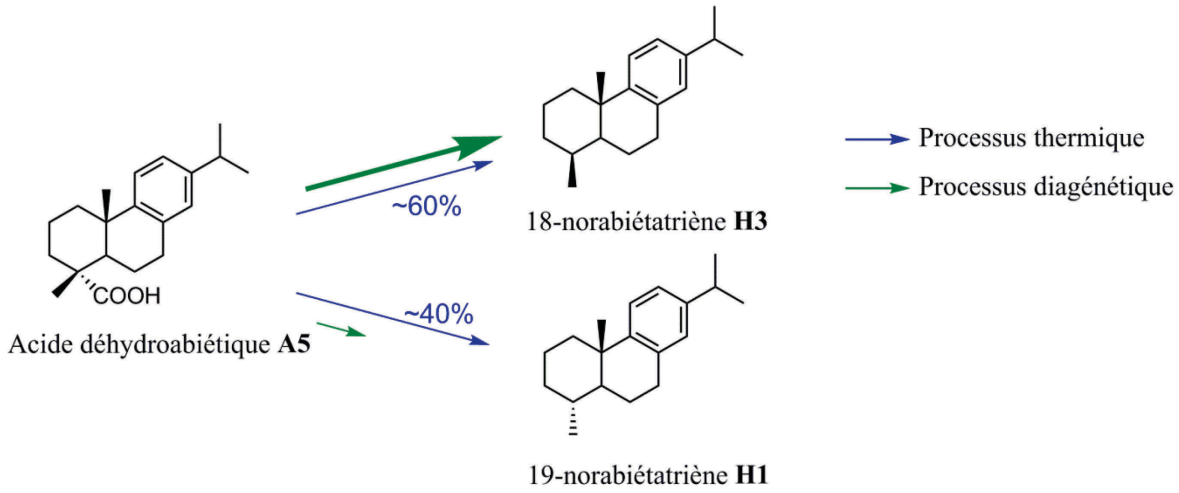


Figure II-37 : Formation des 18-norabiétatriène H3 et 19-norabiétatriène H1 en fonction du processus de décarboxylation thermique ou diagénétique mis en jeu.

- ***Proportion du méthylrétène H6***

Une étude (Connan et Nissenbaum, 2003) a montré que la biodégradation microbienne pouvait aussi induire une préservation sélective du méthylrétène **H6-1** par rapport aux autres hydrocarbures aromatiques diterpéniques préférentiellement dégradés (Bennett et Larter, 2008), et notamment par rapport à son homologue non méthylé, le rétène (Bastow et al., 1999). Dans cette même étude de Connan et Nissenbaum (2003), aucune prédominance particulière d'hydrocarbure monoaromatique n'était alors mise en évidence. Il est probable que le type d'environnement microbien ou l'intensité de la dégradation microbienne soit responsable de ces effets variables sur le profil des hydrocarbures diterpéniques des goudrons soumis aux processus d'altération diagénétique.

Note : Outre ces processus microbiens modifiant le profil des composés diterpéniques en conduisant par exemple à la formation d'hydrocarbures aromatiques, les processus physiques de lessivage et d'évaporation entrent aussi en ligne de compte et peuvent conduire à la perturbation de l'empreinte moléculaire. Les acides résiniques notamment peuvent être plus particulièrement affectés par le phénomène de lessivage. C'est ce que l'on constate lorsque l'on compare un échantillon de surface (E-PB-8) et un échantillon de cœur (E-PB-9)

d'un même « bloc » de goudron. Si la nature des molécules ne semble pas ici avoir été particulièrement affectée en surface du matériau, une perte très nette des acides résiniques au profit des hydrocarbures aromatiques (notamment **H5**) dont la proportion augmente relativement, et sans doute liée au lessivage, est par contre mise en évidence (figure II-38).

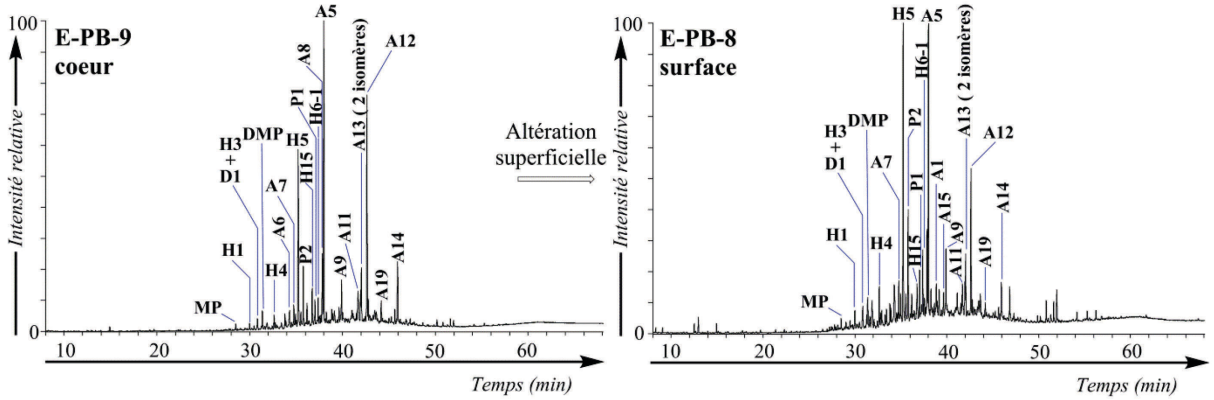


Figure II-38 : Comparaison des distributions de composés diterpéniques dans les échantillons E-PB-9 (cœur d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) / E-PB-8 (surface d'un bloc de goudron, *Pinus pinaster*) montrant une augmentation relative des hydrocarbures aromatiques dans l'échantillon de surface et liée aux processus d'altération. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV). Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

c. Impact sur le profil des acides résiniques

Les conditions d'altération microbienne anaérobie (Tavendale et al., 1997b) peuvent d'autre part être la cause de la formation particulière de l'acide tétrahydroabiétique **A20** (figure II-39**)**, qui peut alors devenir majoritaire par rapport à l'acide déhydroabiétique **A5**, ainsi que nous pourrons le voir dans plusieurs échantillons prélevés en contexte archéologique maritime (cf. chapitre 3).

Reunanen et al. (1990) ont, en effet, constaté des variations importantes de l'empreinte moléculaire d'une poix récoltée au sein d'un tonneau et de cette même poix prélevée à la surface et ayant été en contact avec l'eau de mer environnante pendant plus de 200 ans. Ainsi, si le profil moléculaire de la poix à l'intérieur du tonneau (préservée des agressions microbiennes externes) est dominé par l'acide déhydroabiétique **A5** et l'acide abiétique **A1**, le profil de la poix altérée en surface montre la prédominance du 18-norabiétatriène **H3** et également celle de l'acide tétrahydroabiétique **A20**. Ce dernier semble donc se former dans le même type de conditions anaérobies que l'hydrocarbure **H3**, par réduction diagénétique microbienne de l'acide abiétique **A1** (Otto et Simoneit, 2001 ; Tavendale et al., 1997b) ou éventuellement de ses isomères **A2**, **A3** et **A4**.

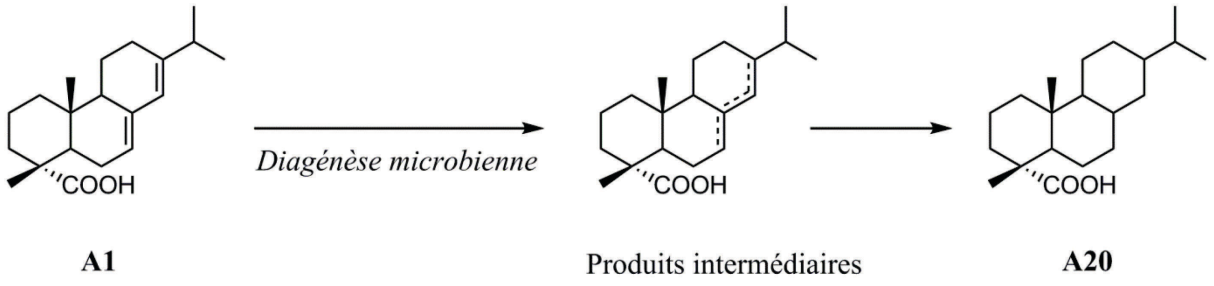


Figure II-39 : Formation de l'acide tétrahydroabiétique A20 par réduction diagénétique de l'acide abiétique A1.

D'autre part, la mise en évidence dans tous les échantillons de résines de deux isomères de l'acide secodéhydroabiétique **A6** et **A7** laisse supposer que ces composés, que l'on pensait jusqu'alors principalement être issus de réarrangement thermique (Zender et al., 1994), pourraient trouver leur origine dans d'autres processus, éventuellement microbiens, lors d'un processus d'altération (Almendros et al., 1996).

II.6. CONCLUSION

Les processus d'altération par vieillissement, que ce soit dans le sol en conditions oxydantes, ou par altération diagénétique, notamment microbienne, en milieu oxique ou anoxique, conduisent, ainsi que nous venons de le montrer, à une modification pouvant être radicale des profils moléculaires caractérisant initialement les goudrons et les résines. C'est pourquoi une étude détaillée et approfondie de tout matériel archéologique prélevé lors d'une fouille s'avère être extrêmement importante pour la description précise de la nature du matériau.

Le tableau II-2 (présenté sur les pages suivantes) fait un récapitulatif des principales caractéristiques moléculaires mises en évidence et caractérisant les goudrons et résines, traitées thermiquement ou non, les effets de l'altération étant pris en compte.

Critère considéré	Goudron « frais »	Résine « fraîche »	Résine traitée thermiquement (colophane)	Goudron altéré en conditions oxydantes	Résine altérée en conditions oxydantes	Goudron altéré en conditions réductrices	Résine altérée en conditions réductrices
Données organoleptiques	Noir Odeur de fumée Visqueux	Couleurs chaudes Odeur florale Texture collante	Coloration foncée Odeur peu prononcée	Brun jaunâtre Odeur de fumée Solide, friable	Brun jaunâtre Odeur peu prononcée Peu collant	Marron	Marron
Données quantitatives	Hydrocarbures aromatiques (**F1**) : +	Fraction **F1** : 0	Présence d'hydrocarbures aromatiques	Augmentation composante « pertes sur colonne »	Augmentation composante « pertes sur colonne »		
Monoterpènes et sesquiterpènes	+/- (exception goudron de cèdre : ++)	++	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Profil des acides résiniques	**A5** ; **A1** majeurs Pas de **A2** Présence du couple **P4** - **P5**	Acides majeurs : **A1** - **A4** ; **P1** Absence de la série **A16** - **A18**	**A5** ; **A1** majeurs A priori pas de **A2** Présence du couple **P4** - **P5**	**A5** ; **A1** majeurs Présence de produits d'oxydation : **A11** - **A14** ; **A19**	**A5** ; **A1** majeurs A priori pas de **A2** ; **A16** ; **A18** Présence de produits d'oxydation : **A11** - **A14** ; **A19**	Présence de **A20** : +/-	Présence de **A20** : +/-

Hydrocarbures diterpéniques aromatiques	Série **H1** - **H6** (**H5** prédomine) **H3** / **H1** ~ 1,4 Massif de méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16** - 1 isomère majoritaire pour chaque série	Absents Absence de la série **H10** - **H12**	Peuvent être présents	Présents Présence possible de produits d'oxydation : **D3** ; **D3'** ; **D6**-**D11**	Peuvent être présents Absence de la série **H10** - **H12**	Présents **H3** / **H1** > 2	Peuvent être présents **H3** / **H1** > 2
HAP	+/-	Absents	Peuvent être présents	+/-	Absence de la série de HAP non alkylés	+/-	Absence de la série de HAP non alkylés
Anhydrosucres	Présents	Absents	Absents	Perte possible	Absents	Perte possible	Absents
Produits de pyrolyse de la lignine	Présents	Absents	Absents	Perte possible	Absents	Perte possible	Absents
Déhydroabiétate de méthyle	Présent	Présence possible (< 2 %)	Présence possible (< 2 %)	Perte possible	Perte possible	Perte possible	Perte possible
Esters de méthoxyphénols	Présence possible des molécules **E1** - **E3**	Absents	Absents	Présence possible des molécules **E1** - **E6**	Absents	Présence possible des molécules **E1** - **E3**	Absents

Tableau II-2 : Récapitulatif des principaux critères organoleptiques et moléculaires mis en évidence dans la partie II et permettant la distinction d'une résine et d'un goudron, suivant les conditions d'altération par vieillissement subies par les matériaux.

III. CRITÈRES MOLÉCULAIRES DE DISTINCTION TAXONOMIQUE ET GÉOGRAPHIQUE

Un défi analytique des plus importants dans le domaine de l'étude moléculaire des goudrons et résines archéologiques reste l'identification de la source botanique à l'origine des matériaux (Izzo et al., 2013) ainsi que de l'origine géographique des espèces utilisées pour l'obtention de ceux-ci (Colombini et al., 2005b).

L'étude moléculaire approfondie de poix et de résines de référence d'origines différentes est donc ici présentée afin d'évaluer s'il est possible d'établir, sur une base moléculaire, les origines taxonomiques et géographiques d'échantillons archéologiques de résines et goudrons. Nous nous intéresserons en premier lieu aux critères moléculaires susceptibles de fournir des indications précieuses quant à la source taxonomique du matériau considéré. Dans une deuxième partie seront exposées les difficultés d'évaluation de l'origine géographique des matériaux sur la seule base d'une étude moléculaire.

III.1. VERS UNE ÉVALUATION DE L'ORIGINE TAXONOMIQUE DES POIX ET RÉSINES ARCHÉOLOGIQUES ?

Les figures II-40 à II-49, pages suivantes, présentent les empreintes moléculaires globales des échantillons de référence suivants :

- ✓ Un goudron de *Pinus sylvestris*, PixG1R2 (figure II-40)
- ✓ Un goudron de *Pinus pinaster*, E-PB-2 (figure II-41)
- ✓ Une résine de *Pinus pinaster*, ER2 (figure II-42)
- ✓ Un goudron de *Pinus halepensis*, E-FM-1 (figure II-43)
- ✓ Un goudron de *Pinus rigida*, PixG2R2 (figure II-44)
- ✓ Un goudron de *Pinus nigra*, PixG2R4 (figure II-45)
- ✓ Une résine de *Pinus brutia*, E-Ku-1 (figure II-46)
- ✓ Une résine de *Pinus canariensis*, ER5 (figure II-47)
- ✓ Une résine de *Picea abies*, ER3 (figure II-48)
- ✓ Une résine de *Cedrus libani*, ER4 (figure II-49)

Les structures des molécules identifiées sont disponibles en annexe 2 (monoterpènes), annexe 5 (sesquiterpènes), annexe 8 (diterpènes), annexe 12 (HAP) et annexe 13 (dérivés phénoliques). Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

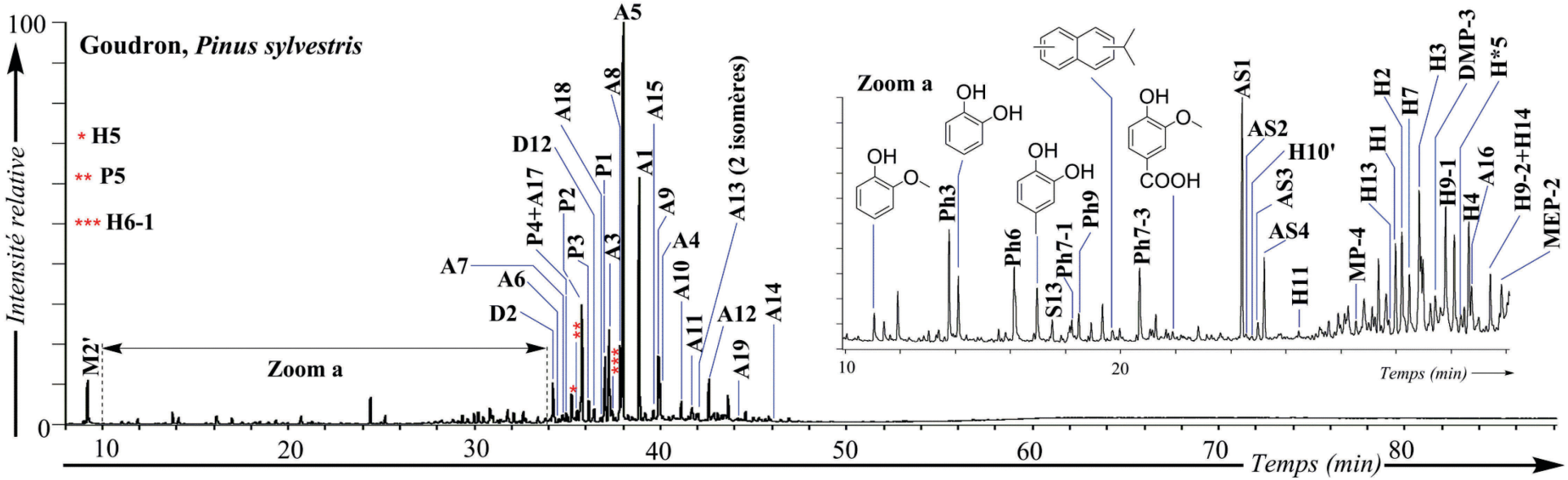


Figure II-40 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de PixG1R2 (goudron, *Pinus sylvestris*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

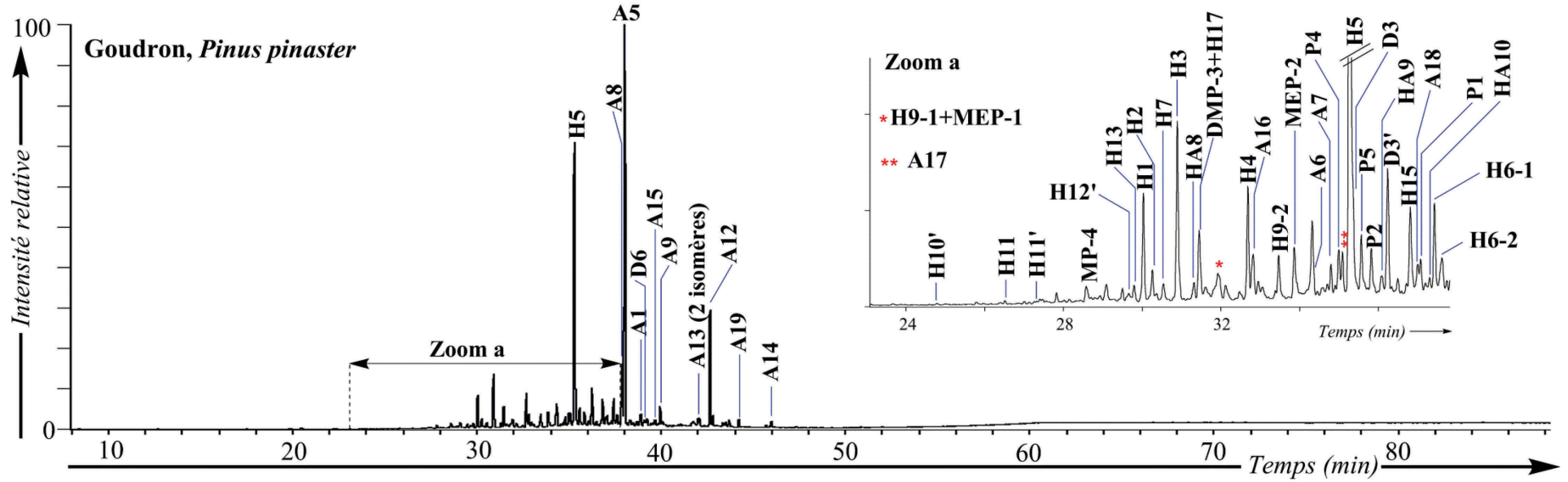


Figure II-41 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de E-PB-2 (goudron, *Pinus pinaster*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

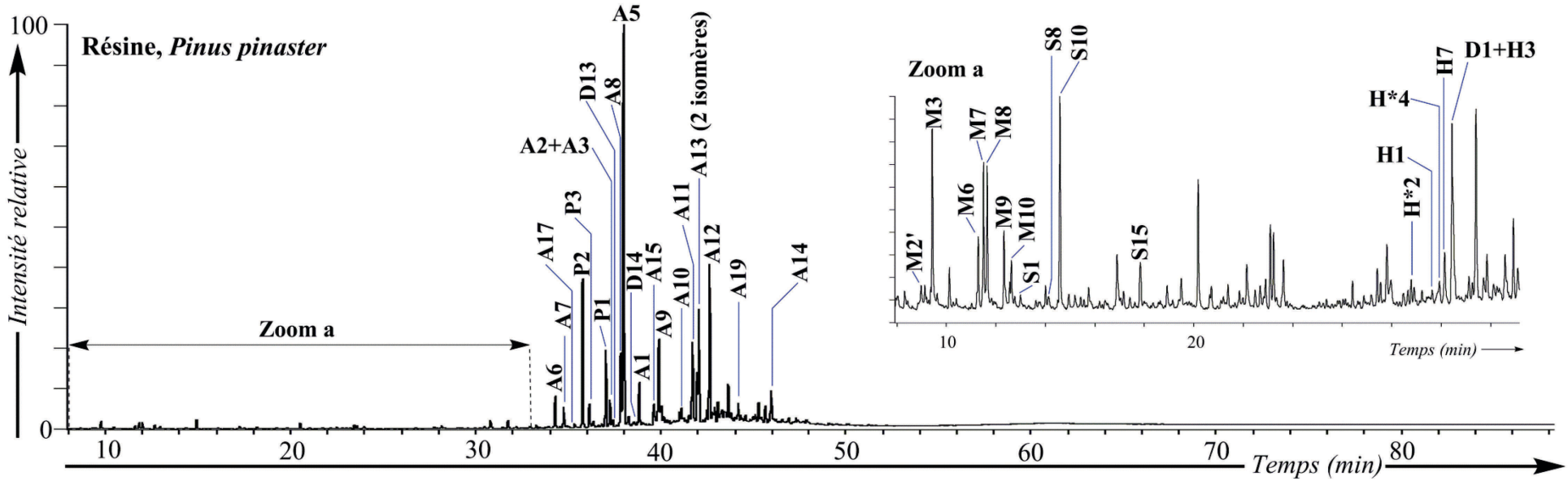


Figure II-42 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de ER2 (résine, *Pinus pinaster*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

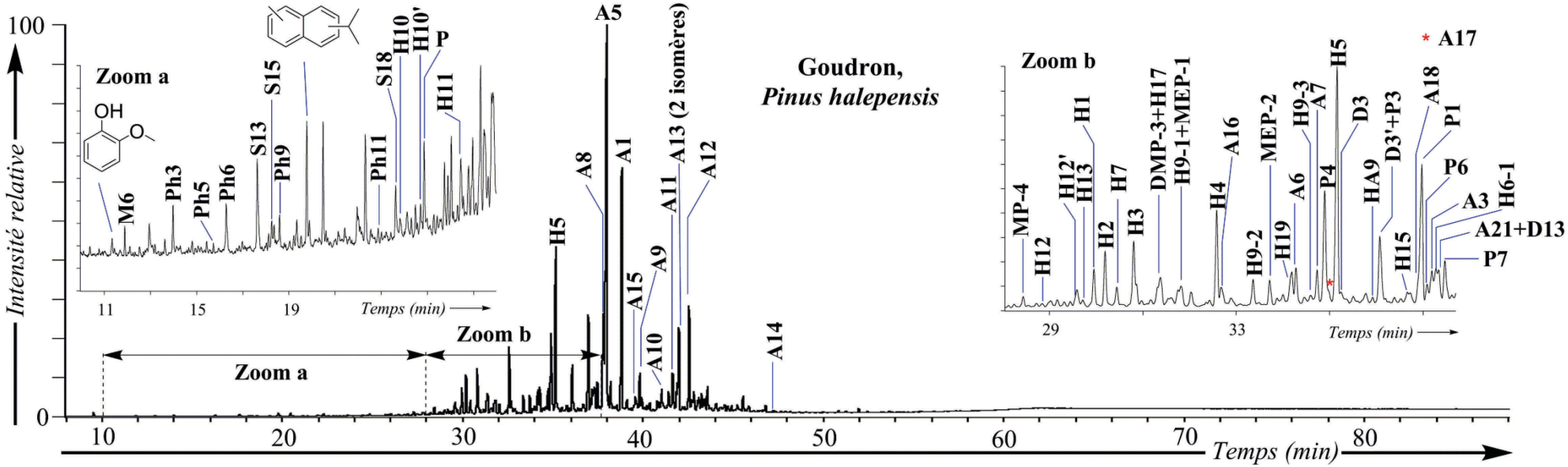


Figure II-43 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de E-FM-1 (goudron, *Pinus halepensis*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

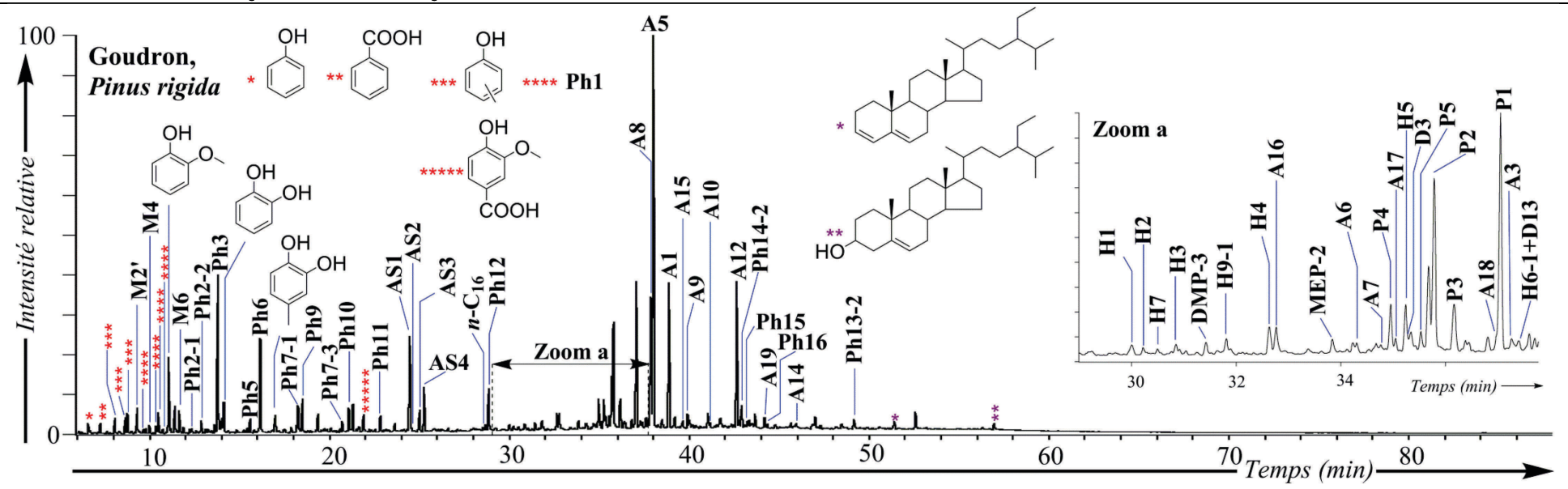


Figure II-44 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de PixG2R2 (goudron, *Pinus rigida*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV) ; *n*-C_X : Acide gras à X carbones.

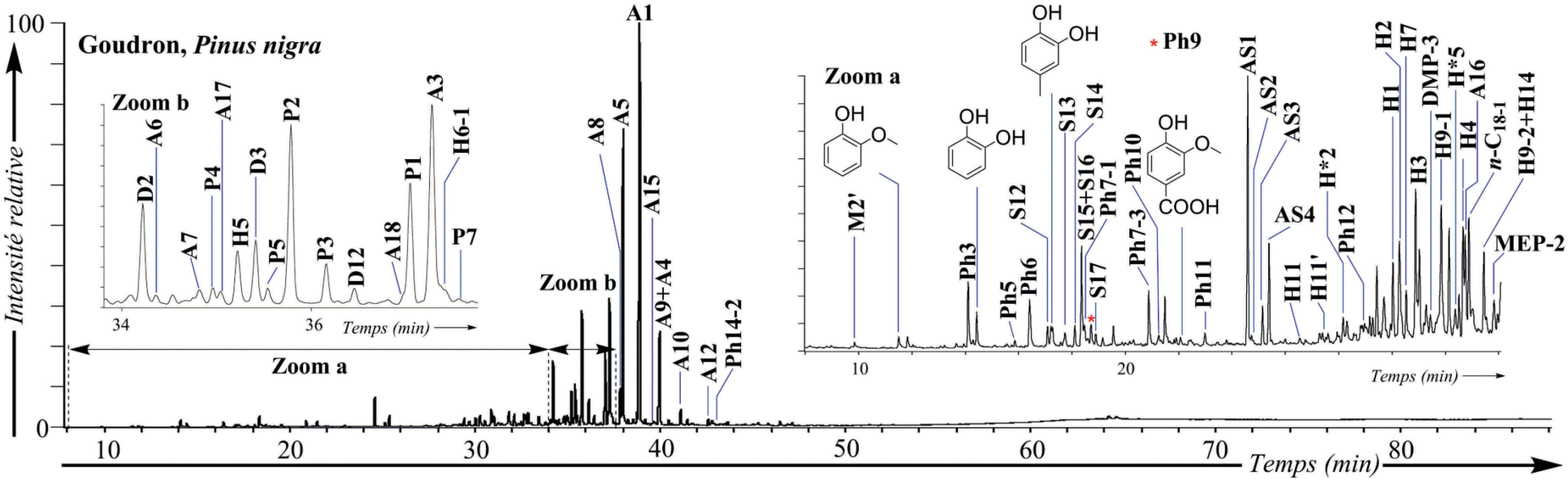


Figure II-45 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de PixG2R4 (goudron, *Pinus nigra*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV); *n*-C_{X-Y} : Acide gras (X carbones, Y insaturations).

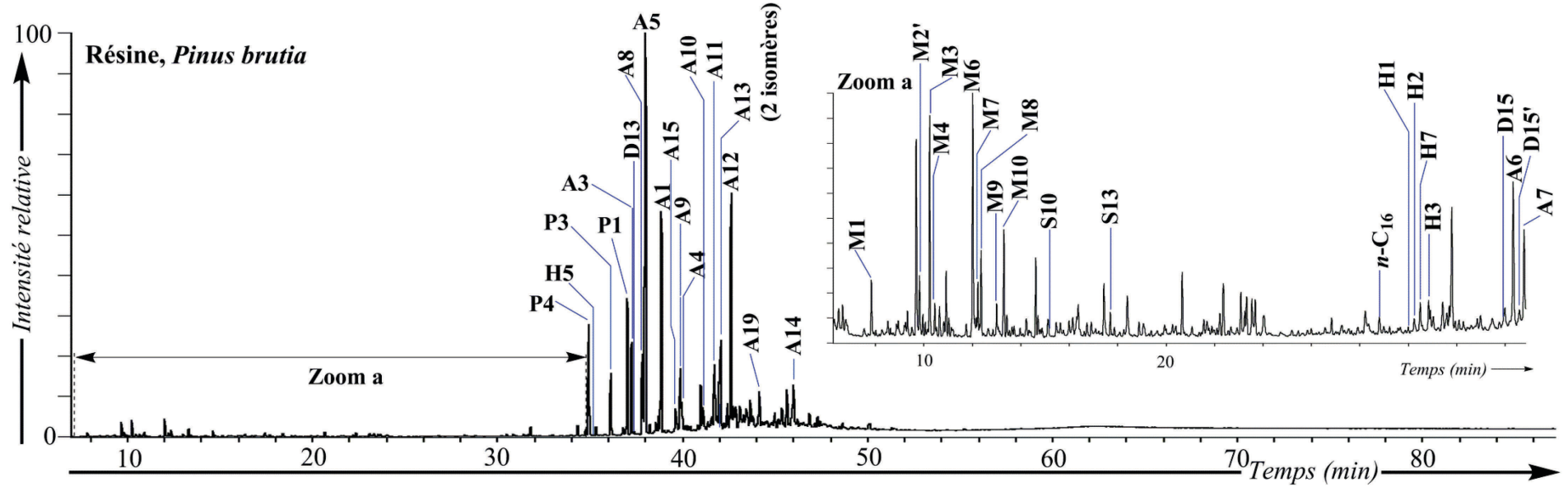


Figure II-46 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de E-Ku-1 (résine, *Pinus brutia*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV) ; *n*-C_X : Acide gras (X carbones).

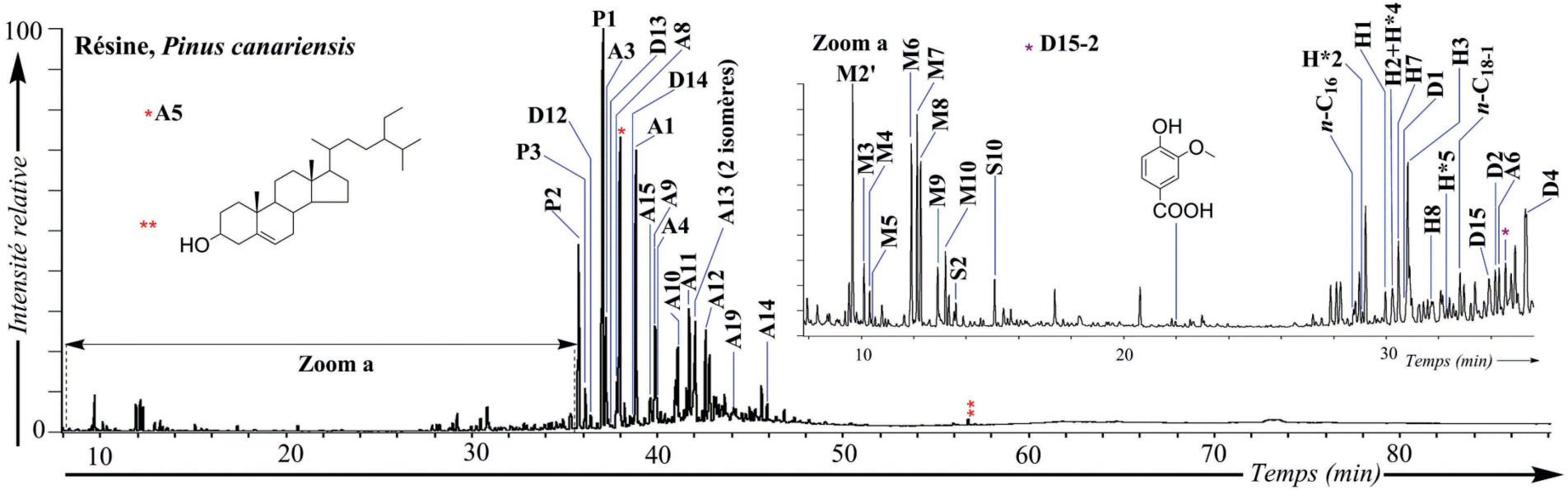


Figure II-47 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de ER5 (résine, *Pinus canariensis*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV); *n*-C_{X-Y}: Acide gras à X carbones et Y insaturations.

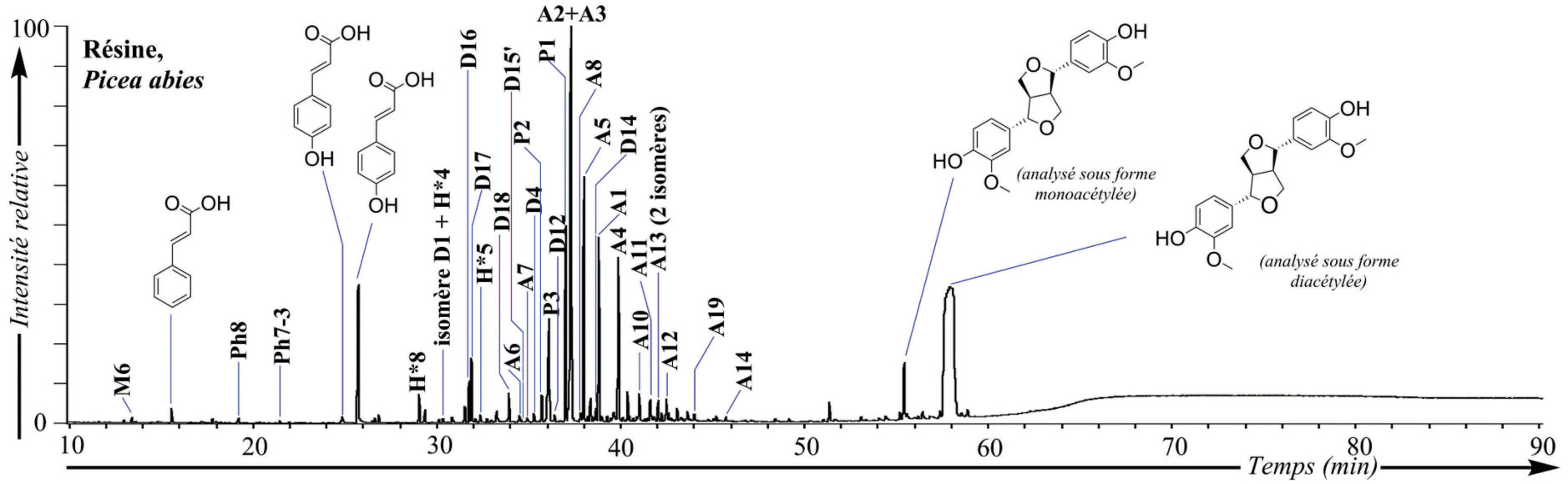


Figure II-48 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de ER3 (résine, *Picea abies*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

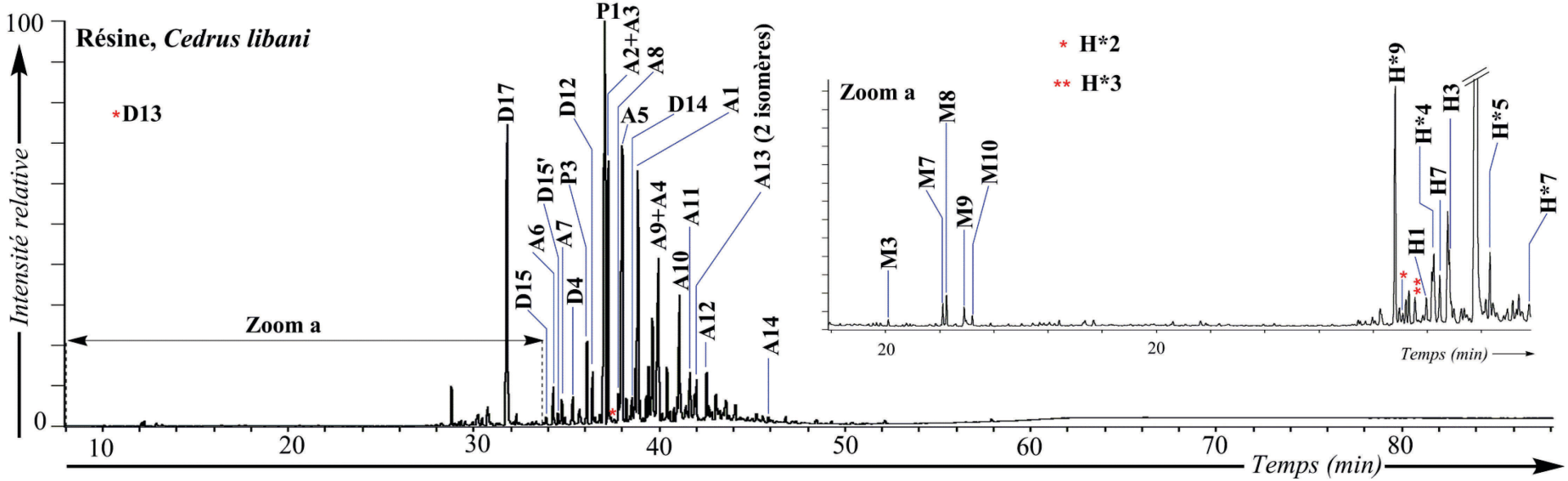


Figure II-49 : TIC de l'extrait organique total (F1g) de ER4 (résine, *Cedrus libani*). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

III.1.1. Les monoterpènes et sesquiterpènes

Si les monoterpènes sont extrêmement bien représentés parmi tous les échantillons de résines du référentiel (cf. annexe 3), ils sont toutefois répartis de façon plus sporadique parmi les échantillons de goudrons, rendant délicate l'instauration de critères d'identification taxonomique basés sur le profil monoterpénique des goudrons. En effet, bien que ces molécules, de même que les sesquiterpènes, puissent éventuellement présenter un intérêt direct dans l'évaluation de l'origine botanique (Stacey et al., 2006 ; Von Rudloff, 1975) d'une résine de Pinacée, leur volatilité extrême les rend vulnérables face à la perte par évaporation résultant d'une altération thermique, d'un vieillissement, ou liée aux étapes du protocole expérimental. C'est d'ailleurs probablement cette propriété physique des composés sesquiterpéniques qui explique qu'ils n'aient pu être détectés dans l'échantillon de résine de *Cedrus libani* ER4 analysé (cf. annexe 6). De manière similaire, l'altération par vieillissement semble avoir plus impacté l'échantillon de résine archéologique E-TB-1 que E-PB-1, cette dernière étant caractérisée, à l'instar des résidus E-PB-8 et E-PB-9 (goudrons anciens de *Pinus pinaster*), par la prédominance de longifolène **S10**, alors que seuls le δ-cadinène **S16** et le cadalène **S18** sont identifiés dans E-TB-1. Le cadalène **S18**, hydrocarbure sesquiterpénique aromatique, s'il peut être présent à l'état natif chez certains végétaux (Bordoloi et al., 1989), peut aussi être formé par aromatisation, par altération thermique ou diagénétique des sesquiterpènes de type cadinène et muurolène (Qin et al., 2012), et n'a que peu de potentiel chimiotaxonomique (Hautevelle et al., 2006b). On notera d'ailleurs qu'il s'agit du seul sesquiterpène identifié dans tous les échantillons de goudrons du référentiel (cf. annexe 6).

Un fait remarquable reste donc tout de même la présence majeure de longifolène **S10** dans quelques échantillons de *Pinus pinaster* et dans les goudrons de *Pinus sylvestris* PixG1R3 et PixG1R4, ou α-muurolène **S13** dans PixG1R1 et PixG1R2 (Westfelt, 1966) ainsi que dans le goudron de *Pinus halepensis* E-FM-1 et dans la résine de *Pinus brutia* E-Ku-1 (cf. annexe 6). Les variations de proportions de ces deux composés dans les échantillons de goudrons de *Pinus sylvestris* PixG1R1 à PixG1R4 rendent d'ailleurs compte de l'influence potentielle du traitement thermique sur la proportion des sesquiterpènes conservés, les échantillons cités n'ayant effectivement pas été préparés selon les mêmes modes. Une variabilité due à l'origine géographique peut en effet difficilement être envisagée, les goudrons PixG1R2 et PixG1R3 ayant été fabriqués à partir d'individus provenant de la même forêt en Allemagne (tableau II-1). En ce qui concerne spécifiquement le longifolène **S10**, nous avions pu constater (cf. chapitre 1, partie III.5.2) que, bien que biosynthétisé en grande

proportion par la plupart des espèces de *Pinus*, ce composé était absent de l'oléorésine de certaines espèces spécifiques. Nous pourrions ainsi ajouter à cette liste d'espèces le *Pinus rigida* (exemple de l'échantillon PixG2R2) et le *Pinus nigra* (exemple de l'échantillon PixG2R4), vraisemblablement exempts de la molécule **S10** (cf. annexe 6).

En résumé, s'il semble possible de relier, même dans les goudrons, la présence de quelques terpènes volatils à l'origine taxonomique d'un échantillon, les phénomènes d'altération par exposition aux conditions naturelles, de même que les étapes d'évaporation liées au protocole analytique influent de manière significative sur les compositions mono- et sesquiterpéniques. Tournons-nous ainsi vers l'étude des molécules diterpéniques qui, si elles restent sensibles aux processus d'altération, sont moins impactées par les phénomènes de perte par évaporation.

III.1.2. Les diterpènes

a. Les hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures diterpéniques aliphatiques ne sont généralement que minoritairement présents dans les goudrons et résines de Pinacées. Les composés saturés tels que le norabiétane **H*6** (cf. annexe 8, figure A-6) sont d'ailleurs totalement absents des résines et leur proportion dans les goudrons semble être en rapport avec le stress thermique subi par ceux-ci (cf. partie IV.2.3). Les hydrocarbures insaturés sont mieux représentés, principalement dans les échantillons de résines de référence (tableau II-3). Sont ainsi détectées des molécules de la famille de l'abiétane telles que le palustradiène **H*1**, l'abiétadiène **H*5** et le néoabiétadiène **H*7**, de la famille du pimarane telles que le pimaradiène **H*2**, le sandaracopimaradiène **H*3** et l'isopimaradiène **H*4**, et enfin le cembrène **H*8** et le labda-8(20),12,14-triène **H*9** (figure II-50). Le tableau II-3 présente les données spécifiquement relatives aux hydrocarbures diterpéniques insaturés extraites de l'annexe 9. Différentes informations sont à retenir :

- ✓ Les hydrocarbures diterpéniques insaturés sont sensibles aux processus d'altération thermique et / ou par vieillissement, de par leur forte oxydabilité, ainsi qu'en témoignent les variabilités de présence de ces molécules dans les différents échantillons de *Pinus pinaster* (résines et goudrons). Ainsi, l'absence de certaines de ces molécules dans les goudrons ne peut être un critère déterminant pour évaluer une origine taxonomique. En effet, par exemple, le palustradiène **H*1** et le néoabiétadiène **H*7** ne sont détectés que dans un nombre très limité d'échantillons. On peut en conséquence supposer que ces composés

subissent des processus rapides d'isomérisation lors du traitement thermique, à l'instar des acides résiniques correspondants, ou sont préférentiellement dégradés par des processus oxydatifs.

✓ La présence de pimaradiène **H*2** dans un échantillon permet d'exclure l'hypothèse qu'il soit issu de *Picea abies*, *Cedrus libani* ou *Pinus brutia*, de par l'absence de ce composé dans les échantillons de résines de référence, ainsi que vraisemblablement *Pinus halepensis*, en cohérence avec l'absence ou la proportion moindre d'acide pimarique dans ces mêmes échantillons (partie III.1.2.e), l'acide pimarique et le pimaradiène provenant de la même voie de biosynthèse dans la plante (cf. chapitre 1, partie III.5.3.a).

✓ La présence de cembrène **H*8** est restreinte à la résine de *Picea abies*. Ceci est en accord avec des données antérieurement publiées (Bol'shakova et al., 1987 ; Martin et al., 2002 ; Steigenberger, 2013). Nous avions d'autre part noté au chapitre 1 (tableau I-4) que la présence du cembrène au sein du genre *Pinus* était assez sporadique et limitée à quelques espèces spécifiques, essentiellement asiatiques, à l'exception de *Pinus nigra* subsp *laricio* (Rezzi et al., 2005) et *Pinus cembra* (Rodrigues-Corrêa et al., 2012 ; Steigenberger, 2013), très riches en cembrène.

✓ Enfin, le labda-8(20),12,14-triène **H*9** n'est détecté que dans l'échantillon de référence de *Cedrus libani*[53].

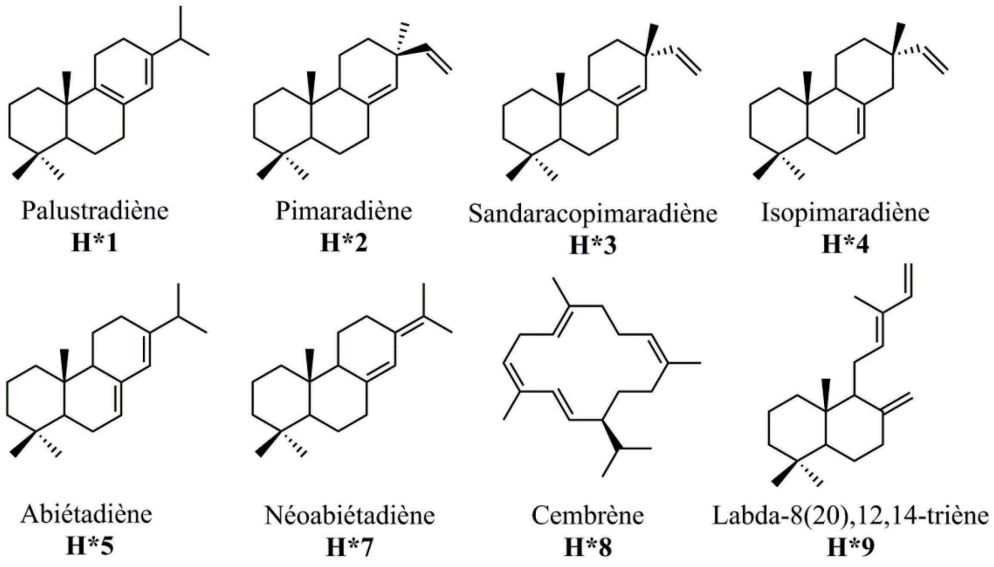


Figure II-50 : Structures des diterpènes aliphatiques insaturés identifiés dans les goudrons et résines de référence.

[53] Il est aussi envisageable que cette molécule ne soit qu'un artefact lié à la décomposition thermique du 13-*épi*-manool **D17** dans l'injecteur lors de l'analyse par GC-MS.

	Origine taxonomique	Nature	H*1	H*2	H*3	H*4	H*5	H*7	H*8	H*9
ER2	*Pinus pinaster*	Résine	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-
E-TB-1	*Pinus pinaster*	Résine	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-
E-PB-1	*Pinus pinaster*	Résine	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-
E-PB-2	*Pinus pinaster*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
E-PB-3	*Pinus pinaster*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
E-PB-4	*Pinus pinaster*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
E-PB-5	*Pinus pinaster*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
E-PB-6	*Pinus pinaster*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
E-PB-7	*Pinus pinaster*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
E-PB-8	*Pinus pinaster*	Goudron	-	✓	✓	-	-	-	-	-
E-PB-9	*Pinus pinaster*	Goudron	-	✓	-	-	-	-	-	-
ER1	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	-	-	-	-
E-Be-1	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	-	-	-	-
E-Be-2	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	✓	-	-	-	-
E-Be-3	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	-	-	-	-
E-Be-4	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	-	-	-	-
PixG1R1	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	✓	✓	-	-	-
PixG1R2	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	✓	-	-	-
PixG1R3	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	✓	-	-	-
PixG1R4	*Pinus sylvestris*	Goudron	-	✓	-	-	✓	-	-	-
ER3	*Picea abies*	Résine	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-
ER4	*Cedrus libani*	Résine	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓
ER5	*Pinus canariensis*	Résine	-	✓	-	✓	✓	-	-	-
E-Ku-1	*Pinus brutia*	Résine	-	-	✓	✓	✓	-	-	-
E-FM-1	*Pinus halepensis*	Goudron	-	-	-	-	-	-	-	-
PixG2R2	*Pinus rigida*	Goudron	-	✓	-	✓	-	-	-	-
PixG2R4	*Pinus nigra*	Goudron	-	✓	-	-	✓	-	-	-

Tableau II-3 : Répartition des hydrocarbures diterpéniques insaturés (palustradiène H*1, pimaradiène H*2, sandaracopimaradiène H*3, isopimaradiène H*4, abiétadiène H*5, néoabiétadiène H*7, cembrène H*8 et labda-8(20),12,14-triène H*9) dans les « fractions des hydrocarbures » F1 des échantillons de goudrons et résines de référence d'origine taxonomique certifiée. *Note* : Les échantillons dont le nom est donné en italique n'ont pas subi de fractionnement fin et l'identification des molécules est réalisée sur la fraction globale F1g.

b. Les hydrocarbures aromatiques

Il avait été mis en évidence dans la partie II précédente que les profils d'hydrocarbures aromatiques dans les résines de Pinacées, quand cette famille de composés est effectivement présente, étaient extrêmement particuliers et généralement basés sur la prédominance du 18-norabiétatriène **H3**. En ce qui concerne les goudrons de Pinacées, nous avons mis en place une approche permettant une évaluation comparative des distributions de 12 hydrocarbures aromatiques principaux : le phénanthrène **P**, le méthylphénanthrène **MP-5**, le 19-norabiétatriène **H1**, le 19-norabiétatétraène **H2**, le 18-norabiétatriène **H3**, le diméthylphénanthrène **DMP-3**, le tétrahydrorétène **H4**, la simonellite **H9-2**, le méthyléthylphénanthrène **MEP-2**, un isomère de la simonellite **H9-3**, le rétène **H5** et le méthylrétène **H6-1**. Ainsi, les aires des pics ont été mesurées pour chaque molécule sur le fragmentogramme de masse spécifique qui lui correspond, à partir du TIC de la « fraction des hydrocarbures » **F1**. La figure II-51 présente, pour chacun des composés, le rapport (exprimé en pourcentage) de l'aire du pic correspondant sur la somme des aires des pics de l'ensemble des composés ici considérés. Cette figure permet de comparer les distributions relatives de ces 12 composés dans 8 goudrons d'origine taxonomique connue[54].

Les goudrons de *Pinus pinaster*, en provenance de la même zone géographique de Petre du Bin, dans les Landes (tableau II-1), présentent, malgré leur origine taxonomique identique, des profils extrêmement variés. L'échantillon E-PB-7 présente par contre une distribution bien plus proche de celle obtenue pour l'échantillon de goudron de *Pinus sylvestris* ER1. De même, des similitudes remarquables sont observées entre les profils de distribution des échantillons PixG1R2 (*Pinus sylvestris*), PixG2R2 (*Pinus rigida*), PixG2R4 (*Pinus nigra*) et E-FM-1 (*Pinus halepensis*), pourtant d'origines taxonomiques variées (figure II-51). Si les hydrocarbures aromatiques diterpéniques sont bien présents dans les différents échantillons de référence (figures II-40 à II-49), la variabilité de leur distribution est ainsi tout particulièrement dépendante de leur nature. Les résines sont pauvres en cette famille de composés, le 18-norabiétatriène **H3** étant éventuellement bien représenté parmi les hydrocarbures aromatiques, alors que les hydrocarbures triaromatiques et notamment le rétène seront majeurs dans les goudrons. Le traitement thermique subi (partie IV) semble aussi avoir une influence sur les profils de distribution et les variations observées ne s'expliquent vraisemblablement pas par une origine taxonomique particulière des matériaux.

[54] Il ne s'agit pas ici de réaliser une quantification au sens strict, les facteurs de réponse relatifs pour chacun des composés n'ayant pas été déterminés.

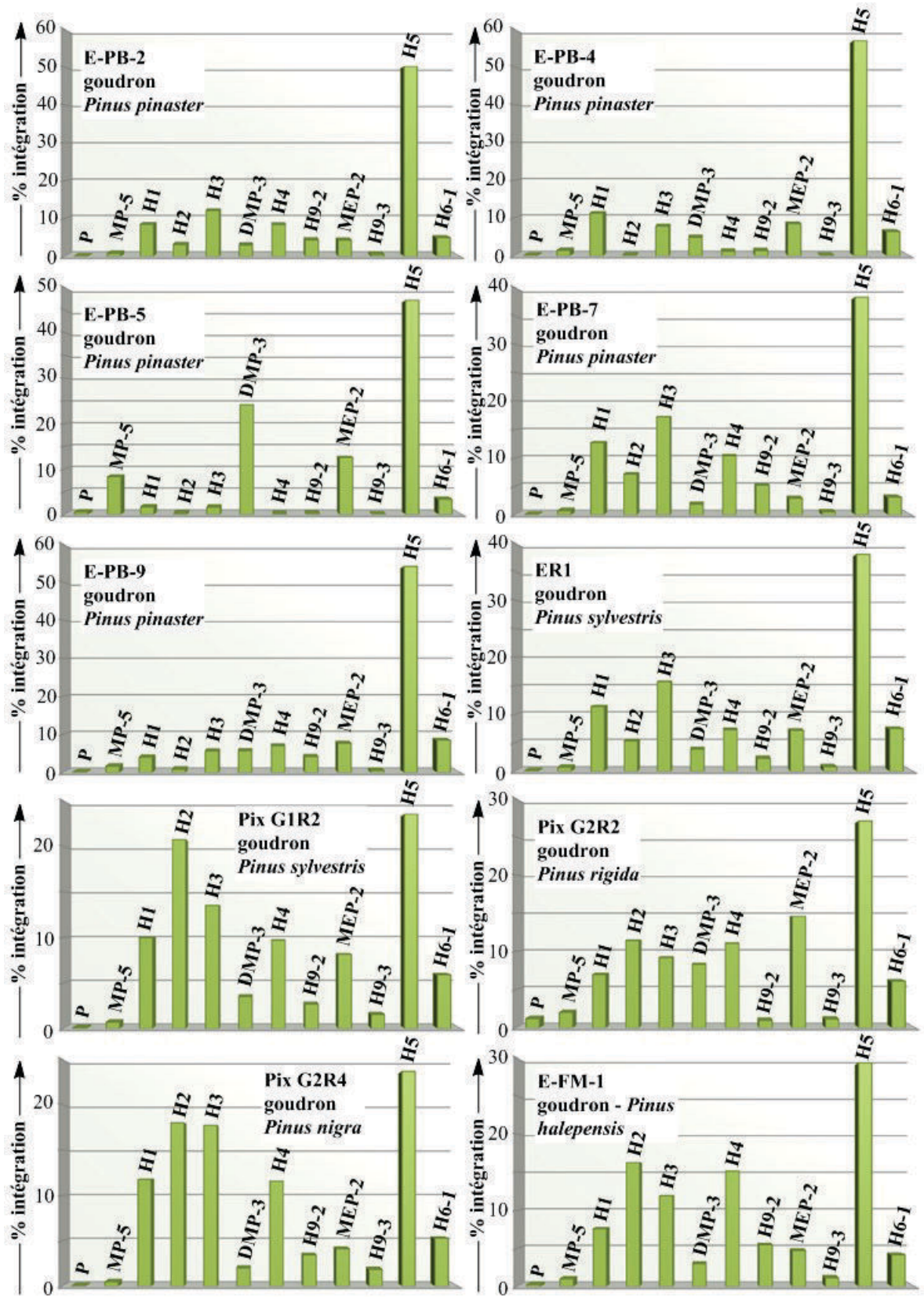


Figure II-51 : Distribution comparative de 12 hydrocarbures aromatiques présents dans des échantillons de goudrons d'origine taxonomique certifiée. Les intégrations des aires des pics ont été mesurées pour chaque molécule sur le fragmentogramme de masse spécifique qui lui correspond (P : *m/z* 176 ; MP-5 : *m/z* 189 ; H1 : *m/z* 159 ; H2 : *m/z* 239 ; H3 : *m/z* 159 ; DMP-3 : *m/z* 191 ; H4 : *m/z* 223 ; H9-2 : *m/z* 237 ; MEP-2 : *m/z* 220 ; H9-3 : *m/z* 237 : H5 : *m/z* 234 ; H6-1 : *m/z* 248).

c. Les esters mixtes d'acides diterpéniques et de monoterpénols

Dans la fraction de polarité des esters des échantillons de résines et goudrons a été mise en évidence une série d'au moins 16 molécules diagnostiques de Pinacées (**E7** à **E22**) de masses moléculaires 436 Da ou 438 Da (figures II-52 et II-53). Ces composés, par ailleurs déjà brièvement décrits dans la littérature dédiée aux ambres (Czechowski et al., 1996 ; Yamamoto et al., 2006), présentent des structures chimiques de type esters de formules brutes respectivement $C_{30}H_{44}O_2$ ou $C_{30}H_{46}O_2$, selon les résultats obtenus par spectrométrie de masse haute résolution (GC-TOF-MS). Si une identification complète de ces dix molécules n'a pu être menée à bien, une dégradation chimique par l'hydrure de lithium et aluminium (LAH ou $LiAlH_4$) d'une fraction contenant la plupart des composés de cette série de molécules a tout de même conduit à l'identification de trois alcools monoterpéniques : le bornéol, l'isobornéol et le fenchol, candidats potentiels à la contrepartie monoterpénique mise en évidence par le fragment à *m/z* 137 (figure II-54). Cette réduction par $LiAlH_4$ a d'autre part permis de libérer du déhydroabiétol ainsi qu'au moins trois diènols diterpéniques de structures inconnues.

La fragmentation des composés **E7** à **E22** par impact électronique (figure II-54) permet en fait de mettre en évidence trois groupes de molécules (figure II-52) :

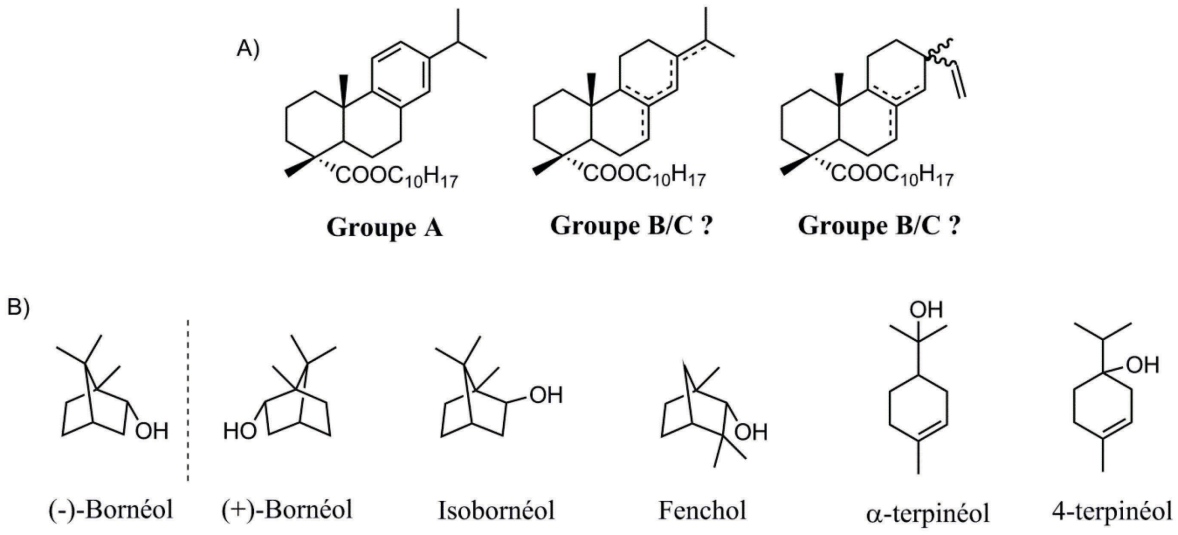


Figure II-52 : Structures générales des molécules E7 à E16 (A) et structures potentielles des monoterpénols estérifiés aux acides résiniques (B).

✓ Le groupe A (figure II-52) est constitué des molécules **E11**, **E12**, **E18**, **E19**, **E20** et **E21**. Ces composés, de masse moléculaire M = 436 Da, sont bien souvent les plus importants de la série dans les échantillons de résines et goudrons du genre *Pinus* étudiés. Le

fragment de base à *m/z* 137 correspond à une structure moléculaire de type $C_{10}H_{17}$, compatible avec un squelette de type monoterpène, selon les résultats obtenus par GC-TOF-MS. Les fragments à *m/z* 173, 185, 239, 255, 285 et 300 correspondent quant à eux à une contrepartie diterpénique de type acide déhydroabiétique. Ce groupe pourrait donc être constitué de quatre isomères de déhydroabiétate de (+/-)-bornéol, fenchol et/ou isobornéol (figure II-52) (Lindmark-Henriksson, 2003 ; Mateus, 2009 ; Yamamoto et al., 2006). L'α-terpinéol et le 4-terpinéol (figure II-52) pourraient aussi éventuellement être envisagés comme de potentiels candidats (Dewick, 2001 ; Tumen et al., 2010). On notera avec intérêt que le composé **E20**, si sa structure exacte n'est malheureusement pas connue, n'est identifié que dans la résine de *Pinus brutia* (figure II-53), parmi les quelques échantillons de référence étudiés.

- ✓ Le groupe B (figure II-52) est constitué des molécules **E7**, **E8**, **E9**, **E10**, **E13**, **E15** et **E17** de masse moléculaire M = 438 Da. Le mode de fragmentation de ces composés, basé sur l'ion majoritaire à *m/z* 137, correspondant à la contrepartie monoterpénique, laisse à supposer une contrepartie diterpénique de type acide abiétique ou acide pimarique (Yamamoto et al., 2006).
- ✓ Les composés **E14**, **E16** et **E22** forment le groupe C (figure II-52), dont la masse moléculaire est également de 438 Da. Le fragment de base à *m/z* 301, correspondant à une structure de type $C_{20}H_{29}O_2$, selon l'analyse par GC-TOF-MS, permet d'identifier, à l'instar des molécules du groupe B, une partie diterpénique de type acide abiétique (Yamamoto et al., 2006) ou acide pimarique (Czechowski et al., 1996).

La valeur informative de ces molécules vient de leur nature de diterpénoates de monoterpényles. De par leur faible proportion dans les matériaux résiniques, un fractionnement fin lors de l'étude moléculaire est nécessaire à la détection de ces esters, qui sera d'ailleurs grandement améliorée par une recherche spécifique par fragmentogrammes de masse dans la « fraction des esters » **F2.1** (figure II-53). Une identification complète de la série, et notamment de la contrepartie monoterpénique, serait susceptible de présenter un potentiel diagnostique d'autant plus important que la répartition des monoterpènes dans les différents genres de Pinacées est, ainsi que nous avons pu le voir, assez spécifique, mais aussi d'autant plus important que ces composés - les monoterpènes - sont souvent perdus en contexte archéologique en raison de leur volatilité.

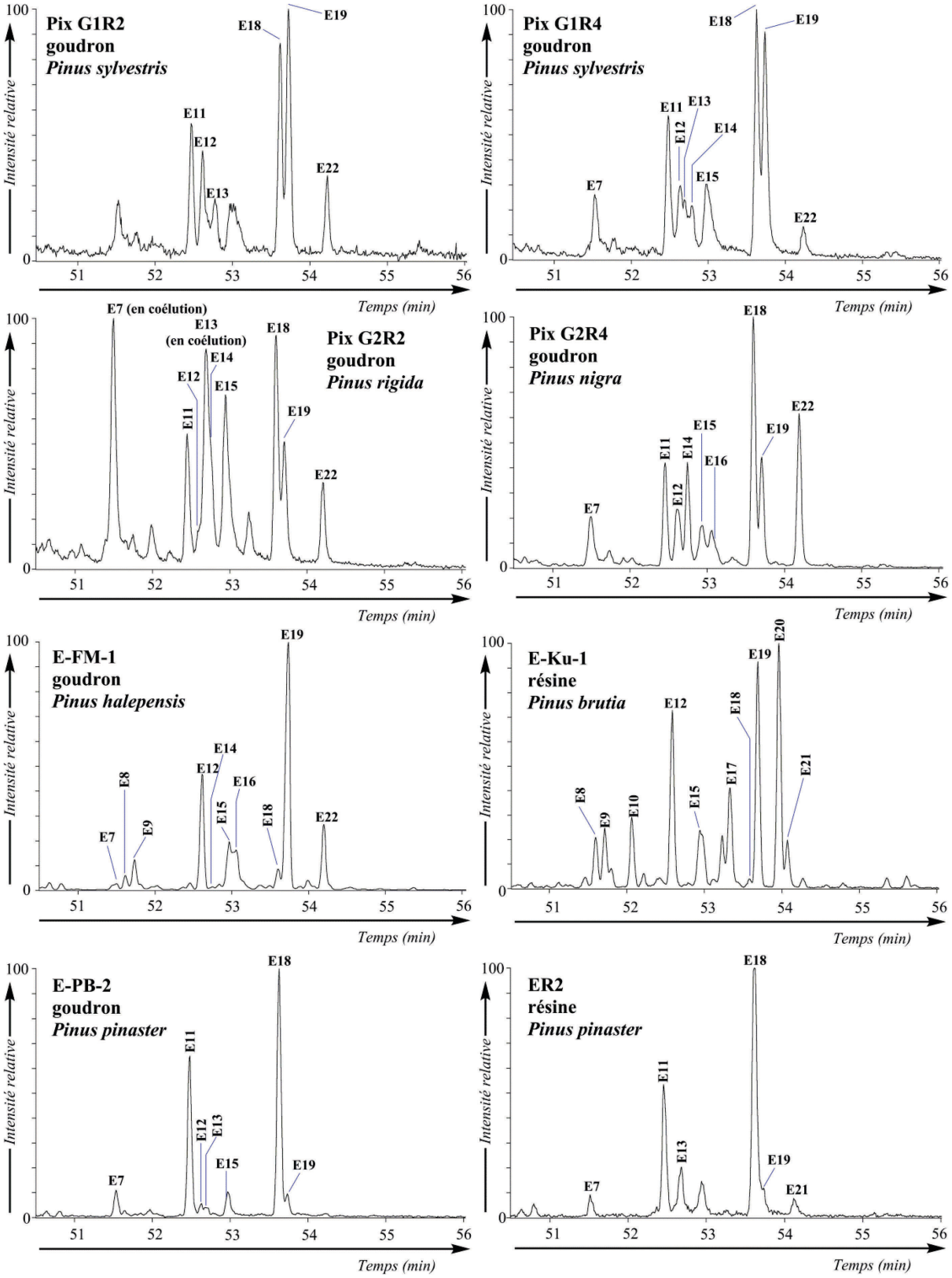


Figure II-53 : Fragmentogrammes de masse *m/z* 137 + *m/z* 301 partiels de la « fraction des esters » F2.1 de quelques échantillons de goudrons d'origine taxonomique certifiée : PixG1R2 et PixG1R4 (*Pinus sylvestris*), PixG2R2 (*Pinus rigida*), PixG2R4 (*Pinus nigra*) et E-FM-1 (*Pinus halepensis*).

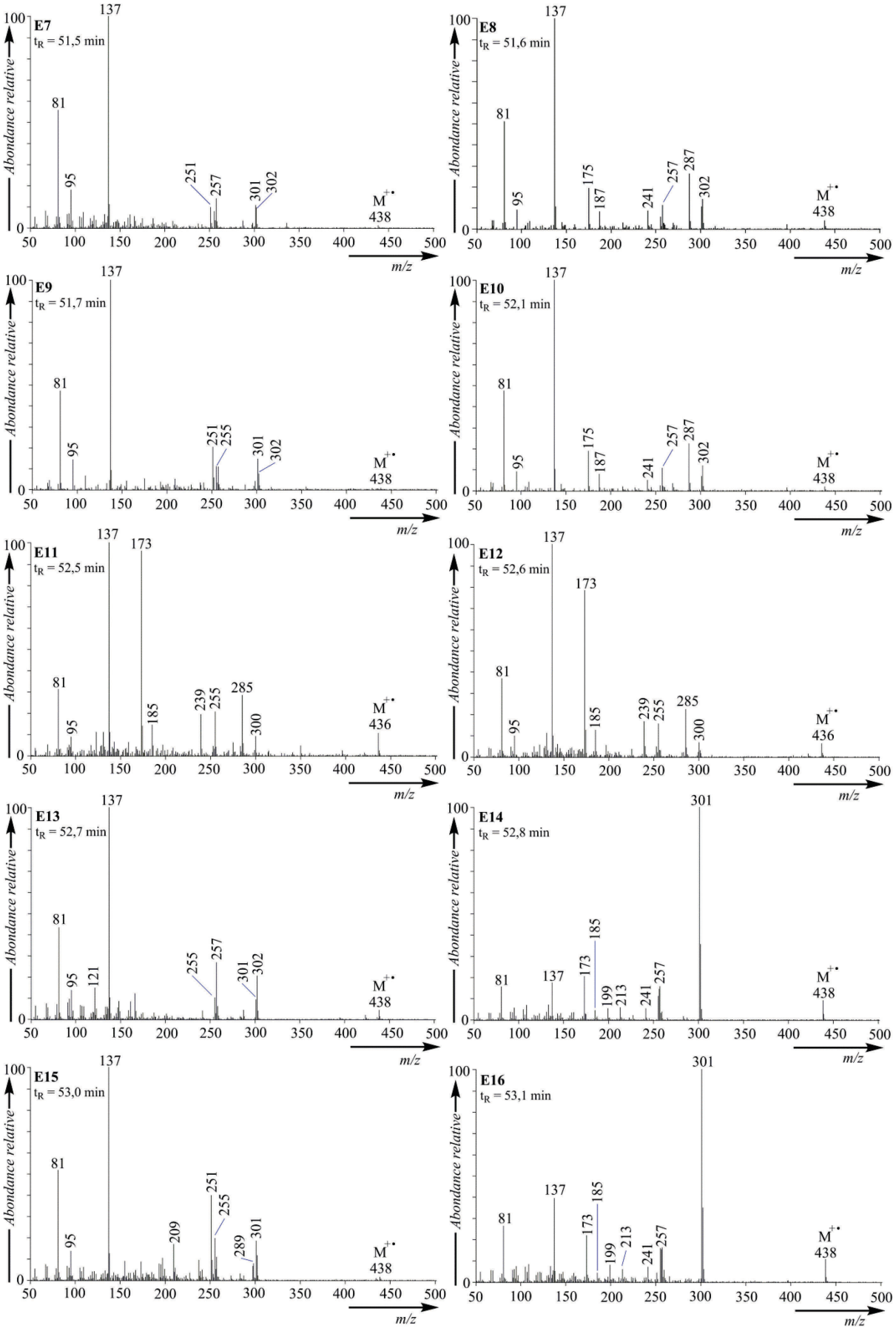


Figure II-54 : Spectres de masse des molécules E7 à E22. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV).

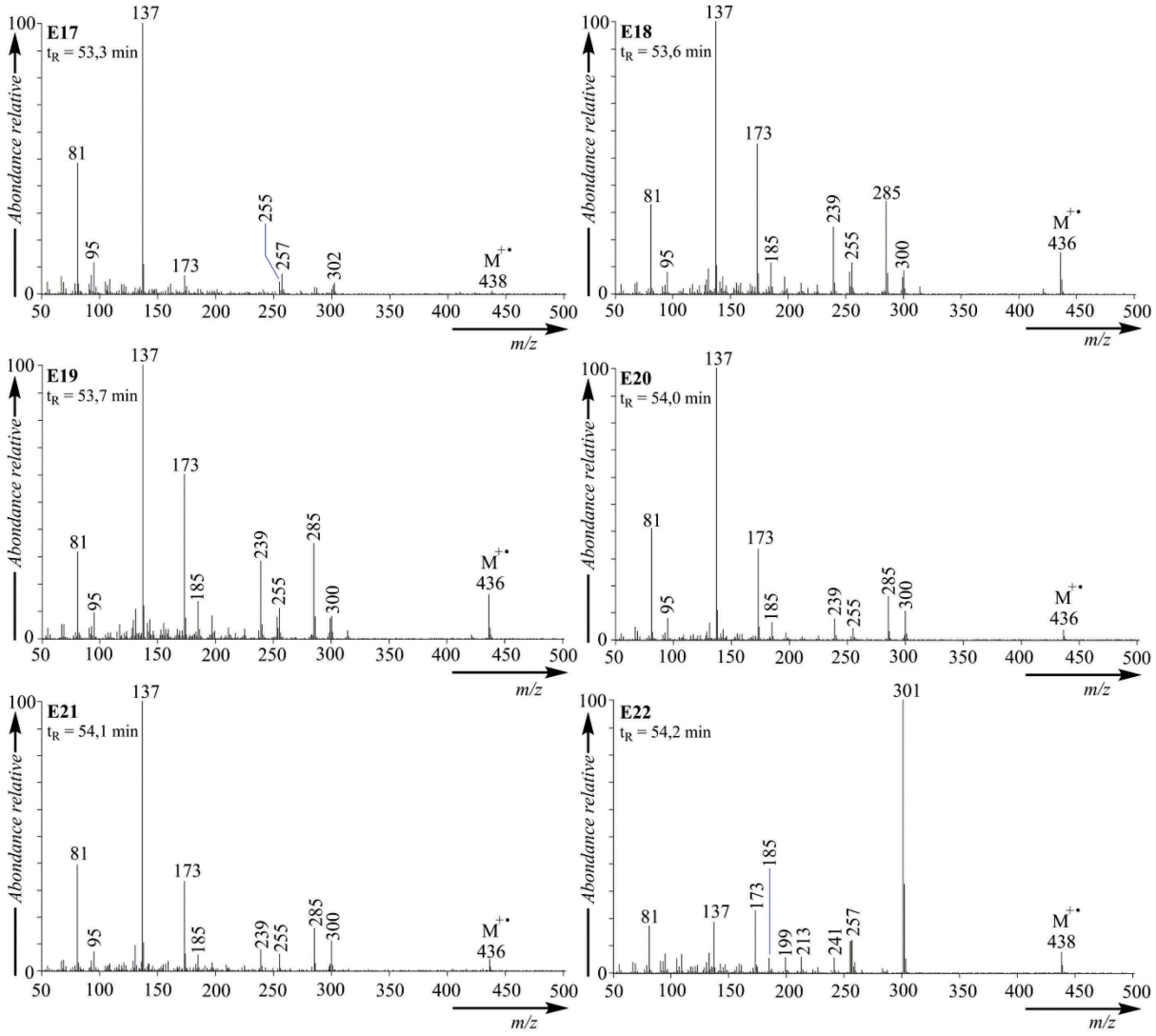


Figure II-54 (suite) : Spectres de masse des molécules E7 à E22. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV).

d. Les diterpènes de polarité intermédiaire

Les cétones, aldéhydes et alcools diterpéniques sont des composés rarement abondants dans les goudrons et résines de Pinacées. Les alcools et aldéhydes, plus spécifiquement, présentent pour la plupart un squelette carboné directement dérivé de celui des acides diterpéniques présents dans l'échantillon considéré et sont bien mieux représentés parmi les oléorésines que dans les goudrons (Arrabal et al., 2012 ; Lange et Janezic, 1993). L'étude des échantillons de référence (figures II-40 à II-49 et annexe 9, tableau A-11) a mené aux conclusions suivantes :

✓ Le manoyl oxyde **D1** (figure II-55), parfois considéré comme spécifique des résines du genre *Abies* (Holmbom et Ekman, 1978), s'avère plutôt ubiquiste parmi les résines et goudrons de Pinacées (Tumen et al., 2010).

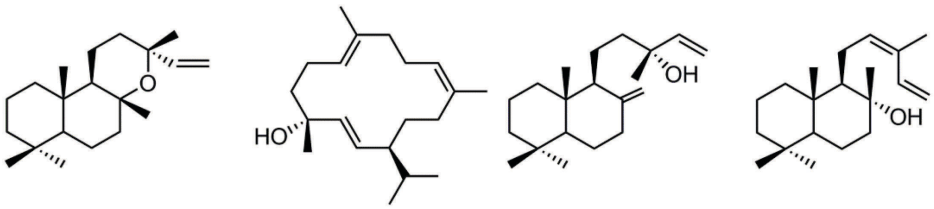
✓ Le thunbergol **D16** (figure II-55), dérivé hydroxylé du cembrène **H*8**, n'est, à l'image de ce dernier, détecté que dans l'échantillon de résine de *Picea abies* ER3. Bien qu'il ait déjà été identifié dans certaines espèces spécifiques du genre *Pinus* (cf. chapitre 1, tableau I-4) (Kimland et al., 1968 ; Lange et al., 1994a ; 1994b ; Raldugin et al., 1976a), son identification dans un échantillon de goudron ou résine lors d'une étude de caractérisation, par exemple en contexte archéologique, laisse envisager une origine de type *Picea* ou d'un genre de Pinacée autre que *Pinus* (Erdtman et al., 1968 ; Kimland et al., 1968 ; Steigenberger, 2013).

✓ Le 13-*épi*-manool **D17** (figure II-55) est détecté dans les résines de *Picea abies* ER3 et de *Cedrus libani* ER4, ainsi que dans l'échantillon de goudron de *Pinus sylvestris* PixG1R1. Ces données sont ainsi en contradiction avec certains résultats antérieurs, identifiant le 13-*épi*-manool uniquement dans des résines d'épicéas ou de mélèzes mais non dans des résines de pins ou de sapins (Helwig et al., 2014). On notera toutefois qu'il s'agit d'un composé majeur dans les deux résines ER3 et ER4 alors qu'il n'est que très faiblement présent dans PixG1R1, cette faible proportion pouvant expliquer qu'il n'ait pas été détecté lors d'analyses antérieures de résines et goudrons de *Pinus*.

✓ Le *cis*-abiénol **D18** (figure II-55), couramment mentionné dans la description des résines de *Picea* ou *Abies* (Van den Berg et al., 1996 ; Holmbom et Ekman, 1978 ; Steigenberger, 2013), s'avère être présent, outre dans ER3 (*Picea abies*), dans les résines de *Pinus pinaster* ER2 et E-TB-1 (Steigenberger, 2013), de même que dans l'échantillon de goudron de *Pinus sylvestris* PixG1R1. Toutefois, de même que pour le 13-*épi*-manool **D17**, sa proportion par rapport aux autres diterpènes est largement plus importante dans la résine de *Picea abies* que dans les résines de *Pinus pinaster* ou dans le goudron de *Pinus sylvestris* que nous avons analysés. Des proportions significatives de *cis*-abiénol **D18** dans un goudron pourraient signer l'utilisation de *Picea* ou *Abies* pour la préparation de ce goudron. Par contre, la présence en faibles proportions ou l'absence de ce composé dans un goudron ne peuvent que difficilement être interprétées en termes d'origine botanique du bois à l'origine de ce goudron. Le *cis*-abiénol **D18** est en effet thermiquement instable (Schlotzhauer et al., 1989), ce qui peut conduire à une dégradation partielle ou totale de ce composé lors de la préparation du goudron quelle que soit l'essence utilisée. Dans le cas des résines, toutefois, les proportions relatives de ce composé reflètent vraisemblablement l'origine taxonomique des résines considérées dans la mesure où celles-ci n'ont subi aucun traitement thermique. Ainsi, les proportions généralement faibles de ce composé observées dans les résines de *Pinus pinaster* par comparaison aux résines de *Picea* ou *Abies*, sont caractéristiques de cette espèce.

Ainsi, la détection en proportion significative de *cis*-abiénol **D18** dans un échantillon d'origine inconnue, idéalement associée aux composés **D16** et **D17**, peut donc être un critère intéressant d'identification de *Picea* ou *Abies* (cf. chapitre 1, tableau I-4), aussi bien dans le cas des résines que dans le cas des goudrons.

Finalement, les composés fonctionnalisés diterpéniques autres que les acides résiniques sont bien souvent faiblement représentés dans les résines et goudrons, mais peuvent s'avérer nécessaires pour une approche par identification taxonomique.



Manoyl oxide **D1** Thunbergol **D16** 13-*épi*-manool **D17** *cis*-abiénol **D18**

Figure II-55 : Structures de quelques diterpènes fonctionnalisés présentant un intérêt dans la caractérisation taxonomique de goudrons et résines de Pinacées.

e. Les acides résiniques

Les goudrons et résines de Pinacées sont globalement caractérisés par leur forte proportion d'acides résiniques de la famille de l'abiétane, c'est-à-dire majoritairement l'acide abiétique **A1** et l'acide déhydroabiétique **A5**, accompagnés de façon plus ou moins abondante par les acides isomères de **A1**, soit l'acide lévopimarique **A2**, l'acide palustrique **A3** et l'acide néoabiétique **A4** (cf. chapitre 1). Si les proportions de ces acides dans les résines fraîchement exsudées peuvent être extrêmement variables d'un genre et d'une espèce à l'autre (cf. tableau I-4), nous devons ici rappeler que les processus thermiques mis en jeu lors de la fabrication des goudrons sont à l'origine de processus d'isomérisation conduisant à une modification drastique des proportions entre ces différents acides, rendant de ce fait inutilisable une identification de la source botanique sur cette base. Ainsi, si les résines de *Pinus pinaster* sont caractérisées par près de 50 % d'acides lévopimarique et palustrique sur la totalité des acides diterpéniques (Arrabal et al., 2005), ces deux représentants sont négligeables dans les échantillons de goudrons provenant du site archéologique de Petre du Bin, et issus de *Pinus pinaster*, les processus d'altération dans le sol venant dans ce cas s'additionner aux processus d'altération thermique (cf. annexe 9, tableau A-9 et figure II-41) pour modifier les distributions initiales. Les versions oxydées des acides de la famille de l'abiétane viennent s'ajouter à ce panel d'acides diterpéniques et indiquent une action certaine de l'oxygène de l'air sur les matériaux étudiés (partie II.5.1.b).

Les dérivés à squelette pimarane sont la deuxième famille importante d'acides résiniques présents dans les échantillons de goudrons et résines de Pinacées. Ils comprennent l'acide isopimarique **P1**, l'acide pimarique **P2**, l'acide sandaracopimarique **P3**, l'acide 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et l'acide 8,15-pimaradiènoïque **P5**, ces deux derniers composés n'étant en principe pas présents dans les résines pour les raisons mentionnées précédemment (figure II-10). L'acide pimarique **P2** est généralement cité parmi les composés les plus spécifiques des Pinacées (Connan et Nissenbaum, 2003 ; Otto et Wilde, 2001 ; Romanus et al., 2009) et plus particulièrement des *Pinus* (McGovern et al., 2013), et ce en toute légitimité puisqu'il est abondant dans ces résines (Van den Berg et al., 2000). Il présente toutefois la particularité intéressante de ne pas être biosynthétisé par quelques espèces ou variétés de *Pinus* (Joye et Lawrence, 1967 ; Mills et White, 1994), dont au moins dix à ce jour ont été mises en évidence (cf. chapitre 1, tableau I-4). Nous pouvons citer en exemple *Pinus halepensis*, *Pinus brutia* (Joye et Lawrence, 1967), tous deux présents en Europe et notamment sur le pourtour du bassin méditerranéen (cf. annexe 1, tableau A-1)[55], *Pinus cembra* d'Europe centrale (Steigenberger, 2013), *Pinus edulis*, présent au sud-ouest des États-Unis (Hafizoğlu et Holmbom, 1987) et *Pinus merkusii*, un pin du sud-est de l'Asie (Coppen et al., 1993 ; Wiyono et al., 2006). Une observation plus attentive des résines de *Pinus* a d'ailleurs montré que, mis à part dans ces espèces particulières, le rapport de la concentration d'acide pimarique **P2** par rapport à son épimère, l'acide sandaracopimarique **P3**, était supérieur à 2 dans toutes les espèces de *Pinus*, permettant alors de ce fait de les distinguer des autres genres de Pinacées (Helwig et al., 2008 ; Van der Werf et al., 2000), pour lesquels ce rapport est inférieur à 2 ou nul (Hafizoğlu et Holmbom, 1987 ; Mills, 1973 ; Steigenberger, 2013). Selon l'étude présentée dans le tableau I-4 du chapitre 1, il semble toutefois plus approprié, pour les résines dont le rapport de l'acide pimarique **P2** par rapport à l'acide sandaracopimarique **P3** est supérieur à 2, de restreindre à une identification de *Pinus*, sous-genre *Pinus*.

Nous avons donc mesuré les rapports acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** pour les différents échantillons de goudrons et résines de référence analysés dans le cadre de ces travaux (figure II-56). Une quantification absolue n'ayant pas été mise en œuvre, ces rapports ont été déterminés sur la base des aires des pics sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121, correspondant au pic de base des spectres de masse de ces deux molécules (Van den

[55] On notera que la distinction de ces espèces n'est au final pas si aisée, quelques variétés de ces espèces particulières pouvant éventuellement présenter une faible proportion d'acide pimarique (Papajannopoulos et al., 2001 ; Reunanen et al., 1996 ; Tsanaktsidis et al., 2013).

Berg, 2003 ; Bérubé-Gagnon, 2006). Les rapports sont tous supérieurs à 2, à l'exception des deux occurrences provenant des genres *Picea* (ER3) et *Cedrus* (ER4), ainsi que de la résine de *Pinus brutia* E-Ku-1 et du goudron de *Pinus halepensis* E-FM-1, en cohérence avec les données de la littérature précédemment mentionnée. Il est d'autre part extrêmement intéressant de constater que tous les échantillons de goudrons préparés à partir de *Pinus sylvestris* présentent des rapports élevés et supérieurs à 5.

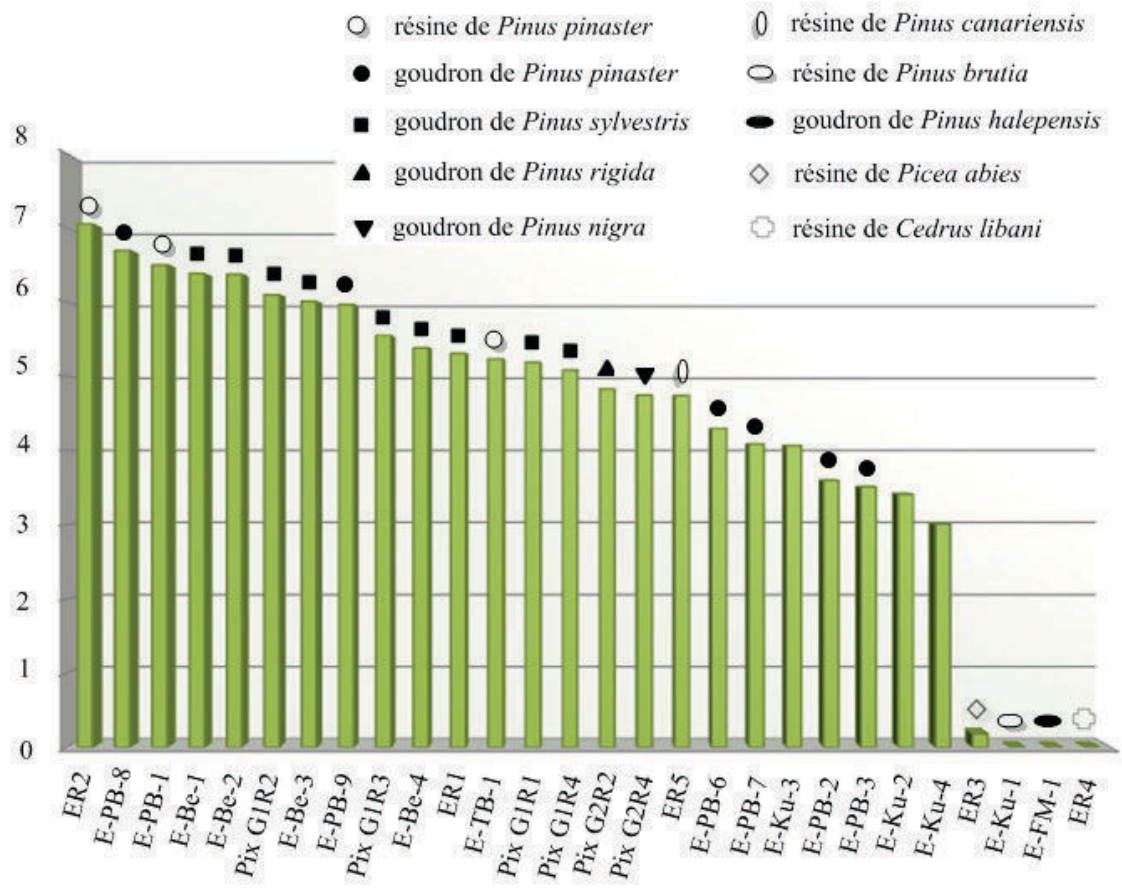


Figure II-56 : Valeurs du rapport Aire (acide pimarique P2) / Aire (acide sandaracopimarique P3) calculées pour les échantillons de goudrons et résines de référence. Les pics ont été intégrés sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121.

Les échantillons dont l'origine est le *Pinus pinaster* présentent quant à eux des rapports disparates, les valeurs étant globalement plus élevées dans le cas des résines (jusqu'à plus de 7 pour ER2) et centrées entre 3,5 et 4,5 pour quatre des occurrences de goudrons de *Pinus Pinaster*. Cette observation semble suggérer une tendance à la diminution du rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** pour une même espèce lors de la chauffe des acides résiniques. C'est d'ailleurs ce que confirment les données d'Egenberg et al. en 2002. L'étude consistait à étudier la composition moléculaire d'un goudron de *Pinus sylvestris* prélevé à différents temps de fabrication. Ainsi, entre le début de production où la

température moyenne dans le four à poix est de 100 °C, et la dernière récolte réalisée, où la température dans le four atteint en moyenne 380 °C, la valeur du rapport acide pimarique / acide sandaracopimarique (calculé par quantification relative) décroît de 5 à 2,7. Ainsi, si le rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** semble être un critère de choix pour la détermination de l'origine taxonomique d'un matériau résineux, il est dépendant de la nature de l'échantillon (résine / poix) mais aussi de la température de chauffe et donc du mode de préparation utilisé. Nous verrons d'ailleurs dans la partie IV de ce chapitre les différents critères moléculaires pouvant éventuellement conduire à une détermination de ce paramètre critique pour l'identification des matériaux archéologiques.

III.1.3. Les phénols

La présence de dérivés phénoliques (tels que la vanilline **Ph8**) dans l'échantillon de résine de *Picea abies* **ER3** est relativement inhabituelle. La présence de dérivés phénoliques peut être mise en parallèle avec l'identification d'un lignane, le pinorésinol élué en fin de chromatogramme (figure II-48). Ainsi que nous l'avions précédemment noté (cf. chapitre 1), il est possible la présence de tels composés soit en relation avec une nature particulière de cet échantillon qui pourrait correspondre, par exemple, à de la résine exsudée par des cals de cicatrisation. La présence de ces molécules ne doit pas conduire à remettre en cause la validité des critères moléculaires précédemment décrits mais plutôt à souligner l'importance de toujours se baser sur une combinaison de plusieurs critères pour une identification fiable des matériaux archéologiques. En ce qui concerne la présence, plus fréquente, de composés phénoliques dans des goudrons, la nature du bois utilisé pour la préparation du goudron semble avoir une influence certaine sur l'abondance relative de ces composés. Ainsi, le goudron de *Pinus rigida*, par exemple, est extrêmement riche en composés de type phénolique, par comparaison avec les goudrons de *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* ou *Pinus pinaster*.

III.2. INFLUENCE DE L'ORIGINE GÉOGRAPHIQUE SUR LES PROFILS MOLÉCULAIRES

III.2.1. Terpènes volatils

L'analyse des terpènes volatils, et tout particulièrement des monoterpènes a déjà démontré son utilité certaine dans l'identification d'une source botanique (partie III.1.1), mais également géographique (Nerg et al., 1994 ; Tobolski et Hanover, 1971). On notera que la présence de δ-cadinène **S16** chez E-TB-1, absent dans tous les résidus de résines et goudrons

de *Pinus pinaster* provenant du site archéologique de Petre du Bin (E-PB-1 à E-PB-9, cf. annexe 6), pourrait éventuellement être liée à l'origine géographique quelque peu différente de cet échantillon. L'usage du paramètre « terpènes volatils » pour l'évaluation de l'origine géographique, tout comme taxonomique, reste toutefois extrêmement délicat de mise en œuvre en contexte archéologique en raison de pertes liées à la volatilité de ces terpènes, et ce, même en usant d'un protocole adapté.

III.2.2. Profil diterpénique

Il est intéressant de constater qu'une même espèce peut être à l'origine de la sécrétion de résines de compositions moléculaires diterpéniques significativement différentes (Bernard-Dagan et al., 1971), complexifiant de ce fait l'identification d'une source botanique sur la base de sa constitution en terpènes. Derrière cette simple notion de géographie, se cache en fait un assemblage complexe de paramètres environnementaux influençant manifestement la proportion de certains diterpènes, comme la température ou encore le niveau des précipitations (Arrabal et al., 2005). Ainsi, dans les régions présentant des cycles saisonniers marqués, à l'image des régions européennes, les variations moléculaires peuvent être visibles et perturber de façon importante des paramètres moléculaires généralement utilisés pour l'identification de résines ou de goudrons (Nerg et al., 1994). L'influence du milieu environnemental n'explique toutefois qu'une partie de la variabilité de la composition moléculaire des goudrons issus d'une même source biologique, ainsi qu'en témoignent, par exemple, les proportions relatives de l'acide pimarique **P2** par rapport à l'acide sandaracopimarique **P3** dans les trois échantillons de goudrons de *Pinus sylvestris* en provenance de la même forêt du Kummersdorf en Allemagne, variant de 5,1 à 6,1.

Pour conclure, il semble a priori difficile de pouvoir se baser sur des critères moléculaires pour déterminer la provenance de goudrons archéologiques dans la mesure où, notamment, l'influence des paramètres environnementaux sur la biosynthèse des composés terpéniques n'est pas bien connue et maîtrisée. D'autre part, les effets de l'origine géographique du goudron sur les distributions moléculaires restent difficiles à distinguer d'autres effets liés, par exemple, aux procédés de fabrication. Néanmoins, la possible influence de l'origine géographique sur les distributions moléculaires de goudrons archéologiques reste un aspect à garder à l'esprit pour des études portant sur ce type de substances.

IV. CRITÈRES MOLÉCULAIRES POUR L'ÉVALUATION DE LA MÉTHODE DE PRÉPARATION

Ainsi que nous l'avions abordé au cours du chapitre 1, les méthodes de préparation employées pour la fabrication des goudrons de Pinacées peuvent être diverses. Étant le reflet des connaissances technologiques des civilisations qui les emploient, il est extrêmement intéressant de rechercher des outils permettant éventuellement d'approcher la méthode de production employée pour un matériel de type goudron ou résine retrouvé en contexte archéologique. D'autre part, ainsi que nous avons pu l'aborder dans la partie précédente, les conditions de chauffe appliquées sur un échantillon semblent influencer la composition en certains diterpènes ayant un potentiel diagnostique probable quant à la définition de l'origine taxonomique, nous voulons ici parler de la proportion relative de l'acide pimarique **P2** par rapport à l'acide sandaracopimarique **P3**. Ainsi, quoi de plus intéressant que de mettre en évidence des paramètres moléculaires indicateurs d'une température de chauffe ? Nombreux sont les scientifiques s'étant déjà intéressés à cette notion spécifique. Nous présenterons donc en première partie un résumé des données connues avant de nous attarder sur quelques paramètres que nous avons pu mettre en évidence au cours de notre étude, concernant d'une part l'influence de la température, et, d'autre part, l'influence du processus même de chauffe.

IV.1. DONNÉES DE LA LITTÉRATURE

Les diterpènes majoritaires des échantillons de goudrons étant les hydrocarbures aromatiques et les acides résiniques, ils ont de ce fait été aussi les plus étudiés pour observer l'influence de la température de chauffe. Nous verrons successivement l'influence de ce paramètre sur les distributions de ces deux familles de composés diterpéniques, puis sur les proportions relatives de ces deux familles.

IV.1.1. Profil des hydrocarbures aromatiques

L'ensemble des hydrocarbures aromatiques formés par chauffage des acides résiniques, soit le 19-norabiétatriène **H1**, le 19-norabiétatétraène **H2**, le 18-norabiétatriène **H3**, le tétrahydrorétène **H4** et le rétène **H5**, sont présents dès les premiers stades de la fabrication d'un goudron, et leurs proportions par rapport aux acides résiniques augmentent au fur et à mesure de la production (Egenberg et Glastrup, 1999). Le rétène **H5**, totalement aromatisé, présente l'augmentation de proportion la plus forte et sa concentration élevée dans un goudron est ainsi un très bon indicateur de chauffe poussée.

IV.1.2. Proportions relatives des acides résiniques

Ainsi que nous l'avions évoqué au cours du chapitre 1, la température de chauffe a un impact évident sur la composition en acides résiniques de la famille de l'abiétane. Des expériences de simulation de chauffage en laboratoire d'acides résiniques individuels ont ainsi montré une isomérisation de ces molécules dès des températures supérieures à 150 °C, aboutissant à un équilibre apparent vers 200 °C entre l'acide abiétique **A1**, l'acide lévopimarique **A2**, l'acide palustrique **A3** et l'acide néoabiétique **A4**. En quelques heures à 200 °C, cet équilibre est atteint lors de ces expériences en laboratoire (Loeblich et al., 1955 ; Takeda et al., 1968). Le mélange est alors dominé par l'acide abiétique **A1** à plus de 80 %, et ce peu importe la composition du mélange initial (figure II-57). On constate aussi que, dans ces conditions, l'acide lévopimarique **A2** est totalement isomérisé dès 30 minutes à cette température. Dès lors que la température de chauffage dépasse 230 °C, de nouveaux processus apparaissent et de l'acide déhydroabiétique **A5** est formé à partir de ces acides diéniques (Chen, 1992 ; Holmbom et al., 1974). Les profils de goudrons de Pinacées sont donc caractérisés par une augmentation de la proportion d'acide déhydroabiétique **A5** et une diminution de la proportion d'acide abiétique **A1** au cours de l'évolution de la chauffe (Egenberg, 1997).

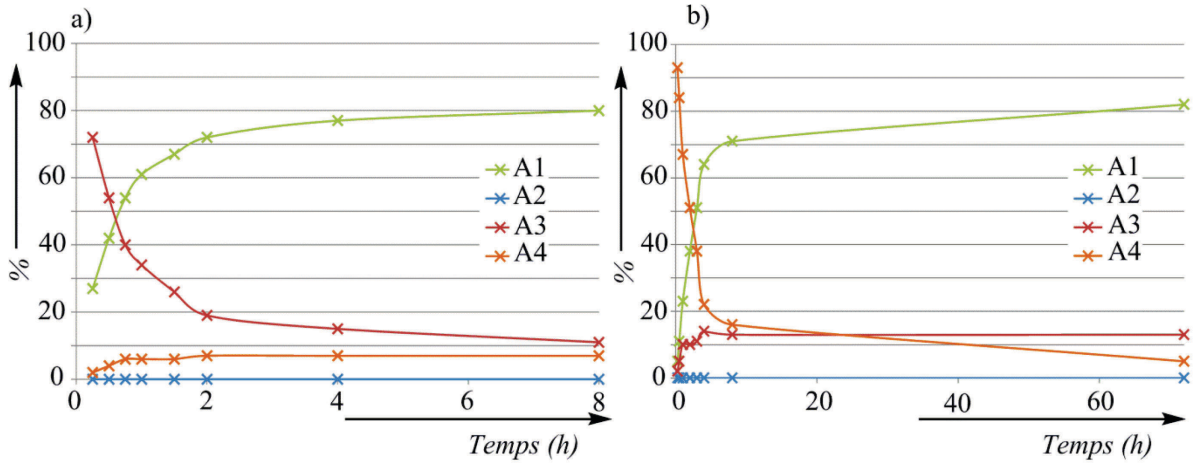


Figure II-57 : Évolution de la composition en acides diterpéniques (A1 : acide abiétique ; A2 : acide lévopimarique, A3 : acide palustrique ; A4 : acide néoabiétique) au cours du temps lors d'un chauffage constant à 200 °C a) d'acide palustrique A3 (données tirées de Joye et Lawrence, 1961) ou b) d'acide néoabiétique A4 (données tirées de Loeblich et Lawrence, 1957).

En ce qui concerne les dérivés acides de la famille du pimarane, les concentrations de chacun des composés **P1** (acide isopimarique), **P2** (acide pimarique) et **P3** (sandaracopimarique) décroissent globalement lors d'une préparation de goudron en conditions réelles de préparation de poix (Egenberg, 1997) tout comme lors de simulations de

pyrolyse de résine de *Pinus halepensis* en laboratoire (Beck et al., 1997). Le rapport des concentrations **P2**/**P3** diminuant avec la chauffe (partie III.1.2.e), on peut toutefois supposer que l'acide pimarique **P2** est plus rapidement dégradé que l'acide sandaracopimarique **P3**. On note également une augmentation des proportions des acides 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et 8,15-pimaradiènoïque **P5**, issus des réactions d'isomérisation touchant **P1**-**P3**, dans les premiers instants du chauffage, eux aussi étant finalement dégradés à haute température (Beck et al., 1997).

Une chauffe extrême des goudrons de Pinacées conduit en définitive à appauvrir le goudron de tous les acides résiniques à l'exception de l'acide déhydroabiétique **A5** (figure II-58), parfois le seul à être préservé dans le profil moléculaire des acides résiniques (Beck et al., 1997).

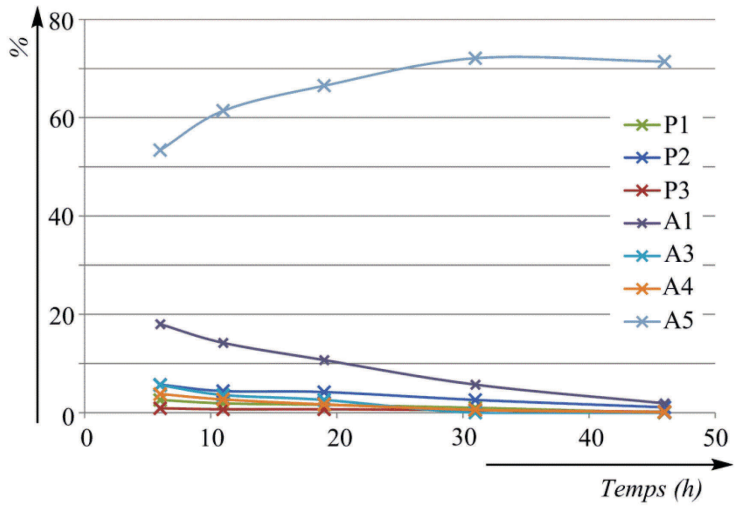


Figure II-58 : Évolution de la proportion des principaux acides résiniques au cours du temps dans le cadre d'une préparation de goudron (Egenberg et Glastrup, 1999).

IV.1.3. Impact de la chauffe sur la proportion d'acides résiniques par rapport aux hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques ne sont, ainsi que nous avons précédemment pu le constater, pas ou quasiment pas présents dans les résines de Pinacées. Ils sont donc formés par chauffe lors de la préparation des goudrons, le degré de décarboxylation des acides résiniques augmentant drastiquement avec la température de chauffage (tableau II-4). La décarboxylation des acides diterpéniques des goudrons est d'ailleurs quasiment complète (à 95 %) après 30 minutes à 450 °C, une quantité significative de rétène **H5** de près de 25% étant formée à cette température selon l'étude de Beck et al. (1997). Quelques études se basent ainsi sur la proportion de ce qui est nommé « les neutres », c'est-à-dire la proportion

des composés terpéniques ne comportant pas de fonction acide, par rapport aux acides résiniques, pour définir la température de fabrication d'un goudron (Beck et al., 1999 ; Beck et Borromeo, 1990). Cette méthode efficace doit toutefois être appliquée avec une attention extrême dans le cas d'échantillons archéologiques pour lesquels les hydrocarbures aromatiques peuvent être potentiellement formés par des processus non liés à la préparation de la poix (i.e. altération diagénétique).

Température (°C)	Temps (heures)	$\frac{\sum \text{acides diterpéniques}}{\sum \text{neutres}}$	$\frac{A1 + A5}{H5}$
50	6	30,1	39,7
160	11	16,4	24,4
250	19	9,5	16,8
300	31	6,5	10,6
300	46	3,4	5,0

Tableau II-4 : Évolution des rapports Acides résiniques / « neutres » et (Acide abiétique A1 +acide déhydroabiétique A5) / rétène H5 au cours d'une production de goudron en four de combustion sur aire carrelée (Egenberg et Glastrup, 1999).

La notion de décarboxylation reste toutefois étroitement reliée à la durée de pyrolyse et au four utilisé. En effet, dans l'étude pré-citée (Beck et al., 1997), une pyrolyse dans un four de laboratoire a été mise en œuvre. Une étude ultérieure (Beck et al., 2002), pour laquelle la pyrolyse du bois est faite en conditions réelles (au musée d'archéologie expérimentale de Berlin), donne en effet lieu à des résultats quelque peu différents, puisque, par le procédé double-pot, où la pyrolyse de bois atteint des températures maximales de 700 °C, la proportion globale d'acides résiniques est encore très largement supérieure à 70 %. Des variations dans la proportion de diterpènes décarboxylés sont donc d'ailleurs aussi visibles lorsque l'on s'intéresse aux différentes méthodes de production, celles-ci présentant invariablement des températures dissemblables à l'intérieur de la chambre de combustion. C'est par exemple très nettement le cas entre le procédé de combustion sur aire carrelée (en moyenne 400 °C à l'intérieur de la chambre) et le procédé double-pot (en moyenne 700 °C à l'intérieur de la chambre). Pour deux goudrons fabriqués selon ces deux procédés, le rapport de la somme des acides diterpéniques par rapport à la somme des hydrocarbures diterpéniques passe ainsi de 42,8 à 8,0 (Beck et al., 2002).

Dans le cas de notre étude, nous préférons utiliser un autre paramètre, le rapport (**A1**+**A5**)/**H5** approchant la valeur du rapport (Σ acides diterpéniques) / (Σ acides neutres),

dont la détermination nécessiterait la mise en place d'un nouveau protocole. Ainsi, si l'on considère l'étude de Beck et al. en 2002, il est notable que le rapport (**A1**+**A5**)/**H5** est égal à 43,4 pour le procédé de combustion sur aire carrelée et à 7,7 pour le procédé double-pot, ce qui est finalement assez proche des rapports précédemment obtenus entre la somme des acides et la somme des hydrocarbures diterpéniques. La même évolution parallèle est constatée dans l'étude d'Egenberg et Glastrup en 1999, montrant une corrélation très forte entre les deux paramètres évoqués (tableau II-4).

IV.1.4. Autres molécules

Les différences de procédés et ainsi de températures peuvent aussi influencer la conservation des molécules volatiles de bas poids moléculaire, telles que les monoterpènes. Ils sont ainsi plus abondants en proportion dans les poix obtenues par le procédé de combustion sur aire carrelée que dans celles obtenues par le procédé double-pot, la température de production à l'intérieur de la chambre de chauffe étant manifestement la cause des quantités moindres de ces composés préservées dans le deuxième cas (Beck et al., 2002). En ce qui concerne les méthoxyphénols issus de la dégradation de la lignine, une température plus élevée (méthode double-pot) a pour conséquence une augmentation de la proportion de méthoxyphénols libérés (Beck et al., 2002).

IV.2. INFLUENCE DES CONDITIONS DE CHAUFFE SUR LE PROFIL MOLÉCULAIRE

Les divers échantillons de référence étudiés nous ont d'une part permis de montrer l'impact sur les distributions moléculaires de la température de production régnant à l'intérieur d'un four (partie IV.2.1), mais aussi l'impact d'une combustion poussée en milieu oxydant (partie IV.2.2). Nous verrons, dans une troisième partie, l'influence particulière de la chauffe sur le profil des hydrocarbures aliphatiques, généralement peu étudiés (partie IV.2.3).

IV.2.1. Analyse d'une série d'échantillons de poix fabriqués à partir de pin sylvestre prélevés à différents temps de chauffe

Les échantillons E-Be-1 à E-Be-4 proviennent d'une même production de goudron de *Pinus sylvestris* réalisée dans un four en pierre à Bergen, et ont été prélevés à différents temps de cuisson. Ainsi que nous l'avions précédemment constaté, la température indiquée par le producteur (250 °C) ne reflète probablement pas la tendance générale dans le four, dont la température doit progressivement augmenter en cours de production de goudron (Egenberg et al., 2002 ; Egenberg et Glastrup, 1999). Quelques variations moléculaires fondamentales

peuvent être mises en évidence entre ces quatre échantillons récupérés au cours de la production (figure II-59).

Une première différenciation évidente et visuelle vient du caractère semi-aqueux de l'échantillon E-Be-1, le premier de la série (Egenberg, 1997 ; Egenberg et al., 2002), alors que les trois autres échantillons de goudrons présentent un aspect noir luisant homogène. En termes moléculaires, le caractère beaucoup plus hydrophile de ce premier fluide produit est d'ailleurs marqué par une prédominance très nette des composés de type sucres ou anhydrosucres (**AS1** à **AS4** ; figures II-23 et II-24), ces derniers prédominant largement le profil global de l'échantillon E-Be-1. Ces molécules sont encore présentes dans les autres échantillons de cette série de poix fabriquées à Bergen, bien que d'intensité moins prononcée, dénotant ainsi la particularité extrême des fluides de toute première expulsion, avant un quelconque traitement ultérieur. On notera d'ailleurs que dans un contexte d'usage réel du goudron produit, la partie aqueuse de ces goudrons de première production est en général éliminée car ces poix n'ont initialement pas la consistance voulue pour l'emploi ciblé (Kurzweil et Todtenhaupt, 1992).

Outre ces anhydrosucres sont d'ailleurs détectées d'autres molécules **1** à **4**, provenant vraisemblablement de la dégradation thermique de la cellulose (Jones et al., 2010 ; Shen et al., 2013 ; Weng et al., 2013). Ces composés ne sont qu'assez rarement identifiés dans les goudrons de Pinacées[56], mais ne semblent en fait être présents qu'essentiellement en début de production, ainsi qu'en témoigne leur identification principalement dans l'échantillon E-Be-1. Il peut s'agir en effet de molécules intermédiaires dans la dégradation thermique de la biomasse cellulosique qui pourront être dégradées ultérieurement, mais remarquons toutefois qu'il s'agit de molécules de bas poids moléculaire, potentiellement sensibles à l'évaporation, que ce soit pendant la production, ou lors de l'analyse pratiquée en laboratoire. En ce qui concerne les dérivés phénoliques issus de la pyrolyse de la lignine, ceux-ci sont formés tout au long de l'expulsion du goudron, bien que l'on puisse rapporter une légère baisse de la proportion de ces composés dans l'échantillon E-Be-4.

[56] La séparation volontaire généralement mise en œuvre, et décrite auparavant, de la phase aqueuse dans les goudrons peut être aussi la cause de l'absence de ces composés dans les poix analysées.

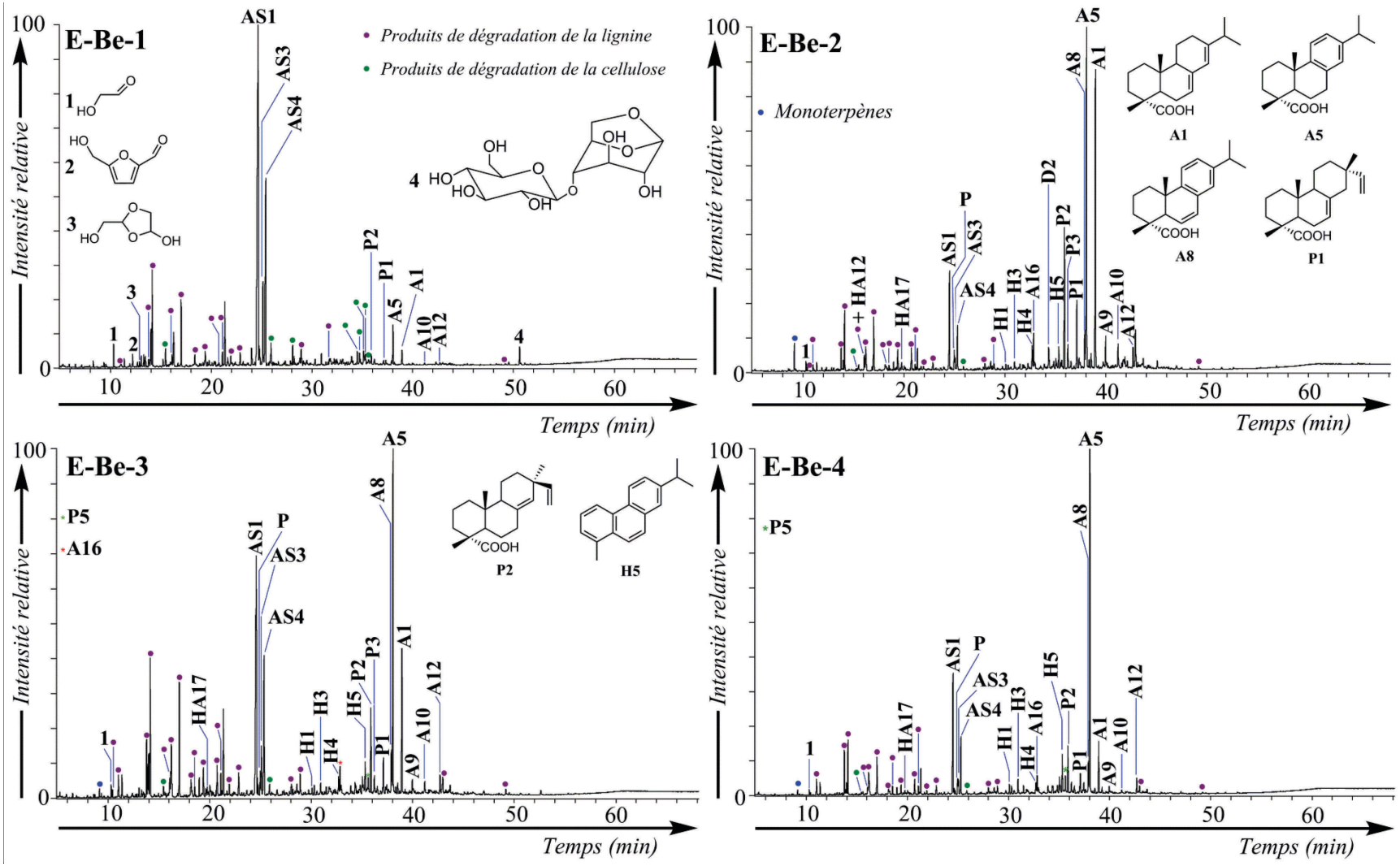


Figure II-59 : TIC des extraits organiques totaux des échantillons de poix de Bergen E-Be-1 à E-Be-4 prélevés au cours du temps lors d'une préparation de poix. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

Les diterpènes des familles de l'abiétane et du pimarane prédominent dans les échantillons E-Be-2 à E-Be-4. Au cours du processus de production du goudron, une augmentation globale de la proportion d'acide déhydroabiétique **A5**, caractéristique d'une chauffe poussée, est invariablement observée. Elle est accompagnée d'une diminution de tous les autres acides résiniques des familles de l'abiétane ou du pimarane. La diminution la plus notable est certainement celle de l'acide abiétique **A1**. Il est de ce fait intéressant de constater que le rapport **A1**/**A5**, tout comme le rapport **A1**/(**A5**+**A8**)[57] présentent une tendance générale à la décroissance avec toutefois une légère augmentation entre les échantillons E-Be-1 et E-Be-2 (tableau II-5), soulignant de nouveau le caractère tout à fait particulier de ce premier échantillon de la série. En ce qui concerne le rapport (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, celui-ci est supérieur à 40 dans les échantillons E-Be-2 et E-Be-3 et diminue à 13,1 dans le dernier échantillon de la série, ce qui est tout à fait en cohérence avec les données de la littérature (Egenberg et Glastrup, 1999) (partie IV.1.3).

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$
E-Be-1	0,69	0,40	∞
E-Be-2	0,88	0,74	44,0
E-Be-3	0,34	0,33	42,5
E-Be-4	0,09	0,13	13,1

Tableau II-5 : Évolution des rapports A1/A5, A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 au cours de la production de goudron sur le site de Bergen. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondant, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon.

Les hydrocarbures aromatiques sont quant à eux très présents dans tous les échantillons de goudrons de Bergen, une augmentation générale, reflétée par l'augmentation de la proportion de rétène, étant notée avec la durée de la chauffe. On remarquera par contre que les distributions de ces hydrocarbures aromatiques ne varient que très peu entre les quatre échantillons considérés (figure II-60). Le rétène **H5** est nettement majoritaire et ce, dès les premiers stades de la production de goudron.

[57] Le rapport **A1**/(**A5**+**A8**) présente l'intérêt de pouvoir être calculé pour tous les échantillons étudiés dans le cadre de cette étude, même ceux n'ayant subi que le fractionnement décrit dans le protocole d'analyse global et non le protocole de fractionnement plus fin en plusieurs sous-fractions (cf. partie I).

Enfin, bien que nous n'ayons pu mettre ceci en évidence sur la figure II-59 présentée précédemment, il est intéressant de noter une diminution au cours du processus de chauffe de la proportion de pimarinal **D2** dans la fraction des esters **F2.1**, le déhydroabiétate de méthyle **D5**, lié à la dégradation des polysaccharides du bois, étant lui, au contraire, bien mieux représenté dans le dernier échantillon récolté. On peut supposer en premier lieu une dégradation de certains composés thermiquement sensibles comme les aldéhydes. D'autre part, le processus thermique agit très certainement en faveur de la réaction d'estérification à l'origine de la formation particulière de ces esters méthyliques natifs et souvent utilisés comme composés diagnostiques de goudrons.

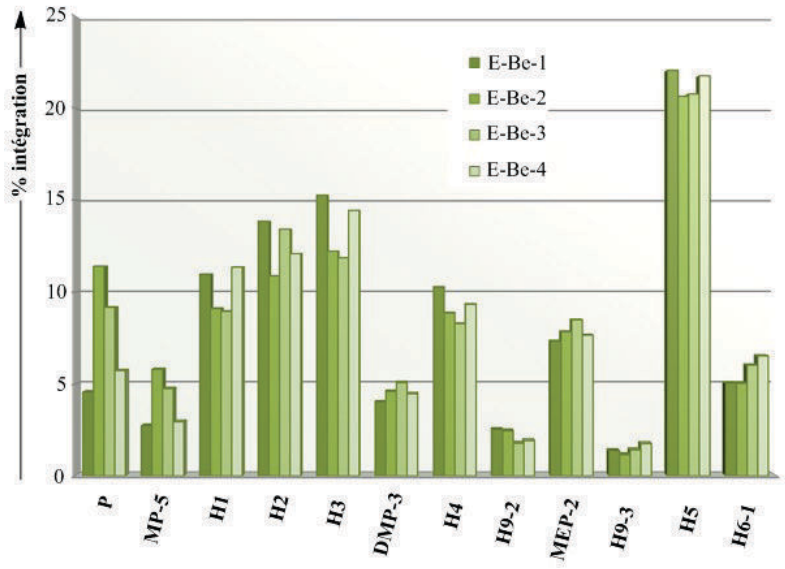


Figure II-60 : Distribution comparative de 12 hydrocarbures aromatiques présents dans les échantillons E-Be-1 à E-Be-4. Les intégrations des aires des pics ont été mesurées pour chaque molécule sur le fragmentogramme de masse spécifique qui lui correspond obtenu par GC-MS (P : *m/z* 176 ; MP-5 : *m/z* 189 ; H1 : *m/z* 159 ; H2 : *m/z* 239 ; H3 : *m/z* 159 ; DMP-3 : *m/z* 191 ; H4 : *m/z* 223 ; H9-2 : *m/z* 237 ; MEP-2 : *m/z* 220 ; H9-3 : *m/z* 237 : H5 : *m/z* 234 ; H6-1 : *m/z* 248 ; cf. annexes 8 et 12).

IV.2.2. Analyse des échantillons de poix prélevés sur le site de Petre du Bin : étude d'une carbonisation poussée en milieu oxydant

Les échantillons de poix E-PB-4 et E-PB-5 présentent visuellement un aspect carbonisé. En termes moléculaires, l'analyse globale de l'échantillon E-PB-4 montre, par rapport à un échantillon de poix non carbonisée, un enrichissement relatif des diterpènes aromatiques (le rétène **H5** est largement majeur) par rapport aux acides diterpéniques (figure II-61 et tableau II-6), caractéristique d'une chauffe intense lors de la fabrication de la poix et confirmant ainsi le caractère carbonisé de l'échantillon. L'échantillon E-PB-5, bien que présentant aussi une prédominance des molécules diterpéniques aromatiques par rapport aux

versions acides diterpéniques (figure II-61), montre tout de même un profil très atypique. On constate ainsi dans cet échantillon une proportion importante des versions oxydées des biomarqueurs diterpéniques. En effet, les 7-oxonorabiétatriènes **D3** et **D3'** sont les analogues oxydés des 19- et 18-norabiétatriènes (**H1** et **H3** respectivement, présents en quantités significatives dans E-PB-4 mais en proportion négligeable dans E-PB-5), les composés **D6** et **D7** (figure II-61) sont des versions oxydées de molécules de la famille du phénanthrène issues de l'aromatisation des composés diterpéniques. De même, si les acides résiniques natifs (identifiés dans les échantillons de résines et de poix non carbonisées) sont quasiment absents de cet échantillon, les analogues oxydés sont quant à eux bien représentés avec, par exemple, une proportion non négligeable d'acide 7-oxodéhydroabiétique **A12** (figure II-61).

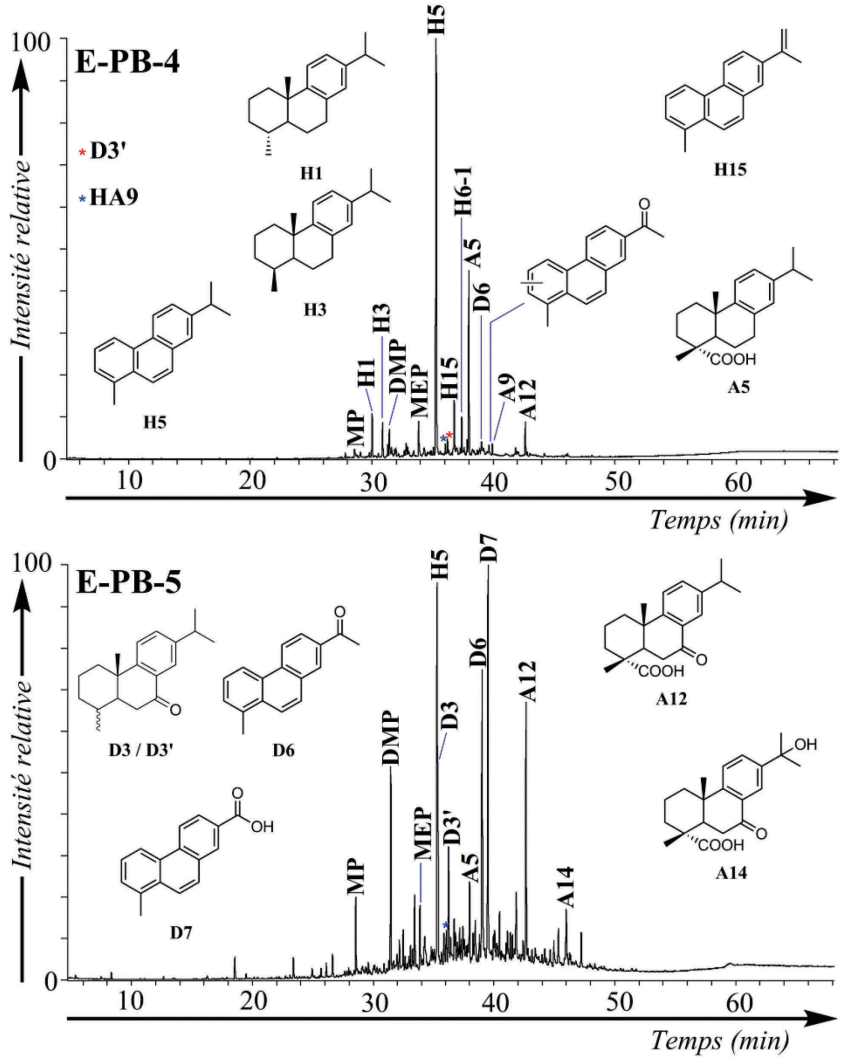


Figure II-61 : TIC des extraits organiques totaux des échantillons de poix E-PB-4 à E-PB-5 du site de Petre du bin. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

L'échantillon E-PB-5 présente donc à la fois les caractéristiques d'un échantillon carbonisé (grande proportion d'hydrocarbures aromatiques) et celles d'un échantillon oxydé. Ce phénomène d'oxydation pourrait avoir eu lieu lors de la fabrication de la poix. En effet, la production de poix se fait habituellement par chauffage de bois de conifère sous quantité limitée d'oxygène, mais il est tout à fait envisageable qu'une disposition particulière du four ait donné lieu à une arrivée d'oxygène plus importante dans le cas de cet échantillon. Cependant, on ne peut exclure que cette oxydation soit le résultat d'un vieillissement ultérieur de l'échantillon en conditions oxydantes. D'autre part, nous pouvons également envisager dans le cas de ces échantillons carbonisés qu'ils correspondent en fait à des résidus qui ont subi plusieurs cuissons dues aux utilisations successives du four pour différentes productions de poix et non à de la poix standard produite dans les fours dont ces échantillons sont issus. Ceci pourrait expliquer le caractère très aromatique et très oxydé de ces échantillons.

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5 + A8}$	$\frac{A1 + A5 + A8}{H5}$
E-PB-4	0	0	0,39
E-PB-5	0	0	0,11

Tableau II-6 : Évolution des rapports A1/A5, A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 dans deux échantillons de goudrons carbonisés E-PB-4 et E-PB-5. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondant, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon.

IV.2.3. Profil des hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures aliphatiques diterpéniques sont assez peu étudiés en contexte archéologique, à l'exception tout de même, dans un certain nombre d'échantillons de poix anciennes, de la mise en évidence de norabiétane **H*6**, diterpane résultant de processus successifs de décarboxylation et de saturation de l'acide abiétique (Dimitrakoudi et al., 2011 ; Reunanen et al., 1989 ; Robinson et al., 1987).

Il semble alors intéressant de montrer ici la diversité des profils d'hydrocarbures aliphatiques diterpéniques que les échantillons de référence peuvent présenter. Plusieurs types de profils sont mis en évidence (figure II-62):

- ✓ Le premier type de profil (exemple de ER1, goudron actuel de *Pinus sylvestris*) est largement dominé par des structures diinsaturées déméthylées (M = 258 Da) ou ayant

conservé un squelette diterpénique intact (M = 272 Da). Cette association de structures diinsaturées est aussi identifiée dans E-Ku-3, PixG1R1, PixG1R2, PixG1R3 et PixG1R4 (goudrons de *Pinus sylvestris*) ainsi que dans PixG2R2 (goudron de *Pinus rigida*) et PixG2R4 (goudron de *Pinus nigra*). Les structures monoinsaturées (M = 260 Da) sont aussi bien présentes dans ce premier profil mais l'on notera la très faible représentation des structures saturées.

✓ Ce sont les structures monoinsaturées (M = 260 Da) qui prédominent dans le deuxième type de profil, représenté par E-FM-1 (goudron de *Pinus halepensis*). Les structures diinsaturées sont alors moins importantes. On pourra aussi remarquer la très faible proportion de molécules à 20 atomes de carbone dans ce profil au profit des structures déméthylées.

✓ Le troisième type de profil, représenté par E-PB-3 (goudron de *Pinus pinaster*) présente quant à lui une importante proportion de structures monoinsaturées (M = 260 Da et M = 274 Da) dominées par des structures saturées (M = 262 Da).

✓ La large prédominance des hydrocarbures saturés (M = 262 Da, principalement) est atteinte dans le quatrième type de profil, représenté par E-PB-4. Ce type de profil concerne les échantillons E-PB-4 à E-PB-9 (goudrons de *Pinus pinaster* ayant subi un traitement thermique poussé et des conditions d'altération oxydantes).

✓ Les échantillons de poix de *Pinus sylvestris* fabriqués à Bergen (non montrés sur la figure II-62) sont inhabituels en ce sens que la contribution des hydrocarbures aliphatiques est nulle dans les échantillons E-Be-1, E-Be-2 et E-Be-3. Seuls quelques diterpènes insaturés (M = 258 Da et M = 260 Da) sont identifiés dans l'échantillon E-Be-4. À l'image des hydrocarbures aromatiques de ces échantillons ayant été fortement soumis au cracking thermique, il est possible d'envisager que le même type de phénomène de cracking aurait donc conduit à une élimination des diterpènes aliphatiques.

Cette variété de profils des hydrocarbures aliphatiques ne trouve manifestement pas son origine dans la source botanique de l'échantillon mais plutôt dans le traitement thermique subi par le bois résineux. À titre comparatif en effet, les hydrocarbures aliphatiques de tous les échantillons de résines de référence sont majoritairement des structures diinsaturées en C_{19} (M = 258 Da) ou en C_{20} (M = 272 Da ; Simoneit et al., 1986). Seuls éventuellement deux isomères du norabiétane (M = 262 Da) sont identifiés, notamment dans ER2, résine de *Pinus pinaster*. D'autre part, les échantillons présentant le profil le plus riche en diterpanes saturés sont ceux de poix E-PB-4 et E-PB-5 provenant du site de Petre du Bin, ayant subi une carbonisation poussée. Ces résultats sont donc en accord avec ce qu'avaient mis en évidence

Connan et al. (2002), à savoir qu'une carbonisation plus importante tend à la formation de structures saturées, plus stables. Ces diterpanes seraient formés par réactions de dismutation de structures diinsaturées qui conduiraient donc, d'une part, à la formation des structures aromatiques et, d'autre part, à celle de structures plus saturées (Wang et Simoneit, 1991).

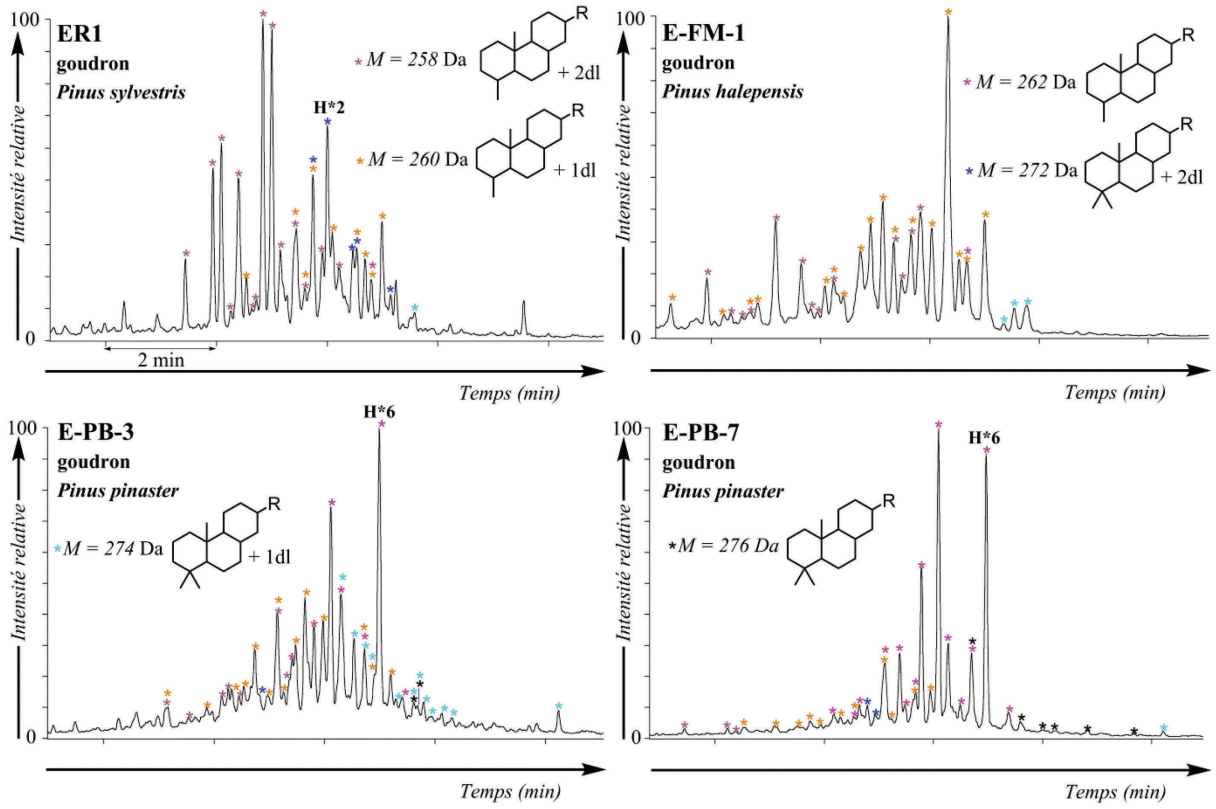


Figure II-62 : TIC partiel des fractions F1.1 de quatre échantillons de goudrons de référence, montrant quatre types de profils particuliers des hydrocarbures aliphatiques diterpéniques. Conditions : GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont données en annexe 8.

D'autres processus pourraient également jouer un rôle sur les proportions relatives entre hydrocarbures diterpéniques saturés et insaturés. Ainsi, des processus d'altération en conditions oxydantes pourraient conduire à l'élimination sélective des structures insaturées au profit des structures saturées (Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Tavendale et al., 1997b). Enfin, des conditions d'altération diagénétiques réductrices pourraient éventuellement être à l'origine de la formation d'hydrocarbures diterpéniques saturés (Simoneit et al., 1986), principalement du norabiétane (Reunanen et al., 1989). Dans ce dernier cas toutefois, les diterpanes ne seraient pas nécessairement formés par saturation progressive d'hydrocarbures diterpéniques mono- ou diinsaturés mais pourraient résulter d'un processus de décarboxylation des acides saturés tels que l'acide tétrahydroabiétique formé par réduction diagénétique de l'acide abiétique (Staccioli et al., 2000) (partie II.5.2.c).

En résumé, une bonne préservation dans un échantillon de structures insaturées pourrait être diagnostique d'une faible contrainte thermique lors de la préparation de la poix et d'un faible niveau d'altération post-production. Au contraire, une prédominance de structures saturées pourrait être soit diagnostique d'une plus forte contrainte thermique dans un échantillon bien préservé ou éventuellement d'une disparition sélective des structures insaturées ou d'une formation des structures saturées par des processus d'altération post-production.

IV.3. INFLUENCE DU PROCESSUS DE FABRICATION UTILISÉ SUR LE PROFIL MOLÉCULAIRE – EXEMPLES DE POIX DE *PINUS SYLVESTRIS*

Il est connu que les lieux et les époques sont synonymes de diversité dans les processus de fabrication de goudrons utilisés par les populations. Ainsi, à notre connaissance, il était préféré dans les régions françaises l'usage du processus double-pot, alors que les pays du Nord de l'Europe, tellement réputés pour la qualité de leur production, semblaient plus attachés à la production sur aire carrelée. Certaines méthodes sont toutefois implantées sur une aire géographique restreinte, et sont probablement issues de ce que l'on pourrait caractériser de savoir-faire régional. Les échantillons de goudrons de *Pinus sylvestris* gracieusement fournis par le musée archéologique de Berlin, PixG1R1 à PixG1R4 (tableau II-1), sont un parfait exemple de l'effet des méthodes de production sur le profil moléculaire des goudrons, l'origine géographique des arbres utilisés étant dans ces cas une variable maîtrisée. Pour rappel, les échantillons PixG1R2 et PixG1R4 ont été fabriqués selon le procédé double-pot, l'échantillon PixG1R3 a été fabriqué par combustion sur aire carrelée, et l'échantillon PixG1R1 a été préparé selon une variante sur pierre cannelée de cette méthode, apparemment utilisée dans quelques zones restreintes de l'Allemagne (Summa, 2008). Il est assez étonnant qu'aucun des échantillons étudiés ici (à l'exception de la partie aqueuse de PixG1R1), par comparaison avec ceux de la série de Bergen, ne soit riche en composés dérivés de la pyrolyse de la cellulose, tels que les anhydrosucres. Il est probable que les conditions expérimentales mises en œuvre, et, notamment, la séparation ultérieure des phases aqueuses et organiques pour les échantillons PixG1R2 à PixG1R4, soient à l'origine de cette différence.

L'échantillon PixG1R1 est effectivement très particulier en ce sens qu'il se présente sous l'aspect d'un mélange hétérogène entre une phase aqueuse et une phase organique, montrant l'aspect ordinaire d'un goudron. La présence de cette phase aqueuse, dont les constituants organiques majoritaires sont des molécules dérivées de la décomposition thermique des polysaccharides du bois (le chromatogramme en phase gazeuse n'est pas

présenté), permet le rapprochement avec l'échantillon E-Be-1, premier de la série des goudrons fabriqués à Bergen. La température de chauffe à l'intérieur d'un tel four ne devait probablement pas être extrêmement élevée, peut-être en lien avec la taille réduite de ces fours fabriqués à échelle régionale.

L'étude moléculaire de ces quatre échantillons met toutefois en avant de grandes similitudes (figure II-63). La proportion importante d'acide abiétique **A1** et de ses isomères l'acide palustrique **A3** et néoabiétique **A4** dans chacun de ces goudrons permet d'évaluer une température assez basse de production de chacun de ces matériaux, qui masque ainsi les variations éventuelles dues aux méthodes de production. Les rapports **A1**/**A5** et **A1**/(**A5**+**A8**) présentent d'ailleurs de grandes variations entre les échantillons PixG1R2 et PixG1R4, pourtant produits selon le même protocole (tableau II-7). Le rapport moléculaire qui permettrait la meilleure discrimination entre le procédé double-pot et le procédé de production sur aire est finalement le rapport (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** exprimant la proportion d'acides résiniques par rapport au rétène **H5** (tableau II-7). Selon les valeurs obtenues, la proportion d'acides résiniques serait toutefois plus importante par procédé double-pot, impliquant de ce fait un degré de décarboxylation moindre associé à une température de production plus basse que par procédé de combustion sur aire, ce qui semble en contradiction avec de précédents résultats (Beck et al., 2002). En ce qui concerne plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques diterpéniques, il est à noter que les distributions de ces molécules sont de nouveau extrêmement similaires entre les différents échantillons ici comparés.

Échantillon	Méthode de production	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$
PixG1R1	Combustion sur pierre	0,65	0,86	22,7
PixG1R2	Double-pot	0,15	0,39	62,4
PixG1R3	Combustion sur aire carrelée	0,60	0,51	24,7
PixG1R4	Double-pot	0,86	0,64	54,8

Tableau II-7 : Évolution des rapports A1/A5, A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 au cours de la production des goudrons PixG1R1, PixG1R2, PixG1R3 et PixG1R4. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondant, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon.

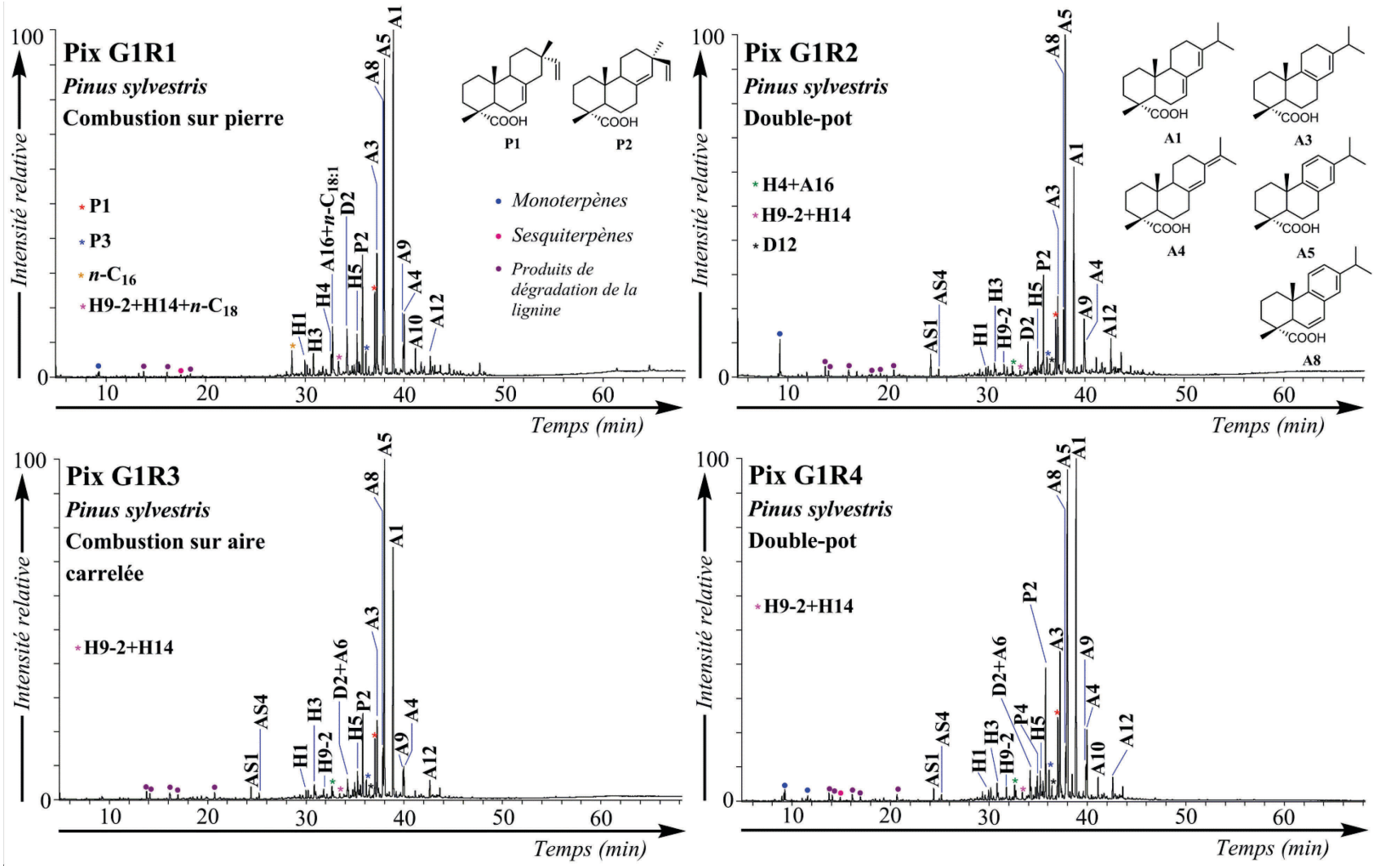


Figure II-63 : TIC des extraits organiques totaux des échantillons de poix PixG1R1 à PixG1R4. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). *n*-$C_{XX:Y}$: acide carboxylique à chaîne longue comportant XX carbones et Y insaturations. Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

V. CONCLUSIONS SUR L'ÉTUDE MOLÉCULAIRE

Ce chapitre portant sur l'étude moléculaire de goudrons et résines végétales dérivés de Pinacées permet de dresser un intéressant état de l'art, bien que ne se prétendant pas exhaustif, des paramètres moléculaires permettant la caractérisation de ce type de matériaux. Nous complétons ici cet état de l'art par la description de critères novateurs mis en évidence grâce à l'analyse moléculaire approfondie d'échantillons de goudrons et résines de Pinacées de référence. Ils permettent de discriminer résines et goudrons, d'obtenir des informations concernant l'origine botanique de ces matériaux résiniques, d'évaluer le mode de préparation employé (intensité du chauffage) dans le cas de goudrons, ainsi que le type et l'intensité des processus d'altération qui ont affecté ces matériaux.

Citons tout d'abord l'intérêt certain que l'on peut trouver dans une observation des caractères organoleptiques (aspect visuel, couleur et éventuellement aspect odorant), cette appréciation pouvant permettre de donner une orientation, bien qu'un peu grossière, de la nature du matériau. Une telle analyse subjective ne peut toutefois remplacer les apports incontestables d'une analyse moléculaire complète, basée à la fois sur une analyse globale des échantillons mais aussi, de manière complémentaire, sur une analyse moléculaire fine après divers fractionnements chromatographiques.

En premier lieu, nous avons pu mettre en évidence des paramètres permettant la distinction d'une résine par rapport à un goudron. Les goudrons de Pinacées sont principalement caractérisés (tableau II-2) par :

- ✓ Un profil d'hydrocarbures aromatiques diterpéniques marqué par la prédominance du rétène **H5** et par un rapport **H3**/**H1** évalué autour de 1,4 (lorsqu'ils ne sont pas altérés par des processus diagénétiques en conditions réductrices),
- ✓ Un profil d'acides diterpéniques marqué par une augmentation certaine de la proportion d'acide déhydroabiétique **A5** par rapport à l'acide abiétique **A1** et ses isomères,
- ✓ Une modification du profil des acides résiniques plus spécifiquement dérivés de la famille du pimarane avec la formation des acides 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et 8,15-pimaradiènoïque **P5**,
- ✓ La présence éventuelle d'hydrocarbures aromatiques polycycliques non alkylés,
- ✓ La présence de produits issus de la pyrolyse de la cellulose et de la lignine, ces composés tout particulièrement étant diagnostiques de goudron. À cet égard, une nouvelle

série de composés, les déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols (**E1**-**E3**), a été identifiée. Ces composés, combinant acides résiniques et alkylméthoxyphénols formés par pyrolyse de la lignine du bois, peuvent sans ambiguïté être interprétés comme étant de nouveaux marqueurs spécifiques de goudrons.

D'autre part, il est possible d'approcher l'origine botanique des goudrons et résines de Pinacées grâce à quelques molécules particulières, notamment des familles du labdane ou du cembrane. Ces composés caractérisent en effet généralement des matériaux issus de Pinacées d'un genre autre que *Pinus*. En ce qui concerne les *Pinus* tout particulièrement, le rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** semble avoir un important potentiel discriminant, bien qu'il soit vraisemblablement influencé par les paramètres de chauffe. Le rapport **P2**/**P3** est supérieur à 2 dans la majorité des goudrons et résines de *Pinus*, une valeur plus faible indiquant plus probablement un résidu d'*Abie*s, *Picea*, *Cedrus*, ou éventuellement *Pinus halepensis*, *Pinus brutia*. Les goudrons de *Pinus sylvestris* en début de chauffe présentent généralement une valeur de **P2**/**P3** située aux alentours de 6, plus élevée que celle caractérisant les goudrons de *Pinus pinaster* peu cuits.

Ce sont d'ailleurs les paramètres de chauffe qui font l'objet de la quatrième partie de ce chapitre. S'il semble difficile de bien caractériser les différentes méthodes de production, qui sont en effet largement influencées par les températures de récolte et ainsi variables entre le début et la fin de la production, la température mise en œuvre lors de la production en elle-même est un paramètre qu'il semble possible de mettre en relation avec des paramètres moléculaires facilement identifiables, notamment avec le pourcentage de décarboxylation des acides résiniques. Ainsi, le rapport acide abiétique **A1**/(acide déhydroabiétique **A5** + acide 6-déhydro-déhydroabiétique **A8**) présente une valeur d'autant plus proche de 0 que le goudron a subi un stress thermique important et est d'une manière générale inférieur à 1 dans les échantillons de goudrons. Quant au paramètre (acide abiétique **A1** + acide déhydroabiétique **A5** + acide 6-déhydro-déhydroabiétique **A8**)/rétène **H5**, il présente une gamme de valeurs très étendue dans les goudrons (généralement entre 10 et 60), la valeur étant d'autant plus basse que le goudron a subi un intense traitement thermique.

Nous noterons en dernier lieu que les échantillons que nous souhaitons par la suite pouvoir analyser sont issus d'un contexte ancien. Les conditions d'altération devront alors être évaluées avec précaution car sont source potentielle de modification drastique des profils moléculaires. En conditions oxydantes sont formés principalement des dérivés oxydés d'acides résiniques (exemple de l'acide 7-oxodéhydroabiétique **A12** et de l'acide 7-oxo-15-

hydroxydéhydroabiétique **A14**). La formation d'acide tétrahydroabiétique **A20** ainsi que l'augmentation importante de la proportion de 18-norabiétatriène **H3** par rapport au 19-norabiétatriène **H1** sont quant à elles un marquage moléculaire de l'altération en conditions diagénétiques réductrices.

Remarquons, d'autre part, que nous avons jusqu'alors uniquement considéré l'étude de matériaux purs. Or, l'usage de mélanges (Mills et White, 1994), que ce soit de goudrons et résines, ou un mélange de goudrons de plusieurs sources ou encore l'ajout de matériaux de nature différente (graisse, huile…), est tout à fait envisageable dans un contexte archéologique et ajoute donc un véritable défi supplémentaire pour l'étude de matériaux anciens.

Chapitre 3



Application à l'étude d'échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime

. Épaves des mers et océan d'Europe, vestiges de l'utilisation et du commerce des matériaux organiques dérivés de conifères

Il n'est pas d'explorations maritimes et commerce sans naufrages et ceux-ci font d'ailleurs partie intégrante de la vie des marins. À chaque naufrage, c'est une partie de leur histoire que ces navires entrainent avec eux dans la profondeur sombre des fonds marins. C'est cette histoire que l'on cherche aujourd'hui à reconstituer par l'étude notamment des matériaux organiques[58] qu'il est possible de retrouver et remonter à la lumière du jour. Il peut s'agir tout d'abord du bois utilisé pour la construction de la structure globale, mais aussi, et cela nous intéresse tout particulièrement, des fragments d'enduits de la coque, des cordages éventuellement enduits d'une substance organique, ou encore des amphores ou fragments d'amphores pouvant avoir conservé des traces de leur contenu passé. L'analyse de ces matériaux constitue un espoir pour répondre à des questionnements importants concernant à la fois le mode de fabrication de l'embarcation (quel procédé de calfatage*, quels matériaux), le trajet emprunté (renouvellement du revêtement ou réparation dans un arsenal « étranger » ?), mais aussi d'une manière plus large pour mieux connaitre le commerce des matériaux organiques eux-mêmes, ou, si l'on considère les amphores ou autres récipients dits « poissés » transportés à bord, le commerce d'autres substances telles que le vin. Les épaves des mers et océan d'Europe auxquelles nous nous intéresserons sont donc un véritable trésor qu'archéologues et chimistes cherchent de concert à faire parler…

Cette branche de la recherche archéologique que l'on nomme l'Archéologie navale (Pomey et Rieth, 2005) s'intéresse aujourd'hui à la fois à l'étude des navires de commerce et de guerre et aux embarcations de mer, de lac et de rivière. Elle a connu un véritable essor en France en 1966 avec la création d'un organisme spécialisé, la DRASM (Direction des Recherches Archéologiques Sous-Marines) puis en 1980 du CNRAS (Centre National de Recherches Archéologiques Subaquatiques). Ces deux organismes du Ministère de la Culture seront fusionnés en 1996 pour former le DRASSM (Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines), rassemblant ainsi l'étude des épaves en eaux intérieures ou en mer sous une même bannière. On peut comprendre alors la diversité et la complexité des problématiques de ce domaine, imaginant aisément les différences aigües qu'il peut y avoir entre l'étude par exemple d'une pirogue monoxyle en eaux intérieures et l'étude d'une frégate corsaire, capable d'embarquer des centaines d'hommes et de grandes quantités de munitions… Pour la recherche archéologique, les mêmes questions peuvent

[58] Bien entendu, l'étude des matériaux organiques n'est de loin pas le seul indicateur permettant de reconstituer l'histoire du navire. L'histoire des traditions en construction navale fait aussi l'objet de nombreuses recherches par le biais de l'étude de l'utilisation des métaux (clous, doublure du bordé*…), de l'architecture de la coque, la capacité de chargement du cargo, notamment (Van de Moortel, 2011).

toutefois se poser à chaque étude : À quelles fins l'embarcation, le navire a-t-il été construit ? Comment a-t-il été pensé ? Par quels procédés a-t-il été construit ? Qui était à bord ? Quel a été son parcours ?

Nous avons pu mettre en avant au cours du chapitre 2 un certain nombre de critères moléculaires, pour certains possédant un important potentiel diagnostique, permettant d'appréhender autant que possible la nature, l'origine, l'histoire des matériaux. Cette première approche nous permet à présent d'aborder des challenges plus importants que sont la caractérisation de matériaux archéologiques. Une présentation de la collection d'échantillons prélevés en contexte maritime sera proposée en premier lieu, avant de nous attarder plus minutieusement sur les caractéristiques moléculaires des matériaux dérivés de conifères et conservés à bord des navires, en tonneaux par exemple, puis sur celles des matériaux utilisés dans le poissage d'amphores. Nous verrons en dernier lieu plus spécifiquement les matériaux utilisés pour le calfatage* ou l'enduit des cordages.

I. COLLECTION D'ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS EN CONTEXTE MARITIME

Les côtes européennes sont, pour les archéologues spécialisés du monde maritime, un site de recherches exceptionnel avec une collection d'épaves recensées toujours en hausse (De l' Espinay, 2014 ; Loewen, 2005). C'est dans ce contexte et grâce aux partenariats avec différents organismes (DRASSM, ADRAMAR, Mary Rose Trust) que nous avons eu la chance d'avoir accès à un grand nombre de résidus organiques en provenance de diverses épaves, nous donnant ainsi un aperçu minime mais néanmoins passionnant de la vie maritime de l'Europe depuis le IVème siècle av. J.-C., avec l'exemple de l'épave de Mazotos, jusqu'au XVIIIème siècle, avec l'exemple des épaves des roches de la Natière ou de la *Jeanne-Elisabeth*.

I.1. ÉPAVE DE MAZOTOS

L'épave de Mazotos constitue l'élément le plus ancien du corpus d'épaves étudiées. Ce navire marchand date en effet de la période classique tardive (IVème siècle av. J.-C.), époque à laquelle il échoue près de la côte de Mazotos sur l'île de Chypre. Les fouilles démarrées sur le site en 2007 sous la direction de Stella Demesticha et Démétrios Michaelides (Unité de recherche archéologique de l'Université de Chypre) ont permis de mettre en évidence certains aspects de l'activité maritime à laquelle l'île de Chypre prenait part. À

l'exception de l'épave de Ma'agan Michael[59], cette nouvelle épave est en effet un des rares témoignages du commerce maritime chypriote de la période classique[60] (Demesticha, 2011). Depuis sa découverte accidentelle en 2006 par 44 m de fond à 1,5 km du rivage sur un sol sablonneux, le navire a livré une kyrielle d'amphores, au moins 500 pouvant être dénombrées, provenant pour la plupart de l'île de Chios d'après la typologie des amphores (Demesticha, 2011).

I.1.1. Échantillons étudiés

La collection d'échantillons (tableau III-1 et figure III-1[61]) prélevés à bord du navire provient donc de ces revêtements d'amphores (tessons recouverts d'une substance noire).

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-Maz-1	G0026	Prélèvement noir au fond de l'amphore N° NM0028 (P0260)	Morceau vraisemblablement assez pur, noir luisant, très dur
E-Maz-2	G0027	Prélèvement noir sur la paroi intérieure de l'amphore N° NM0087 (P0260)	Morceau vraisemblablement assez pur, noir et présentant une surface oxydée jaune clair Collant
E-Maz-3	G0028	Fragment de couche résineuse noire adhérant aux parois d'un tesson d'amphore (NM017)	Noir brillant sur les cassures Présence d'une pellicule visuellement oxydée en surface Tesson au contact de la mer
E-Maz-4	NM0161 (P0412)	Revêtement noir sur un tesson de poterie N° NM0161 (P0412)	Revêtement gratté du tesson Aspect marron ou noir par endroit
E-Maz-5	G0029	Fragment noir à texture plastique, trouvé à l'intérieur de l'amphore NM0001.	Noir luisant, odeur de fumée Colle aux doigts et coule avec la chaleur

Tableau III-1 : Présentation des échantillons en provenance de l'épave de Mazotos.

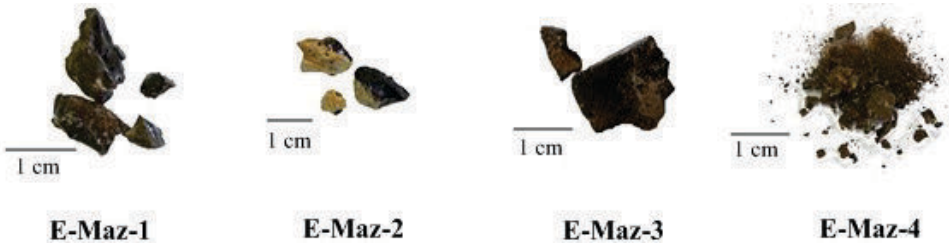


Figure III-1 : Photographies des échantillons prélevés sur l'épave de Mazotos.

[59] L'épave de Ma'agan Michael a été découverte en 1985 le long de la côte israélienne. Datée d'environ 400 av. J.-C., elle transportait à son bord des récipients en terre en provenance de Chypre (Kahanov, 1998).
[60] Période s'étendant entre le Vème et IVème siècle av. J.-C. dans l'histoire chypriote.
[61] Pas de photographie disponible pour l'échantillon E-Maz-5.

I.1.2. Objectifs spécifiques

L'objectif de l'analyse des échantillons provenant des amphores de l'épave de Mazotos est bien entendu d'identifier la nature de l'enduit appliqué, mais aussi de permettre par le biais des analyses chimiques une meilleure compréhension de la cargaison de l'épave de Mazotos et son implication pour les habitudes alimentaires des citoyens de l'île.

I.2. ÉPAVE DE GUERNESEY

L'île de Guernesey fait partie de l'archipel connu sous le nom d'îles anglo-normandes présentes au large des côtes françaises dans la Manche. Des traces d'habitation de cette île remontent à plus de 6500 ans av. J.-C. L'île sera rattachée à la Normandie, en France, au Xème siècle puis deviendra anglaise à partir du début du XIIIème siècle.

Les alentours sous-marins du port St Peter de l'île de Guernesey s'avèrent riches en sites archéologiques. C'est à cet endroit qu'a été retrouvée l'épave d'un navire gallo-romain, d'environ 25 mètres de long, daté, notamment à l'aide de la numismatique, de l'an 280 ap. J.-C. (Monaghan, 1987). Il s'agissait vraisemblablement d'un bâtiment dont la construction en chêne est issue de la tradition celtique ou gauloise, destiné au cabotage et transportant une cargaison de poix, a priori chargée sur le littoral des Landes (partie I.2.2) (Connan et al., 2002 ; Monaghan, 2010). Il aurait pris feu (un feu d'ailleurs certainement largement propagé par la poix à son bord) avant de sombrer. Ce navire ne sortira de l'oubli qu'au début des années 1980, lors des fouilles organisées entre 1984 et 1987.

I.2.1. Échantillon prélevé

Le chargement de poix de l'épave de Guernesey constitue un bel exemple de poix antique, assez peu altérée a priori car conservée sous forme de bloc. L'échantillon E-Gue-1 (tableau III-2 et figure III-2) prélevé dans le cadre de cette étude correspond à un nouvel échantillonnage par rapport à un échantillon préalablement analysé, identifié par le numéro 1457a (Connan et al., 2002).

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-Gue-1	SPPH-S0032/4	Prélèvement du chargement de poix	Bloc noir luisant recouvert d'une fine poudre jaune

Tableau III-2 : Présentation de l'échantillon en provenance de l'épave de Guernesey.



E-Gue-1

Figure III-2 : Photographie de l'échantillon prélevé sur l'épave de Guernesey.

I.2.2. Études préliminaires

La question de l'identification de l'origine géographique d'une poix ou d'une résine n'est pas récente, elle est en effet au cœur des préoccupations des archéologues depuis de nombreuses années, puisqu'elle est directement associée à la meilleure compréhension des échanges commerciaux et des voies de navigation. Cette question s'est donc tout naturellement posée lors de la découverte de cette épave sur les côtes de l'île de Guernesey, exemple rare de navire gallo-romain destiné au voyage en mer, qui présentait une importante cargaison de ce qui semblait être de la poix. Les résultats de cette étude chimique sont répertoriés dans l'étude de Connan et al. (2002) et ont conduit d'une part à confirmer la nature supposée de poix du chargement (il s'agit bien d'une poix et non de résine) et d'autre part à mettre en évidence une similarité extrême entre la poix de l'épave de Guernesey et celle contemporaine provenant du site de production de Losa dans les Landes. Ces données, confirmées par l'analyse des poteries à bord, renseignent sur le dernier voyage du navire au départ des Landes et mettent aussi en lumière le commerce certain existant dès l'Antiquité entre les différents ports d'Europe (Monaghan, 1987).

I.3. ÉPAVE DE LA BAIE DE PAMPELONNE

Cette épave a été trouvée, ainsi qu'indiqué par son nom, dans la baie de Pampelonne en mer Méditerranée près de Saint-Tropez (France) (Connan et al., 2002 ; Lequément, 1976). L'épave date de 300-400 après J.-C. et a été découverte en décembre 1974 par 65 mètres de fond, dans un environnement constitué par des boues argileuses. Son dernier voyage avait apparemment débuté en Afrique du Nord où le navire aurait probablement chargé une cargaison de produits de la mer. Le lieu du naufrage laisse envisager une destination située dans le sud de la France, quelque part sur la côte de Provence. Il s'agirait ainsi d'un intéressant témoignage du commerce en Méditerranée à cette époque entre l'Afrique et la Gaule. Une collection d'une cinquantaine d'amphores, pour la plupart poissées, a pu être remontée à la surface en provenance de cette épave.

I.3.1. Échantillon prélevé

L'échantillon E-Pamp-1 (figure III-3 et tableau III-3) provient du cœur d'un bloc de matériau résinique, selon l'observation à l'œil nu, présent dans une amphore africaine, vraisemblablement d'origine maurétanienne[62], et remplie au tiers (figure III-4). Cette amphore provenait du chargement du navire (Lequément, 1976). Il semble qu'il s'agisse de la seule amphore avec ce type de contenu sur l'épave de la baie de Pampelonne. Cette singularité permet d'envisager le contenu de l'amphore comme provision de bord et non comme cargaison destinée à la vente.

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-Pamp-1	1551b	Contenu d'amphore	Friable et jaunâtre

Tableau III-3 : Présentation de l'échantillon en provenance de l'épave de la baie de Pampelonne.



Figure III-3 : Photographie de l'échantillon prélevé sur l'épave de la baie de Pampelonne.

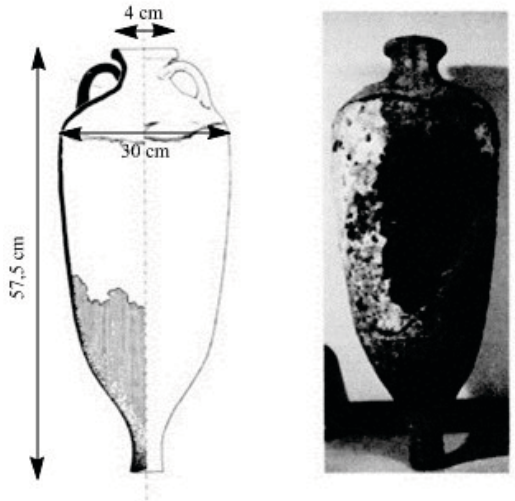


Figure III-4 : Amphore contenant de la résine provenant de l'épave de la baie de Pampelonne (source : Lequément, 1976).

[62] Pendant l'Antiquité, la Maurétanie s'étendait sur l'actuel nord du Maroc ainsi que sur le nord-ouest et le centre de l'Algérie.

I.3.2. Études préliminaires

L'échantillon a préalablement été identifié comme étant une résine de conifère non altérée (Connan et al., 2002 ; Connan et Nissenbaum, 2003) sur la base de la composition des extraits organiques, ces compositions concordant avec les résultats obtenus pour des résines de conifères actuelles de référence.

Une étude palynologique de la résine réalisée par Michel Girard (laboratoire de Palynologie, CEPAM, France) a mis en évidence une pluie pollinique extrêmement riche en pollens du genre *Pinus*, de même qu'en pollens d'olivier (genre *Olea* de l'embranchement des angiospermes) et de crucifères (Connan, communication personnelle). Cette association de taxons divers présente à la fois des caractéristiques de paysages floristiques variés et de milieux anthropisés. Ainsi que l'explique Michel Girard, l'assemblage pollinique a pour source le domaine méditerranéen par la présence de pollens de gymnospermes, avec une représentation de *Pinus pinaster* et du genre *Cupressus*, et d'angiospermes, notamment représentés par les genres *Olea*, *Pistacia* (pistachiers), *Phillyrea* (filaires)[63], *Thymelea* (thymélée), *Tamarix* (tamaris) et des espèces spécifiques telles que *Quercus ilex* (chêne vert), *Quercus coccifera* (chêne des garrigues), *Ecballium elaterium* (concombre d'âne). Le domaine médio-européen[64] est aussi représenté par la présence de pollens de *Fagus* (hêtre), *Betula* (bouleau) et des espèces *Quercus robur* (chêne pédonculé) et *Quercus pubescens* (chêne pubescent). Enfin, le taux élevé de pollens de crucifères (famille des *Brassicaceae*) dans cet assemblage pollinique est caractéristique de milieux anthropisés. Cet assemblage extrêmement inhabituel appuie l'hypothèse de cultures de navette, colza, moutarde ou autres, par exemple à proximité du lieu de prélèvement de la résine (Connan, communication personnelle).

Cette diversité des pollens identifiés dans le bloc de résine reflète bien la difficulté de l'usage des études polliniques pour la définition de l'espèce productrice. Le contenu de l'amphore a ici sans doute agi comme piège à pollens de l'environnement proche ou plus lointain et il serait erroné de rechercher une corrélation directe entre le bloc de résine et les taxons représentés par les pollens.

[63] Plantes de la famille des Oleacées (*Oleaceae*), assez proches en termes de caractéristiques des oliviers.
[64] Zone de végétation du centre de l'Europe.

I.4. LE MARY ROSE

Le *Mary Rose* est un bateau, dont le début de construction date de 1510, de la famille des Tudor et qui a appartenu à la flotte du roi Henri VIII d'Angleterre. Avec 38,5 mètres de long et une capacité de 700 tonneaux* sur sa fin de vie, le *Mary Rose* était bien le fleuron de la marine royale anglaise. Après 34 ans d'activité militaire, le navire coule toutefois dans le bras de mer « le Solent » le 19 juillet 1545 (île de Wight, Manche, côte Sud de l'Angleterre), alors que la flotte française partait à l'assaut des côtes anglaises. Le naufrage a lieu à proximité des côtes, sous les yeux du roi impuissant, qui voit sombrer son bâtiment favori et périr quasiment la totalité de l'équipage, qu'il s'agisse de marins ou de soldats, puisque seuls 30 hommes sur les 415 à bord réussiront à survivre. Les causes de ce naufrage sont quant à elles mystérieuses et ont fait l'objet de nombreux différents, principalement entre français et anglais : navire pris sous les feux ennemis des français, ou manœuvre malencontreuse ayant causé la perte d'un des plus beaux vaisseaux royaux ? De récents travaux tendent toutefois à corroborer la deuxième hypothèse (Bell et al., 2009).

Découverte en 1971 par 12 mètres de fond, c'est en 1982 que l'épave a finalement pu être remontée à la surface au terme d'une opération colossale. L'environnement sédimentaire anaérobique dans lequel elle a été enfouie a permis la bonne conservation du bateau et des reliques archéologiques à son bord (ossements humains, restes culinaires, jeux, chapelets, arcs, flèches…) (Evershed et al., 1985 ; Robinson et al., 1987), fournissant ainsi une photographie exceptionnelle de la vie à l'époque des Tudor.

I.4.1. Études préliminaires

Après la découverte du *Mary Rose*, l'équipe de géochimie organique de Bristol, dirigée par le professeur Geoffrey Eglinton, s'intéresse à l'identification des matériaux de type goudrons retrouvés sur l'épave (enduits d'un câble à ancre, contenu de tonneau, prélèvements du calfatage* et de l'espalmage*). C'est très probablement la première étude chimique détaillée rapportée sur ce type de substances en contexte archéologique (Evershed et al., 1985). Les analyses par GC-MS de même que le contexte historique et géographique de la construction du *Mary Rose* laissent envisager la probabilité de goudrons dits de « Stockholm » fabriqués par chauffe à haute température de bois de *Pinus sylvestris*. L'Angleterre possède en effet en propre sur son territoire ce type de Pinacées, et est d'autre part au XVIème siècle en commerce avec la Russie, notamment pour les goudrons qui y sont fabriqués à partir de *Pinus sylvestris* (Evershed et al., 1985 ; Robinson et al., 1987).

I.4.2. Les cordages prélevés

Trois échantillons de cordages ont été prélevés sur l'épave du *Mary Rose* (tableau III-4 et figure III-5).



Figure III-5 : Photographies des échantillons prélevés sur l'épave du *Mary Rose*.

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-MR-1	MR 79 A610	Fils de carets de l'extérieur d'un câble à ancre trouvé sur le pont supérieur	Aspect vitrifié noir à la surface des fils
E-MR-2	MR 79 A610	Fils de carets de l'intérieur d'un grelin*	Aspect jaunâtre un peu granuleux à la surface des fils
E-MR-3	MR 81 A1943	Petit grelin* trouvé dans la soute	Aspect vitreux à la surface des fils Humide, séché pendant 10 heures sous flux d'azote

Tableau III-4 : Présentation des échantillons en provenance de l'épave du *Mary Rose*.

I.4.3. Objectifs spécifiques

Les fils de carets sont a priori enduits d'une substance organique résineuse (Sanders, 2010) et il s'agit donc bien sûr de déterminer la nature de cet enduit par la recherche de biomarqueurs spécifiques. Un intérêt archéologique spécifique dans le cadre de cette étude des cordages provenant du *Mary Rose* réside aussi dans la recherche sur la façon d'enduire les fils (notamment par l'étude de E-MR-1 et E-MR-2, prélevés sur l'extérieur ou l'intérieur d'un cordage, respectivement), c'est-à-dire fil à fil ou globalement en fin de chaîne de fabrication ainsi que nous l'avons évoqué au chapitre 1.

I.5. La Chrétienne E

L'épave Chrétienne E, dite *de Barberousse*, a été retrouvée près de la balise du même nom dans les eaux d'Agay dans la commune de Saint Raphaël (Var, France). Elle a été vraisemblablement repérée pour la première fois en 1960 au cours d'une plongée, à une vingtaine de mètres de profondeur, dans un environnement de roches et de posidonies (plantes

aquatiques) (Guérout et al., 2012 ; Santamaria, 2002). Au moins onze autres épaves ont été retrouvées sur ce site au niveau du Cap Dramont (Grimaud et al., 2009). Elles appartiennent toutefois à une période plus ancienne puisqu'elles ont été datées entre le IIe siècle av. J.-C. et le Ve siècle ap. J.-C.. La Chrétienne E date, quant à elle, du XVIème siècle (elle aurait a priori coulé aux alentours de 1545) et appartenait au contexte du Nord de la Méditerranée occidentale. Malgré un mauvais état de conservation, quelques vestiges archéologiques intéressants ont pu être retrouvés, tels que des restes humains, de la céramique, au moins quatre ancres et des canons au nombre de neuf ainsi que de la monnaie, notamment d'origine italienne. Quant à l'origine du bâtiment, deux hypothèses ont été proposées. Il pourrait s'agir d'un navire de la flotte de Kheir-ed-Din, amiral de la flotte ottomane plus connu sous le surnom de Barberousse (Fighiera, 1984), allié de François 1er lors du siège de Nice[65] en 1543 ou d'un navire de la flotte d'Andréa Doria, amiral gênois, qui porte lui, secours à Nice (Santamaria, 2002). Cette deuxième hypothèse semble privilégiée, les archives historiques répertoriant en effet des pertes parmi la flotte de l'amiral Andréa Doria, alors que Kheir-ed-Din n'aurait, quant à lui, perdu aucun vaisseau (Santamaria, 2002).

L'échantillon E-Ch-1 (tableau III-5) provient de l'enduit de la coque, placé entre le bois et un revêtement de feuilles de plomb. Un prélèvement de la feuille de plomb (E-Ch-2) (tableau III-5 et figure III-6) a été réalisé pour mieux cerner l'assemblage métallique utilisé.

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-Ch-1	n.d.	Prélèvement d'enduit de coque	Mélange très hétérogène, poudre noire associée à de nombreux grains blancs, grisâtres ou rouge-brun
E-Ch-2	n.d.	Doublage en plomb	

Tableau III-5 : Présentation des échantillons en provenance de l'épave Chrétienne E (n.d. : donnée non rapportée).

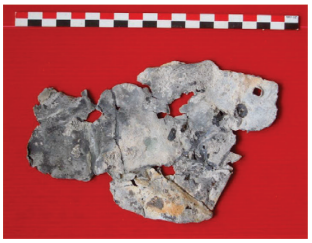


Figure III-6 : Photographie du doublage en plomb (Guérout et al., 2012).

[65] Nice est à cette époque un fief du duc de Savoie, vassal de l'empereur d'Allemagne Charles Quint (Fighiera, 1984).

I.6. LES ÉPAVES DES ROCHES DE LA NATIÈRE

Le port de Saint-Malo, grand port du royaume de France depuis au moins le XVIème siècle (Durand, 1917), n'en souffre pas moins de la dangerosité des lieux, par les vents violents et les bancs de roche affleurant que l'on y trouve. Ainsi, rien d'étonnant à ce que soient découverts en 1995 deux trésors d'envergure, à proximité du grand chenal d'accès à Saint Malo, vers le site des roches de la Natière, considéré comme un véritable « piège à bateaux ».

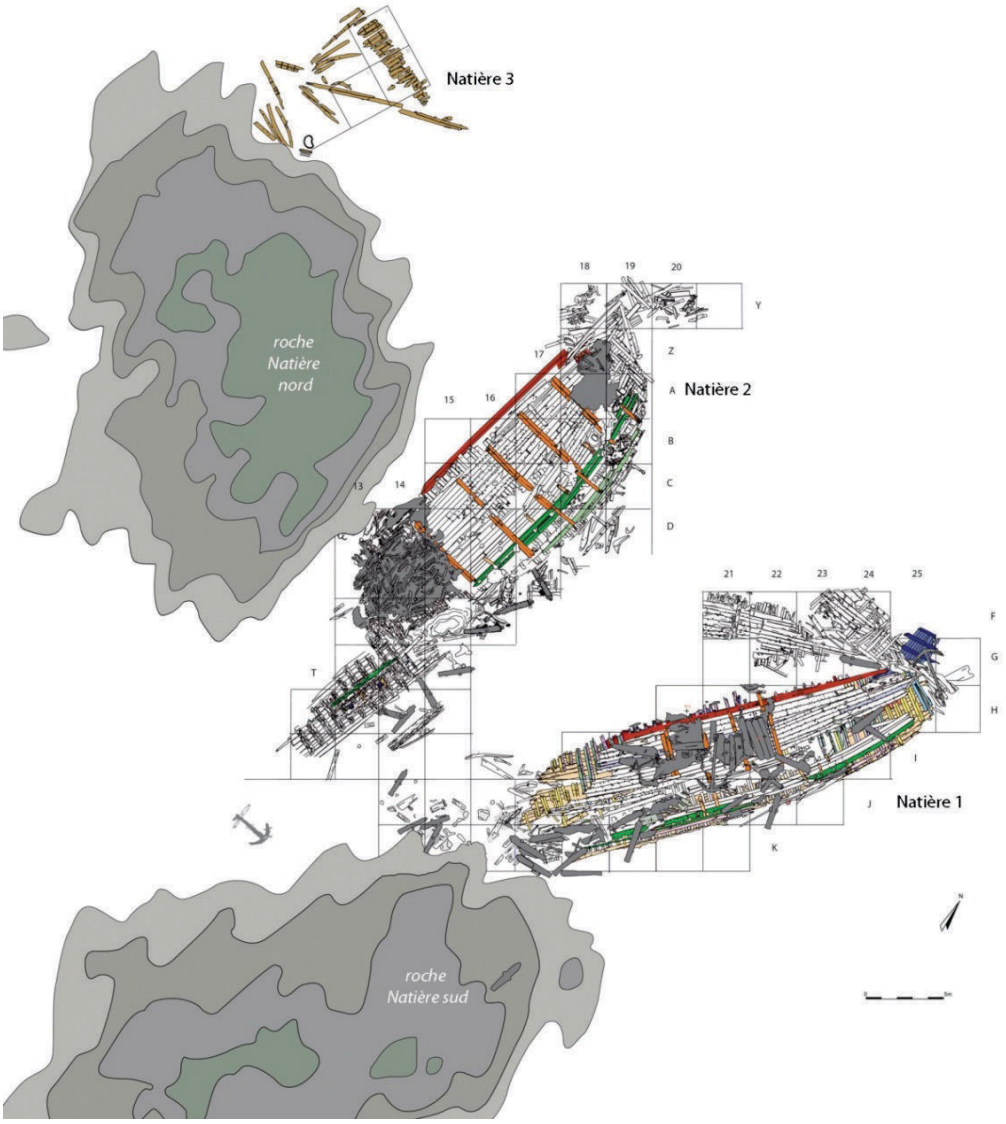


Figure III-7 : Plan général du site de la Natière (crédit : relevé équipe de fouille, DRASSM/ADRAMAR). Note : Natière 3 s'avère être en fait probablement une partie du flanc bâbord de l'épave Natière 2.

Il s'agit de deux épaves corsaires désignées sous le nom de Natière 1 et Natière 2, bien préservées de l'altération par l'environnement anaérobie prévalant dans le sédiment dans lequel se sont rapidement envasés les bâtiments (figure III-7). La répartition des vestiges sur

près de 1000 m² ainsi qu'une profondeur de site variant de 9 à 18 mètres en fonction des marées ont conduit à construire un programme de fouilles sur dix ans qui s'est achevé récemment en 2008. Ces épaves représentent certainement l'un des plus beaux témoignages de la vie corsaire et marchande dans les eaux malouines du XVIIIème siècle, de nombreux artefacts ayant en effet pu être remontés à la surface, qu'il s'agisse de témoignages de la puissance militaire de l'époque, comme de magnifiques canons (au nombre de 30 sur Natière 1 et 7 sur Natière 2), ou des témoignages de la vie courante à bord (vaisselle, chaussures…) (L'Hour et al., 2010). Ce programme de fouilles a permis de plus la réalisation de plusieurs prélèvements de matériel, a priori organique, que l'on se propose d'étudier (parties I.6.1 et I.6.2).

I.6.1. La *Dauphine*

Le croisement des données archéologiques et des archives historiques a permis d'identifier l'épave Natière 1 comme étant la frégate[66] de 300 tonneaux* la *Dauphine* construite dans l'arsenal royal du Havre en 1703. Ce bâtiment de 33,77 mètres de long, sous la coupe de Louis XIV, était clairement destiné à la « course[67] aux ennemis de l'État ». C'est lors de l'escorte d'une prise anglaise, le *Dragon*, sous le commandement du capitaine Michel Dubocage (1676-1727), que la *Dauphine* se serait perdue à l'entrée de Saint Malo le 11 décembre 1704. Le nombre d'hommes à bord est estimé entre 90 et 180 selon le chargement, comprenant principalement des armements. Les fouilles archéologiques ont permis de mettre à jour la charpente en chêne de ce superbe bâtiment, de même que de nombreux objets variés, tels que de la vaisselle, des outils de travail du bois, des sabres et pistolets mais aussi de nombreux artefacts provenant du gréement* (L'Hour et al., 2010).

Les échantillons prélevés sur l'épave de la *Dauphine* (tableau III-6 et figures III-8 et III-9) comprennent des cordages présentant une surface a priori enduite d'une substance organique (échantillons E-Dau-1, E-Dau-3 et E-Dau-5), deux mélanges de fourrage[68] (E-Dau-

[66] Les frégates se sont extrêmement développées en France au XVIIIème siècle, une puissance de feu de plus en plus importante ayant été associée à une maniabilité et une rapidité faisant de ces bâtiments des navires de choix pour les corsaires de l'époque.

[67] La course est une opération maritime contre le commerce de l'ennemi. Il s'agit pour l'État de mettre en place un contrat avec un armateur particulier. Ce dernier peut alors prendre des bateaux ennemis, et les profits rapportés sont pour son propre compte. On appelle depuis le XVème siècle l'équipage de ces bâtiments les « corsaires ». Pour l'état, c'est une manière efficace de lutter contre l'ennemi. La course n'a donc lieu qu'en temps de guerre, et tout manquement à cette règle de même que la prise d'un navire d'un pays neutre sont considérés comme acte de piraterie.

[68] L'action de fourrer un cordage consiste à le garnir et l'entourer d'un cordage ou d'un filin avec du lusin (constitué de deux fils de carets), du merlin (petit cordage fabriqué à partir de deux ou trois fils de carets) ou du bitord*, c'est-à-dire un mince cordage parfois goudronné.

2 et E-Dau-4), et deux prélèvements provenant de la coque (E-Dau-6) ou d'interstices entre les membrures* (E-Dau-7).

Note : Des études préliminaires sur l'épave de la *Dauphine*, réalisées en 2005 (Loewen, 2005), ont mis en évidence l'existence de trois types de matériaux de revêtement sur le navire considéré. Ces études, censées révéler l'existence de brai sec, bray gras, ou goudron, ne se basent toutefois que sur l'aspect visuel, la texture et le comportement à l'air, notamment. Il semble toutefois difficile de proposer une identification aussi précise sur ces seules bases, le degré d'altération de ces échantillons étant potentiellement important et source de modifications de l'aspect. Il est donc préférable de compléter ces données par une étude chimique plus poussée, afin de confirmer ou infirmer les hypothèses proposées.



Figure III-8 : Photographies des échantillons prélevés sur l'épave la *Dauphine*.



Figure III-9 : A) Partie du pare-battage*, B) Paillets* du mât de misaine* avant prélèvement (photographies : Teddy Seguin).

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-Dau-1	131, Nat 2236	Fils de carets prélevés sur une sangle sur l'enfléchure* du hauban*	Aspect granuleux marron pâle à la surface des fils, quelques zones marron foncé d'aspect vitreux
E-Dau-2	131, Nat 2236	Bitord* de fourrure* de l'enfléchure*	Aspect granuleux marron / blanchâtre à la surface des fils, quelques zones plus foncées d'aspect vitreux
E-Dau-3	131, Nat 2236	Toron*	Aspect vitreux marron
E-Dau-4	Nat 2056	Prélèvement du remplissage du pare-battage* (A, figure III-9)	Sorte de substance pâteuse marron foncé à la surface de l'échantillon Humide Séché pendant 3h30 sous flux d'azote
E-Dau-5	Nat 2235-Pr132	Paillets* du mât de misaine* (B, figure III-9)	Odeur de fumée, collant Fils légèrement foncés
E-Dau-6	Nat 3048, brai G-22-8	Défini comme un « brai » (espalmage*)	Cœur noir, d'aspect vitreux Surface jaune poudrée
E-Dau-7	Nat 3049, brai G-22-6	Défini comme un « brai » (calfatage*)	Cœur noir, d'aspect vitreux Surface légèrement jaune poudrée

Tableau III-6 : Présentation des échantillons en provenance de l'épave la *Dauphine*.

I.6.2. *L'Aimable Grenot*

L'épave Natière 2 a été quant à elle identifiée comme étant la frégate *L'Aimable Grenot*, construite à Granville en 1747, alors que la guerre de succession d'Autriche fait rage depuis sept ans. *L'Aimable Grenot* est alors capable d'accueillir à son bord près de 400 hommes. La charpente de ce bâtiment, d'une longueur de 36 à 39 mètres, est majoritairement construite en chêne, bien que le hêtre ait aussi une place importante. D'abord armée en course[67], cette frégate de 400 tonneaux* est affectée au commerce avec l'Espagne en 1748, après la signature du traité d'Aix la Chapelle mettant fin à la guerre de succession d'Autriche. C'est le 6 mai 1749, chargé de toiles de chanvre, de lin et d'autres marchandises destinées à être vendues à Cadix, que le bâtiment fait naufrage sur les roches de la Natière. Le commandant de *L'Aimable Grenot*, Hugon des Prey, survivra, tout comme le reste de l'équipage, à cet épisode tragique. C'est ensuite pendant plus de deux siècles que l'océan a précieusement conservé l'importante collection archéologique de vaisselles, objets personnels d'apothicairerie, armements, qui permettent aujourd'hui de reconstituer la vie à bord de *L'Aimable Grenot* (L'Hour et al., 2010).

Cinq échantillons provenant de *L'Aimable Grenot* (tableau III-7 et figures III-10, III-11 et III-12) ont été sélectionnés pour une étude chimique. Il s'agit tout d'abord de trois échantillons provenant tous de tonneaux remplis d'une substance noire à odeur de fumée, faisant penser à un goudron. Les échantillons E-AG-2 et E-AG-3 proviennent du même tonneau, la différence étant les conditions de stockage post-fouilles, le premier ayant été stocké à sec, le deuxième ayant été stocké sous l'eau. Les deux autres échantillons sont des courois[69] provenant de la quille* (E-AG-4) ou de l'étrave* (E-AG-5).



Figure III-10 : Photographies des échantillons prélevés sur l'épave *L'Aimable Grenot*.

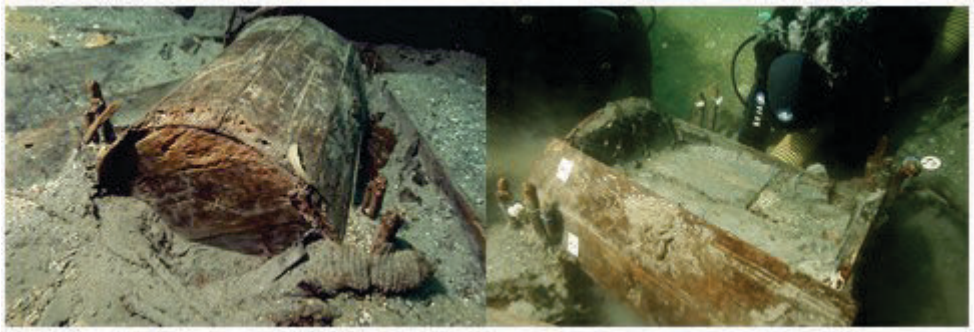


Figure III-11 : Aperçu du tonneau Nat 2398 lors des fouilles sous-marines (photographie : Teddy Seguin).

[69] Définition en partie IV.2.



Figure III-12 : Aperçu du tonneau Nat 2683 lors des fouilles sous-marines (photographie : Teddy Seguin).

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-AG-1	Nat 2398	Prélèvement d'un tonneau (figure III-11)	Stocké dans un pot étanche et sans air Visqueux, noir, odeur de fumée
E-AG-2	Nat 2683	Prélèvement du contenu d'un tonneau (figure III-12)	Stocké à sec Marron-noir vitreux, forte odeur de fumée
E-AG-3	Nat 2683		Stocké sous l'eau Marron-noir vitreux, forte odeur de fumée, échantillon cassant et collant
E-AG-4	Pr114, Nat 2	Couroi quille*	Marron, aspect plutôt terreux, quelques grains jaunâtres
E-AG-5	Pr129, Nat 2	Couroi étrave* (extérieur de la coque)	Aspect de morceaux de bois de couleur marron-orangé, granuleux

Tableau III-7 : Présentation des échantillons en provenance de l'épave *L'Aimable Grenot.*

I.6.3. Objectifs spécifiques

Ce panel varié d'échantillons prélevés sur les épaves de la *Dauphine* et *L'Aimable Grenot* permet tout d'abord une analyse approfondie des matériaux résineux utilisés pour enduire ou combler des cordages. En parallèle, il sera possible de comparer ces matériaux à ceux utilisés pour le calfatage* et l'espalmage* de la coque, qu'ils soient définis comme des « brais » purs ou comme des courois (des matériaux composites). L'étude de matériaux prélevés dans des tonneaux exceptionnellement bien conservés permet de comparer des substances en usage ou en prévision d'usage.

I.7. LA *JEANNE-ÉLISABETH*

C'est dans la nuit du 14 au 15 novembre 1755 que la *Jeanne-Élisabeth* s'échoue près de Villeneuve-lès-Maguelone, probablement à la suite d'un fort coup de vent. Ce navire marchand de 25 mètres de long, voguant sous pavillon suédois, transportait d'après les archives deux types de cargaison : l'une, officielle, était constituée de sacs de blé chargés à Cadix, et l'autre, plus officieuse, de 24 666 piastres (pièces d'argent) destinées à couvrir les besoins de la France à l'heure où non seulement l'expansion coloniale bat son plein mais aussi où la situation politique avec l'Angleterre est extrêmement tendue. La fouille du site, débutée en 2008, après le « pillage » de 2007 qui avait conduit à la découverte de 18 000 pièces (Finger, 2008), a permis de plus de mettre à jour une importante collection archéologique constituée de divers éléments du navire (voiles, gréement*) mais aussi des éléments de mobilier ou autres pièces de la vie à bord (chaudrons, monnaie, objets en cuir, bouteilles de vin…) (Jaouen et Poletto, 2012 ; Thivent, 2014). L'exceptionnelle conservation de l'épave et de ses éléments de bord est due au milieu sédimentaire protecteur dans lequel elle a été enfouie, pendant plus de 250 ans, à seulement 6 mètres de profondeur et 300 mètres des côtes. À l'heure actuelle, la *Jeanne-Élisabeth* ne nous a pas encore livré tous ses secrets, des fouilles étant encore actuellement en cours (Philipponnat, 2014).

Un corpus de trois échantillons (tableau III-8 et figure III-13) a été prélevé sur l'épave de la *Jeanne-Élisabeth*. Il s'agit tout d'abord d'un échantillon prélevé au cœur du contenu d'un chaudron trouvé au sein de l'épave (E-JE-1). La présence de ce chaudron à bord peut éventuellement être liée à la nécessité d'enduire de nouveau les cordages en cours de voyage ou encore d'exécuter des opérations de maintenance sur la coque, pouvant demander l'usage de goudron. Les deux autres échantillons sont des prélèvements d'une aussière* (toron* (E-JE-2) et fils de caret (E-JE-3)), ce cordage de 28 mètres de long ayant été stocké dans la cale du navire et n'ayant vraisemblablement jamais été utilisé. L'intérêt spécifique de cette étude recoupe celui de l'étude des échantillons provenant du *Mary Rose*. Il s'agit donc, notamment, de déterminer si l'imprégnation de goudron a été réalisée fil à fil sur les fils de caret constituant la base du cordage avant tortillement des différents brins ou bien plutôt si une imprégnation du cordage a été mise en œuvre en fin de chaîne de fabrication. Afin de mieux cerner la réponse à cette question d'intérêt archéologique, l'échantillon E-JE-2 a subi deux analyses successives, l'une portant sur un prélèvement réalisé à l'extérieur du cordage (échantillon E-JE-2-E) et l'autre sur un prélèvement au cœur du toron* (échantillon E-JE-2-I) (figure III-14).

Référence échantillon	n° inventaire	Type d'échantillons	Informations complémentaires et observations
E-JE-1	R207	Échantillon prélevé dans la masse du contenu d'un chaudron	Odeur de fumée, noir, luisant et cassant
E-JE-2		Morceau de toron* d'une aussière*	Aussière* stockée dans la cale, neuve, n'ayant jamais servi Traces visuelles d'un enduit marron
E-JE-3		Fils de caret du toron* de l'aussière*	

Tableau III-8 : Présentation des échantillons en provenance de l'épave de la *Jeanne-Élisabeth*.

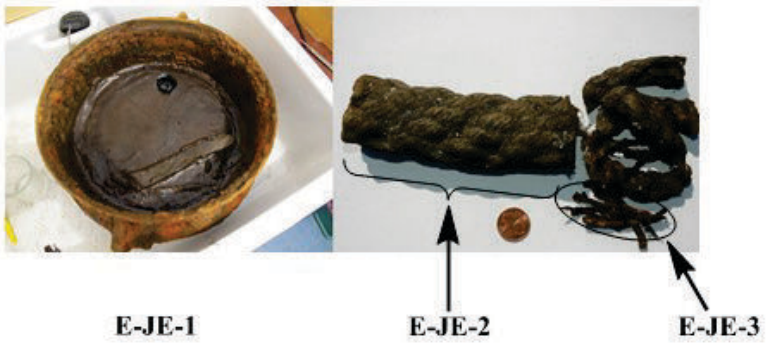


Figure III-13 : Photographies des échantillons prélevés sur l'épave *Jeanne-Élisabeth*.

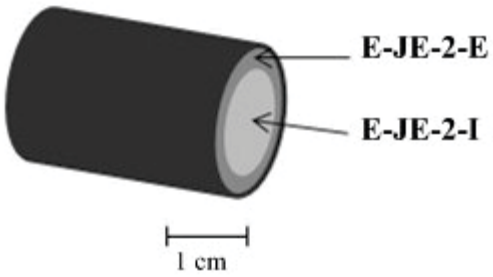


Figure III-14 : Schéma de prélèvement des échantillons E-JE-2-E et E-JE-2-I.

I.8. RÉCAPITULATIF DES DONNÉES SUR LES ÉPAVES ÉTUDIÉES

Ces épaves de provenance méditerranéenne ou atlantique nous ont fourni une collection d'échantillons variés (tableau III-9), en termes d'âges, de fonctionnalités diverses à bord du navire, et nous donnent un intéressant aperçu sur l'usage des matériaux résiniques en Europe dans le domaine maritime. Ainsi que nous le montrerons par la suite, tous ces matériaux sont constitués par une dominante certaine de composés diterpéniques, appartenant principalement aux familles de l'acide abiétique **A1** et de l'acide pimarique **P2**. Cette caractéristique, associée au contexte européen de la découverte des épaves concernées, exclut d'emblée une origine autre que de type conifère. Ceci est en cohérence avec l'usage majeur

des résines et goudrons issus de conifères en technologie navale dans l'hémisphère nord et notamment en Europe (cf. chapitre 1), tandis que d'autres arbres pourront avoir la primeur en d'autres endroits du globe, à l'instar des Dipterocarpacées en Asie (Burger, 2008). Voyons ainsi à présent quelles informations peuvent être retirées de l'analyse moléculaire de ces diverses substances issues d'un contexte archéologique.

Nom de l'épave	Date de naufrage	Lieu de naufrage	Date de construction	Lieu de construction
Épave de Mazotos	IVème s. av. J.-C.	Mazotos (île de Chypre)	?	?
Épave de Guernesey	280 ap. J.-C.	Port St Peter (île de Guernesey, Angleterre)	?	Bateau de tradition gallo-romaine, celtique ?
Épave de la baie de Pampelonne	300-400 ap. J.-C.	Saint-Tropez, Var, France	300-400 ap. J.-C.	?
Mary Rose	1545	Île de Wight, Angleterre	1510	Portsmouth (côte Sud de l'Angleterre)
Chrétienne E	1545	Balise Chrétienne, Agay, Var, France	?	Italie ?
Dauphine	1704	Roches de la Natière, Saint Malo, Ille et Vilaine, France	1703	Havre (Seine maritime, France)
L'Aimable Grenot	1748	Roches de la Natière, Saint Malo, Ille et Vilaine, France	1747	Granville (Manche, France)
Jeanne-Elisabeth	1755	Villeneuve-lès-Maguelone, Hérault, France	?	?

Tableau III-9 : Données générales concernant les épaves étudiées.

II. LES MATÉRIAUX PURS DÉRIVÉS DE CONIFÈRES CONSERVÉS À BORD

Sur plusieurs épaves telles que *L'Aimable Grenot*[70], l'épave de la baie de Pampelonne ou encore la *Jeanne-Elisabeth* ont été retrouvés divers récipients (tonneaux, chaudrons, amphores) contenant des substances d'aspect résinique que l'on se propose de décrire ici (tableaux III-3, III-7 et III-8). Ces contenants (cf. photos des figures III-4 et III-11 à III-13) pouvaient être soit destinés à la vente ou à la consommation à bord (réparations sommaires

[70] Les échantillons E-AG-2 et E-AG-3 correspondent à un même tonneau d'origine mais à deux méthodes de conservation différentes ; aussi seul le cas du premier échantillon sera ici présenté. Les échantillons E-AG-2 (stocké à sec) et E-AG-3 (stocké sous l'eau) présentent sensiblement les mêmes compositions moléculaires. On notera toutefois une proportion légèrement plus importante de molécules oxydées dans l'échantillon E-AG-2, qui pourraient peut-être être dues à la présence d'oxygène dans le pot de stockage.

lors de longs voyages, ou pour des usages médicaux). Cette deuxième hypothèse semble plus probable, ces récipients ayant été retrouvés de façon sporadique, et ne faisant pas partie d'une cargaison importante. L'étude de l'échantillon E-Gue-1 provenant de l'épave de Guernesey sera traitée dans cette partie bien que le prélèvement ne provienne pas directement d'un récipient (tableau III-2). L'incendie qui s'est propagé à bord du navire a en effet détruit la majeure partie des éléments en bois du navire, et a manifestement conduit à une certaine dispersion de la « poix » à bord, puisque celle-ci en refroidissant au contact de l'eau de mer, s'est finalement retrouvée à former une épaisse couche protectrice sur les divers éléments ayant sombré dans les eaux du port de St Peter. Dans ce cas donc, il s'agissait plutôt d'une cargaison de « goudron » destinée à la vente (Monaghan, 2010).

Les échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1, E-JE-1 et E-Pamp-1 sont globalement bien préservés, ce qui est probablement dû à leur conservation sous forme compacte à bord du navire : le matériau est donc relativement peu exposé aux agressions externes (oxygène de l'air lors de la période de vie du navire ou, par exemple, micro-organismes présents dans les fonds marins après naufrage). La prédominance des acides résiniques dérivés des familles de l'abiétane et du pimarane permet de reconnaître aisément, dans le cas de ces substances, des matériaux dérivés de Pinacées. Les cinq échantillons analysés sont ainsi caractérisés par la prédominance de l'acide déhydroabiétique **A5** (figures III-15 et III-16), comme cela peut être le cas dans des résines de conifères altérées ou ayant subi un traitement thermique, de même que dans les goudrons de conifères (Egenberg, 1997 ; Evershed et al., 1985 ; Hjulström et al., 2006 ; Mills et White, 1977 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005). À l'exception de E-Pamp-1, les échantillons ne présentent d'ailleurs pas de marqueurs d'altération par les micro-organismes en milieu réducteur, tels que l'acide tétrahydroabiétique **A20**, ni de marqueurs prédominants d'altération en milieu oxydant tels que l'acide 7-oxo-déhydroabiétique **A12**. Outre cette première ressemblance, E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1 et E-JE-1 présentent des caractéristiques communes plus spécifiques non négligeables puisque l'on y retrouve notamment un profil d'hydrocarbures aromatiques diterpéniques caractéristique des goudrons peu ou pas altérés, le rétène **H5** étant prédominant et associé à un assemblage de méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16**. La valeur du rapport 18-norabiétatriène **H3** / 19-norabiétatriène **H1** est d'ailleurs aussi tout à fait compatible avec ces mêmes types de matériaux (tableau III-10). La présence de produits de pyrolyse de la lignine tels que des méthoxyphénols libres (E-AG-1 ; E-AG-2), des dimères phénoliques (E-AG-2 ; E-Gue-1 ; E-JE-1) ou encore les déhydroabiétates de méthoxyphénols (E-Gue-1 ; E-JE-1) confirme enfin

la nature de goudron, probablement pur, de ces quatre échantillons (tableau III-10). On pourra remarquer que, dans ces cas, l'observation des données organoleptiques (tableau III-10) est pleinement en cohérence avec les conclusions de l'analyse moléculaire.

Les valeurs des rapports **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** permettent une distinction entre les deux échantillons provenant de l'épave *L'Aimable Grenot* (E-AG-1 et E-AG-2) par rapport à E-Gue-1 et E-JE-1 (tableau III-11). Ces deux derniers échantillons, et tout particulièrement E-Gue-1, ont en effet manifestement subi une chauffe plus importante que les premiers, ce qui se traduit par un degré d'aromatisation plus important de l'acide abiétique **A1** en acide déhydroabiétique **A5**, de même que par une augmentation du degré de décarboxylation reflétée par une hausse de la proportion de rétène **H5** (figure III-16). Pour preuve supplémentaire, cette chauffe plus importante des échantillons E-Gue-1 et E-JE-1 est d'ailleurs indiquée par l'augmentation de la proportion des acides 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et 8,15-pimaradiènoïque **P5**. Les rapports **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** sont toutefois dans ces quatre cas tout à fait compatibles avec des données obtenues antérieurement pour des goudrons (cf. chapitre 2). Si l'on considère un impact assez amoindri de l'altération microbienne ou par l'oxygène de l'air pour ces quatre goudrons d'après leurs profils moléculaires, le rétène **H5** est essentiellement formé lors de la pyrolyse pendant la fabrication du goudron. Il semblerait ainsi que le rapport (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** indique plutôt une chauffe assez poussée de type double-pot ou un fluide de milieu ou fin de production pour une méthode de combustion sur aire carrelée.

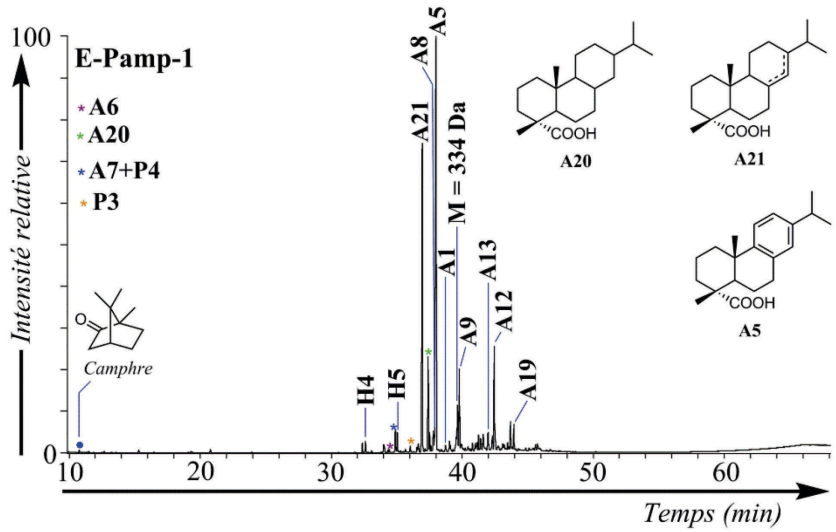


Figure III-15 : TIC de la fraction F1g issue de l'extrait organique total de l'échantillon E-Pamp-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

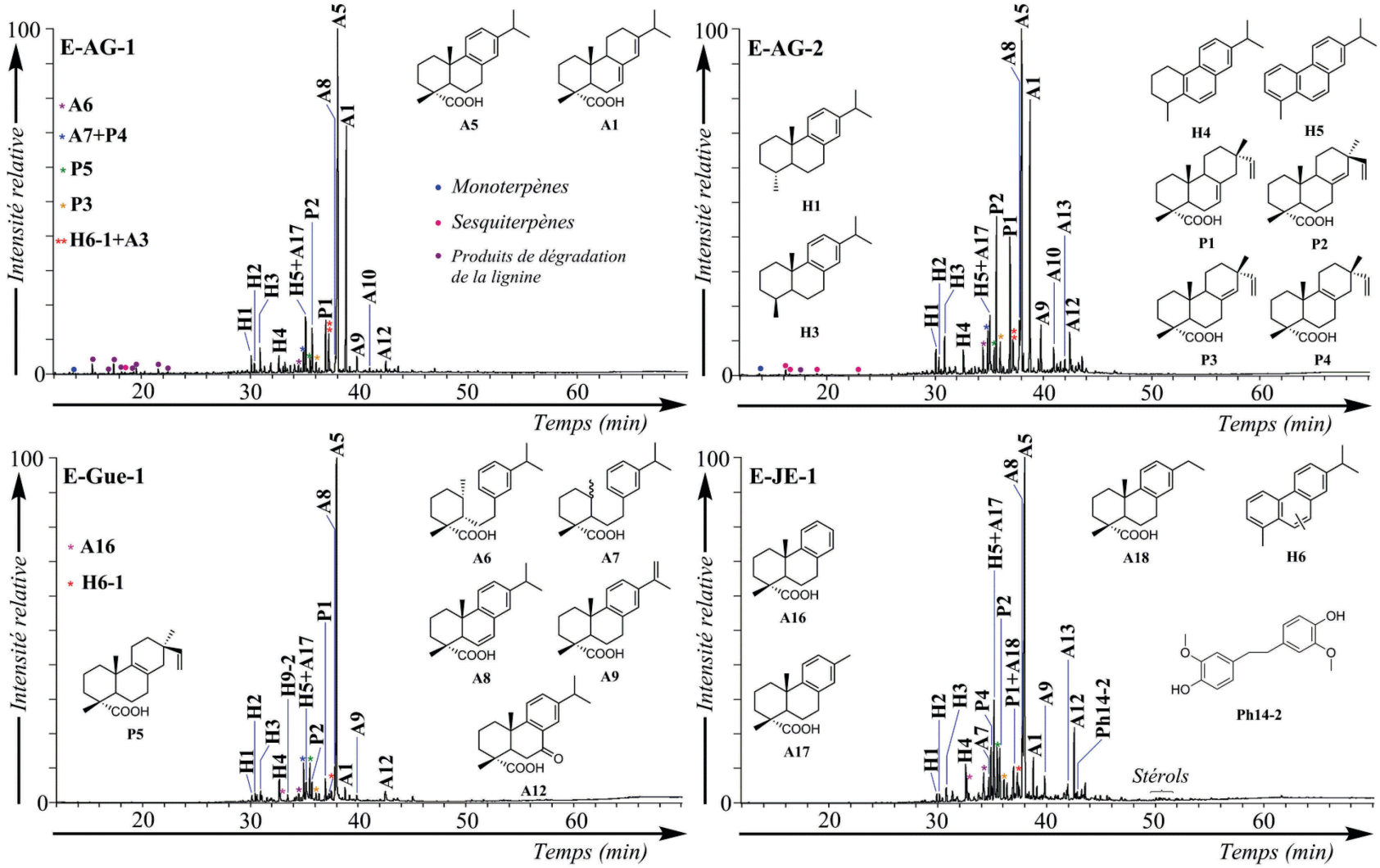


Figure III-16 : TIC des fractions F1g issues des extraits organiques totaux des échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1 et E-JE-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8 et annexe 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

	Données organoleptiques	Monoterpènes	Sesquiterpènes	A2	Couple P4-P5	Série A16-A18	Série H10-H12	H3/H1	Anhydrosucres AS1-AS4	D5	Méthoxyphénols	Dimères phénoliques	E1-E3
E-AG-1	Visqueux, noir, odeur de fumée	✓	✓	-	✓	**A16-A17**	✓	1,3	**AS1** **AS4** (traces)	n.d.	✓	✓	-
E-AG-2	Marron-noir vitreux, forte odeur de fumée	✓	✓ (longifolène **S10** majoritaire)	-	✓	**A16-A17**	✓	1,3	**AS1** **AS4** (traces)	n.d.	✓	-	-
E-Gue-1	Bloc noir luisant recouvert d'une fine poudre jaune	-	traces	-	✓	✓	✓	1,6	-	✓	-	✓	✓
E-JE-1	Odeur de fumée, noir, luisant et cassant	traces	-	-	✓	✓	**H11, H11'-H12, H12'**	1,6	**AS1** **AS2** (traces)	n.d.	✓	✓	✓
E-Pamp-1	Friable et jaunâtre	camphre	traces	-	**P4**	✓	**H11, H11'**	-	-	-	-	-	-

Tableau III-10 : Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1, E-JE-1 et E-Pamp-1 (A2 : acide lévopimarique ; P4 : acide 8,15-isopimaradièneoïque ; P5 : acide 8,15-pimaradièneoïque ; A16 : acide déisopropyl-déhydroabiétique ; A17 : acide 16,17-bisnordéhydroabiétique ; A18 : acide 16-nordéhydroabiétique ; H10 : déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriène ; H11 : 16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriènes ; H12 : 16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriènes ; H1 : 19-norabiétatriène ; H3 : 18-norabiétatriène ; D5 : déhydroabiétate de méthyle ; E1-E3 : déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols). n.d. : donnée non mesurée.

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$	$\frac{P2}{P3}$
E-AG-1	n.d.	0,58	15,8	4,9
E-AG-2	n.d.	0,50	14,9	3,3
E-Gue-1	0,03	0,03	7,2	2,3
E-JE-1	n.d.	0,03	11,3	2,7
E-Pamp-1	0,01	0,01	35,3	0

Tableau III-11 : Valeurs des rapports A1/A5, A1/(A5+A8), (A1+A5+A8)/H5 et P2/P3 dans les échantillons E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1, E-JE-1 et E-Pamp-1. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondants, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8) et (A1+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon. Le rapport P2/P3 correspond au rapport des aires des pics correspondants intégrées sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121. n.d. : donnée non mesurée.

En ce qui concerne l'origine biologique de ces quatre échantillons de goudron, aucune molécule à squelette autre que pimarane ou abiétane n'est à citer, évoquant de ce fait plutôt une origine de type *Pinus*, ce que confirme la valeur du rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** supérieure à 2 pour ces résidus archéologiques (tableau III-11). Ce ne sont effectivement que les résines du genre *Pinus*, sous-genre *Pinus* qui présentent un rapport **P2**/**P3** supérieur à 2 (cf. chapitre 2, partie III.1.2.e). Il avait été proposé lors d'une précédente étude que le chargement de goudron sur l'épave échouée près de l'île de Guernesey provienne du littoral Landais (Connan et al., 2002), la poix embarquée ayant ainsi été fabriquée selon toute vraisemblance à partir de *Pinus pinaster*, très abondants dans cette partie de la France. Si la valeur du rapport **P2**/**P3** est quelque peu différente pour E-Gue-1 par rapport aux échantillons de goudrons de *Pinus pinaster* de référence tels que E-PB-2 ou E-PB-3 (cf. chapitre 2, figure II-56), pourtant ayant eux aussi subi une chauffe importante, il est possible que cette variation trouve sa cause dans les conditions d'altération variables subies par les différents échantillons considérés. Il est intéressant de constater qu'à paramètres de chauffe relativement proches, E-JE-1 présente aussi un rapport **P2**/**P3** similaire de 2,7. Il serait tentant de voir ici une heureuse coïncidence et de supposer alors l'embarquement d'un chaudron de goudron espagnol[71] lors du chargement de la *Jeanne-Elisabeth* à Cadix (cf. partie I.7), les *Pinus pinaster* étant en effet abondants sur la péninsule ibérique (Gonzalo Fernandez Tomas,

[71] Si l'Espagne n'est en effet pas le pays le plus réputé pour ce type de production, rien n'empêche que des productions locales soient parfois mises en place pour des usages ponctuels (Valbuena-Carabaña et al., 2010), ce qui serait tout à fait compatible avec le fait qu'un seul chaudron de ce type ait été retrouvé sur la *Jeanne-Elisabeth*.

1986). N'oublions pas toutefois que la *Jeanne-Elisabeth* voguait sous pavillon suédois, et que Cadix était à cette époque un port de commerce à fort rayonnement par lequel transitaient bon nombre de produits (Ozanam, 1968), notamment du goudron des pays du Nord (Bartolomei, 2011). Le rapport **P2**/**P3** de 2,7 observé pour E-JE-1 pourrait aussi éventuellement être en accord avec les valeurs typiques obtenues pour un goudron de *Pinus sylvestris* ayant subi une chauffe poussée (Egenberg et al., 2002).

Les mécanismes d'altération ont d'ailleurs un impact certain sur la valeur de ce rapport **P2**/**P3**, ainsi qu'en témoignent les échantillons E-AG-2 et E-AG-3, deux prélèvements d'un même tonneau de *L'Aimable Grenot* mais conservés selon deux méthodes différentes. Ainsi, si le rapport **P2**/**P3** est égal à 3,3 pour E-AG-2, il est d'une valeur de 5,9 pour E-AG-3. L'impact plus important de l'oxygène de l'air sur la composition moléculaire de E-AG-2 pourrait être à l'origine de cette baisse de valeur[72]. Ces variations extrêmement importantes jettent donc un doute sérieux quant à la signification de ce rapport moléculaire. On peut toutefois supposer que l'origine biologique des goudrons E-AG-1, E-AG-2 et E-AG-3 contenus dans deux tonneaux provenant de la fouille de l'épave *L'Aimable Grenot* est identique, les profils moléculaires étant finalement très proches. D'autre part, si l'on considère que E-AG-3 est le moins impacté par les mécanismes d'altération, on peut considérer que la valeur de 5,9 obtenue pour cet échantillon est proche de la valeur du rapport **P2**/**P3** du goudron non altéré. À cet égard, on pourra remarquer alors que ce rapport est proche de celui caractérisant les goudrons de *Pinus sylvestris*. Il reste néanmoins extrêmement délicat d'en déduire une quelconque preuve d'importation depuis les pays du Nord, par ailleurs déjà avérée à l'époque de *L'Aimable Grenot* (cf. chapitre 1, partie IV.6).

Revenons à présent à l'échantillon E-Pamp-1 prélevé sur l'épave de la baie de Pampelonne. La présence quasi-exclusive de molécules dérivées de diterpènes (figure III-15) est en accord avec le transport d'un matériau pur issu de conifère dans ce récipient. La présence d'autres substances non issues de conifères telles des graisses, par exemple, est exclue. E-Pamp-1 présente à de nombreux égards un profil moléculaire divergent par rapport à E-AG-1, E-AG-2, E-Gue-1 et E-JE-1. On notera tout d'abord un profil moléculaire des hydrocarbures aromatiques très atypique, le tétrahydrorétène **H4** et le rétène **H5** étant bien représentés alors qu'a contrario, les hydrocarbures monoaromatiques 19- et 18-norabiétatriènes **H1** et **H3** ne sont présents qu'à l'état de traces (figure III-15). D'autre part, le

[72] Cette hypothèse est toutefois en contradiction avec les données obtenues pour E-PB-8 - la surface oxydée d'un bloc de poix présente un rapport **P2**/**P3** de 6,7 - et E-PB-9 – le cœur mieux préservé du même bloc de poix présente un rapport **P2**/**P3** plus faible de 6,0 -.

profil moléculaire est dominé par l'acide déhydroabiétique **A5**, associé à une forte proportion d'acide dihydroabiétique **A21** et tétrahydroabiétique **A20**, témoins de l'altération diagénétique en milieu réducteur de l'acide abiétique **A1** (figure III-15). Ces particularités, associées à l'absence totale de dérivés phénoliques, ou de molécules issues de la décomposition thermique de la cellulose, telles que les anhydrosucres **AS1**-**AS4** ou le déhydroabiétate de méthyle natif **D5** (tableau III-10), permettent de caractériser la substance jaunâtre contenue dans l'amphore de Maurétanie de cette épave comme étant une résine. La présence des hydrocarbures aromatiques est probablement ici liée à des réactions d'altération diagénétiques de décarboxylation et aromatisation des acides terpéniques.

Il est par contre extrêmement délicat d'attribuer une origine botanique à ce matériel. En effet, la prédominance des diterpènes issus des familles de l'abiétane et du pimarane est plutôt caractéristique d'une résine de *Pinus*. L'absence d'acide pimarique **P2** (tableau III-11) permettrait de supposer la présence d'une résine de *Pinus halepensis* ou *Pinus brutia*, le premier notamment étant présent dans les pays du Maghreb, d'où proviendrait l'amphore (Fady et al., 2003). On notera toutefois la présence de molécules de masse moléculaire 334 Da (figure III-15) ou 332 Da (non montrées sur le chromatogramme), dont les structures n'ont pu être déterminées, et qui n'ont été identifiées dans aucun des échantillons de goudrons ou résines de référence. L'identification précise de ces molécules pourrait permettre de mieux définir l'origine de ce matériau.

III. LES MATÉRIAUX PURS DÉRIVÉS DE CONIFÈRES UTILISÉS COMME ENDUITS D'AMPHORES

Ainsi que nous avons pu en discuter au chapitre 1, l'utilisation de goudrons, ou éventuellement de résines, est courante pour le « poissage » d'amphores destinées principalement à recevoir des contenants alimentaires (Aufan et Thierry, 1990 ; Colombini, 2005a, 2005b ; Font et al., 2007 ; Heron et Pollard, 1988 ; Izzo et al., 2013 ; Romanus et al., 2009 ; Stacey et al., 2010). L'étude de la collection d'échantillons provenant de Mazotos constitue un témoignage typique de ce type d'usage des substances dérivées de conifères. Il est d'autre part intéressant ici de pouvoir comparer le type de matériaux utilisés pour le poissage d'amphores à ceux utilisés pour le calfatage* ou ceux destinés au commerce ou à l'usage quotidien à bord.

Les amphores en provenance de l'épave de Mazotos, dont nous avons étudié quelques artefacts, sont vraisemblablement toutes du même type et leur typologie, de même que leur provenance (île de Chios), indiquent leur usage pour le transport du vin (Connan, communication personnelle). Les résidus sombres sur les tessons se révèlent être indéniablement, après étude moléculaire, des prélèvements de goudrons de Pinacées et plus spécifiquement du genre *Pinus*, ainsi que le confirment la présence de structures diterpéniques des familles de l'abiétane et du pimarane (figure III-17), de même que l'absence d'autres types de structures moléculaires[73]. Ces caractéristiques augurent ainsi l'usage d'un matériau pur et non d'un mélange. La nature de ce matériau est aisément définie d'autre part comme étant un goudron, pour les cinq prélèvements, d'après les caractéristiques moléculaires suivantes :

- ✓ La composition de l'extrait organique global des échantillons E-Maz-1 et E-Maz-3 est en cohérence avec la composition des goudrons peu ou pas altérés par diagenèse (figure III-18).
- ✓ Le profil des hydrocarbures aromatiques est basé sur la prédominance du rétène **H5**, qui est associé à la présence des massifs de méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16** (figure III-19).
- ✓ La valeur du rapport 18-norabiétatriène **H3** / 19-norabiétatriène **H1** est en cohérence avec l'identification de goudrons de Pinacées (tableau III-12).
- ✓ Les méthoxyphénols (E-Maz-1), les dimères phénoliques (tous les échantillons en provenance des amphores), de même que les esters mixtes d'acide déhydroabiétique et d'alkylméthoxyphénols **E1** à **E3** (tous les échantillons) sont la preuve de dégradation pyrolytique de la lignine de bois de conifères (tableau III-12).
- ✓ Les anhydrosucres **AS1** à **AS4** sont faiblement représentés mais témoignent tout de même de la dégradation pyrolytique de cellulose (tableau III-12).

Ces goudrons ayant servi au poissage des amphores semblent vraisemblablement avoir peu subi les mécanismes d'altération, que ce soit en milieu oxydant par l'oxygène de l'air – la proportion d'acide 7-oxo-déhydroabiétique **A12** reste moindre – mais aussi par diagenèse réductrice, lors du séjour sous-marin prolongé des amphores, seuls quelques acides monoinsaturés tels que l'acide pimar-8-ènoïque **P7** ayant été formés (figure III-17).

[73] Les échantillons E-Maz-3 et E-Maz-4 présentant des profils chromatographiques extrêmement similaires à celui de l'échantillon E-Maz-1, seul ce dernier est ici présenté.

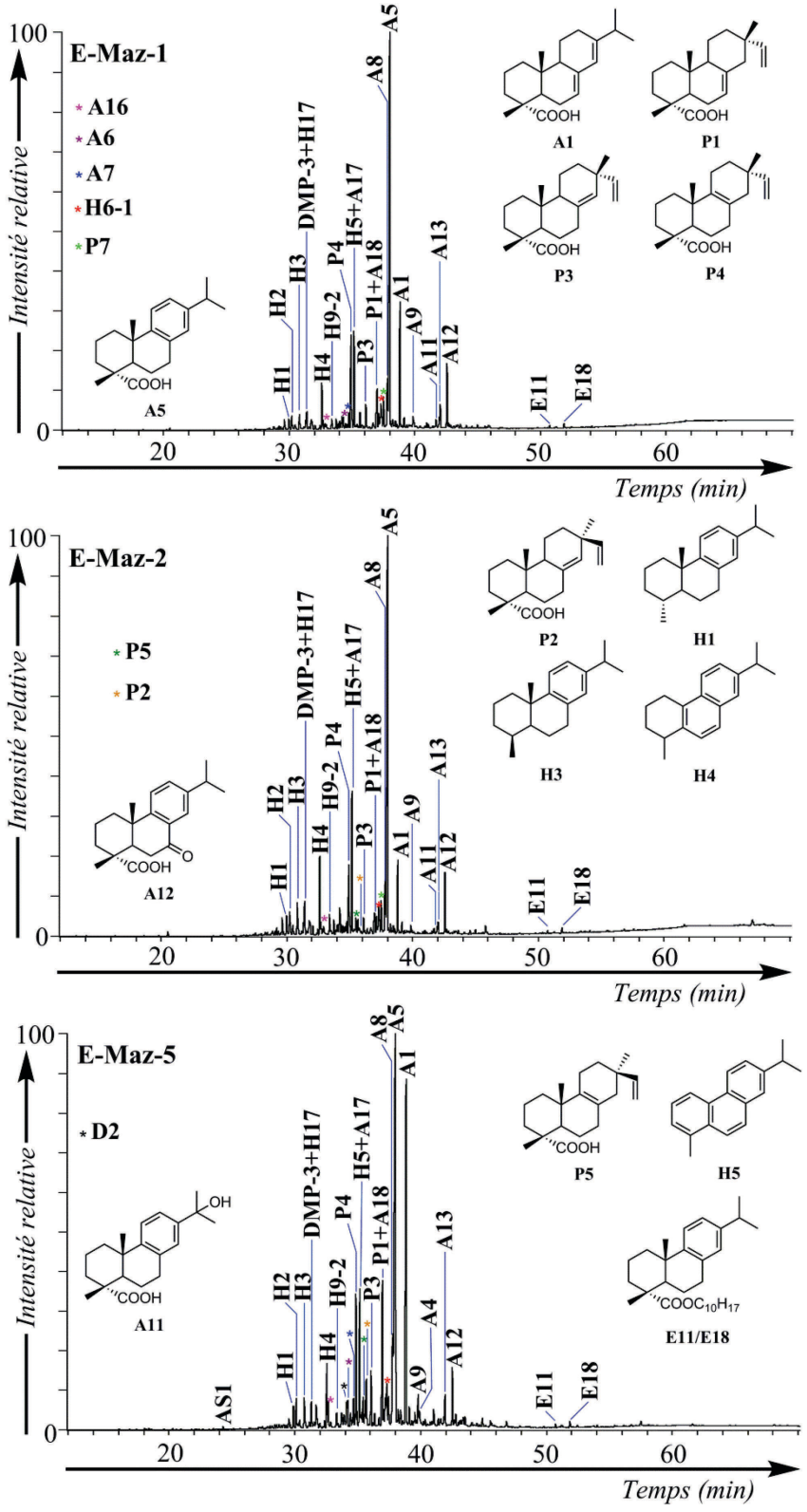


Figure III-17 : TIC des fractions F1g issues des extraits organiques totaux des échantillons E-Maz-1, E- Maz-2 et E- Maz-5. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8 et annexe 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

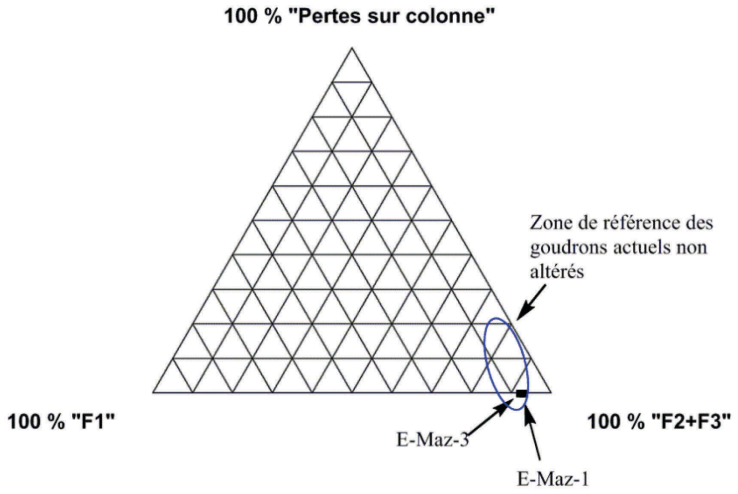


Figure III-18 : Composition des extraits organiques obtenus au DCM/MeOH : diagramme ternaire F1-F2+F3-« pertes sur la colonne »[74] pour les échantillons E-Maz-1 et E-Maz-3.

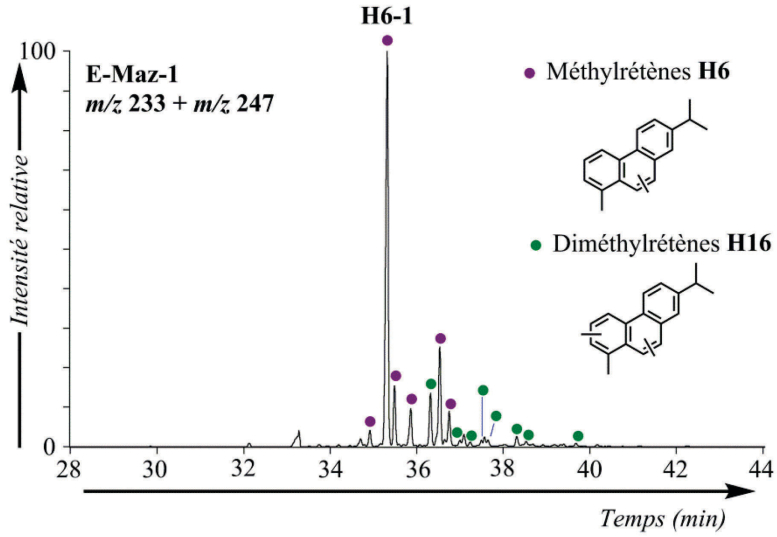


Figure III-19 : Fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la « fraction des hydrocarbures aromatiques » F1.2 de l'échantillon E-Maz-1[75], montrant la distribution des méthylrétènes H6 et diméthylrétènes H16. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

[74] Pour rappel, la fraction **F1** est constituée d'hydrocarbures, les fractions **F2** et **F3** de composés polaires (esters, cétones, alcools, acides, composés polyfonctionnalisés) et les « pertes sur colonne » correspondent à des composés macromoléculaires ou extrêmement polaires ne pouvant être élués sur colonne de chromatographie par le protocole de fractionnement appliqué (cf. chapitre 2, partie I.2).

[75] Les échantillons E-Maz-2 à E-Maz-5 présentent typiquement le même type de profil.

	Données organoleptiques	Monoterpènes	Sesquiterpènes	A2	Couple P4-P5	Série A16-A18	Série H10-H12	H3/H1	Anhydrosucres AS1-AS4	D5	Méthoxyphénols	Dimères phénoliques	E1-E3
E-Maz-1	Noir luisant, très dur	✓	✓	-	**P4**	✓	✓	1,3	**AS1** (traces)	✓	✓	✓	✓
E-Maz-2	Noir et présentant une surface jaune clair Collant	✓	✓	-	✓	✓	✓	1,5	**AS1** (traces)	n.d.	✓	✓	✓
E-Maz-3	Noir brillant sur les cassures Présence d'une pellicule visuellement oxydée en surface	-	traces	-	**P4**	✓	✓	1,3	**AS1** (traces)	✓	-	✓	✓
E-Maz-4	Aspect marron / noir	✓	traces	-	**P4**	✓	✓	1,3	**AS1** (traces)	n.d.	✓	✓	✓
E-Maz-5	Noir luisant, odeur de fumée Collant et coule avec la chaleur	✓	✓	-	✓	✓	✓	1,3	✓	n.d.	✓	✓	✓

Tableau III-12 : Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-Maz-1, E-Maz-2, E-Maz-3, E-Maz-4 et E-Maz-5 (A2 : acide lévopimarique ; P4 : acide 8,15-isopimaradiènoïque ; P5 : acide 8,15-pimaradiènoïque ; A16 : acide déisopropyl-déhydroabiétique ; A17 : acide 16,17-bisnordéhydroabiétique ; A18 : acide 16-nordéhydroabiétique ; H10 : déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriènes ; H11 : 16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriènes ; H12 : 16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriènes ; H1 : 19-norabiétatriène ; H3 : 18-norabiétatriène ; D5 : déhydroabiétate de méthyle ; E1-E3 : déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols). n.d. : donnée non mesurée.

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$	$\frac{P2}{P3}$
E-Maz-1	0,14	0,17	12,4	0
E-Maz-2	n.d.	0,11	7,7	0,4
E-Maz-3	0,14	0,25	11,2	0
E-Maz-4	n.d.	0,13	11,6	0
E-Maz-5	n.d.	0,35	14,4	0,9

Tableau III-13 : Valeurs des rapports A1/A5, A1/(A5+A8), (A1+A5+A8)/H5 et P2/P3 dans les échantillons E-Maz-1, E-Maz-2, E-Maz-3, E-Maz-4 et E-Maz-5. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondants, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5+A8) et (A1+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon. Le rapport P2/P3 correspond au rapport des aires des pics correspondants intégrées sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121. n.d. : donnée non mesurée.

Les paramètres de chauffe des échantillons de poissage des amphores de l'épave de Mazotos, représentés notamment par les rapports **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, sont similaires entre les différents échantillons (tableau III-13), qui ont probablement subi une chauffe assez intense. Les paramètres obtenus dans ces cas pourraient équivaloir à une chauffe de l'ordre de 250-300 °C entre 20 et 30 heures de préparation (Egenberg et Glastrup, 1999), évoquant ainsi éventuellement une chauffe de type double-pot ou une combustion sur aire carrelée[76] avec récupération pour poissage du fluide de milieu ou fin de production. Cette étude montre par ailleurs que dans ces gammes de température et de durée, la viscosité du fluide obtenu est la plus basse, impliquant peut-être de ce fait une application plus aisée pour le poissage interne des récipients ? On pourra noter tout de même que des différences peuvent être mises en évidence, l'échantillon E-Maz-2 ayant vraisemblablement été le plus cuit, alors qu'au contraire, E-Maz-5 a subi une chauffe moindre. E-Maz-1 et E-Maz3 (seuls échantillons de cette série à avoir subi un fractionnement complet) présentent un profil d'hydrocarbures aliphatiques dominé par les structures monoinsaturées, confirmant ainsi la notion de chauffe certainement moyennement intense.

Bien que les structures diterpéniques identifiées dans ces cinq prélèvements, uniquement des familles de l'abiétane et du pimarane, permettent de restreindre au genre *Pinus* l'origine biologique potentielle du goudron utilisé pour le poissage de ces amphores, il est intéressant de noter que le rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** est

[76] Il reste encore actuellement en Turquie des fours à poix similaires aux fours de combustion sur aire carrelée qui font la réputation des pays du Nord (Kurt et al., 2008).

inférieur à 2, ce qui n'est habituellement pas le cas parmi les résines et goudrons de *Pinus* (Helwig et al., 2008 ; Van der Werf et al., 2000). Nous avions toutefois pu noter (cf. chapitre 2) que quelques espèces spécifiques de *Pinus* n'étaient pas concernées par cette règle (Joye et Lawrence, 1967 ; Mills et White, 1994), comme *Pinus halepensis*, *Pinus brutia* (Joye et Lawrence, 1967), *Pinus cembra* (Steigenberger, 2013), *Pinus edulis* (Hafizoğlu et Holmbom, 1987), *Pinus peuce* (Lange et al., 1994b) et *Pinus merkusii* (Coppen et al., 1993 ; Wiyono et al., 2006). Les caractéristiques moléculaires mises en évidence pour les prélèvements de goudrons provenant de l'épave de Mazotos permettent à priori de restreindre à ces quelques espèces l'origine biologique hypothétique des arbres ayant servi à la fabrication de ce goudron.

Considérons à présent le contexte historique de cette épave. Il s'agissait d'un bâtiment du IVème siècle av. J.-C., participant au commerce chypriote de l'époque et transportant à son bord des amphores de l'île de Chios. À l'époque ancienne dont il est question, nul n'est besoin de rappeler que le continent outre-Atlantique n'avait pas même forme dans l'esprit des citoyens du bassin méditerranéen. Quant à l'Asie de l'Est, les contacts commerciaux ne sont que peu intenses avec l'Asie mineure et l'Europe (Pouilloux, 1989). Il semble donc extrêmement probable que le goudron utilisé pour le poissage des amphores de l'île de Chios ait une provenance méditerranéenne[77]. Le nombre d'espèces de *Pinus* pouvant se porter candidates est alors extrêmement restreint puisque l'on ne trouve en Europe ou sur le bassin méditerranéen oriental que les espèces suivantes : *Pinus canariensis*, *Pinus heldreichii*, *Pinus mugo*, *Pinus nigra*, *Pinus pinaster*, *Pinus sylvestris*, *Pinus cembra*, *Pinus brutia*, *Pinus halepensis*, *Pinus peuce* et *Pinus pinea* (Nasopoulou, 2004). Les six premières espèces citées ne peuvent être à l'origine du goudron des amphores de l'épave de Mazotos car présentant un rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** supérieur à 2 (cf. chapitre 1, tableau I-4). En ce qui concerne le *Pinus pinea*, c'est aussi bien souvent le cas bien qu'une exception ait été notée (Papajannopoulos et al., 2001). Dans le cas particulier de cette résine grecque, on note par contre la présence d'acide communique (cf. chapitre 1, figure I-13), absent dans les échantillons de goudrons étudiés. *Pinus cembra* et *Pinus peuce* possèdent quant à eux une composition chimique particulière avec présence majeure d'acide

[77] L'hypothèse de l'usage de goudron de *Cedrus libani* a été envisagée, considérant que ces arbres sont très présents sur le pourtour est du bassin méditerranéen, et que l'usage de ce goudron, nommé *katran*, est encore en cours aujourd'hui parmi les populations locales de Turquie, notamment pour la protection de structures de bois (Kurt et al., 2008). Toutefois, les goudrons de *Cedrus libani* présentent a priori des compositions chimiques extrêmement spécifiques et basées sur une prédominance de sesquiterpènes, principalement de type himachalène (cf. chapitre 1, figure I-22) (Kurt et al., 2008 ; Reunanen et al., 1996).

lambertianique (cf. chapitre 1, figure I-29) et de cembrène (cf. chapitre 1, figure I-28) chez la première espèce et de thunbergol (cf. chapitre 1, figure I-29) chez la deuxième. La non-détection de ces composés dans les échantillons de revêtement des amphores permettrait ainsi de restreindre les hypothèses quant à l'origine des goudrons à *Pinus halepensis* ou à *Pinus brutia*. Ces espèces présentent typiquement des rapports acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** compatibles avec ceux obtenus pour les échantillons de cette étude (Papajannopoulos et al., 2001 ; Reunanen et al., 1996 ; Rodrigues-Corrêa et al., 2012). En ce qui concerne leur aire de répartition (figure III-20), *Pinus halepensis* est principalement présent sur le pourtour ouest de la méditerranée alors que l'est des côtes méditerranéennes présente une grande proportion de *Pinus brutia* (Fady et al., 2003 ; Nahal, 1985). Peut-on alors supposer que les goudrons ayant servi au poissage des amphores transportées sur le navire aient été fabriqués à partir de bois de *Pinus brutia* ? La question semble légitime et l'hypothèse cohérente.

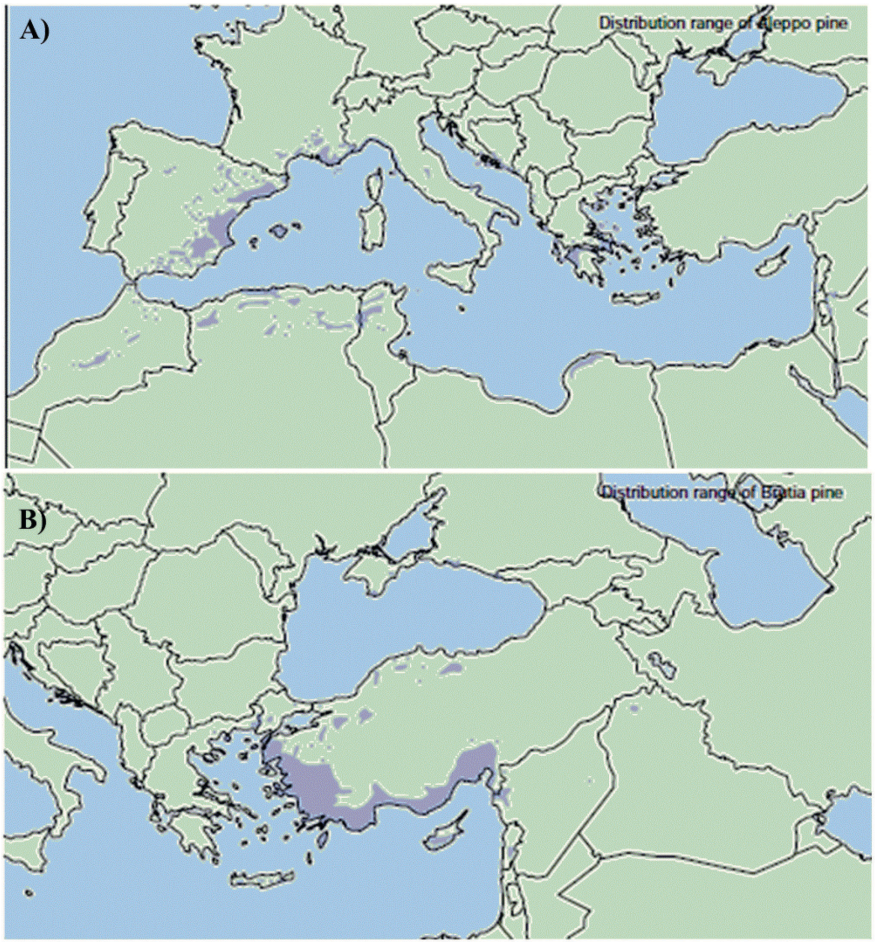


Figure III-20 : Aire de répartition de (A) *Pinus halepensis* et (B) *Pinus brutia* (source : Fady et al., 2003).

En conclusion, au IVème siècle avant J.-C., l'île de Chios commerce avec l'Asie mineure, et cette épave échouée près de Mazotos en est une parfaite illustration. Des amphores poissées constituent une partie de cette cargaison, le poissage ayant été réalisé à partir de goudron de *Pinus*, probablement de *Pinus brutia*, ce qui impliquerait une production plutôt locale de poix, ayant subi une chauffe moyennement intense. Les variations moléculaires mises en évidence, bien que peu marquées, pourraient trouver leur source dans l'usage de différentes variétés de *Pinus brutia* (Nahal, 1985).

Quant à la détermination du contenu des amphores, les analyses réalisées sur les revêtements n'ont pas permis de mettre en évidence de constituants moléculaires piégés dans le revêtement interne qui auraient pu provenir d'un éventuel contenu. Il est toutefois communément admis que les amphores poissées sont habituellement utilisées pour le transport du vin, ce qui, dans ce cas particulier, fait écho à la réputation importante que possédait le vin de l'île de Chios pendant l'Antiquité (Demesticha, 2011 ; Mac Sweeney, 2013 ; Monsieur, 1990).

IV. LES MATÉRIAUX UTILISÉS POUR LE CALFATAGE* ET L'ESPALMAGE*

Recouvrir la coque des embarcations pour la protéger, l'étanchéifier, obstruer les interstices est une activité majeure en technologie navale. C'est d'ailleurs dès le Moyen-Âge que cette activité acquiert une reconnaissance toute particulière, avec la création des corporations de calfats (Basch, 1986). À l'époque de la Chrétienne E au XVIème siècle, de la *Dauphine* et de *L'Aimable Grenot*, respectivement construits au début et milieu du XVIIIème siècle, la technique est bien connue des maîtres calfats et leurs ouvriers, mais surtout en évolution constante, ainsi que nous le montrent les exemples ci-après. Nous verrons ainsi en premier lieu l'usage des seuls matériaux dérivés de conifères sur la *Dauphine*, ainsi que l'usage de mélanges plus complexes, ainsi qu'identifiés dans les cas de *L'Aimable Grenot* et de la Chrétienne E.

IV.1. LES MATÉRIAUX PURS

Si les mélanges les plus exotiques sont parfois décrits dans les opérations de calfatage* et d'espalmage* (partie IV.2), ce n'est toutefois pas le cas des matériaux vraisemblablement utilisés sur la *Dauphine*, frégate construite dans l'arsenal du Havre en 1703. Les échantillons prélevés pour analyse proviennent de la coque (E-Dau-6, prélèvement

du matériau d'espalmage*) ou d'interstices entre les membrures* (E-Dau-7, prélèvement du matériau de calfatage*). Les analyses moléculaires des prélèvements réalisés sur la *Dauphine* ont conduit à la mise en évidence de l'usage de goudrons de Pinacées sur cette frégate pour les opérations d'étanchéification de la coque. L'identification de ces matériaux comme goudrons issus de Pinacées se base sur la présence majoritaire des acides résiniques dérivés des familles de l'abiétane et du pimarane (figure III-21). La composition des extraits organiques (figure III-22) et la présence des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16** (figure III-23) sont de même tout à fait compatibles avec les caractéristiques générales des goudrons (cf. chapitre 2, partie II). La nature de goudrons est d'autre part diagnostiquée par la présence des déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols **E1** à **E3**, ainsi que par la présence des anhydrosucres **AS1** à **AS4**, liés à la décomposition thermique de la cellulose du bois (tableau III-14). On notera toutefois que ces composés sont présents en très faible proportion (non visibles sur les chromatogrammes en phase gazeuse de la figure III-21), le fractionnement fin des échantillons ayant d'ailleurs été nécessaire pour les détecter dans les fractions de polarité correspondante. Faut-il voir dans ces observations un effet du vieillissement des matériaux (altération diagénétique microbienne, lessivage…) ? Cela semble probable, ainsi que nous le verrons par la suite.

En ce qui concerne la chauffe de ces matériaux, il semble indéniable qu'elle n'ait pas été très importante, ainsi qu'indiqué par la présence des acides **A2** à **A4** isomères de l'acide abiétique **A1**. Cette mise en évidence est d'autant plus notable que l'acide lévopimarique **A2** n'est généralement pas identifié dans les goudrons car il subit une isomérisation extrêmement rapide à des températures relativement basses (cf. chapitre 2, partie II.3.2.a). En ce qui concerne les paramètres de chauffe décrits dans le tableau III-15, ceux-ci sont aussi indicateurs d'une chauffe très peu poussée. L'intégration de l'acide tétrahydroabiétique **A20**, formé par réduction diagénétique d'acide abiétique **A1** (Otto et Simoneit, 2001 ; Tavendale et al., 1997b) (et donc correspondant à de l'acide abiétique **A1** initialement présent au moment de la préparation du goudron), dans le calcul des paramètres (tableau III-15) renforce d'autant plus cette conclusion dans le cas de l'échantillon E-Dau-6.

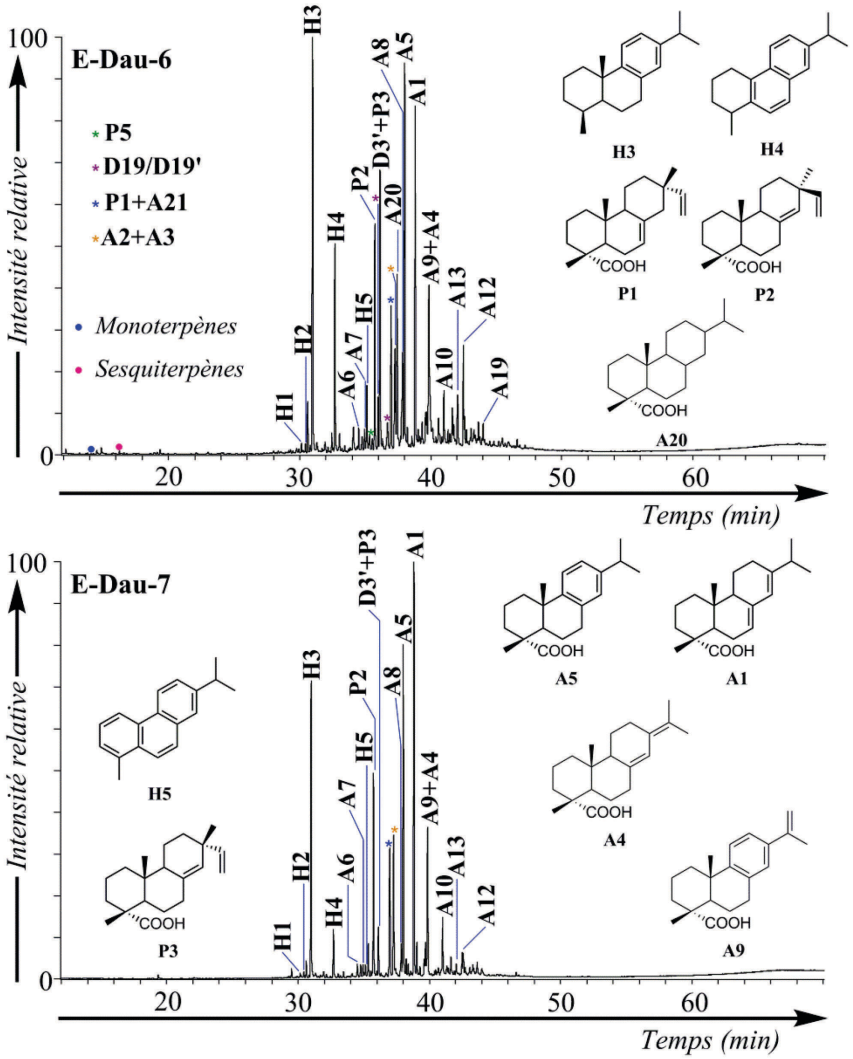


Figure III-21 : TIC des fractions F1g issues des extraits organiques totaux des échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8 et annexe 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

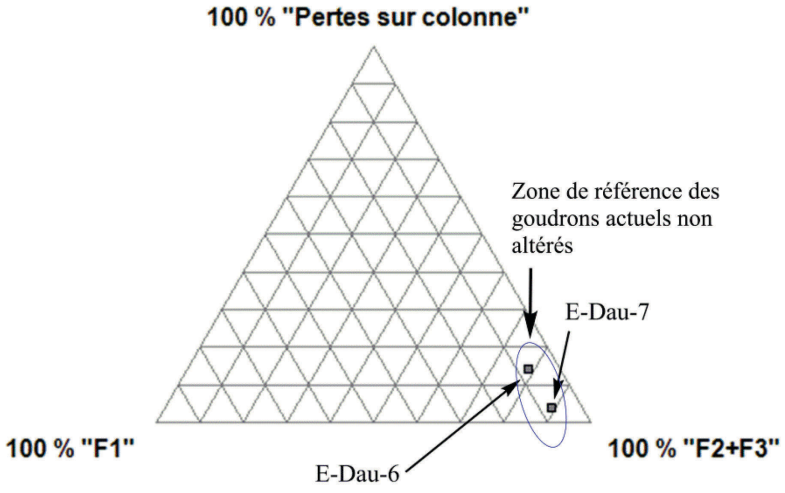


Figure III-22 : Composition des extraits organiques au DCM/MeOH : diagramme ternaire F1-F2+F3-« pertes sur la colonne » pour les échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7.

	Données organoleptiques	Monoterpènes	Sesquiterpènes	A2	Couple P4-P5	Série A16-A18	Série H10-H12	H3/H1	Anhydrosucres AS1-AS4	D5	Méthoxyphénols	Dimères phénoliques	E1-E3
E-Dau-6	Cœur noir vitreux Surface jaune poudrée	-	✓	✓	✓	✓	✓	25,7	✓	✓	-	-	✓
E-Dau-7		**M2'**	✓	✓	✓	**A16-A17**	✓	37,6	✓	✓	-	✓	✓

Tableau III-14 : Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7 (M2' : α-terpinéol, A2 : acide lévopimarique ; P4 : acide 8,15-isopimaradiènoïque ; P5 : acide 8,15-pimaradiènoïque ; A16 : acide déisopropyl-déhydroabiétique ; A17 : acide 16,17-bisnordéhydroabiétique ; A18 : acide 16-nordéhydroabiétique ; H10 : déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriènes ; H11 : 16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriènes ; H12 : 16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriènes ; H1 : 19-norabiétatriène ; H3 : 18-norabiétatriène ; D5 : déhydroabiétate de méthyle ; E1-E3 : déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols).

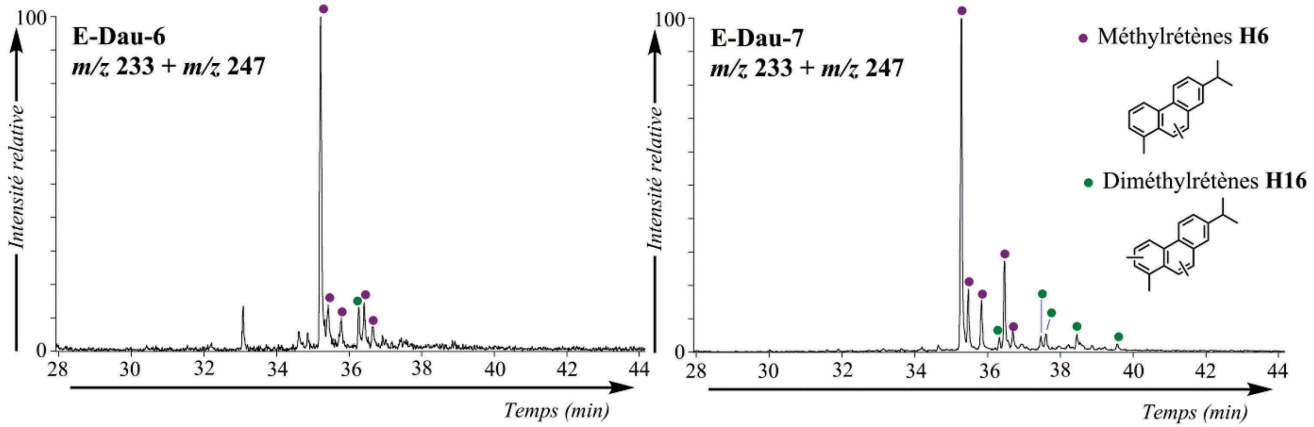


Figure III-23 : Fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la « fraction des hydrocarbures aromatiques » F1.2 de l'échantillon E-Dau-6 et E-Dau-7, montrant la distribution des méthylrétènes H6 et diméthylrétènes H16. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A20}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$	$\frac{A1+A20+A5+A8}{H5}$	$\frac{P2}{P3}$
E-Dau-6	0,54	0,58	0,88	15,7	18,7	4,2
E-Dau-7	0,91	1,03	1,03	98,5	98,5	5,7

Tableau III-15 : Valeurs des rapports A1/A5, A1/(A5+A8), (A1+A20)/(A5+A8), (A1+A5+A8)/H5, (A1+A20+A5+A8)/H5 et P2/P3 dans les échantillons E-Dau-6 et E- E-Dau-7. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondants, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8), (A1+A20)/(A5 + A8), (A1+A5+A8)/H5 et (A1+A20+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon. Le rapport P2/P3 correspond au rapport des aires des pics correspondants intégrées sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121.

Quant à l'altération de ces matériaux de calfatage*, celle-ci est mise en évidence en premier lieu par la présence d'acide tétrahydroabiétique **A20**, mentionné auparavant, qui est caractéristique de conditions réductrices dans lesquelles l'échantillon a séjourné. Par ailleurs, les valeurs du rapport 18-norabiétatriène **H3** / 19-norabiétatriène **H1** (tableau III-14) sont tout à fait inhabituelles pour des goudrons, la valeur de référence étant située autour de 1,4 (cf. chapitre 2, partie II.3.2.b). La prédominance extrême du 18-norabiétatriène **H3**, mais aussi du tétrahydrorétène **H4** par rapport, non seulement aux autres hydrocarbures aromatiques, mais aussi aux acides résiniques (figure III-21), est typiquement en lien avec l'altération diagénétique des matériaux en milieu marin (cf. chapitre 2, partie II.5.2.b). Enfin, il est tout à fait remarquable que le 7-oxo-norabiétatriène **D3'**, majoritairement issu de l'oxydation du 18-norabiétatriène **H3**, ne soit quasiment pas présent dans E-Dau-7 alors qu'abondant dans E-Dau-6 (figure III-21). L'échantillon E-Dau-7 a donc manifestement été mieux protégé des agressions environnementales externes, son empreinte moléculaire étant moins altérée. On remarquera dans le cas de l'échantillon E-Dau-6 la prédominance du norabiétane **H*6** (E-Dau-6) parmi les hydrocarbures aliphatiques alors que ce composé est associé à des structures monoinsaturées dans le cas de E-Dau-7. Le degré de chauffe des matériaux n'étant que peu important, cette caractéristique pourrait indiquer des processus d'élimination sélective des structures insaturées (Charrié-Duhaut et al., 2009b ; Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Tavendale et al., 1997a) plus poussés dans le cas de E-Dau-6, plus impacté par l'altération diagénétique. La formation du norabiétane **H*6** par décarboxylation de l'acide tétrahydroabiétique **A20** est aussi envisageable dans ce cas (Reunanen et al., 1989).

Afin d'expliquer la présence dans E-Dau-6 à la fois de **D3'**, issu d'altération oxydante, et de **A20**, issu d'altération réductrice, nous pouvons émettre deux hypothèses principales : la

première considère que les échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7 ne proviennent pas de la même fabrication, et ainsi l'échantillon E-Dau-6 aurait été produit en conditions plus oxydantes (entrée d'air plus importante dans le four). Cette hypothèse est plausible mais ne permet pas d'expliquer l'extrême similarité entre les profils des molécules natives dans les deux échantillons (figure III-21) de même que la proportion importante d'acide tétrahydroabiétique **A20** dans l'échantillon E-Dau-6. Dans la seconde hypothèse, qui nous semble la plus probable, les deux goudrons seraient issus d'une même production. Toutefois, le goudron E-Dau-6 aurait subi en premier lieu des conditions d'altération réductrices (après naufrage du navire, dans l'eau de mer) qui ont conduit à la formation de la molécule **A20**. Le fait que l'échantillon E-Dau-7 ait été mieux protégé de ce phénomène de dégradation par exposition aux conditions naturelles peut être dû éventuellement à la situation de cet échantillon, entre les membrures* du bâtiment et non à la surface de la coque à l'image de l'échantillon E-Dau-6, ou encore à un état dispersé plus important de l'échantillon E-Dau-6, induisant une sensibilité plus importante face aux processus d'altération. Cet état de dispersion de l'échantillon serait à même d'expliquer une sensibilité importante de l'échantillon E-Dau-6 face à des processus d'oxydation à l'air libre post-fouilles, lors de la conservation de l'échantillon, qui auraient conduit à la formation de 7-oxonorabiétatriène **D3'**.

Concernant la provenance des matériaux utilisés pour le calfatage*, l'identification quasi exclusivement de composés de la famille de l'abiétane et du pimarane laisse à supposer qu'il s'agisse d'un goudron de *Pinus*, ce qui est confirmé par un rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** supérieur à 2 alors qu'il est inférieur à 2 pour *Abies* et *Picea*. On notera toutefois la présence mineure de *cis*-abiénol **D18** dans ces deux matériaux (cf. annexe 10, tableau A-14). Ce composé généralement associé aux genres *Picea* ou *Abies* s'était toutefois avéré être présent dans les résines de *Pinus pinaster* ER2 et E-TB-1 (Steigenberger, 2013) et dans l'échantillon de goudron de *Pinus sylvestris* Pix G1R1, peu cuit. Le genre *Pinus* reste donc l'hypothèse la plus plausible dans le cas de ces matériaux. En ce qui concerne les valeurs des rapports acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3**, elles sont quelque peu différentes entre E-Dau-6 et E-Dau-7. L'altération ayant toutefois vraisemblablement plus impacté E-Dau-6, il est difficile d'en déduire une origine différente. On remarquera par contre que la valeur de 5,7 obtenue pour E-Dau-7 est tout à fait compatible avec les données correspondant à des goudrons peu cuits de *Pinus sylvestris*. L'information est, bien entendu, trop imprécise pour y voir la confirmation d'une importation de goudron des pays du Nord par l'arsenal du Havre, où la *Dauphine* a vu le jour.

En conclusion, E-Dau-6 et E-Dau-7 sont des goudrons de Pinacées, potentiellement fabriqués à partir de *Pinus sylvestris*, tout au moins pour le cas de E-Dau-7. Il s'agit d'autre part vraisemblablement de goudrons récupérés en début de production (fluide de première expulsion), ayant subi une chauffe peu poussée. La possibilité d'un mélange goudron/résine ne peut être exclue. Peut-on toutefois sur la base de ces analyses infirmer ou confirmer l'usage de brai gras, brai sec ou goudron ? La question se pose d'après l'étude de Loewen en 2005. D'après notre étude moléculaire, le brai sec, synonyme de colophane, ne peut être le seul matériau utilisé pour le calfatage* ou l'espalmage* en raison de la présence de marqueurs caractéristiques de goudrons (tableau III-14). Quant au bray gras, s'il a eu au fil du temps plusieurs définitions, il pouvait s'agir d'un mélange de plusieurs matériaux tels que du brai sec, du goudron…(Aufan et Thierry, 1990), ce qui pourrait à cet égard correspondre au matériel que nous avons pu ici étudier.

IV.2. LES ÉCHANTILLONS COMPOSITES

Dans la littérature spécialisée, la poix ou le goudron sont très couramment mélangés avec d'autres substances avant d'être utilisés pour les étapes de protection de la coque du bâtiment. Ce peut être par exemple les cas du « bray gras », et du « zopissa » (cf. chapitre 1). De nombreux autres mélanges plus ou moins exotiques sont en fait connus : on recense par exemple l'usage d'huile de baleine, de suif (Loewen, 2005)…

IV.2.1. L'utilisation des courois dans le monde maritime

Ces mélanges quelque peu particuliers sont nommés en France « courois » (Aufan et Thierry, 1990 ; Charrié-Duhaut et al., 2009b) ou encore « courée » ou « couret ». Ce mot pourrait trouver sa traduction dans le terme anglais de *stuff* (Charrié-Duhaut et al., 2009b). Les définitions pour ce terme ont connu quelques variations au cours des temps (cf. annexe 14) bien qu'il soit généralement acquis (Charrié-Duhaut et al., 2009b) qu'il s'agit d'un mélange de résine, de soufre et d'un corps gras de type suif[78] ou huile de baleine (Savérien, 1758). Dans son dictionnaire historique, théorique et pratique de marine de 1758, Mr Savérien décrit l'adjonction de verre pilé à la composition de son couroi. Selon lui par contre, le meilleur calfat serait obtenu à partir d'un mélange « de poix noire, de brai sec […], de la poix noire, liquide, commune, & du suif de bœuf, fondus ensemble » additionné idéalement de soufre (Charrié-Duhaut et al., 2009b). Il y a donc chez Mr Savérien une différence entre le

[78] Le suif est le produit résiduel obtenu par la fonte de graisses d'espèces animales telles que le bœuf ou encore le mouton.

couroi (terme spécifique pour le matériau d'espalmage*) et le calfat (terme à connotation générique pour le matériau de calfatage*), bien que l'usage final soit le même car il décrit aussi l'emploi du calfat pour enduire le vaisseau, ce qui effectivement correspond à de l'espalmage*. À titre de comparaison, à la même époque, la définition de couroi apportée par la 4ème édition du dictionnaire de l'Académie Française en 1762 décrit ce matériau comme « une composition de suif, de soufre, de résine », ce qui est finalement très proche du « calfat » idéal de Mr Savérien. S'il semble donc difficile de se mettre d'accord sur la composition des matériaux servant à calfater ou espalmer, le but ultime semble évident : éviter toute voie d'eau et protéger le bâtiment de toute agression externe (cf. annexe 14). L'évolution dans les définitions tient ainsi certainement dans le fait que le mélange idéal ne semble jamais atteint, et les calfats, ou calfateurs, sont en recherche perpétuelle, expliquant ainsi la mise en place de nombreux essais, plus ou moins fructueux, et une grande confusion finalement quant à la nature des matériaux réellement utilisés. Au cours de nos analyses, deux épaves se sont révélées être enduites de mélanges quelque peu particuliers : *L'Aimable Grenot* du XVIIIème siècle, et la Chrétienne E du XVIème siècle. Voyons ainsi, dans ces cas précis, comment les calfats de l'époque ont interprété ce qui pouvait leur sembler être les meilleures préparations pour l'espalmage* des navires.

IV.2.2. Étude des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 (*L'Aimable Grenot*)

Sur deux endroits de la frégate *L'Aimable Grenot*, la quille* (poutre longitudinale qui forme l'ossature du navire) et l'étrave* (pièce à l'avant du voilier), ont été prélevés des échantillons d'un mélange de couleur marron-orange et décrits comme étant des « courois » par les archéologues. Qu'en est-il de ces prélèvements ? S'agit-il réellement de courois ? Et dans ce cas, quelle est leur composition ?

Par observation à l'œil nu ou sous loupe binoculaire, les échantillons sont un mélange hétérogène de coloration entre orange et marron. Résine altérée, goudron altéré, il est bien entendu impossible de donner une caractérisation de ces matériaux sur une base visuelle. Il est par contre intéressant de constater qu'aucune trace de macroélément n'est visible dans ces supposés courois. Il n'y a ainsi pas eu d'adjonction de verre pilé (Savérien, 1758) ou encore de fibres de type poils (Charrié-Duhaut et al., 2009b) dans ces matériaux d'espalmage*.

a. Le matériel résinique

L'analyse moléculaire par GC-MS, que ce soit l'analyse globale (figure III-24) ou par fractionnement, permet d'identifier comme constituant majoritaire un matériau résineux dérivé de Pinacées.

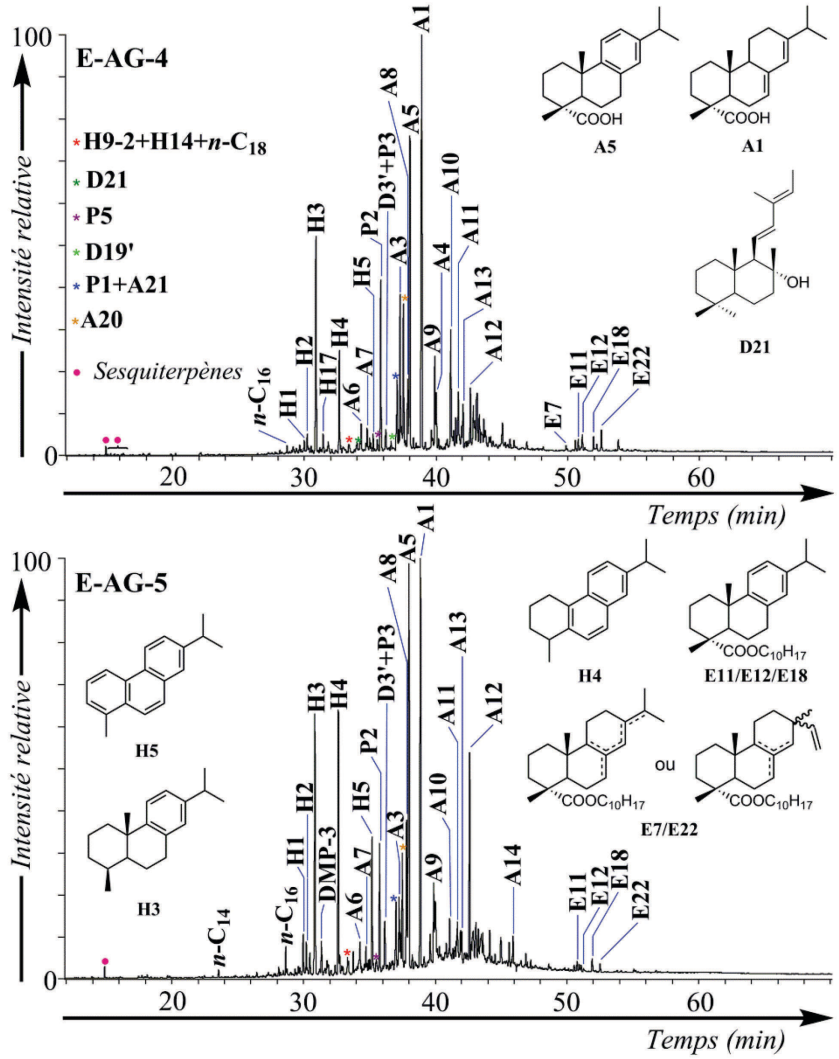


Figure III-24 : TIC des fractions F1g issues des extraits organiques totaux des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 après élimination du soufre natif. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8 et annexe 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

Plusieurs caractéristiques moléculaires permettent de supposer préférentiellement l'usage d'un goudron :

✓ La composition de l'extrait organique global des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 correspond à celle des goudrons peu ou pas altérés par diagenèse (figure III-25).

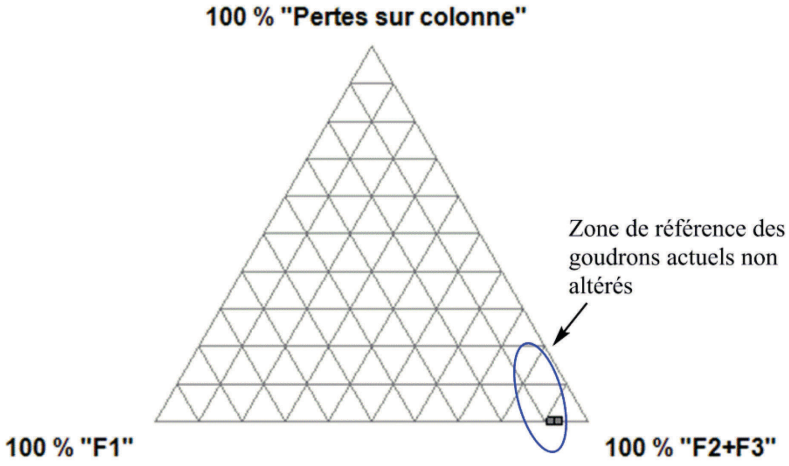


Figure III-25 : Composition des extraits organiques au DCM/MeOH : diagramme ternaire F1-F2+F3-« pertes sur la colonne » pour les échantillons E-AG-4 et E-AG-5.

✓ D'autre part, les déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols **E1** à **E3** présents dans les deux échantillons apportent la preuve de l'usage d'un matériel ligneux et ainsi de bois de conifères pour la préparation de ces matériaux (tableau III-16).

✓ Les anhydrosucres **AS1** à **AS4**, faiblement représentés, sont un marquage moléculaire de la dégradation pyrolytique de cellulose (tableau III-16) et appuient de fait l'identification de goudrons.

Ces deux derniers critères sont, à notre sens, essentiels dans le cas de cette étude spécifique, car, tout comme pour les échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7 dont nous avons présenté l'étude dans une précédente partie, la distribution des hydrocarbures aromatiques, souvent utilisée pour caractériser une poix, est essentiellement marquée par la présence de produits d'altération diagénétique de diterpènes en conditions réductrices avec la prédominance du 18-norabiétatriène **H3** (figure III-26). Néanmoins, la présence, sur ces profils, des méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16** est un témoignage supplémentaire de traitement pyrolytique. De même, au sein des acides résiniques, la prédominance marquée de l'acide abiétique **A1** est tout autant compatible avec l'identification d'un goudron qu'avec l'identification d'une résine altérée. On notera tout de même (tableau III-16) la présence du couple acide 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et acide 8,15-pimaradiènoïque **P5**, de même que la présence simultanée des acides déalkylés **A16**, **A17** et **A18**, a priori indicateurs de la mise en place d'une chauffe sur le matériau (cf. chapitre 2, partie II.3.2). Toutefois, si on ne peut sans doute pas exclure la possibilité d'un mélange entre un goudron et une résine, il semble en tout cas certain que nous puissions exclure l'hypothèse de l'usage seul d'une résine de Pinacée comme matériel résinique dans ces matériaux supposés être des courois.

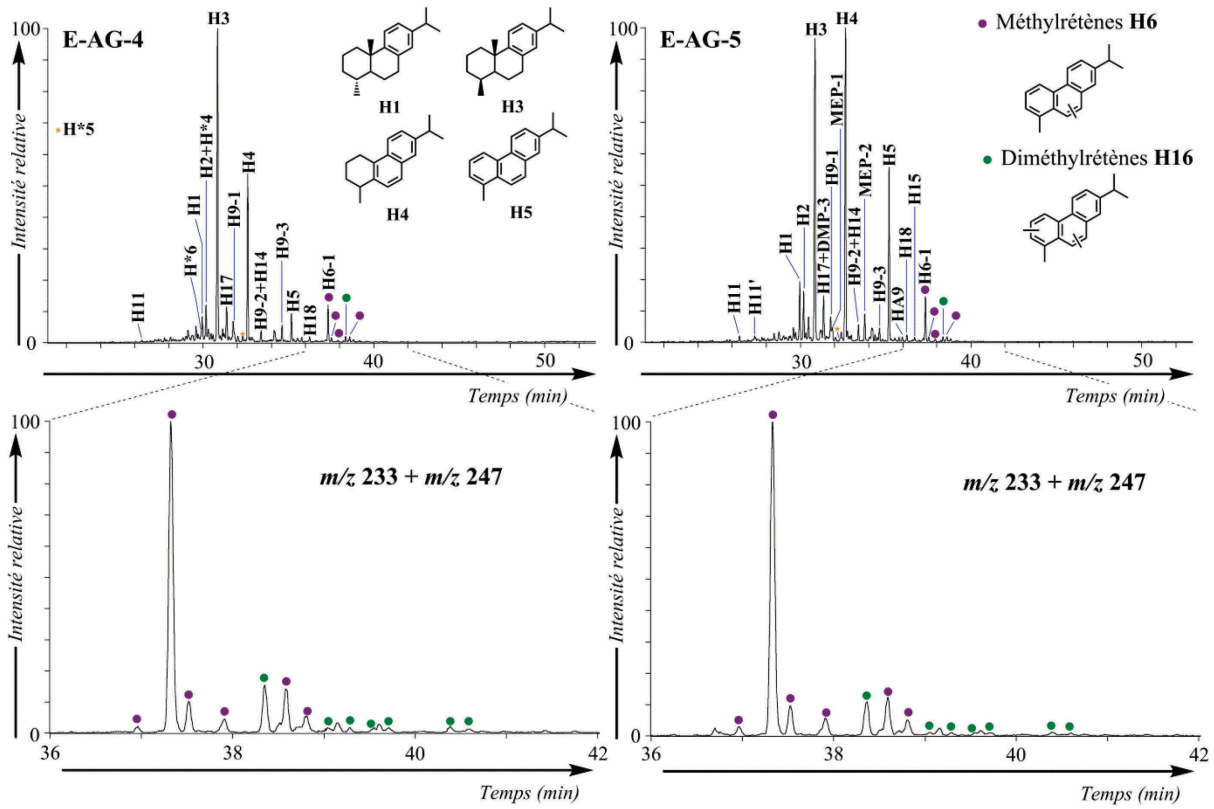


Figure III-26 : TIC partiels (haut) des « fractions hydrocarbures » (F1) des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 après élimination du soufre natif. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV) et fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la fraction F1 des échantillons E-AG-4 et E-AG-5, montrant la distribution des méthylrétènes H6 et diméthylrétènes H16. Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12.

Par ailleurs, ces deux échantillons présentent des caractéristiques générales compatibles avec des goudrons ayant subi une faible altération thermique (tableau III-17). Toutefois, les rapports (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** et (**A1**+**A20**+**A5**+**A8**)/**H5** (tableau III-17) mesurés pour E-AG-4, bien qu'éventuellement compatibles avec ceux obtenus pour des goudrons de toute première expulsion (cf. chapitre 2, tableau II-5), sont particulièrement élevés. De telles valeurs, qui soulignent la faible abondance du rétène **H5**, vont corroborer l'hypothèse d'un mélange goudron / résine, tout au moins dans le cas de l'échantillon E-AG-4. Ainsi, dans la mesure où on ne peut exclure l'hypothèse d'une contribution de résine dans le cas de l'échantillon E-AG-4 tout au moins, il devient difficile de discuter de la nature/intensité du traitement thermique subi par la partie goudron de ce matériau. De même, si les proportions relatives des acides abiétique **A1**, déhydroabiétique **A5**, 6-déhydro-déhydroabiétique **A8** et tétrahydroabiétique **A20** par rapport au rétène **H5** pouvaient éventuellement s'interpréter en termes de chauffe plus importante pour l'échantillon E-AG-5, la possibilité de mélange avec une résine remet ce scénario en question : la proportion de résine potentiellement additionnée dans E-AG-4 pourrait tout simplement être plus importante.

	Données organoleptiques	Monoterpènes	Sesquiterpènes	A2	Couple P4-P5	Série A16-A18	Série H10-H12	H3/H1	Anhydrosucres AS1-AS4	D5	Méthoxyphénols	Dimères phénoliques	E1-E3
E-AG-4	Marron-jaunâtre, aspect terreux	-	✓	-	✓	✓	✓	13,3	✓	✓	-	-	✓
E-AG-5	Marron-orangé, granuleux	✓	✓	-	✓	✓	✓	4,8	✓	✓	-	-	✓

Tableau III-16 : Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-AG-4 et E- E-AG-5 (A2 : acide lévopimarique ; P4 : acide 8,15-isopimaradiènoïque ; P5 : acide 8,15-pimaradiènoïque ; A16 : acide déisopropyl-déhydroabiétique ; A17 : acide 16,17-bisnordéhydroabiétique ; A18 : acide 16-nordéhydroabiétique ; H10 : déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriènes ; H11 : 16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriènes ; H12 : 16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriènes ; H1 : 19-norabiétatriène ; H3 : 18-norabiétatriène ; D5 : déhydroabiétate de méthyle ; E1-E3 : déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols).

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A20}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$	$\frac{A1+A20+A5+A8}{H5}$	$\frac{P2}{P3}$
E-AG-4	1,05	1,03	1,39	94,8	111,8	10,5
E-AG-5	1,01	0,55	0,66	8,0	8,5	9,4

Tableau III-17 : Valeurs des rapports A1/A5, A1/(A5+A8), (A1+A20)/(A5+A8), (A1+A5+A8)/H5, (A1+A20+A5+A8)/H5 et P2/P3 dans les échantillons E-AG-4 et E- E-AG-5. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondants, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8), (A1+A20)/(A5 + A8), (A1+A5+A8)/H5 et (A1+A20+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon. Le rapport P2/P3 correspond au rapport des aires des pics correspondants intégrées sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121.

Le rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3**, sur lequel on s'appuie pour évaluer l'origine biologique des matériaux dérivés de Pinacées, laisse supposer, de par sa valeur importante et supérieure à 2 (tableau III-17) dans le cas à la fois de E-AG-4 et E-AG-5, qu'il s'agit de matériaux issus de *Pinus*. On remarquera que les valeurs de ce rapport caractérisant ces deux échantillons sont extrêmement élevées par comparaison avec les données de référence sur divers goudrons et résines de *Pinus* (cf. chapitre 2, figure II-56), ce qui nous conduit à développer plusieurs hypothèses concernant l'espèce ayant servi à la fabrication des goudrons contenus dans E-AG-4 et E-AG-5 :

- ✓ S'il n'est effectivement aucun des échantillons de référence étudiés pour présenter un rapport **P2**/**P3** aussi élevé (proche de 10), nous pouvons toutefois noter que deux prélèvements d'oléorésines de *Pinus nigra* subsp. *laricio* présentent dans l'étude de Rezzi et al. (2005) des rapports **P2**/**P3** entre 8 et 9. Cette sous-espèce, présente notamment sur le sol italien (Rezzi et al., 2005) et ayant fait l'objet de production de goudron au XVIIIème siècle (Gangemi, 2007), a la particularité de biosynthétiser dans son oléorésine du thunbergol **D16** (Cannac et al., 2009 ; Rezzi et al., 2005), non identifié dans le cas des échantillons E-AG-4 et E-AG-5, ce qui pourrait permettre d'exclure cette hypothèse. On notera toutefois que le thunbergol **D16** doit présenter une forte sensibilité à l'oxydation, et pourrait ainsi être absent d'un échantillon ancien. La sous-espèce *laricio* n'est d'autre part pas la seule parmi les *Pinus nigra* (Isajev et al., 2011). Le manque d'études à ce jour concernant les autres sous-espèces (*salzmanii*, *nigra*, *pallasiana*, *dalmatica*) rend délicate l'évaluation de leur profil moléculaire. L'échantillon Pix G2R4 (issu d'une sous-espèce non connue de *Pinus nigra*) présente quant à lui un profil moléculaire beaucoup moins particulier, aucune trace de thunbergol **D16** n'étant détectée, et le rapport **P2**/**P3** étant inférieur à 5. En considérant d'autre part le profil sesquiterpénique, malgré toutes les incertitudes que cela peut présenter dans notre contexte d'étude (cf. chapitre 2), nous pouvons aussi constater que les différentes variétés de *Pinus nigra* ne biosynthétisent vraisemblablement pas de longifolène **S10** (Rafii et al., 1996), qui s'avère être pourtant un des rares sesquiterpènes identifiés dans E-AG-4 et E-AG-5. Il semble en conséquence possible d'exclure *Pinus nigra* comme source botanique parmi les hypothèses.
- ✓ Un individu de *Pinus heldreichii* a lui aussi fourni une oléorésine présentant un rapport **P2**/**P3** élevé de 12,5 (Lange et al., 1994a). Cette espèce est toutefois caractérisée par une proportion non négligeable (plus de 20 %) de thunbergol **D16**, non présent dans les

échantillons E-AG-4 et E-AG-5, ce qui pourrait permettre d'exclure cette source, bien que l'altération puisse là encore être la cause de l'absence du composé **D16**.

✓ *Pinus pinea*, dont l'aire de répartition se trouve au niveau du bassin méditerranéen, et tout particulièrement sur l'Espagne, peut lui aussi être envisagé comme source possible des échantillons E-AG-4 et E-AG-5. Une étude (Colombini et al., 2000b) montre, en effet, la présence non négligeable d'acide pimarique **P2** dans son oléorésine alors que l'acide sandaracopimarique **P3** est quasiment absent, ce qui équivaudrait donc à un rapport **P2**/**P3** très important. Il s'agit toutefois, à notre connaissance, de la seule étude présentant une telle valeur du rapport **P2**/**P3** pour *Pinus pinea*. La variabilité est en effet extrême parmi les résultats publiés concernant les oléorésines de *Pinus pinea* (Lange et Weißmann, 1991 ; Papajannopoulos et al., 2001), certains individus étudiés présentant même un rapport **P2**/**P3** inférieur à 1 (Papajannopoulos et al., 2001). Il semble donc délicat d'apporter une conclusion définitive sur la base de ces seules données. On notera toutefois que d'un point de vue historique, l'hypothèse pourrait être envisageable. L'Espagne, où *Pinus pinea* est commun, est en effet en commerce avec quelques grands ports bretons au XVIIIème siècle (Durand, 1917). Toute la Bretagne et la Normandie bénéficient d'ailleurs de ce commerce, de par le cabotage (Zysberg, 1992). On pourra, d'autre part, remarquer que *Pinus pinea* a pu être considéré, au tout début du XIXème siècle, comme un pin de choix pour la fabrication de goudron (Kauffman, 1805).

✓ La question de l'impact d'une éventuelle altération microbienne conduisant à la dégradation préférentielle de l'acide sandaracopimarique **P3** et de fait, à la préservation préférentielle de l'acide pimarique **P2**, peut également se poser. Rappelons à ce stade que l'étude des échantillons E-Dau-6 et E-Dau-7 (cf. partie précédente), provenant de la *Dauphine*, échouée à une époque similaire à celle de *L'Aimable Grenot* dans une zone géographique proche, avait conduit à envisager une légère baisse du rapport **P2**/**P3** par altération microbienne en environnement réducteur. L'exemple donné par la suite dans l'étude des échantillons de cordages de la *Jeanne-Elisabeth*, échouée en mer Méditerranée, met toutefois en avant un effet opposé de l'altération diagénétique sur le rapport **P2**/**P3**. Les valeurs des rapports **P2**/**P3** obtenues pour E-AG-4 et E-AG-5 pourraient alors, dans une telle situation, s'avérer compatibles avec l'hypothèse de l'usage d'un goudron fabriqué à partir de *Pinus sylvestris* par exemple, même si ce rapport dans le cas des goudrons de référence fabriqués à partir de ce pin est relativement plus bas (inférieur à 7) que les valeurs mesurées pour les échantillons de *L'Aimable Grenot*. L'idée est tentante, d'autant plus que le nord-ouest de l'hexagone profite, au XVIIIème siècle, d'un commerce florissant avec la Hollande et les

pays du Nord, d'où est notamment importé du goudron (Durand, 1917), très probablement fabriqué à partir de *Pinus sylvestris*. L'importance ici d'une étude complète quant à l'action de l'environnement microbien réducteur, dans lequel sont plongées les épaves, sur la composition moléculaire des différents éléments du navire prend ici toute sa mesure pour une bonne évaluation de l'origine des matériaux.

Outre la valeur inhabituellement élevée du rapport **P2**/**P3**, une autre particularité notable et susceptible d'avoir une implication directe dans la détermination de l'origine botanique de ces matériaux vient de la présence, dans les échantillons E-AG-4 et E-AG-5, de Δ^{13}-*cis*-néoabiénol **D20** et Δ^{13}-*trans*-néoabiénol **D21** (Vlad et al., 1974). On notera d'ailleurs qu'il s'agit des deux seuls échantillons du panel étudié (que ce soit des échantillons de référence, cf. annexe 9, tableau A-11, ou prélevés en contexte archéologique, cf. annexe 10, tableau A-14) à présenter ces molécules dans leur profil moléculaire. Le Δ^{13}-*cis*-néoabiénol **D20** est généralement associé au genre *Picea* (Steigenberger, 2013), à l'exception peut-être de *Pinus koraiensis*, pour lequel une étude montre la présence de néoabiénol (sans distinction d'isomérie *cis* ou *trans*) dans l'oléorésine (Raldugin et Pentegova, 1971). Le Δ^{13}-*cis*-néoabiénol **D20** et le Δ^{13}-*trans*-néoabiénol **D21** peuvent toutefois être probablement formés à partir de *cis*-abiénol **D18** sous l'effet du stress thermique subi lors de la préparation du goudron (Holmbom et Ekman, 1978). Ce composé est présent en grandes proportions dans les oléorésines sécrétées par les arbres des genres *Picea* et *Abies* (cf. chapitre 1, tableau I-4), mais est aussi détecté en traces dans des échantillons de résines ou goudrons de *Pinus* (cf. chapitre 2, partie III.1.2.d). Nous pouvons donc proposer plusieurs hypothèses :

- ✓ Le Δ^{13}-*cis*-néoabiénol **D20** et le Δ^{13}-*trans*-néoabiénol **D21** pourraient éventuellement provenir de goudron ou de résine de *Pinus*. Cependant, l'analyse de certains échantillons de référence de goudrons de *Pinus*, ayant vraisemblablement subi des chauffes similaires aux échantillons E-AG-4 et E-AG-5, n'a pas permis de mettre en évidence ces composés. Ainsi, cette hypothèse est probablement à exclure.
- ✓ Le Δ^{13}-*cis*-néoabiénol **D20** et le Δ^{13}-*trans*-néoabiénol **D21** pourraient provenir de la dégradation thermique de *cis*-abiénol **D18** lors de la préparation d'un goudron à partir d'arbres contenant des proportions non négligeables de ce composé. On peut alors penser aux genres *Picea* mais aussi *Abies* (cf. chapitre 1, tableau I-4) qui pourraient être des candidats raisonnables. Tout particulièrement, les goudrons de *Picea* font vraisemblablement l'objet d'une importante production dans les pays du nord de l'Europe, à travers l'espèce *Picea abies* (Egenberg, 1997 ; Heron et Pollard, 1988 ; Meiggs, 1982).

Finalement, le matériel résinique présent dans les échantillons E-AG-4 et E-AG-5 pourrait s'interpréter comme un mélange entre un goudron d'*Abies* ou de *Picea* et une résine de *Pinus*, sans qu'une distinction franche entre *Pinus sylvestris* et *Pinus pinea* ne soit réellement envisageable. Nous pouvons d'autre part supposer que les échantillons E-AG-4 et E-AG-5 aient une même origine botanique et géographique, d'après les grandes similitudes entre leurs profils moléculaires. Il est probable, par contre, que les goudrons constituant ces matériaux proviennent de deux cuites de poix différentes ou que la proportion de résine, dans le cas d'un mélange résine / goudron, ne soit pas la même pour ces deux matériaux.

b. Détermination de la présence de soufre

Dans les échantillons E-AG-4 et E-AG-5 est détectée une certaine quantité de soufre, dont la présence est premièrement suspectée par analyse de l'extrait organique total par introduction directe en mode impact électronique (DI/EI-MS) puis confirmée par microanalyse élémentaire organique. La proportion de soufre est similaire dans ces deux échantillons et représente :

- ✓ 5,7 % de l'extrait organique total de l'échantillon E-AG-4,
- ✓ 5,9 % de l'extrait organique total de l'échantillon E-AG-5.

Citons ici Mr Vial du Clairbois (1783) (cf. annexe 14), qui propose une proportion de 10 % de soufre dans la composition de son couroi. Bien que cette valeur soit plus élevée que celle que nous obtenons dans le cadre de l'étude des matériaux E-AG-4 et E-AG-5, elle n'en reste pas moins du même ordre de grandeur, le soufre des échantillons E-AG-4 et E-AG-5 ayant ainsi été vraisemblablement volontairement et sélectivement additionné au matériel résinique pour la fabrication du calfat (Burger, 2008).

c. Détection de la présence de corps gras

Les huiles et les graisses, que l'on désigne ici sous le terme générique de corps gras, sont des produits, d'origine végétale ou animale, constitués majoritairement d'un mélange de triglycérides, ou triacylglycérols, désignés sous le signe TAG (cf. chapitre 1, partie I.5). Selon les définitions répertoriées des courois utilisés dans la marine, les corps gras en sont vraisemblablement un des constituants, qu'il s'agisse de suif, huile de baleine ou huile de poisson (cf. annexe 14), aucune mention n'étant faite d'addition possible d'huile végétale.

Les TAG sont des molécules de hauts poids moléculaires (généralement supérieurs à 800 Da) dont l'analyse à l'état natif par GC-MS est délicate et nécessite soit des étapes de

dégradation et de dérivation (Bastien, 2011) ou une analyse par GC-MS à haute température (Evershed, 1996). Leur présence dans les échantillons E-AG-4 et E-AG-5 est recherchée et mise en évidence par analyse de la « fraction de polarité des cétones » **F2.2**[79] par DI/EI-MS (figure III-27). Trois pics de base caractéristiques de TAG sont en effet détectés à *m/z* 551, 579 et 607, correspondant à la perte d'un groupement acyloxy- (figure III-27) par rapport à l'ion moléculaire (Bastien, 2011). La présence d'un corps gras dans les matériaux de calfatage* de *L'Aimable Grenot* E-AG-4 et E-AG-5 est ainsi bien mise en évidence. La nature de ce corps gras reste toutefois délicate à déterminer. Les graisses et huiles actuelles présentent en effet des profils variables de TAG avec des proportions plus ou moins importantes d'acides gras saturés et insaturés permettant une distinction entre les corps gras d'origine animale ou végétale, et parfois même une distinction entre les espèces à l'intérieur de chaque groupe (Bastien, 2011). Cependant, en contexte archéologique, les processus d'altération des corps gras contribuent à modifier de façon drastique la composition en acides gras des TAG, les acides gras insaturés étant plus particulièrement sensibles au vieillissement (Bastien, 2011). Ainsi, la prédominance, dans les échantillons E-AG-4 et E-AG-5, de TAG construits à partir de l'acide palmitique ($C_{16:0}$) et de l'acide stéarique ($C_{18:0}$) (figure III-27), extrêmement courants dans les corps gras altérés (Bastien, 2011), ne permet assurément pas d'en déduire l'origine du corps gras contenu dans les échantillons.

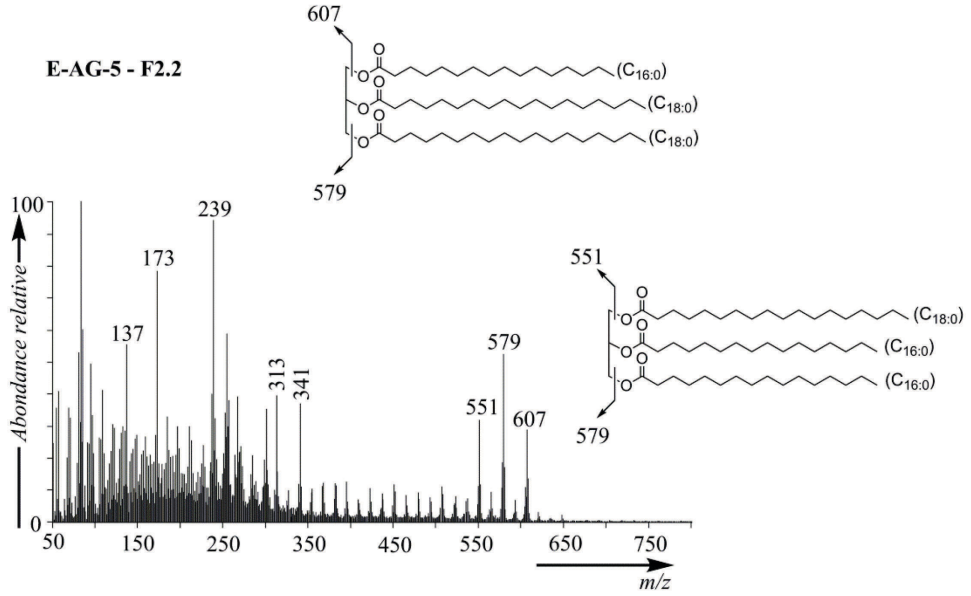


Figure III-27 : Spectre de masse de la « fraction des cétones » F2.2 de l'échantillon E-AG-5 et schéma de deux structures de TAG constitués d'acides gras palmitique ($C_{16:0}$) et stéarique ($C_{18:0}$). Conditions : DI/EI-MS (70 eV).

[79] Aucune trace de TAG n'est détectée par analyse par DI/EI-MS de la fraction **F1g** issue de l'extrait organique total, montrant ainsi l'intérêt d'un fractionnement fin.

La distribution des acides gras libres de E-AG-5 (figure III-28) montre une prédominance très nette des acides gras possédant 16 et 18 atomes de carbone, associée à la présence d'un mélange d'acides ramifiés ($C_{15:0}$ et $C_{17:0}$). Ce type de profil n'est pas suffisamment spécifique pour exclure la contribution d'une source bactérienne (Kaneda, 1991) et n'apporte donc pas d'information supplémentaire quant à l'origine de la graisse ou de l'huile ajoutée dans la composition de ces courois.

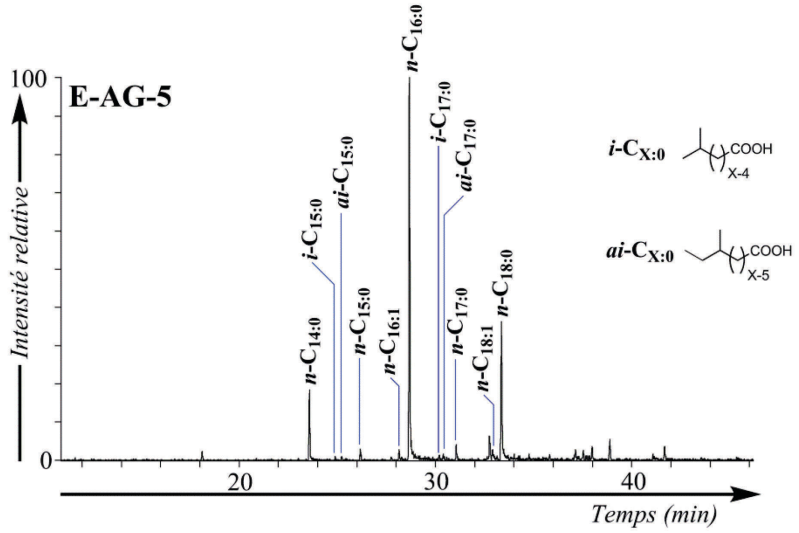


Figure III-28 : Fragmentogramme de masse *m/z* 74 de l'échantillon E-AG-5 montrant la distribution des acides gras (*n*-C_{X-Y} : Acide gras à X atomes de carbone et Y insaturations ; *i*-C_{X-Y} : Acide gras ramifié *iso* à X atomes de carbone et Y insaturations ; a*i*-C_{X-Y} : Acide gras ramifié *antéiso* à X atomes de carbone et Y insaturations). Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

Les analyses par DI/EI-MS et GC-MS permettent donc de mettre en évidence la présence d'un corps gras sans pour autant permettre de distinction entre une graisse de ruminant - ce qui pourrait corroborer l'adjonction de suif dans les courois tels que décrits dans les dictionnaires de l'Académie Française (cf. annexe 14) - une huile de poisson ou de baleine (Savérien, 1758 ; Vial de Clairbois, 1783), voire éventuellement une huile végétale, bien que l'usage de ce type de corps gras ne soit pas envisagé dans les archives historiques. Des analyses ultérieures par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) ou GC-MS à haute température, de même que la mesure de la composition isotopique $\delta^{13}C$ des acides gras libérés par hydrolyse des TAGs pourraient permettre d'approcher au plus près la nature de la graisse (Bastien, 2011 ; Charrié-Duhaut et al., 2009b).

d. Conclusion

Les échantillons prélevés sur la quille* et l'étrave* de la frégate *L'Aimable Grenot* sont vraisemblablement des courois de même constitution, l'élément majoritaire étant

probablement un mélange goudron / résine de Pinacée. Bien que les analyses moléculaires ne permettent pas de déterminer précisément l'origine de ce matériel résinique, il peut être envisagé qu'il s'agisse d'un mélange entre un goudron d'*Abies* ou de *Picea* et une résine de *Pinus*, le *Pinus sylvestris* étant notamment une espèce très probable dans le cadre de cette étude. Ce matériel résinique a été mélangé à une proportion de soufre de l'ordre de quelques pourcents et un corps gras. L'usage particulier du suif, de l'huile de baleine ou de poisson, décrit dans les archives historiques, n'a pu être prouvé.

IV.2.3. Étude du cas de l'échantillon E-Ch-1 (Chrétienne E)

L'échantillon E-Ch-1 (tableau III-5) provient de l'enduit de la coque d'un bateau du XVIème siècle, nommé Chrétienne E. Cet enduit de couleur foncée est placé entre le bois de la structure du bâtiment et un revêtement de feuilles de plomb, dont nous discuterons de la composition en partie c.

a. Présence de goudron de Pinacée

L'étude moléculaire de la fraction **F1g** issue de l'extrait organique total (figure III-29) permet de mettre en évidence deux caractéristiques majeures dans cet échantillon. La prédominance de molécules diterpéniques de la famille de l'abiétane et du pimarane (figure III-29) indique la présence d'un matériel résinique. Ce matériel est identifié comme étant un goudron de Pinacée, d'une part par le profil caractéristique des hydrocarbures aromatiques (figure III-30) - dominé par le rétène **H5** - indicateur de la mise en place d'un traitement pyrolytique, mais surtout par la présence des déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols **E1** à **E3** (tableau III-18) non visibles sur le chromatogramme en phase gazeuse de la figure III-29 mais détectés dans la « fraction des esters » **F2.1** obtenue par CCM. Remarquons, d'autre part, la prédominance nette de l'acide déhydroabiétique **A5** sur ce profil moléculaire, et l'absence de critères moléculaires témoignant d'une altération diagénétique en milieu réducteur contrairement aux matériaux de calfatage* ou espalmage* prélevés sur les épaves de la *Dauphine* et *L'Aimable Grenot*. Ainsi, le rapport **H3**/**H1** ne présente pas de valeur remarquable par rapport à un goudron frais (tableau III-18), et nous pouvons noter, d'autre part, l'absence de l'acide tétrahydroabiétique **A20**. La mise en évidence de composés hopaniques (figure III-29), dont la distribution est diagnostique d'une substance d'origine pétrolière (partie b), ne laisse aucun doute quant à la présence d'un matériel bitumineux dans cet échantillon (Peters et al., 2005b) et dont nous discuterons de l'identification dans la partie suivante.

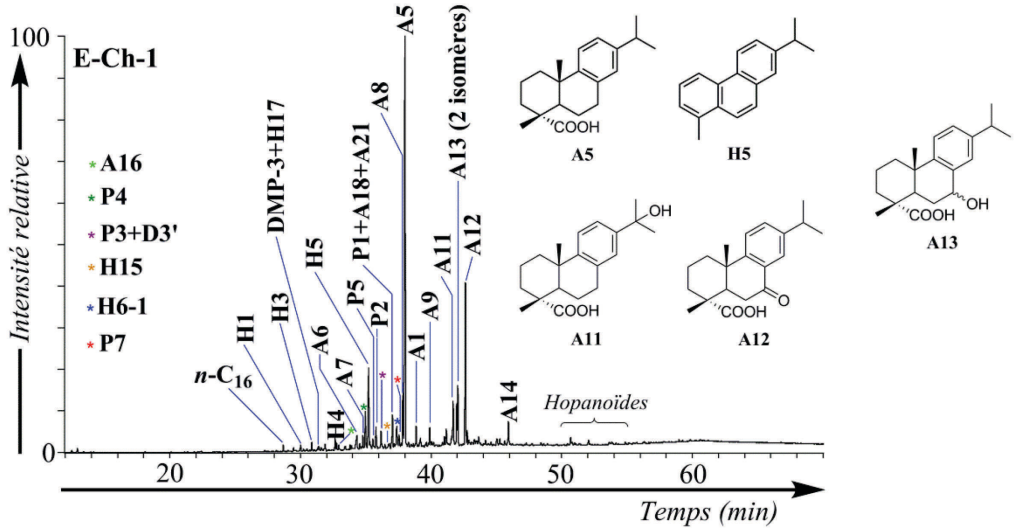


Figure III-29 : TIC de la fraction F1g issue de l'extrait organique total de l'échantillon E-Ch-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8 et annexe 12. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

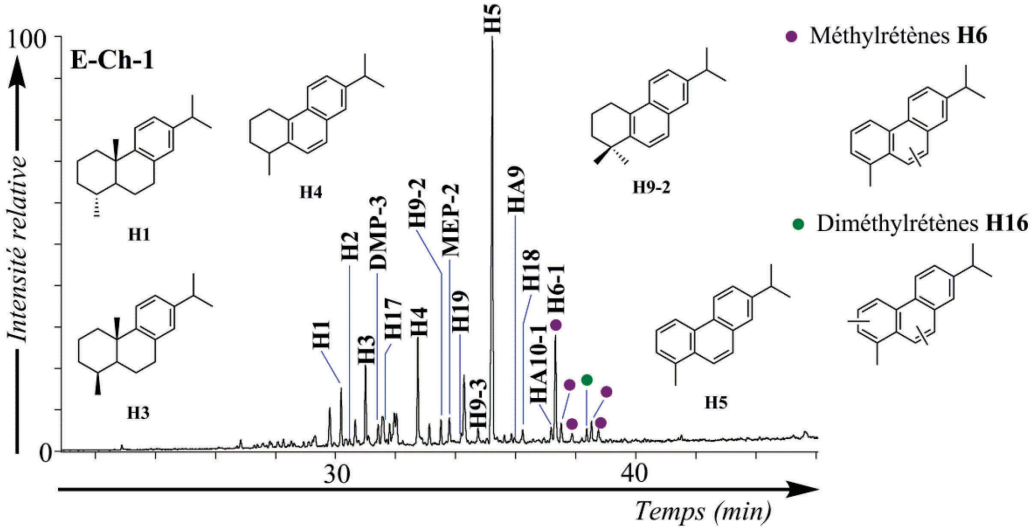


Figure III-30 : TIC partiel de la « fraction des hydrocarbures » F1 de l'échantillon E-Ch-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8 et annexe 12.

	Données organoleptiques	Monoterpènes	Sesquiterpènes	A2	Couple P4-P5	Série A16-A18	Série H10-H12	H3/H1	Anhydrosucres AS1-AS4	D5	Méthoxyphénols	Dimères phénoliques	E1-E3
E-Ch-1	Mélange très hétérogène, poudre noire associée à de nombreux grains blancs, grisâtres ou rouge-brun	-	✓	-	✓	✓	✓	1,3	-	✓	-	-	✓

Tableau III-18 : Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant l'échantillon E-Ch-1 (A2 : acide lévopimarique ; P4 : acide 8,15-isopimaradiènoïque ; P5 : acide 8,15-pimaradiènoïque ; A16 : acide déisopropyl-déhydroabiétique ; A17 : acide 16,17-bisnordéhydroabiétique ; A18 : acide 15-nordéhydroabiétique ; H10 : déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriènes ; H11 : 16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriènes ; H12 : 16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriènes ; H1 : 19-norabiétatriène ; H3 : 18-norabiétatriène ; D5 : déhydroabiétate de méthyle ; E1-E3 : déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols).

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$	$\frac{P2}{P3}$
E-Ch-1	0,01	0,03	11,7	1,8

Tableau III-19 : Valeurs des rapports A1/A5, A1/(A5+A8), (A1+A20)/(A5+A8), (A1+A5+A8)/H5, (A1+A20+A5+A8)/H5 et P2/P3 dans l'échantillon E-Ch-1. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondants, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8), (A1+A20)/(A5 + A8), (A1+A5+A8)/H5 et (A1+A20+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon. Le rapport P2/P3 correspond au rapport des aires des pics correspondants intégrées sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121.

La présence de ce bitume pourrait d'ailleurs expliquer la particularité de la composition de l'extrait organique de E-Ch-1 (figure III-31), qui semble plutôt proche de celle de goudrons altérés. En effet, nous pouvons remarquer en premier lieu que le matériel résinique a subi des processus d'altération oxydante, ce qui est mis en évidence par l'identification de composés oxydés de l'acide déhydroabiétique **A5**, tels que l'acide 7-oxodéhydroabiétique **A12**, ou l'acide 7-oxo-15-hydroxydéhydroabiétique **A14** (figure III-29). Cette altération de l'enduit pourrait donc avoir conduit à l'augmentation de la proportion de composés très polaires, renforçant de ce fait la quantité de « pertes sur la colonne ». Toutefois, il est à noter que la présence de bitume a une grande influence sur ces « pertes » puisque seule une faible partie de ce type de matériel, surtout s'il s'agit de bitume altéré, est récupérée lors du fractionnement sur colonne. La majeure partie du bitume, parfois jusqu'à 99% (Charrié-Duhaut et al., 2000), lorsqu'il s'agit de bitumes oxydés et biodégradés, est en effet constituée de constituants macromoléculaires très polaires dont une partie significative peut être perdue par adsorption sur phase solide lors d'un fractionnement sur colonne de silice. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer précisément la proportion des deux matériaux (goudron de Pinacée/bitume).

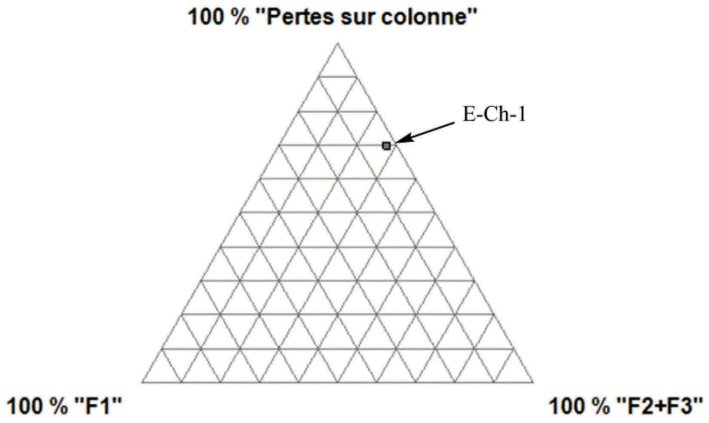


Figure III-31 : Composition de l'extrait organique au DCM/MeOH : diagramme ternaire F1-F2+F3-« pertes sur la colonne » pour l'échantillon E-Ch-1[74].

Le goudron identifié dans l'échantillon E-Ch-1 présente toutes les caractéristiques moléculaires d'un matériel ayant subi une chauffe assez importante (tableau III-19), les valeurs des rapports **A1**/**A5** et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** étant assez proches de celles obtenues pour l'échantillon E-Be-4 (cf. chapitre 2, tableau II-5), prélevé après 4h30 de cuisson à température élevée. Le goudron pourrait donc avoir été préparé selon un procédé de type double-pot ou encore correspondre à un fluide fabriqué dans un four de combustion sur aire carrelée et prélevé lorsque la production est dans son « rythme de croisière ».

Nous pouvons, d'autre part, nous restreindre aux espèces de la famille des Pinacées, et même du genre *Pinus*, en vue de l'évaluation de l'origine biologique de ce goudron, de par la présence exclusive de dérivés diterpéniques des familles abiétique et pimarique (figure III-29). Le rapport de la proportion d'acide pimarique **P2** en comparaison à celle de l'acide sandaracopimarique **P3** est égal à 1,8, soit proche de la valeur de 2 que l'on considère comme caractéristique de la plupart des espèces du genre *Pinus*. Si *Pinus halepensis*, *Pinus brutia* (Joye et Lawrence, 1967), *Pinus cembra* (Steigenberger, 2013), *Pinus edulis* (Hafizoğlu et Holmbom, 1987), *Pinus peuce* (Lange et al., 1994b) et *Pinus merkusii* (Coppen et al., 1993 ; Wiyono et al., 2006) peuvent être éliminés de manière péremptoire de la liste des sources possibles du goudron de E-Ch-1 de par la présence d'acide pimarique **P2** dans cet échantillon alors que ces espèces n'en produisent pas ou peu, il reste toutefois délicat, sur une base moléculaire, de déterminer plus précisément l'espèce de *Pinus* utilisée. Rappelons, en effet, que si la valeur **P2**/**P3** est bien supérieure à 2 dans la plupart des résines de *Pinus*, ce rapport dépend d'autres paramètres et, notamment, décroît avec la chauffe induite lors de la préparation du goudron, chauffe qui a vraisemblablement été assez importante dans le cas de E-Ch-1. Il semblerait toutefois que *Pinus sylvestris* puisse être lui aussi écarté des sources éventuelles restantes, la valeur de 1,8 étant bien plus basse que celles obtenues dans la majorité des études (cf. chapitre 2, figure II-56), même dans le cas d'un goudron prélevé en fin de production (Egenberg et al., 2002).

Finalement, considérant que les producteurs d'Europe du Nord privilégient *Pinus sylvestris* ou *Picea abies*, espèces qui semblent ici exclues, pour la production de leurs goudrons, nous pouvons supposer que le goudron ayant servi à la constitution du mélange d'espalmage* de la Chrétienne E provient du sud de l'Europe (Italie ?, France ?, Espagne ?), confirmant l'origine méditerranéenne de ce bâtiment.

b. Identification de bitume

L'étude de la fraction des hydrocarbures aliphatiques **F1.1** (figure III-32) permet l'identification de bitume, par la présence caractéristique de hopanes et de stéranes, marqueurs moléculaires diagnostiques du bitume (Peters et al., 2005b).

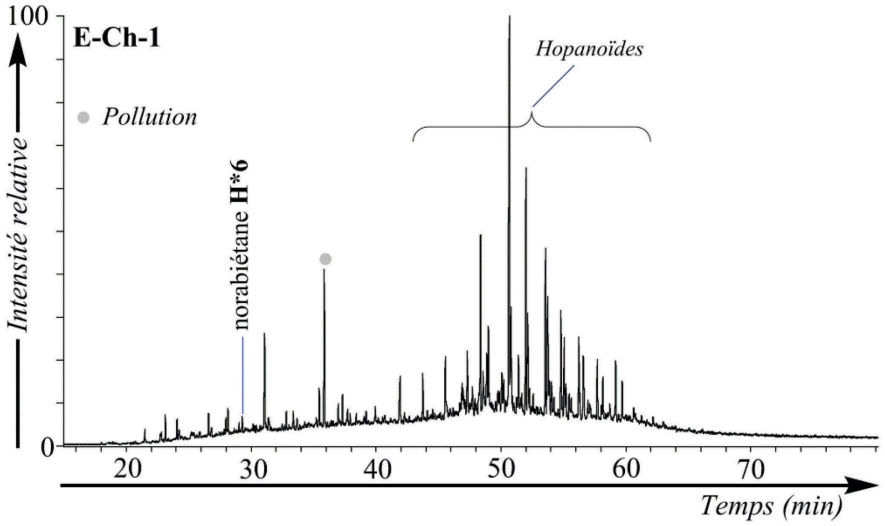


Figure III-32 : TIC de la fraction F1.1 de l'échantillon E-Ch-1. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

La distribution des stéranes (figure III-33), présents en faible quantité, est mise en évidence par le fragmentogramme de masse *m/z* 217 + 218 de la fraction **F1.1** (Philp, 1985). Les stéranes sont issus de la transformation diagénétique des stérols, lipides impliqués dans la constitution membranaire des organismes eucaryotes. Des stéranes à chaîne courte et chaîne longue (figure III-34) sont identifiés, marqués par une prédominance des isomères de stéréochimie 5α(H),14β(H),17β(H) (notée αββ), thermiquement plus stables que les stéranes de configuration 5β(H),14α(H),17α(H) (notée βαα) et 5α(H),14α(H),17α(H) (notée ααα) (Peters et al., 2005b). De même, la configuration 20S semble privilégiée par rapport à la configuration 20R, naturelle, supposant de ce fait une maturité thermique importante pour ce bitume.

Outre ces stéroïdes réguliers, certains stéranes particuliers peuvent permettre d'apporter des informations complémentaires quant au type d'environnement de formation du bitume. C'est ainsi le cas des diastéranes (figure III-34), issus d'un réarrangement moléculaire des stéroïdes réguliers, qui signent un milieu d'origine de type argileux (Peters et al., 2005b). On notera leur absence dans ce bitume.

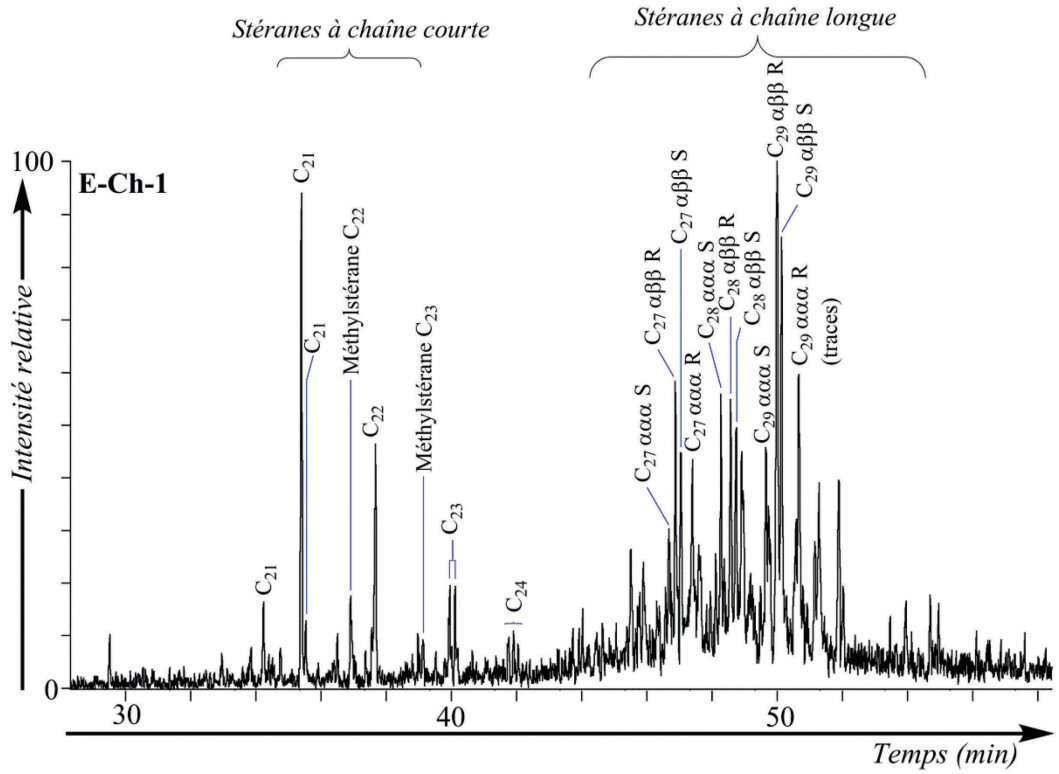


Figure III-33 : Fragmentogramme de masse *m/z* 217 + 218 de la « fraction des hydrocarbures aliphatiques » F1.1 de l'échantillon E-Ch-1, montrant la distribution des stéranes. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

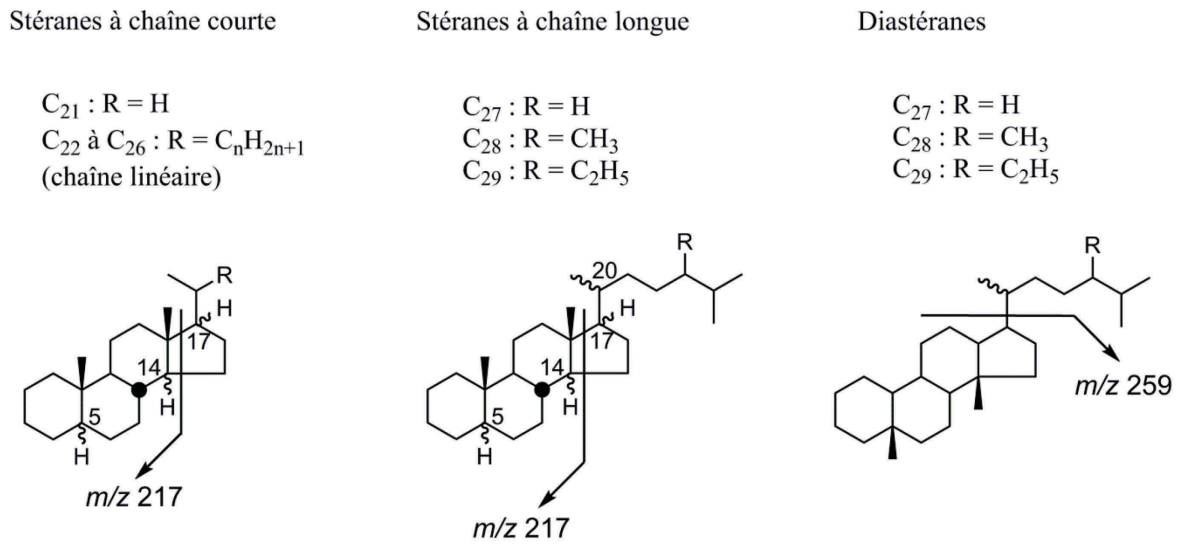


Figure III-34 : Structure des stéroïdes aliphatiques pouvant être identifiés dans les bitumes.

Les dérivés hopanoïdes fossiles, majoritaires parmi les hydrocarbures aliphatiques de l'échantillon E-Ch-1 (figure III-32) et que l'on retrouve dans les bitumes, sont essentiellement dérivés de précurseurs biologiques lipidiques jouant le rôle de renforçateurs membranaires chez certains organismes procaryotiques (Ourisson et al., 1979). Ils sont ubiquistes dans les

milieux sédimentaires. Dans les pétroles, on les retrouve principalement sous une forme saturée, mais aussi potentiellement sous forme d'hydrocarbures aromatiques ou encore d'acides ou d'hopanoïdes soufrés (Peters et al., 2005b). L'étude de leur distribution est tout particulièrement intéressante : il a en effet été prouvé que cette signature pouvait permettre de remonter à la provenance du bitume (Connan, 2012).

Un fragmentogramme de masse *m/z* 191 de la fraction **F1.1** permet de visualiser la distribution des hopanes saturés (figure III-35). Les 17α(H),21β(H)-hopanes (figure III-36), majoritaires, présentent, dans le cas de ce bitume, une distribution large s'étendant du terme en C_{29} au terme en C_{37}, l'homologue en C_{29} étant le majoritaire. Une particularité intéressante de ce bitume est donc de présenter des termes de 17α(H),21β(H)-hopanes dont le nombre de carbones est supérieur à 35 (figure III-35). Cette caractéristique est en effet suffisamment rare pour être mise en avant (Charrié-Duhaut, 1999 ; Farrimond et al., 1994 ; McEvoy et Giger, 1986 ; Rullkötter et Philip, 1981).

La configuration 17α(H),21β(H) (notée αβ), thermiquement plus stable, constitue le stade ultime atteint lors des processus d'isomérisation diagénétique des précurseurs biologiques, qui possèdent quant à eux une stéréochimie 17β(H),21β(H) (notée ββ, figure III-36), la stéréochimie 17β(H),21α(H) (notée βα, figure III-36) correspondant à une étape intermédiaire de cette maturation thermique (Peters et al., 2005b). De même, le centre 22R s'épimérise progressivement vers la configuration 22S, jusqu'à atteindre un rapport 22S/22R à l'équilibre compris entre 1,4 et 1,6 (Peters et al., 2005b). Deux molécules sont tout particulièrement utilisées pour évaluer la maturité thermique d'un bitume : le 18α(H)-22,29,30-trisnornéohopane (noté Ts, figure III-36), et le 17α(H)-22,29,30-trisnorhopane (noté Tm, figure III-36), le rapport Ts/Tm étant en effet d'autant plus élevé que la maturité du bitume est importante. La très faible proportion de Ts, plus stable que Tm, dans cet échantillon (figure III-35) laisserait supposer l'usage d'un bitume peu mature, ce qui est contraire aux données retirées de l'étude de la distribution des stéroïdes. Remarquons toutefois que le rapport Ts/Tm est aussi impacté par la provenance du bitume en plus de son histoire thermique. Ainsi, les bitumes en provenance de milieux carbonatés sont généralement caractérisés par une faible proportion de Ts (Peters et al., 2005b).

On notera d'autre part, dans le bitume de E-Ch-1, la présence du 17,21-secohopane en C_{24} (figure III-36), considéré comme un marqueur spécifique de milieux de dépôts carbonatés et évaporitiques (Peters et al., 2005b). La mise en évidence du hopane régulier en C_{28} constitue lui aussi un bon indicateur de milieu de dépôt carbonaté (Charrié-Duhaut, 1999).

Une molécule méritant une attention singulière s'avère être ici le gammacérane **G** (figure III-36). Sa présence dans un bitume constitue en effet un critère plutôt spécifique de milieux carbonatés ou hypersalins (Peters et al., 2005b). Il est identifié dans l'échantillon de bitume de E-Ch-1 bien que toutefois présent en faible quantité. La distribution des 2- et 3-méthylhopanes est elle aussi tout à fait intéressante (figure III-37), ces composés, bien que non spécifiques, n'étant pas retrouvés dans tous les bitumes (Peters et al., 2005b).

On détecte d'autre part dans la « fraction de polarité des alcools » **F2.3** trois sulfones hopaniques en C_{30} ou C_{31} (figure III-38), provenant de trois séries distinctes, nommées respectivement série A, série B et série D (Charrié-Duhaut, 1999 ; Philippe, 1993 ; Schaeffer et al., 2006). Le composé en C_{31} de la série B est la molécule majoritaire. Ces molécules sont vraisemblablement indicatrices d'un bitume riche en soufre (Philippe, 1993 ; Schaeffer et al., 2006).

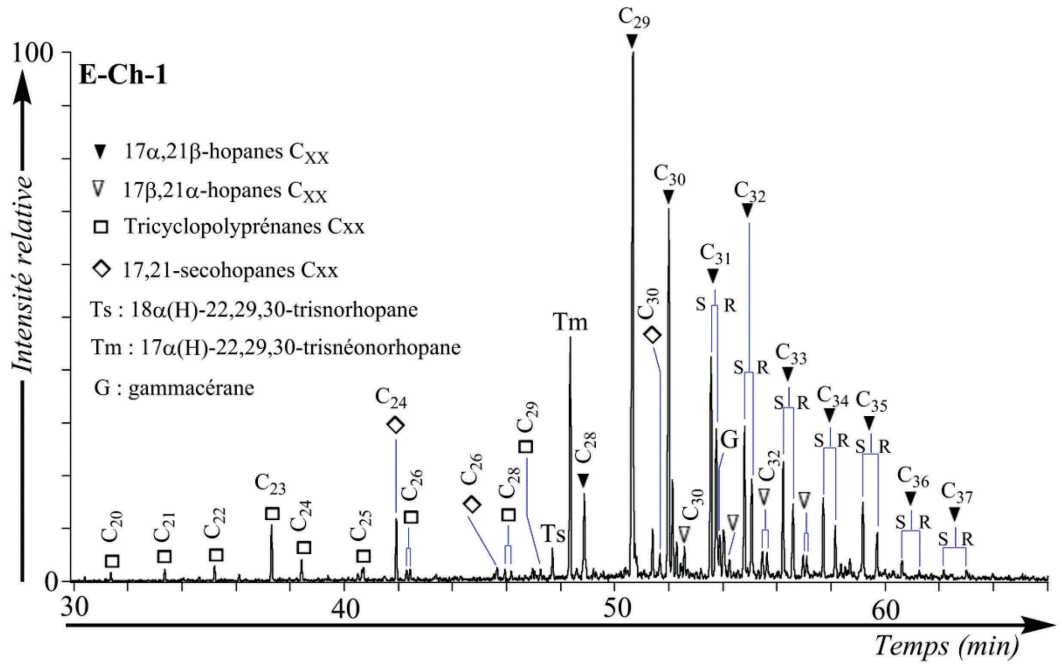


Figure III-35 : Fragmentogramme de masse *m/z* 191 de la « fraction des hydrocarbures aliphatiques » F1.1 de l'échantillon E-Ch-1, montrant la distribution des hopanoïdes. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en figure III-36.

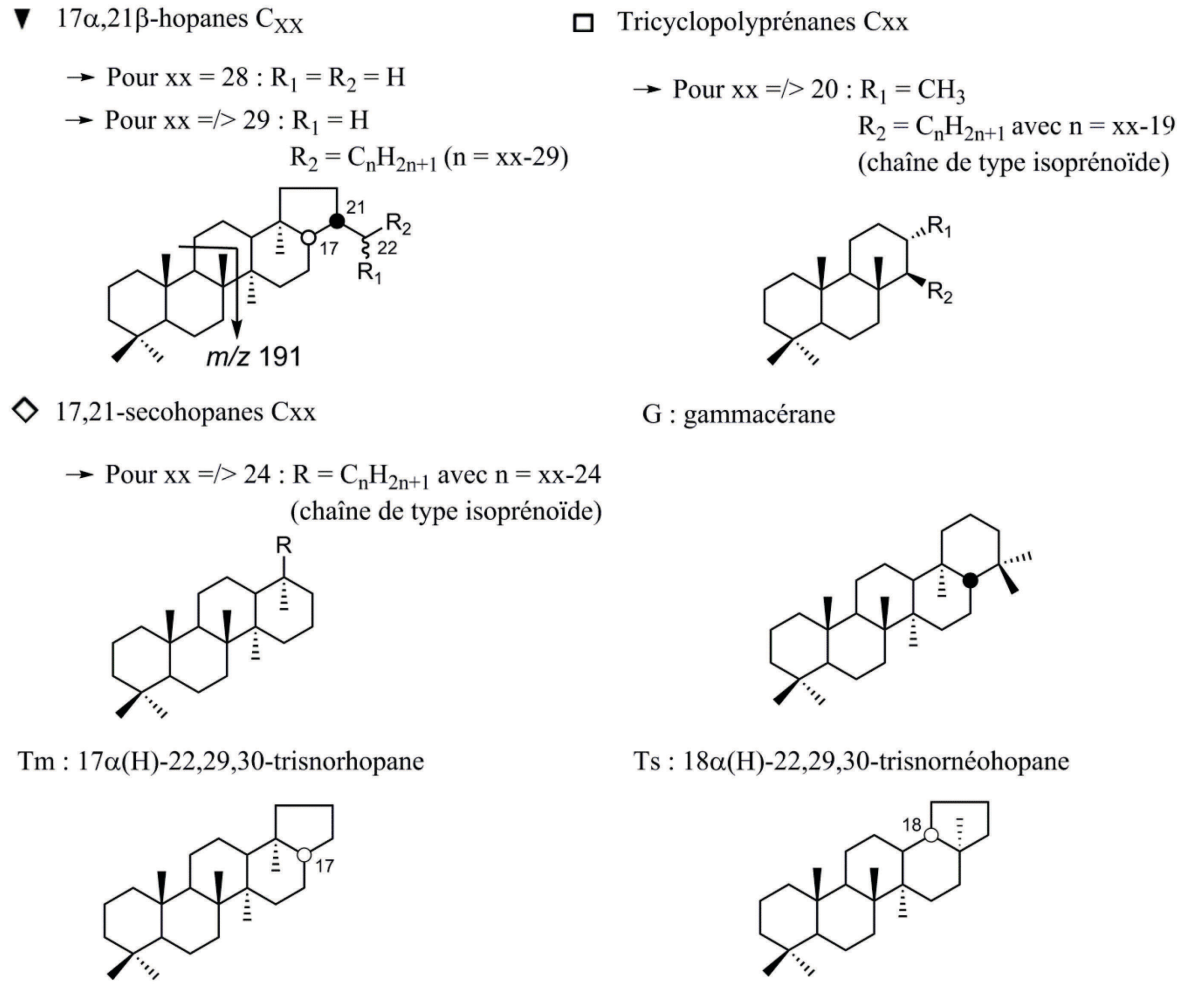


Figure III-36 : Structures des hopanoïdes identifiés dans l'échantillon E-Ch-1.

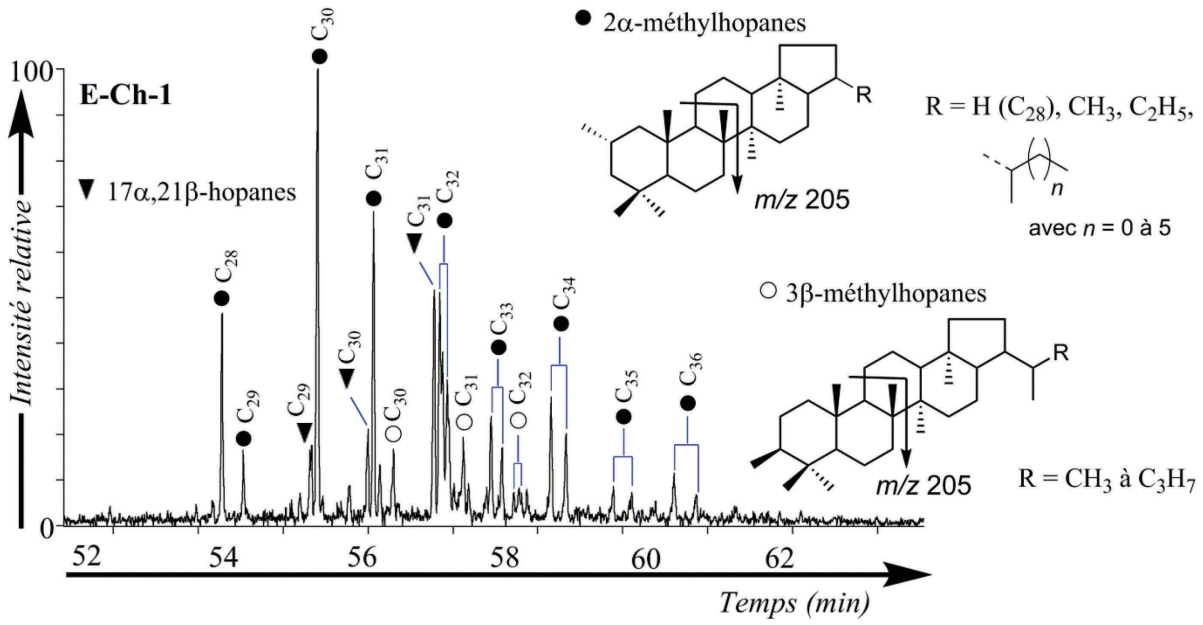


Figure III-37 : Fragmentogramme de masse *m/z* 205 de la « fraction des hydrocarbures aliphatiques » F1.1 de l'échantillon E-Ch-1, montrant la distribution des méthylhopanes. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV).

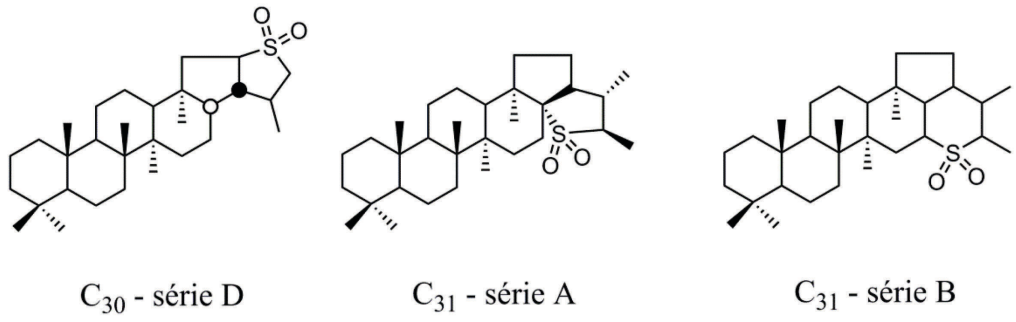


Figure III-38 : Structures des sulfones hopaniques identifiées dans le bitume de l'échantillon E-Ch-1.

Finalement, l'étude des différents marqueurs de bitume de l'échantillon d'espalmage* de la Chrétienne E, qu'il s'agisse des dérivés stéroïdiques ou hopaniques, permet de définir quelques caractéristiques singulières, qui pourraient à terme, permettre de mieux cerner l'origine du matériau utilisé. Il s'agit ainsi vraisemblablement d'un bitume provenant d'un milieu carbonaté riche en soufre. Bon nombre de bitumes pourraient certainement s'avérer être de potentiels candidats. Il serait notamment intéressant de réaliser une étude poussée de divers affleurements de bitume italiens (Martinelli et al., 2012) pour rechercher d'éventuelles corrélations. En effet, la présence de monnaie italienne à bord, l'analyse des poteries et le contexte historique de la Chrétienne E (Santamaria, 2002) supposent qu'il s'agissait là d'un navire de la flotte génoise, le bitume pouvant alors éventuellement lui aussi être d'origine génoise. Il ne peut cependant être exclu que ce matériau ait été importé, par exemple depuis les pays du Moyen-Orient, région connue pour l'abondance de bitume que l'on peut y trouver en surface. C'est d'ailleurs dans cette région que les espalmes au bitume sont les plus prisés, notamment pendant l'Antiquité (Connan, 2002a, 2012) mais aussi bien plus tard, à l'époque moderne (Fournier, 1667 ; Savérien, 1758). Le calcul de différents paramètres moléculaires et isotopiques spécifiques sur le bitume de la Chrétienne E et leur comparaison avec des banques de données de référence sont toutefois nécessaires pour aller plus avant dans le processus d'identification (Connan, 2012 ; Peters et al., 2005b).

c. Revêtement de plomb

La Chrétienne E présente en plus d'une couche d'enduit constituée de goudron de pin et de bitume, ainsi que nous venons d'en discuter, un revêtement de feuilles de plomb. À l'instar de ce qui a été pratiqué sur ce bâtiment, il était d'usage dans l'industrie de la marine depuis l'Antiquité de doubler le bordé*, que ce soit par des planches de bois ou par des feuilles de métal comme du plomb ou du cuivre (Connan, 2002a ; Fournier, 1667 ; Savérien, 1758). On peut noter par exemple le cas de la *Lomellina*, navire gênois du début du XVIème

siècle, qui présente un doublage particulier en plomb avec une forte proportion d'antimoine (Guérout et al., 2012). Cette pratique aurait eu pour objectif de protéger au mieux les coques des navires, principalement ceux naviguant dans les mers du Sud, des vers pouvant endommager la carène*. Selon Savérien toutefois, cet usage ne fait pas l'unanimité, et son intérêt semble avoir quelques difficultés à être prouvé.

L'analyse multi-élémentaire par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES) d'un prélèvement du doublage appliqué sur la coque de la Chrétienne E a permis de mettre en évidence la présence d'un revêtement métallique principalement constitué de plomb, associé à un faible pourcentage d'étain à hauteur de 0,04%. Quelques éléments sont d'autre part associés à l'état de traces (tableau III-20). Il est intéressant de noter la très faible proportion d'antimoine par rapport au doublage du bordé* de la *Lomellina* pour une proportion similaire de plomb (59,3%) (Guérout, 2005 ; Guérout et al., 2012), indiquant de ce fait une toute autre manière de concevoir cette plaque de revêtement métallique. On notera toutefois que les analyses réalisées sur le doublage de la Chrétienne ne permettent pas de recouvrir la totalité de la composition du matériau.

	Pb (%)	Sn (%)	Sb (%)	S (%)	Fe (%)	Cu (%)	Ca (%)
Plaque de doublage du bordé*	65,26	0,0339	0,0095	0,007	0,0015	0,0012	0,004

Tableau III-20 : Composition du doublage du bordé* de la Chrétienne E déterminée par ICP-AES.

L'usage spécifique du doublage par des feuilles de plomb, s'il ne constitue pas une banalité dans les méthodes de conception des navires, a tout de même été rapporté sur bon nombre d'épaves, les plus anciennes datant de l'Antiquité (Guérout et al., 2012). Au-delà de cette période, ce type de protection des coques des navires semble plus ou moins être abandonné pour de nouveau trouver sa place au XVIème siècle (Guérout et al., 2012), époque à laquelle est construite la Chrétienne E, principalement pour des navires de grande importance en raison certainement du coût important de ce type de doublage. On retrouve principalement l'utilisation de cette technique dans les états du sud de l'Europe (république de Gênes, Espagne…) avant un retour sur le devant de la scène en Angleterre au XVIIème siècle (Guérout et al., 2012). Cette technique semble par la suite avoir été abandonnée.

d. Conclusion

L'enduit particulier de la Chrétienne E, appliqué entre la coque et un doublage en feuilles de plomb, est constitué de goudron de pin et de bitume, vraisemblablement en

mélange. Si le goudron de pin provient très probablement du sud de l'Europe, il est par contre délicat de définir l'origine du bitume. L'usage de bitume est connu et rapporté dans les archives historiques (Savérien, 1758), mais n'est finalement qu'assez rarement mis en évidence sur des espalmes d'épaves européennes de l'époque moderne. Un exemple extrêmement intéressant nous provient d'une épave du XVIème siècle appartenant à la flotte d'un amiral portugais, dont l'analyse d'un résidu de calfatage* a permis de mettre en évidence que celui-ci était constitué de goudron de pin, de dammar et de bitume, en provenance vraisemblablement d'Iraq ou d'Iran (Burger, 2008). On connaît d'autre part des usages de mélanges bitume/résine (ou goudron ?) de conifères de l'autre côté de l'Atlantique chez les Indiens Chumash de Californie qui espalmaient leurs embarcations au moyen de ces préparations (Brown et al., 2014 ; Connan, 2012).

V. LES PRÉLÈVEMENTS DE CORDAGES

Les cordages sont sur un navire des éléments essentiels à son bon fonctionnement (Duhamel du Monceau, 1769). Il est donc important d'en maîtriser la conception depuis le filage des fibres jusqu'au goudronnage (cf. chapitre 1, partie IV.5.1.d). Nous avons pu, dans le cadre de ces travaux, étudier des cordages provenant de l'épave du *Mary Rose* (cf. partie I.4), navire de la marine anglaise construit en 1510, ainsi que des éléments de gréement* de la *Dauphine*, frégate du début du XVIIIème siècle (cf. partie I.6.1) et de la *Jeanne-Elisabeth*, navire marchand échoué en 1755 (cf. partie I.7).

V.1. ENDUIT OU FOURRAGE À BASE DE MATÉRIAUX DÉRIVÉS DE CONIFÈRES

Les échantillons étudiés sont assez représentatifs de la diversité des usages des cordages à bord d'un navire (tableau III-21). Par observation à l'œil nu et sous loupe binoculaire, il est possible de voir que des éléments externes au cordage en lui-même tels qu'un enduit sont présents (cf. partie I). La plupart du temps toutefois, l'aspect noir vitrifié que l'on pourrait attendre d'un cordage goudronné, ainsi que décrit dans la littérature de la marine (Duhamel du Monceau, 1783), n'est pas observé, ces échantillons ayant plutôt un aspect altéré, avec une coloration jaune-marron. Se pose donc la question de savoir quelle est réellement cette substance imprégnant les cordages ? Est-ce du goudron ainsi que l'on pourrait le supposer d'après le texte de Duhamel du Monceau (1783) ? Est-ce de la résine, fondue pour en faciliter l'application ? Peut-on déterminer la provenance du matériel ? Et

d'autre part, est-il possible d'évaluer le mode d'imprégnation de ces cordages (goudronnage en fil ou goudronnage par immersion, cf. chapitre 1) ? Une étude moléculaire a donc été réalisée sur ces éléments de navire pour tenter de répondre à ces questions.

L'analyse par GC-MS des échantillons de cordages enduits ou de fourrage (figure III-40 à III-43[80]) met en évidence la présence de matériaux organiques essentiellement constitués de molécules diterpéniques des familles de l'abiétane et du pimarane, permettant ainsi d'identifier des exsudats ou goudrons de Pinacées, vraisemblablement du genre *Pinus*. L'identification de stéroïdes et triterpénoïdes (figure III-39), qui, pour ces derniers, ne peuvent selon toute probabilité provenir du même matériel végétal, sera discutée par la suite, et constitue ici une signature du cordage en lui-même.

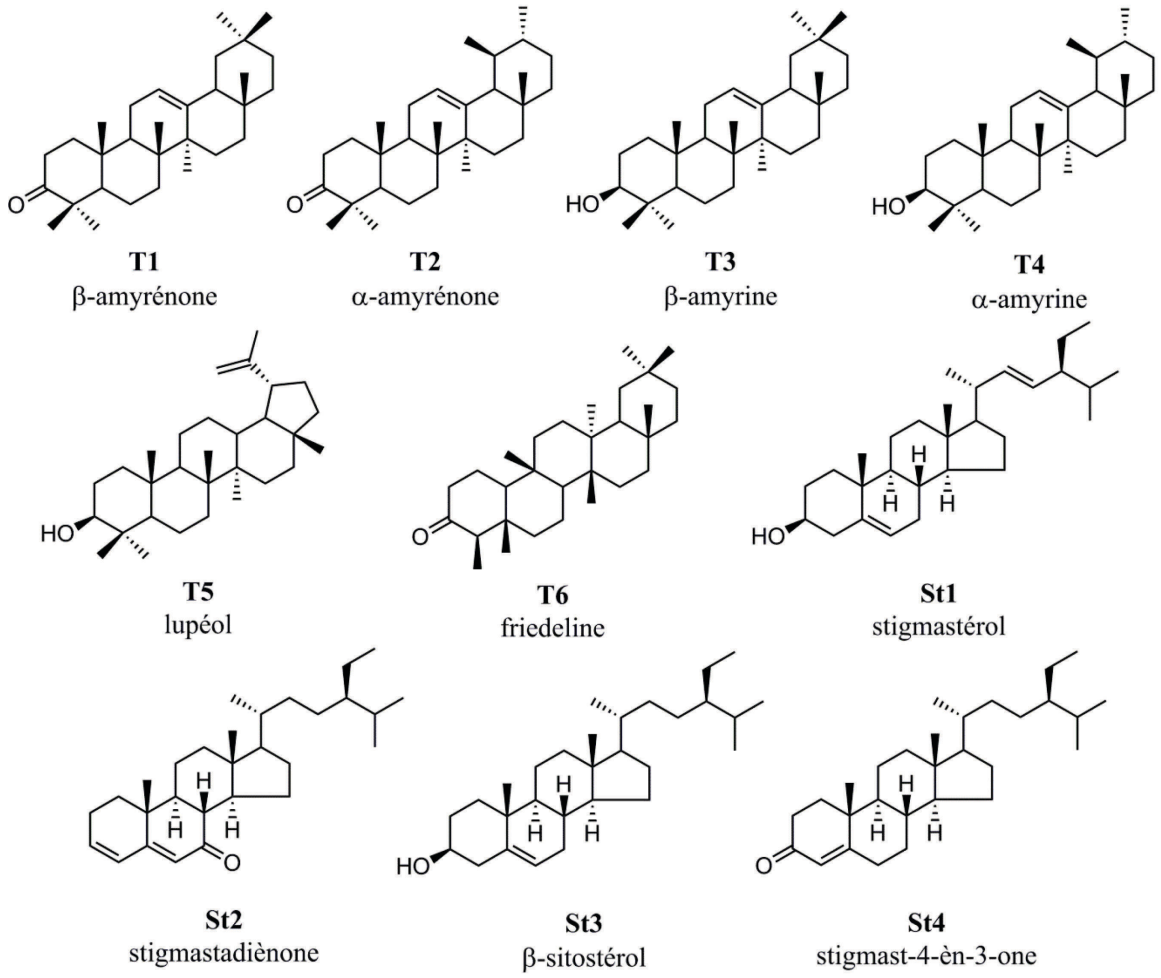


Figure III-39 : Structures des triterpénoïdes et stéroïdes identifiés dans les échantillons de cordage des épaves *Mary Rose*, *Dauphine* et *Jeanne-Elisabeth*.

[80] Les trois échantillons en provenance de l'épave de la *Jeanne-Elisabeth* (E-JE-2-E, E-JE-2-I et E-JE-3) montrent les mêmes profils moléculaires, aussi, seul le profil de E-JE-2-I sera présenté ici. De même, E-Dau-2 montre un profil moléculaire proche de E-Dau-3, aussi ne sera-t-il pas présenté ici.

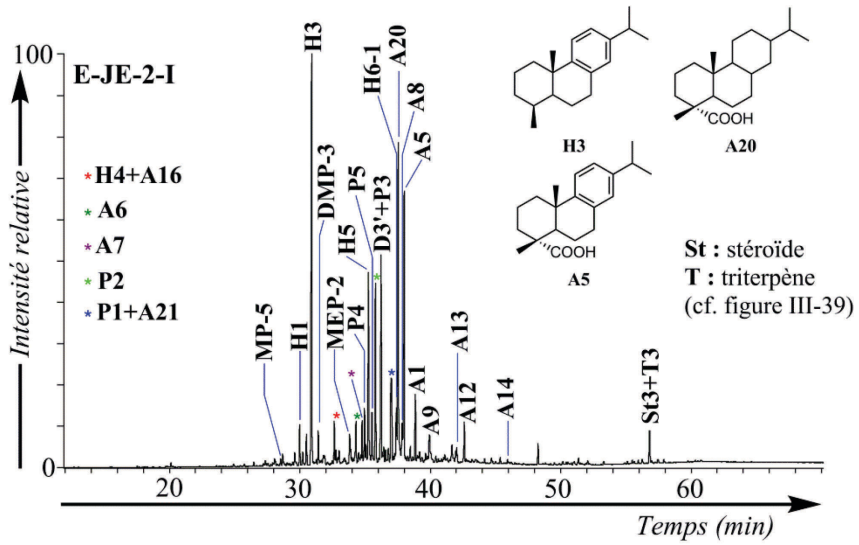


Figure III-40 : TIC de la fraction F1g issue de l'extrait organique total de l'échantillon E-JE-2-E. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8, annexe 12 et figure III-39. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

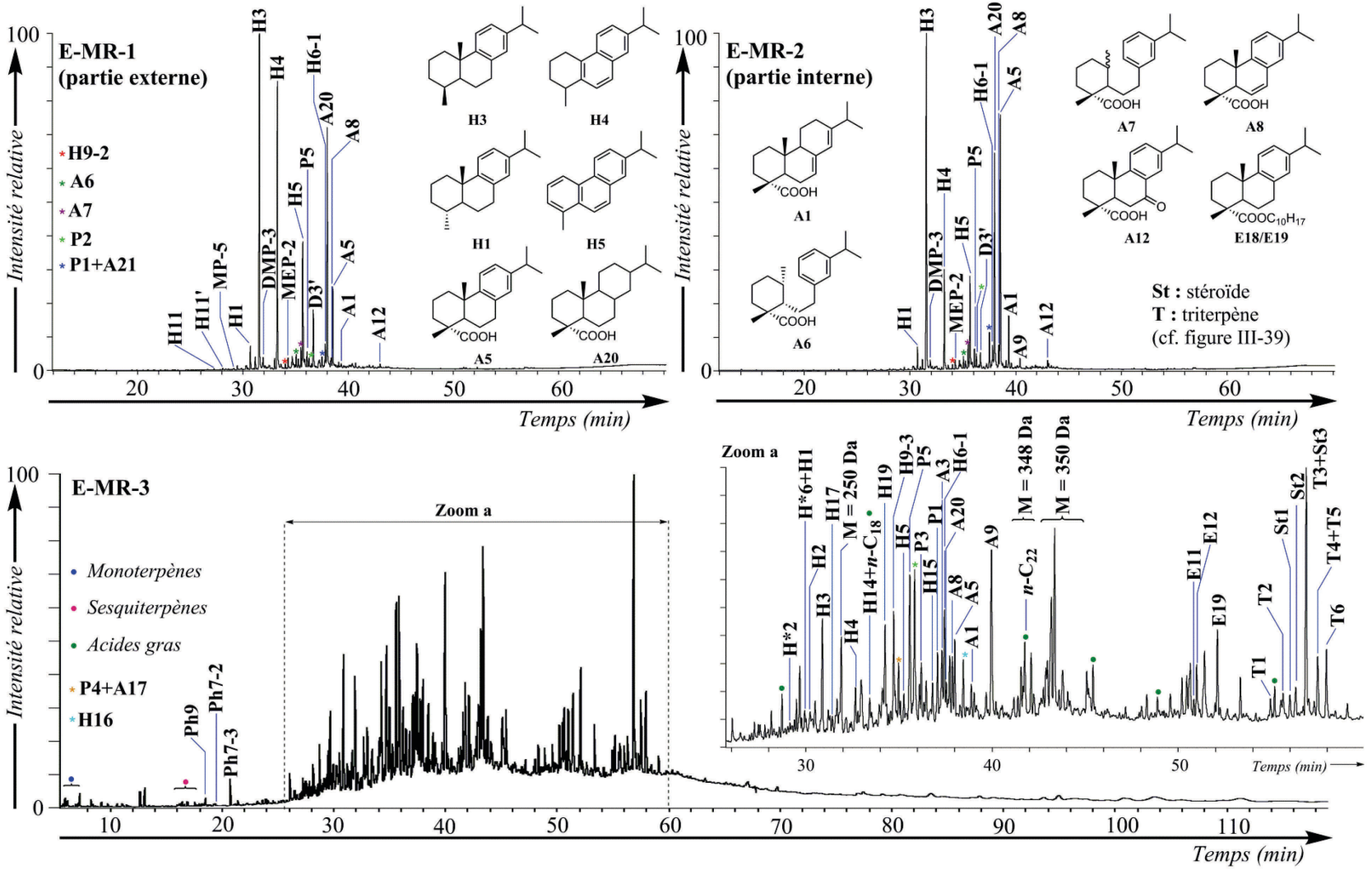


Figure III-41 : TIC des fractions F1g issues des extraits organiques totaux des échantillons E-MR-1, E-MR-2 et E-MR-3. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8, annexe 12 et figure III-39. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

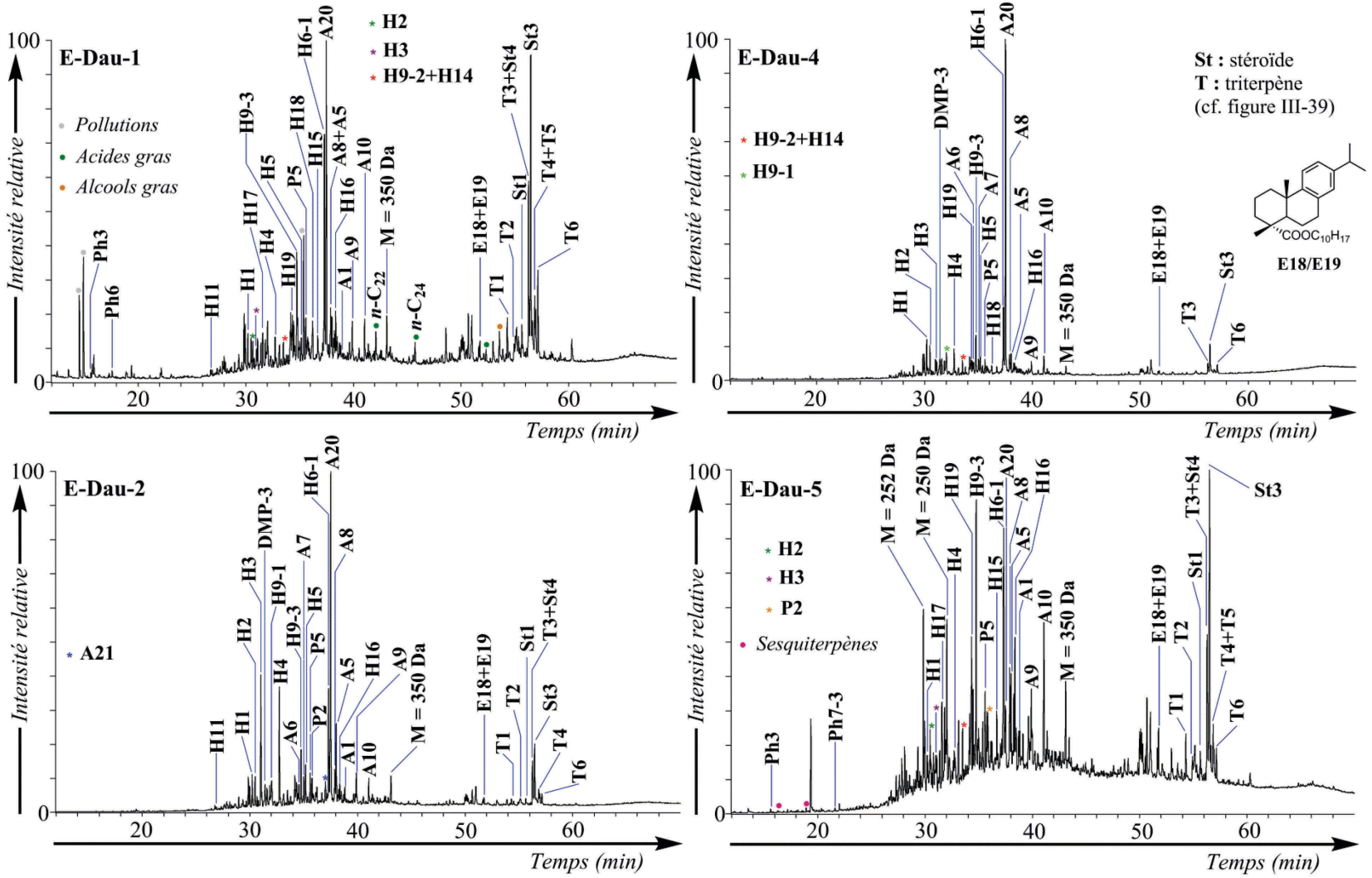


Figure III-42 : TIC des fractions F1g issues des extraits organiques totaux des échantillons E-Dau-1, E-Dau-2, E-Dau-4 et E-Dau-5. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en annexe 8, annexe 12 et figure III-39. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

.	Type d'échantillon	Monoterpènes	Sesquiterpènes	A2	Couple P4-P5	Série A16-A18	Série H10-H12	H3/H1	Anhydrosucres AS1-AS4	D5	Méthoxyphénols	Dimères phénoliques	E1-E3
E-MR-1	Fils de carets – extérieur d'un câble	-	✓	traces	✓	✓	✓	7,6	-	✓	-	-	✓
E-MR-2	Fils de carets – intérieur d'un câble	-	✓	✓	✓	✓	**H11-H11', H12-H12'**	7,1	-	✓	-	-	✓
E-MR-3	Petit grelin*	✓	✓	✓	✓	**A17**	**H11-H11', H12-H12'**	7,9	-	✓	✓	-	✓
E-Dau-1	Fils de carets – sangle sur l'enfléchure* du hauban*	-	✓	✓	✓	**A17**	✓	0,4	-	n.d.	✓	-	**E1-E2**
E-Dau-2	Bitord* de fourrure* de l'enfléchure*	✓	✓	✓	✓	**A17**	✓	3,3	-	n.d.	-	-	**E1-E2**
E-Dau-3	Toron*	✓	✓	✓	✓	**A17**	✓	1,7	-	n.d.	✓	-	**E1-E2**
E-Dau-4	Remplissage du pare-battage*	-	✓	✓	✓	**A17**	✓	0,4	-	-	-	-	✓
E-Dau-5	Paillets* du mât de misaine*	-	✓	✓	**P5**	**A17**	✓	0,9	-	n.d.	✓	-	**E1-E2**
E-JE-2	Morceau de toron* d'une aussière*	✓	✓	-	✓	**A16-A17**	✓	12,1 (ext) / 11,4 (int)	-	n.d.	-	-	**E1**
E-JE-3	Fils de caret du toron* d'une aussière*	-	✓	-	✓	**A16-A17**	✓	14,9	-	n.d.	-	-	**E1**

Tableau III-21 : Récapitulatif des principales données moléculaires caractérisant les échantillons E-MR-1, E-MR-2, E-MR-3, E-Dau-1, E-Dau-2, E-Dau-3, E-Dau-4, E-Dau-5, E-JE-2 et E-JE-3 (A2 : acide lévopimarique ; P4 : acide 8,15-isopimaradiènoïque ; P5 : acide 8,15-pimaradiènoïque ; A16 : acide déisopropyl-déhydroabiétique ; A17 : acide 16,17-bisnordéhydroabiétique ; A18 : acide 16-nordéhydroabiétique ; H10 : déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriènes ; H11 : 16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriènes ; H12 : 16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriènes ; H1 : 19-norabiétatriène ; H3 : 18-norabiétatriène ; D5 : déhydroabiétate de méthyle ; E1-E3 : déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols). n.d. : donnée non mesurée.

V.1.1. Caractérisation du matériau dérivé de Pinacées

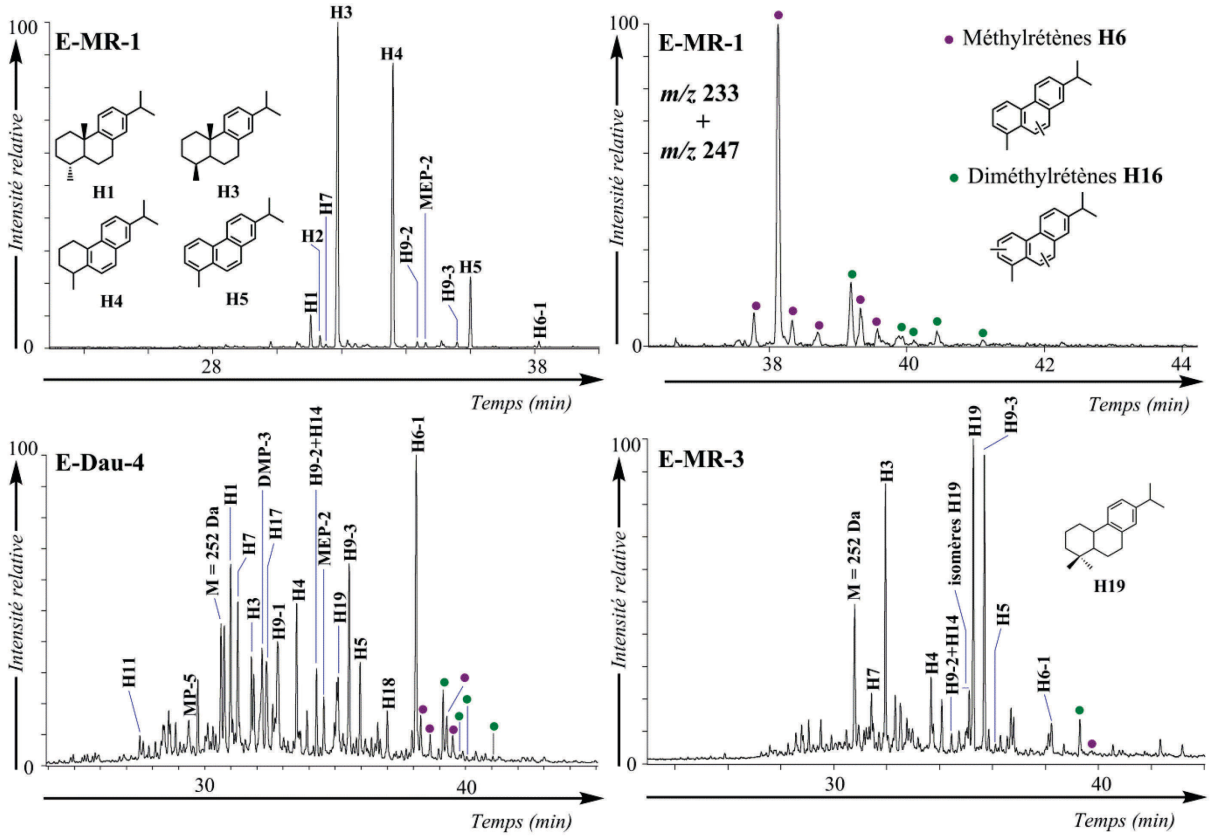


Figure III-43 : TIC partiels des « fractions des hydrocarbures » F1 des échantillons E-MR-1, E-Dau-4 et E-MR-3 et fragmentogrammes de masse *m/z* 233 et *m/z* 247 de la fraction F1 de l'échantillon E-MR-1, montrant la distribution des méthylrétènes H6 et diméthylrétènes H16. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont données en annexes 8 et 12.

Il est frappant, si tous ces matériaux semblent bien dérivés de Pinacées, que leurs profils présentent des marquages d'altération impliquant une modification très nette de l'empreinte moléculaire par rapport à celles de goudrons et résines non altérés (cf. chapitre 2, partie II). L'état dispersé du goudron réparti sur le cordage est certainement la cause de cet état de dégradation important, la poix présentant dans ce cas une surface de contact importante avec l'environnement extérieur (Charrié-Duhaut et al., 2009b). L'acide tétrahydroabiétique **A20**, marqueur d'une altération en milieu réducteur, est ainsi présent dans tous les échantillons étudiés. Il est donc délicat de reconnaître dans ces conditions un profil de goudron ou de résine spécifiquement. Un fragmentogramme de masse spécifique de l'analyse par GC-MS a toutefois permis d'identifier dans tous les échantillons le déhydroabiétate de 4-méthylméthoxyphénol **E1** (tableau III-21), généralement accompagné des autres molécules de la série (cf. chapitre 2, partie II.4). Bien que présentes en faibles proportions, ces molécules sont suffisamment diagnostiques pour permettre de reconnaître l'usage d'un goudron de *Pinus*

pour enduire le cordage fini ou les éléments de fourrure*. D'autre part, bien que les profils d'hydrocarbures aromatiques sont très variables entre les différents échantillons, nous pouvons tout de même noter la présence des familles de méthylrétènes **H6** et diméthylrétènes **H16** (figure III-43), caractéristiques des produits pyrolytiques.

De par les phénomènes d'altération, les profils de ces divers échantillons sont toutefois significativement différents. Trois types d'empreintes peuvent être décrits :

✓ Les échantillons en provenance de la *Jeanne-Elisabeth* (figure III-40) et les échantillons E-MR-1, E-MR-2 (figure III-41) montrent une prédominance du 18-norabiétatriène **H3**, associée à la présence majeure d'acide tétrahydroabiétique **A20**, les proportions d'acide déhydroabiétique **A5** étant variables (tableau III-21). Le rapport 18-norabiétatriène **H3**/19-norabiétatriène **H1** est largement supérieur à 2. Ces caractéristiques indiquent une altération en milieu marin réducteur (cf. chapitre 2, partie II.5.2). Le profil des hydrocarbures aromatiques est ainsi diagnostique des goudrons ayant subi ce type d'altération, comme le montrent le 18-norabiétatriène **H3** majeur et la présence en proportion importante du tétrahydrorétène **H4**. Pour exemple, le profil de la fraction **F1** de l'échantillon E-MR-1 est présenté en figure III-43.

✓ Les profils des échantillons E-Dau-1 à E-Dau-4 sont marqués par des processus d'altération (figure III-42) affectant sensiblement plus les acides résiniques natifs, tels que l'acide déhydroabiétique **A5** ou l'acide abiétique **A1**, qui ne sont en effet quasiment plus présents dans ces profils, au profit de l'acide tétrahydroabiétique **A20**, dénotant ainsi du milieu d'altération réducteur. La biodégradation n'a ici conduit à la formation importante de 18-norabiétatriène **H3** que dans le cas de l'échantillon E-Dau-2 (tableau III-21). On constate en effet dans les autres cas une tendance à la baisse du rapport **H3**/**H1**, qui est bien souvent inférieur à 1 (tableau III-21). On pourrait envisager qu'il s'agisse ici d'un effet de l'altération (Connan et Nissenbaum, 2003), qui semble dans le cas des échantillons E-Dau-1 à E-Dau-4 avoir tout particulièrement affecté les acides résiniques mais aussi les hydrocarbures aromatiques diterpéniques. Le profil de la fraction **F1** de ces échantillons (l'échantillon E-Dau-4 est donné en exemple en figure III-43) montre en effet une prédominance du méthylrétène **H6-1** par rapport aux autres hydrocarbures aromatiques, ainsi qu'une augmentation relative de la proportion de molécules de masse moléculaire 252 Da (**H9-1** et **H9-3** par exemple), dont les structures moléculaires n'ont pas été déterminées, les spectres de masse (cf. annexe 8, tableau A-8) étant proches de celui de la simonellite **H9-2**. Ce type de profil avait déjà été mis en évidence dans des échantillons de goudrons de calfatage* très

altérés, confirmant ainsi le caractère résistant à la biodégradation du méthylrétène **H6-1** (Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Connan et Nissenbaum, 2003).

✓ Les échantillons E-MR-3 et E-Dau-5 présentent un profil particulier ne montrant aucune prédominance particulière en ce qui concerne les composés diterpéniques. Les acides diterpéniques sont ainsi sensiblement affectés par les processus d'altération (biodégradation, lessivage ?) et ne sont présents qu'en faible proportion par rapport aux hydrocarbures aromatiques. Parmi ceux-ci, on observe de nouveau une augmentation relative du 20-norabiétatriène **H19** et de composés de structure inconnue de masse moléculaire M = 252 Da (figure III-43), visiblement caractéristiques d'un niveau d'altération poussé. On remarque d'autre part l'apparition d'une série distincte de composés polaires de structures inconnues, tout spécialement dans E-MR-3, de masses moléculaires 348 Da et 350 Da et de fragments majeurs respectivement à *m/z* 145, 227 et 287 et à *m/z* 121, 229 et 289. La proportion de ces molécules augmente vraisemblablement sous l'effet de l'altération diagénétique des composés diterpéniques natifs des goudrons. Ces mêmes composés avaient d'ailleurs déjà été détectés dans des échantillons de goudrons altérés prélevés sur l'épave Saint-Barthélémy, bateau gallo-romain (Dalvai, 2007) et pourraient donc s'avérer être de potentiels marqueurs de Pinacées, même dans le cas d'échantillons particulièrement altérés.

Concernant l'évaluation du degré de chauffe de ces différents échantillons, notons que la prédominance de l'acide tétrahydroabiétique **A20** parmi les acides résiniques pourrait être interprétée comme indicatrice de conditions de chauffe faiblement marquées lors de la préparation de la poix. En effet, comme l'acide tétrahydroabiétique **A20** est majoritairement formé par réduction diagénétique de l'acide abiétique **A1** (Otto et Simoneit, 2001 ; Tavendale et al., 1997b), la proportion importante d'acide tétrahydroabiétique **A20** dans les échantillons analysés pourrait être considérée comme représentative de la proportion d'acide abiétique **A1** parmi les acides résiniques de la poix initialement utilisée pour enduire le cordage. Or l'acide abiétique **A1** est majeur dans les résines fraîches (Hautevelle et al., 2006b ; Heron et Pollard, 1988 ; Joye et Lawrence, 1967) et est présent en proportions importantes dans les fluides formés à des températures peu élevées en début de production de poix (cf. chapitre 2, tableau II-5) (Egenberg et Glastrup, 1999). L'intégration de la composante « acide tétrahydroabiétique » **A20** dans le calcul des rapports moléculaires représentatifs de ces échantillons de goudron montre d'ailleurs un changement significatif dans ces valeurs (tableau III-22). Ces données sont clairement compatibles avec celles obtenues dans le cas de poix ayant subi une chauffe peu intense (cf. chapitre 2, partie IV), cette chauffe semblant être

la moins importante dans les échantillons en provenance de l'épave *Dauphine* (tableau III-22). L'altération drastique de ces échantillons pourrait toutefois être la cause de cette différence apparente, puisqu'elle a notamment affecté de manière extrême le profil des hydrocarbures aromatiques. La présence d'acide lévopimarique **A2** dans la plupart des échantillons considérés (tableau III-21) est tout à fait en accord avec l'usage d'un fluide peu chauffé, tel qu'un fluide de première expulsion dans le cas d'une méthode de production sur aire carrelée.

Échantillon	$\frac{A1}{A5}$	$\frac{A1}{A5+A8}$	$\frac{A1+A20}{A5+A8}$	$\frac{A1+A5+A8}{H5}$	$\frac{A1+A20+A5+A8}{H5}$	$\frac{P2}{P3}$
E-MR-1	0,06	0,03	3,6	0,58	2,6	3,3
E-MR-2	0,22	1,6	0,94	3,6	6	2,7
E-MR-3	*	*	*	*	*	3,3
E-Dau-1	n.d.	0	9,9	2,9	31,8	2,2
E-Dau-2	n.d.	0,11	10,9	0,96	10,4	2,5
E-Dau-3	n.d.	0,04	3	7,4	28,2	3,6
E-Dau-4	0	0	23	0,89	21,3	2,8
E-Dau-5	n.d.	*	*	*	*	1,6
E-JE-2-I	n.d.	0,15	1,2	2,4	4,5	6
E-JE-2-E	n.d.	0,07	3,6	1	4,3	9,1
E-JE-3	n.d.	0,08	3,4	1,6	6,2	12

Tableau III-22 : Valeurs des rapports A1/A5, A1/(A5+A8), (A1+A20)/(A5+A8), (A1+A5+A8)/H5, (A1+A20+A5+A8)/H5 et P2/P3 dans les échantillons E-MR-1, E-MR-2, E-MR-3, E-Dau-1, E-Dau-2, E-Dau-3, E-Dau-4, E-Dau-5, E-JE-2-I, E-JE-E et E-JE-3. Le rapport A1/A5 correspond aux rapports des aires des pics des acides résiniques correspondants, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse de la « fraction des acides » F1.4 sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les rapports A1/(A5 + A8), (A1+A20)/(A5 + A8), (A1+A5+A8)/H5 et (A1+A20+A5+A8)/H5 correspondent aux rapports des sommes des aires des pics des molécules correspondantes, mesurées sur les chromatogrammes de GC-FID lors de l'analyse globale de l'échantillon. Le rapport P2/P3 correspond au rapport des aires des pics correspondants intégrées sur le fragmentogramme de masse *m/z* 121. n.d. : non déterminée. * : les profils moléculaires très complexes ne permettent pas la détermination des aires.

L'observation des valeurs des rapports acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** pour ces différents échantillons permet de distinguer deux groupes :

✓ Dans les échantillons en provenance du *Mary Rose* et de la *Dauphine*, le rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** est situé aux alentours de 3 (tableau III-22). Considérant qu'il s'agit de produits peu chauffés, ces valeurs semblent exclure l'usage de *Pinus sylvestris* et pourraient être notamment plutôt caractéristiques de pins de type *Pinus pinaster* (cf. chapitre 2, figure II-56). En ce qui concerne le *Mary Rose*, navire

de la flotte royale anglaise, cette hypothèse vient contredire une précédente étude qui toutefois ne se basait que sur les corrélations obtenues sur le profil des hydrocarbures aromatiques (Evershed et al., 1985 ; Robinson et al., 1987). Il avait en effet été proposé que les goudrons utilisés sur le *Mary Rose* aient été fabriqués à partir de *Pinus sylvestris*, supposant alors soit une production locale de poix, le *Pinus sylvestris* étant présent sur le sol anglais, soit une importation probable depuis la Russie, commerce avéré à cette époque (Evershed et al., 1985 ; Robinson et al., 1987). On notera en effet qu'au XVIème siècle, à l'époque des Tudors, l'Angleterre entretient des relations commerciales avec la France (Sée, 1929) mais semble plutôt importer le goudron nécessaire à son industrie maritime depuis d'autres pays, à l'image de la Prusse (Pelus-Kaplan, 2013), dont les forêts sont riches en *Pinus sylvestris*. Concernant la *Dauphine*, il est dans tous les cas envisageable que le goudron contenu dans les échantillons E-Dau-1 à E-Dau-5 provienne d'une même source.

- ✓ Dans les échantillons en provenance de la *Jeanne-Elisabeth*, pour lesquels les paramètres de cuisson indiquent aussi l'usage d'un goudron peu cuit, les valeurs du rapport **P2**/**P3** sont au contraire assez élevées, supérieures à 6. On constatera que la partie externe du cordage (E-JE-2-E) présente un rapport **P2**/**P3** bien supérieur par rapport à ce même rapport calculé sur l'extrait organique extrait de la partie interne du cordage E-JE-2-I (tableau III-22). L'intérieur du cordage a vraisemblablement été mieux protégé des agressions externes (altération diagénétique microbienne ou une éventuelle altération oxydante post-fouilles). On peut ainsi supposer que le rapport **P2**/**P3** de cet échantillon est au plus proche de la valeur caractérisant le goudron initialement utilisé pour imprégner les cordages. L'effet de l'altération conduisant à une augmentation du rapport **P2**/**P3** est donc ici particulièrement marqué. D'autre part, en considérant cette valeur de « 6 » comme proche de la valeur initiale, il est tout fait cohérent de supposer l'usage du *Pinus sylvestris* pour la fabrication du goudron ayant servi à enduire les cordages de la *Jeanne-Elisabeth*.

V.1.2. Évaluation de la méthode d'imprégnation des cordages

Le pourcentage d'extrait organique obtenu à partir des échantillons de cordages enduits (tableau III-23) permet d'évaluer grossièrement la proportion de goudron par rapport au cordage. Ces données sont extrêmement variables en fonction des éléments de cordages analysés. Ainsi les fils de carets situés à l'extérieur d'un câble présent sur le *Mary Rose* (E-MR-1) présentent une imprégnation de plus de 67 % alors qu'à peine 5 % de goudron imprègnent les fils de carets d'une sangle sur l'enfléchure* du hauban* de la *Dauphine* (E-Dau-1). Les pourcentages d'imprégnation définis ici comme étant égaux aux pourcentages

d'extraction ne sont toutefois pas exacts, jusqu'à quasiment 3 % d'extrait pouvant être dus au cordage brut en lui-même (exemple du bitord* en chanvre, tableau III-23). D'autre part, les processus d'altération subis par le goudron peuvent conduire à une baisse de la proportion d'extrait organique. Nous pouvons comparer ces données à celles de Duhamel du Monceau (1769). Son *Traité de la fabrique des manœuvres pour les vaisseaux ou l'art de la corderie perfectionné* décrit en effet plusieurs expériences visant à évaluer la quantité de goudron imprégné dans les cordages. Charrié-Duhaut et al. (2009b) ont pu montrer que les expériences de Duhamel du Monceau reflétaient finalement une gamme assez large de taux d'imprégnation allant de 6 % de goudron, en masse par rapport au cordage, à 33 %. Les cordages ici étudiés montrent des taux d'imprégnation de ces mêmes ordres de grandeur, bien que quelques-uns semblent tout de même montrer un degré de goudronnage plus élevé.

Échantillon	**E-MR-1 (partie externe)**	**E-MR-2 (partie interne)**	**E-MR-3**	**E-Dau-1**	**E-Dau-2**	**E-Dau-3**	**E-Dau-4**	**E-Dau-5**	**E-JE-2-I**	**E-JE-2-E**	**E-JE-3**	**Bitord* en chanvre**
Pourcentage d'extraction	67	31	14	5	39	7	45	24	13	26	35	3

Tableau III-23 : Pourcentages des extraits organiques des échantillons de cordages des navires *Mary Rose*, la *Dauphine*, la *Jeanne-Elisabeth* et d'un échantillon de bitord* brut (non enduit) en chanvre.

D'autre part, l'étude comparative des échantillons E-JE-2-E/E-JE-2-I et E-MR-1/E-MR-2[81] (chaque couple partie externe / partie interne pris est prélevé sur un même cordage initial) est susceptible de permettre d'aborder la technique de goudronnage des cordages, cette opération pouvant être réalisée selon deux méthodes principales (Duhamel du Monceau, 1769). Le goudronnage dit « par immersion » consiste à commettre le cordage complètement puis à le plonger dans du goudron chaud. La deuxième méthode dite du « goudronnage en fil » consiste à goudronner à chaud le fil de caret avant qu'il ne soit commis. Il est clair qu'une telle distinction de méthode n'est pas possible sur la base des profils moléculaires, très similaires. Dans les deux échantillons en provenance de la *Jeanne-Elisabeth*, les rendements d'extraction sont, respectivement, de 12% (E-JE-2-I) et 26% (E-JE-2-E). Dans les cordages en provenance du *Mary Rose*, les fils de carets de la partie interne montrent de même un rendement d'extraction plus faible (31 %) que les fils de caret de la partie externe (67 %). Il semblerait donc qu'un goudronnage du cordage (toron* dans le cas de la *Jeanne-Elisabeth* et câble dans le cas du *Mary Rose*) ait été réalisé une fois celui-ci commis.

[81] L'échantillon E-MR-1 provient de la partie externe d'un câble dont l'échantillon E-MR-2 représente la partie interne.

V.2. BIOMARQUEURS DE CORDAGE

L'analyse moléculaire des prélèvements de cordage conduit à l'identification de composés triterpéniques et de stéroïdes en proportions plus ou moins importantes (figure III-40 à III-42). Les stéroïdes, et notamment le β-sitostérol **St3** (figure III-39), composé majeur de cette série, sont ubiquistes dans les végétaux supérieurs (Peters et al., 2005a), et ont d'ailleurs été identifiés dans la plupart des échantillons de goudrons de référence (exemple du goudron de *Pinus rigida*, cf. chapitre 2, figure II-44). Ces molécules ne sont donc pas spécifiquement diagnostiques. On peut tout de même noter que leur proportion est significativement plus importante dans ces échantillons de cordages que dans des échantillons de goudrons frais ou issus de calfatage*, supposant de ce fait la contribution d'une autre source végétale. L'assemblage triterpénique est quant à lui dominé par la présence de la β-amyrine **T3** (figure III-39). La similitude de cet assemblage entre les échantillons de cordages archéologiques permet de conclure à une source identique pour les fibres utilisées pour la fabrication des cordages.

Selon les données de la littérature, cette source devrait être principalement du chanvre, extrêmement apprécié en France pour la fabrication des cordages (Duhamel du Monceau, 1783), mais pourrait aussi s'avérer être du lin ou encore des crins de chevaux (Sanders, 2010). Cette dernière hypothèse peut être écartée de par la présence des triterpènes caractéristiques des végétaux supérieurs dans tous les échantillons de cordages. Le lin et le chanvre, pour lequel nous avons eu la chance d'analyser des cordages bruts de référence, gracieusement fournis par la manufacture royale de Rochefort, présentent des cortèges moléculaires cependant extrêmement proches et constitués notamment de lipides à chaîne longue (alcools, alcanes, acides, aldéhydes), de stéroïdes et de triterpènes de végétaux tels que l'α- et la β-amyrine (Gutiérrez et Del Río, 2003, 2005 ; Gutiérrez et al., 2006). La figure III-44 présente en exemple le profil moléculaire d'un échantillon de bitord* en chanvre.

Les fibres de lin sont toutefois caractérisées par une proportion plus importante d' hydrocarbures insaturés stéroïdes (stérènes, stéradiènes) par rapport au β-sitostérol **St3** (Gutiérrez et Del Río, 2003). Or, **St3** est le stéroïde majeur identifié dans les échantillons de cordages archéologiques, de même que dans les fibres de chanvre (Gutiérrez et Del Río, 2005 ; Gutiérrez et al., 2006) ou dans le cordage commis (figure III-44). D'autre part, la proportion de β- et α-amyrine (respectivement **T3** et **T4,** figure III-39) est moindre par rapport à la β- et α-amyrénone (respectivement **T1** et **T2,** figure III-39) dans le lin par rapport au chanvre (Gutiérrez et Del Río, 2003, 2005 ; Gutiérrez et al., 2006) et il s'avère que les

proportions observées dans les échantillons de cordages sont plus proches de celles observées dans le chanvre. Dans le bitord* en chanvre de référence, ces molécules **T1** à **T4** ne sont détectées qu'à l'état de traces (figure III-44). Le lupéol **T5** et la friedeline **T6** (figure III-39), deux triterpènes dont il n'est pas fait mention dans la littérature précédemment citée mais que l'on a pu identifier dans les échantillons de cordages archéologiques, ont également été mis en évidence dans le bitord* de référence en chanvre (figure III-44). Les proportions relatives de ces composés par rapport au β-sitostérol **St3** (figure III-39) sont tout à fait similaires à celles observées dans le cas des cordages archéologiques (figures III-40 à III-42). Enfin, les fibres de chanvre sont en principe caractérisées par la présence d'une série d' α-hydroxyacides (figure III-44, Gutiérrez et Del Río, 2005 ; Gutiérrez et al., 2006). Ces composés n'apparaissent qu'en faibles proportions dans nos échantillons. Un autre critère de distinction lin/chanvre repose sur la distribution des esters à chaîne longue qui s'étend du terme en C_{46} jusqu'au terme en C_{60} dans le lin alors que le chanvre est caractérisé par une distribution allant de C_{40} à C_{54} (seuls les premiers termes de la série sont identifiés en figure III-44). Toutefois, aucune de ces molécules n'est identifiée dans les échantillons archéologiques. Bien que globalement plus résistants à l'altération que la majeure partie des lipides, les esters à chaîne longue peuvent cependant être hydrolysés lors du vieillissement des matériaux (Garnier et al., 2002), ce qui pourrait expliquer leur non-détection.

Finalement, l'usage de chanvre semble tout de même la plus probable pour la conception des cordages du *Mary Rose*, de la *Dauphine* et de la *Jeanne-Elisabeth*.

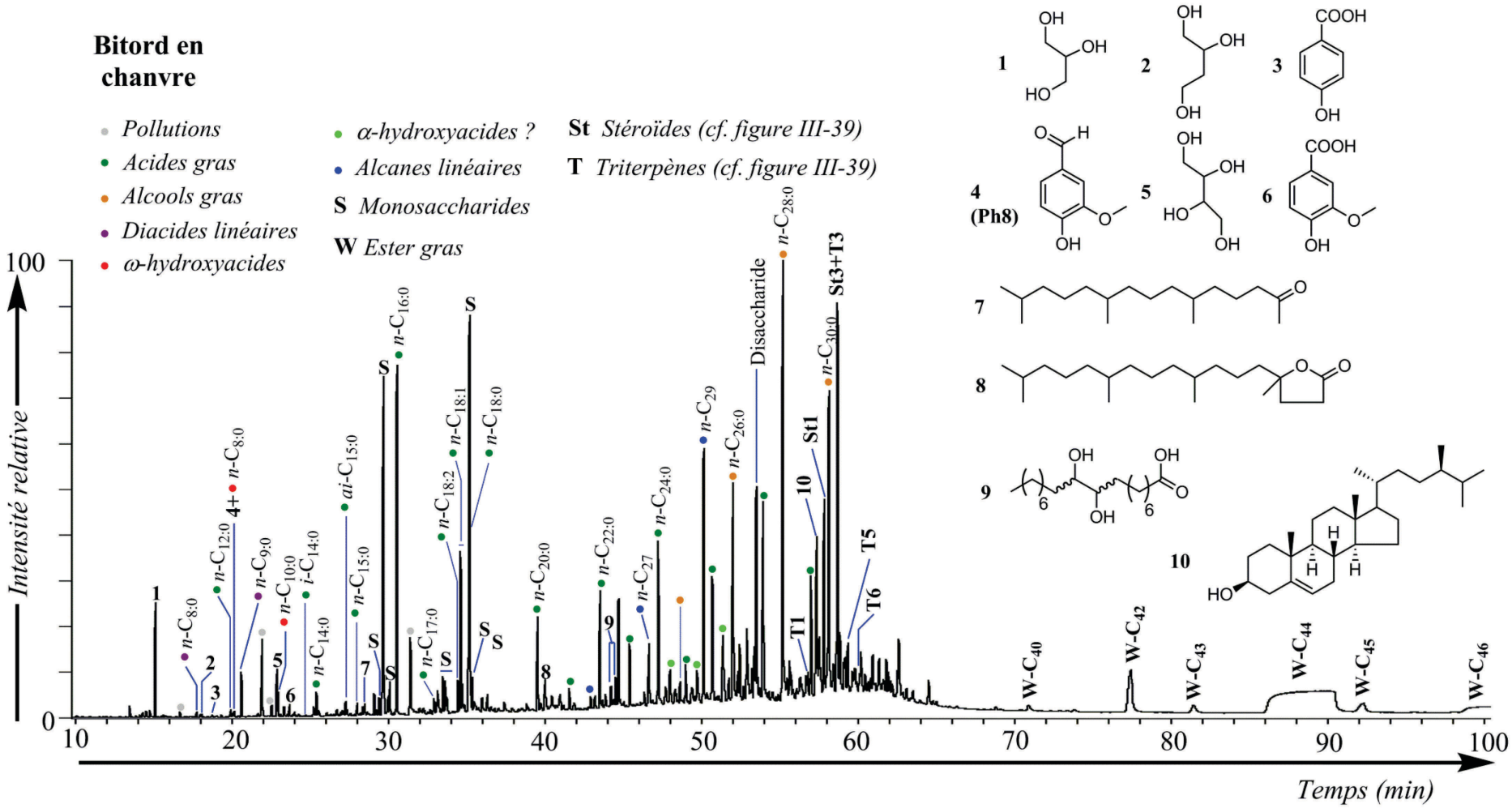


Figure III-44 : TIC de la fraction F1g issue de l'extrait organique total d'un échantillon de bitord* en chanvre. Conditions: GC-MS (EI, 70 eV). Les structures des molécules sont disponibles en figure III-39. Les composés comportant des fonctions acide carboxylique sont analysés sous forme de dérivés méthylés et les alcools sous forme d'acétates.

VI. CONCLUSION

Le tableau III-24 livre un récapitulatif des données obtenues par analyse moléculaire des échantillons archéologiques. L'analyse moléculaire fine permet, à partir d'échantillons archéologiques organiques résiniques, tels que des substances conservées dans des récipients, des enduits d'amphores ou de cordages, des substances utilisées pour le calfatage*, notamment :

- ✓ De déterminer s'il s'agit de résidus issus de Pinacées d'après le cortège moléculaire de composés diterpéniques de la famille de l'abiétane et du pimarane.
- ✓ De déterminer la nature du matériau, c'est-à-dire résine ou goudron, de par l'étude du profil des hydrocarbures aromatiques. Notamment, la présence importante de rétène **H5** associé à ses dérivés méthylés **H6** et diméthylés **H16**, et une valeur du rapport 18-norabiétatriène **H3** / 19-norabiétatriène **H1** située autour de 1,4, font bien souvent référence à un goudron dans un échantillon archéologique non altéré en conditions anoxiques. Plus particulièrement, l'identification d'un goudron se fait par la mise en évidence de composés issus de la dégradation pyrolytique de la lignine ou de la cellulose, biomarqueurs de goudron, qui ne se trouvent pas dans une résine. Si les anhydrosucres et les méthoxyphénols libres sont parfois plus délicats à identifier car facilement perdus en contexte archéologique, la présence de dimères phénoliques et plus encore celle des déhydroabiétates d'alkylméthoxyphénols **E1** à **E3** s'avère être un paramètre relativement fiable car pérenne pour identifier un goudron malgré les altérations possibles.
- ✓ D'évaluer l'état d'altération de l'échantillon considéré. Le vieillissement en conditions oxydantes est en effet marqué par une très nette augmentation relative de composés oxydés des acides résiniques mais aussi des hydrocarbures aromatiques. Le vieillissement en conditions réductrices est quant à lui généralement marqué par une augmentation du rapport **H3**/**H1**, ainsi que par la formation d'acide tétrahydroabiétique **A20**.
- ✓ D'évaluer comparativement le degré de chauffe de plusieurs échantillons grâce aux calculs des rapports **A1**/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** (cf. chapitre 2), même s'il reste délicat de pouvoir réellement prédire le mode de fabrication employé (double-pot, combustion en aire carrelée) sur cette base. Le deuxième paramètre notamment, a permis de supposer une contribution de résine, dans des matériaux dans lesquels la présence de goudron est avérée, par une valeur particulièrement élevée (proche de 100 dans les exemples des parties IV.1 et IV.2.2). Dans le cas d'échantillons altérés en milieu réducteur ayant conduit à la formation

majeure d'acide tétrahydroabiétique **A20** à partir d'acide abiétique **A1**, il est intéressant de considérer alors plutôt les paramètres (**A1**+**A20**)/(**A5**+**A8**) et (**A1**+**A20**+**A5**+**A8**)/**H5** pour évaluer le niveau de chauffe subi par l'échantillon en considérant que l'acide tétrahydroabiétique **A20** est représentatif, dans une certaine mesure, de l'acide abiétique présent dans le matériau frais avant altération.

✓ D'approcher l'origine botanique de matériaux résiniques de Pinacées par la connaissance du rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** (cf. chapitre 2). Nous avons toutefois pu mettre en évidence une extrême sensibilité de ce paramètre aux conditions de chauffe ainsi que manifestement aux conditions de vieillissement. Une certaine confiance peut donc principalement être accordée à ce paramètre pour des échantillons peu altérés et ayant été peu chauffés. Une certaine prudence quant aux conclusions doit être observée dans les autres cas.

L'étude mise en place nous a donc permis de remarquer, concernant l'usage des matériaux dérivés de Pinacées en Europe, que :

✓ La plupart des résidus prélevés dans un contexte d'archéologie navale s'avèrent être des goudrons, qui semblent donc être globalement bien plus utilisés que la résine dans les contextes ciblés, ce qui est en cohérence avec de précédentes études (Connan et al., 2002 ; Connan et Charrié-Duhaut, 2010 ; Connan et Nissenbaum, 2003).

✓ Le poissage d'amphores est réalisé avec du goudron, confortant ainsi des résultats d'études antérieures (Colombini et al., 2005a, 2005b ; Font et al., 2007 ; Heron et Pollard, 1988 ; Izzo et al., 2013 ; Mauné et Trintignac, 2011 ; Romanus et al., 2009 ; Stacey et al., 2010). Comparativement aux goudrons utilisés dans la plupart des enduits de cordages, de calfatage* ou d'espalmage*, le degré de chauffe des goudrons de poissage d'amphores est globalement plus élevé.

✓ Les goudrons de Pinacées peuvent être utilisés purs pour le calfatage* et l'espalmage* des navires ainsi que c'est le cas sur la frégate la *Dauphine*. Des mélanges plus particuliers peuvent parfois être privilégiés. Ainsi, un mélange de goudron de *Picea* ou *Abies*, d'une résine de *Pinus*, de soufre, et d'un corps gras a été utilisé sur *L'Aimable Grenot*, alors que du goudron de *Pinus* a été mélangé à du bitume sur la Chrétienne E. Trop peu d'échantillons ont toutefois été étudiés pour mieux comprendre la logique de préparation de ces courois en Europe.

✓ L'usage de mélanges si particuliers est spécifique aux activités de carénage* qui se distinguent ainsi des opérations consistant à enduire les cordages destinés à des usages

variés sur les navires. Seul du goudron de Pinacée, relativement peu cuit, est utilisé pour enduire les cordages, les études des cordages du *Mary Rose* et de la *Jeanne-Elisabeth* ayant révélé qu'il s'agissait probablement d'un goudronnage après que le cordage, vraisemblablement en chanvre, ait été commis.

Type d'échantillon	Épave	Échantillon	Type de matériau	Degré de chauffe	Origine botanique	Substances additionnelles
Contenus de récipients destinés à l'usage à bord ou à la vente (E-Gue-1)	*L'Aimable Grenot*	E-AG-1	Goudron	+	*Pinus* (*sylvestris* ?)	-
		E-AG-2	Goudron	+	*Pinus* (*sylvestris* ?)	-
	Guernesey	E-Gue-1	Goudron	++	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
	Jeanne-Elisabeth	E-JE-1	Goudron	++	*Pinus* (*pinaster* ?, *sylvestris* ?)	-
	Baie de Pampelonne	E-Pamp-1	Résine		*Pinus* ?	-
Amphores poissées	Épave de Mazotos	E-Maz-1	Goudron	++	*Pinus brutia* ?	-
		E-Maz-2	Goudron	++	*Pinus brutia* ?	-
		E-Maz-3	Goudron	++	*Pinus brutia* ?	-
		E-Maz-4	Goudron	++	*Pinus brutia* ?	-
		E-Maz-5	Goudron	++	*Pinus brutia* ?	-
Calfatage* ou espalmage*	La *Dauphine*	E-Dau-6	Goudron	+/-	*Pinus sylvestris* ?	-
		E-Dau-7	Goudron (+ résine ?)	+/-	*Pinus sylvestris* ?	-
	L'Aimable Grenot	E-AG-4	Goudron + résine	+/-	Goudron de *Picea* ou *Abies* + résine de *Pinus* ?	Soufre, corps gras (suif ? huile de baleine ?)
		E-AG-5	Goudron + résine	+/-	Goudron de *Picea* ou *Abies* + résine de *Pinus* ?	
	La *Chrétienne E*	E-Ch-1	Goudron	++	*Pinus*	Bitume
Enduits d'éléments de cordage	Le *Mary Rose*	E-MR-1	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
		E-MR-2	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
		E-MR-3	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
	La *Dauphine*	E-Dau-1	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
		E-Dau-2	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
		E-Dau-3	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
		E-Dau-4	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
		E-Dau-5	Goudron	+/-	*Pinus* (*pinaster* ?)	-
	Jeanne-Elisabeth	E-JE-2	Goudron	+/-	*Pinus sylvestris* ?	-
		E-JE-3	Goudron	+/-	*Pinus sylvestris* ?	-

Tableau III-24 : Récapitulatif des données concernant l'analyse des échantillons archéologiques.

Chapitre 4



Compositions isotopiques du carbone et de l'hydrogène : de nouveaux outils pour la caractérisation de goudrons et résines dérivés de conifères ?

L'étude en abondance naturelle des isotopes, atomes possédant un nombre identique de protons et d'électrons pour un nombre variable de neutrons, connaît un engouement croissant de la part de la communauté scientifique (Muccio et Jackson, 2009) et ce dans des domaines extrêmement variés (Lichtfouse, 2000). On trouve ainsi des applications dans l'étude des réseaux trophiques (Connan et al., 2014) et la compréhension générale du fonctionnement des écosystèmes (Boschker et Middelburg, 2002 ; Evershed et al., 2007 ; Finlay et Kendall, 2007 ; Koch, 2007 ; Michener et Kaufman, 2007 ; Muccio et Jackson, 2009), la reconstitution des régimes alimentaires des populations disparues (Evershed et al., 2007 ; Muccio et Jackson, 2009), l'étude de la physiologie animale (Koch, 2007), le suivi de l'activité migratoire (Hobson, 2007 ; Hobson et al., 2004 ; Koch, 2007), la reconstruction des paléoenvironnements (Peters et al., 2005a), les études paléoclimatiques (Koch, 2007), dans le domaine médico-légal (Muccio et Jackson, 2009), pour le suivi des pollutions environnementales (Miljević et Golobocanin, 2007), en géochimie pétrolière (Peters et al., 2005a) ou encore dans le contrôle des fraudes alimentaires (Janssens et al., 2013 ; Muccio et Jackson, 2009) ainsi que dans les contrôles anti-dopage (Muccio et Jackson, 2009 ; Van Renterghem et al., 2012).

Si les applications sont aussi nombreuses, c'est grâce à l'incroyable potentiel diagnostique des isotopes. Diverses études réalisées ces dernières décennies ont ainsi montré que les compositions isotopiques en isotopes stables du carbone et de l'hydrogène, par exemple, de lipides de végétaux, varient en fonction de leur origine biosynthétique (origine biologique), mais aussi en fonction notamment des divers paramètres environnementaux caractérisant le lieu de croissance de la plante considérée (origine géographique) (parties I.1 et I.2). Dans le cadre de ces travaux, où la détermination de paramètres physico-chimiques pour évaluer l'origine géographique et taxonomique des goudrons et résines de Pinacées occupe une place importante de notre réflexion, il semblait attrayant d'utiliser la signature isotopique de ces échantillons afin de répondre à cette question. Les études de Stern et al. (2006, 2008c) exploitent spécifiquement cette idée en cherchant à mettre en corrélation les rapports isotopiques ($\delta^{13}C$, δD, $\delta^{18}O$) de résines et goudrons végétaux avec leur provenance géographique ou biologique. Des variations sont, de ce fait, visibles et reliées notamment à des paramètres géographiques tels que l'altitude et la latitude et permettent, dans certains cas, de mieux cerner la provenance des matériaux résineux (Stern et al., 2006, 2008c). Auparavant, en 1998, Murray et al. avaient fait paraître une des premières études spécifiques sur l'étude isotopique des résines modernes et fossiles. Ces auteurs montraient notamment que

la composition isotopique globale en carbone des résines de conifères est située aux alentours de -26‰ et se différencie ainsi des résines d'angiospermes dont le $\delta^{13}C$ est situé autour de -31‰. Les données de Stern et al. (2008c) situaient quant à elles les résines de *Pinus* modernes à une valeur de -28,1‰ et celles de *Pistacia* (angiospermes) vers une valeur de -25,3‰. Cette différence, allant à l'encontre de ce que l'on aurait pu attendre d'après les résultats de Murray et al. (1998), mettait en avant un manque alors certain de données concernant les résines de gymnospermes et d'angiospermes et une difficulté manifestement certaine de distinction des genres et espèces sur la base des compositions isotopiques globales.

Une méthode parallèle serait alors de se concentrer sur les compositions isotopiques de composés individuels majeurs (comme les terpènes), cette approche ayant été assez peu exploitée jusqu'alors pour l'étude de goudrons et résines de Pinacées (Connan, 2002b, 2002c). Un objectif majeur de cette partie des travaux consiste donc à pouvoir éventuellement déterminer l'origine géographique et / ou biologique des matériaux résineux anciens sur la base des mesures des compositions isotopiques de composés individuels. Ceci donnerait ainsi la possibilité de compléter efficacement les analyses moléculaires dans un but de retracer les routes commerciales ou de mettre en évidence des productions locales de goudrons ou résines. Un deuxième aspect, jusqu'alors non véritablement exploité à notre connaissance, vise à se demander l'impact que peut avoir le traitement thermique sur la composition isotopique des terpènes diagnostiques. Il s'agit ainsi d'évaluer, d'une part, la possibilité d'une distinction entre les résines et les goudrons, mais aussi, d'autre part, la possibilité de cerner les paramètres de chauffe (traitement thermique plus ou moins intense) appliqués lors de la préparation d'un goudron.

Pour cette étude concernant les goudrons et résines dérivés de conifères, nous avons choisi de nous focaliser en première instance sur les compositions isotopiques en carbone $\delta^{13}C$ et en hydrogène δD d'un nombre limité de biomarqueurs diagnostiques de ces substances. Nous verrons donc ainsi en premier lieu un rappel de la chimie des isotopes, en ciblant tout particulièrement les isotopes stables du carbone et de l'hydrogène. Nous donnerons ensuite un descriptif succinct de la méthodologie employée pour les mesures de compositions isotopiques de molécules individuelles puis nous nous intéresserons aux mesures réalisées sur les échantillons de goudrons et résines de référence de même qu'aux mesures effectuées sur quelques échantillons archéologiques.

I. NOTIONS THÉORIQUES

Les isotopes stables se différencient des isotopes radioactifs qui subissent une désintégration au cours du temps (Sulzman, 2007). Les isotopes stables des éléments du tableau périodique présentent des abondances naturelles pouvant être affectées par divers processus physico-chimiques. Mesurer une composition isotopique permet donc d'évaluer ces variations. On utilise pour exprimer ces compositions une notation standard (δ) en « pour mille » (équation IV-1) qui exprime la variation relative d'un rapport isotopique d'un échantillon considéré par rapport à celui d'une référence donnée, universelle et spécifique, pour un élément donné (Sessions, 2006 ; Sulzman, 2007 ; Werner et Brand, 2001). La valeur de « δ » pour un élément donné dans un échantillon sera d'autant plus grande que cet échantillon est enrichi en isotope le plus lourd de cet élément. On pourra d'ailleurs remarquer qu'une valeur positive indiquera une composition isotopique plus enrichie en isotope lourd que le standard, tandis qu'une valeur négative caractérisera les échantillons dont la concentration en isotope le plus léger est plus grande par rapport au standard.

$$\delta(‰) = \left(\frac{R_{echantillon}}{R_{standard}} - 1\right) \times 1000 \; avec \; R = \frac{Isotope\ lourd}{Isotope\ léger} \qquad \textbf{Équation IV-1}$$

La variation de masse existant entre deux isotopes, si petite soit-elle, a pour conséquence d'induire un comportement physique légèrement différent. Les isotopes les plus lourds forment ainsi des liaisons plus fortes avec les autres atomes (Gat, 1996). Cette particularité est à l'origine de ce que l'on nomme le fractionnement isotopique ayant lieu lors de certaines réactions chimiques (la composition isotopique du réactif peut ainsi être différente de celle du produit) et / ou procédés physiques (évaporation, diffusion…) (Farquhar et al., 1989 ; Sulzman, 2007). Un fractionnement isotopique est ainsi bien souvent lié aux différentes réactions de biosynthèse des lipides chez les plantes.

I.1. ISOTOPES STABLES DU CARBONE CHEZ LES PLANTES

Élément	Isotopes stables	Abondances naturelles	Standard international	$R_{standard}$ ($^{13}C/^{12}C$)
Carbone C	^{12}C	98,892 %	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0,0112372
	^{13}C	1,108 %		

Tableau IV-1 : Données générales concernant les isotopes stables du carbone (source : Sulzman, 2007).

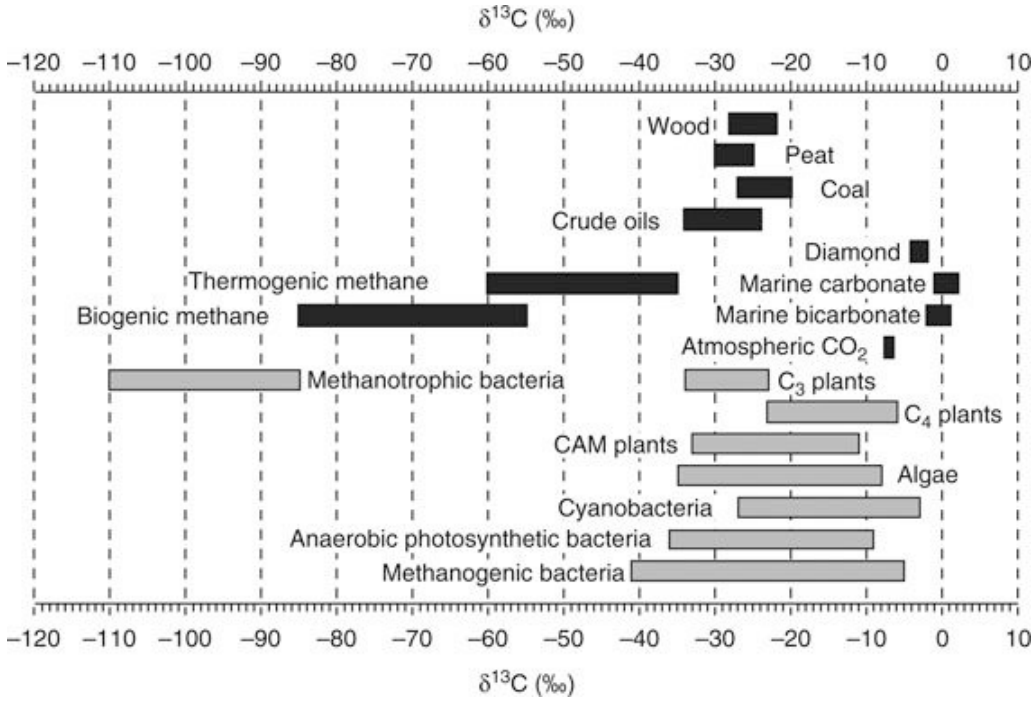


Figure IV-1 : Variations du $\delta^{13}C$ (standard : VPDB) pour différents corps organiques et inorganiques (source : Vieth et Wilkes, 2010).

Le carbone possède deux isotopes stables, ^{12}C et ^{13}C dont les abondances naturelles sont données dans le tableau IV-1. La matière organique ou inorganique, en fonction de sa provenance, présente des variations dans sa composition isotopique que les mesures de $\delta^{13}C$ reflètent parfaitement, les valeurs étant généralement comprises entre 2-3‰ (carbonates marins) et -100‰ (lipides de bactéries méthanotrophes) (figure IV-1). ^{12}C et ^{13}C possèdent en effet des propriétés physiques différentes : ainsi l'isotope léger ^{12}C a une vitesse de diffusion plus rapide que l'isotope lourd ^{13}C (Degens, 1969) et d'autre part, ce dernier forme des liaisons plus fortes que l'isotope léger. Ce sont donc ces propriétés qui vont contrôler le fractionnement isotopique du carbone de la matière, conduisant à une variabilité importante dans les différents pools de carbone (figure IV-1).

I.1.1. Fractionnement isotopique

Si l'on considère tout particulièrement les végétaux, ils sont à l'origine d'une matière organique dont la valeur de $\delta^{13}C$ s'avère être comprise entre -5‰ et -35‰ (figure IV-1), les principaux paramètres influant sur la composition isotopique des molécules biosynthétisées étant les suivants (Grice, 1995 ; Hayes, 1993 ; Marshall et al., 2007 ; Murray et al., 1998) :

- ✓ La source de carbone (partie a, ci-après),
- ✓ Le mode d'assimilation du carbone par l'organisme (partie b, ci-après),

- ✓ Les voies de biosynthèse et le métabolisme des plantes (partie c, ci-après).

Globalement, les lipides biosynthétisés par les plantes sont ainsi appauvris en ^{13}C par rapport à la source d'approvisionnement en carbone, qui est donc le premier facteur impliqué dans la composition isotopique finale des lipides (partie a). Cet appauvrissement est notamment dû à l'usage préférentiel du ^{12}C par rapport au ^{13}C lors des diverses réactions enzymatiques ou voies biosynthétiques responsables de la diversité des lipides synthétisés (parties b et c) (Marshall et al., 2007). D'autres facteurs ont aussi un impact sur la composition isotopique des lipides (Murray et al., 1998), il s'agit notamment de :

- ✓ La disponibilité du carbone dans la cellule à chaque étape de la photosynthèse ou de la biosynthèse. Si la quantité de carbone disponible est en effet un facteur limitant, le CO_2 est alors consommé en bonne proportion lors de l'étape considérée, donnant lieu à un fractionnement isotopique limité,
- ✓ L'organe dans lequel se déroule la biosynthèse des lipides considérés (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Hayes, 2001),
- ✓ Les conditions environnementales telles que l'irradiation lumineuse, le stress hydrique, la salinité et la température (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Degens, 1969 ; Farquhar et al., 1989).

a. <u>Source de carbone</u>

Les organismes autotrophes utilisent comme source majoritaire de carbone CO_2 ou HCO_3^- (Degens, 1969 ; Grice, 1995 ; Hayes, 2001). Les plantes terrestres utilisent ainsi le CO_2 atmosphérique (Marshall et al., 2007), dont la composition isotopique est située aux alentours de -8‰ (figure IV-1). Les plantes aquatiques incorporent quant à elles le CO_2 dissous, appauvri d'environ 1‰ par rapport au CO_2 atmosphérique (Grice, 1995). En ce qui concerne la composition en ^{13}C du CO_2 atmosphérique, on notera que celle-ci peut toutefois présenter des variations saisonnières, de l'ordre de 1‰, en fonction du taux de photosynthèse et de respiration des plantes (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Grice, 1995). Elle est d'autre part influencée par l'activité industrielle, qui génère du CO_2 fortement appauvri en ^{13}C, induisant une dilution de cet isotope et ainsi une baisse générale du $\delta^{13}C$ du CO_2 atmosphérique (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Farquhar et al., 1989). La composition isotopique du CO_2 atmosphérique était ainsi de l'ordre de -6,4‰ avant la révolution industrielle.

b. Mode de fixation du carbone

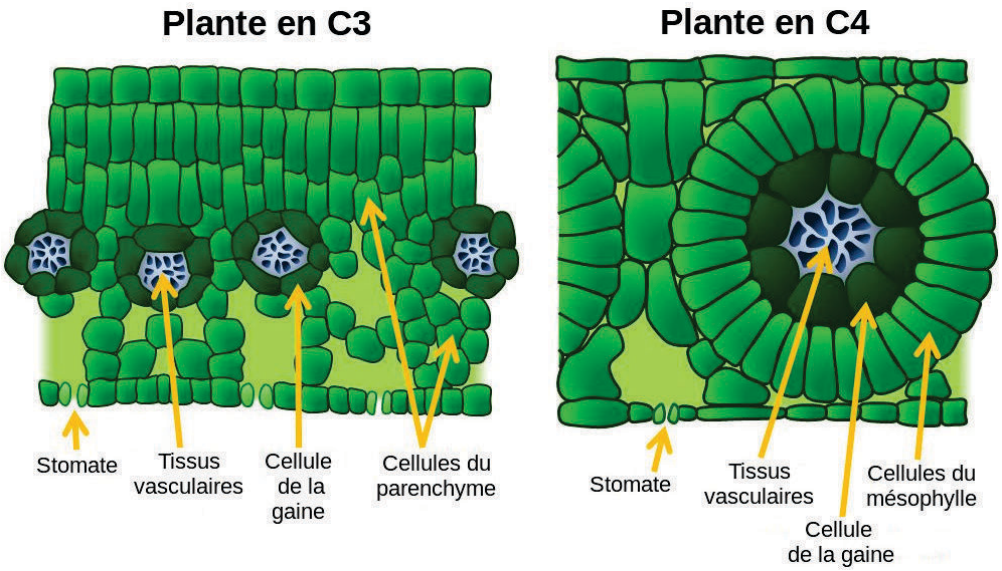


Figure IV-2 : Structure des feuilles des plantes en C3 et plantes en C4 (source : Touzeau, 2014).

Une deuxième cause majeure des différences pouvant exister entre les $\delta^{13}C$ des lipides des plantes provient des mécanismes d'assimilation du carbone dans leur organisme, différentes voies photosynthétiques pouvant être mises en jeu (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Collister et al., 1994 ; Farquhar et al., 1989 ; Grice, 1995 ; Hayes, 1993 ; Muccio et Jackson, 2009). L'assimilation du carbone a principalement lieu au niveau des feuilles qui ne présentent pas la même anatomie selon qu'il s'agisse de plantes en C3 ou de plantes en C4 (figure IV-2).

- ***Plantes en C3***

La grande majorité des arbres et arbustes (et ainsi les conifères), de même que la plupart des autres végétaux vivant dans les milieux tempérés, sont dits « plantes en C3 », car ils utilisent comme mode de fixation du carbone le cycle de Calvin-Benson (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Grice, 1995 ; Hayes, 2001 ; Marshall et al., 2007) (figure IV-3). Le CO_2 atmosphérique diffuse tout d'abord à travers la plante par l'intermédiaire des stomates, petits orifices sur l'épiderme des feuilles. Cette diffusion s'accompagne d'un premier fractionnement apparent, le CO_2 diffusé étant appauvri en ^{13}C d'environ 4,4‰ par rapport au CO_2 atmosphérique (Farquhar et al., 1989 ; Peters et al., 2005a). L'assimilation du carbone dans la plante est ensuite catalysée par l'enzyme RuBisCO (ribulose-1,5-diphosphate carboxylase/oxygénase) dans les cellules du mésophylle. Cette enzyme est responsable d'une discrimination maximale par rapport à la source de carbone d'environ 27‰ (Farquhar et al.,

1989 ; Hayes, 2001). Cette fixation conduit à la formation de deux molécules d'acide phosphoglycérique (APG) (figure IV-3).

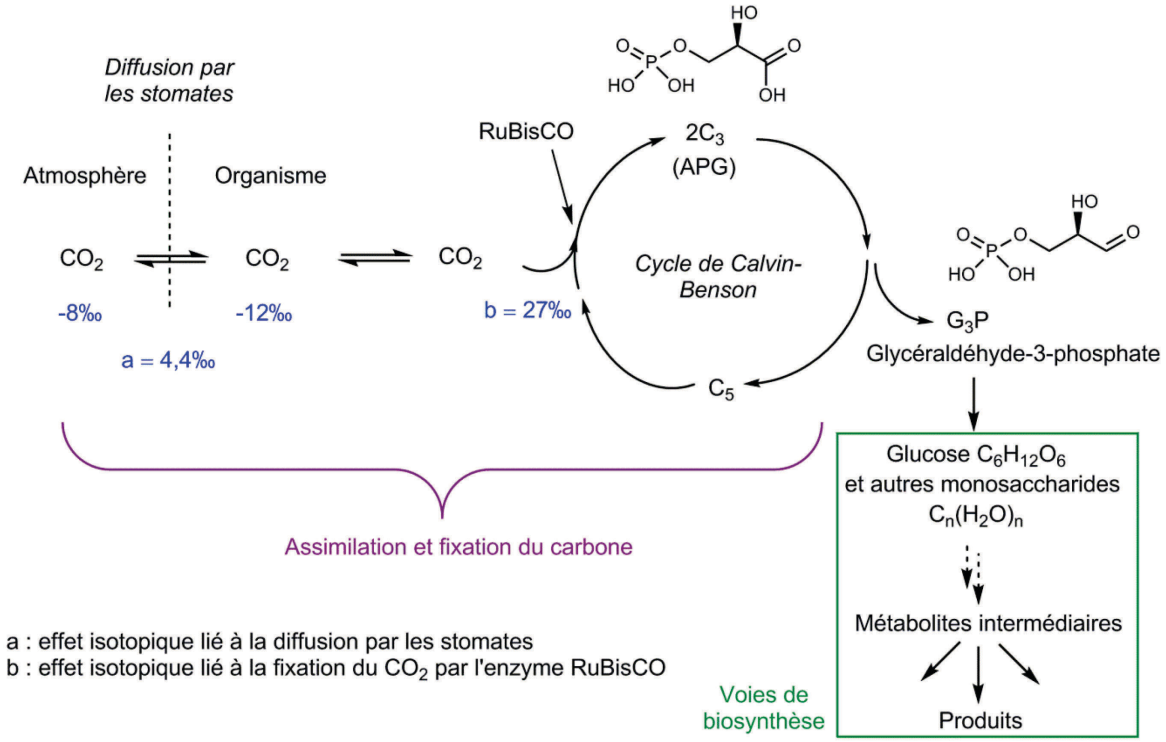


Figure IV-3 : Mode de fixation du carbone chez les plantes terrestres en C3 (adapté de Grice, 1995).

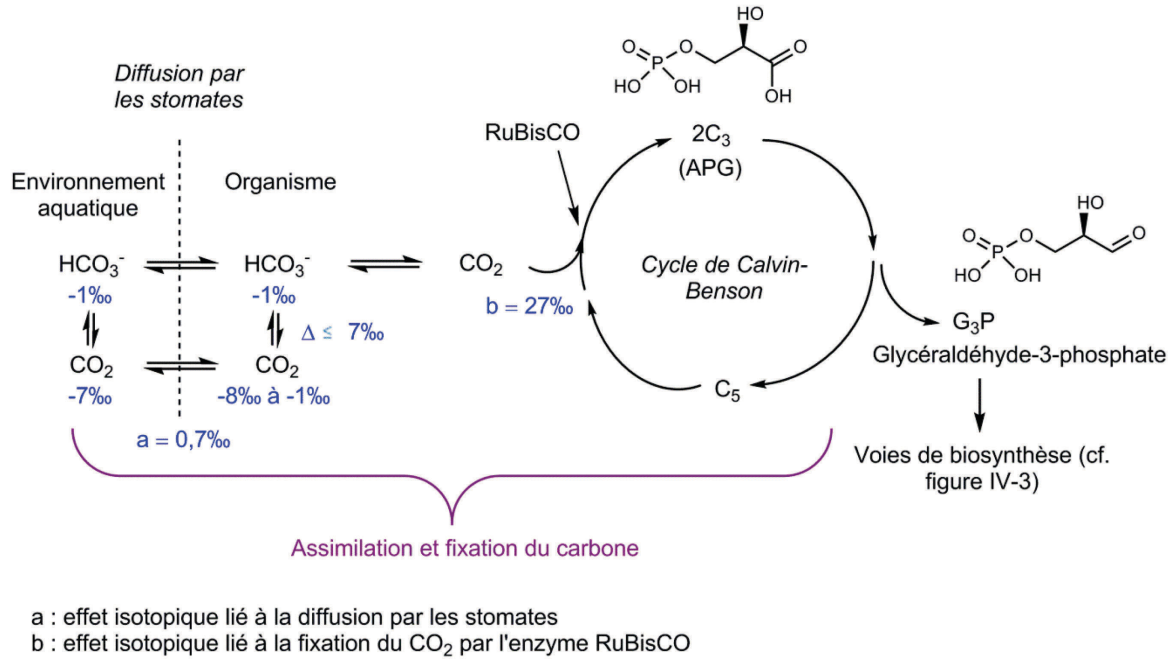


Figure IV-4 : Mode de fixation du carbone chez les plantes aquatiques en C3 (adapté de Grice, 1995).

Les lipides biosynthétisés par les plantes terrestres en C3 possèdent finalement une composition isotopique en carbone comprise entre -25‰ et -35‰ (Craig, 1953) (figure IV-1),

en fonction de l'impact des différents processus. Bien que le mécanisme de fixation du carbone soit le même (figure IV-4), les plantes aquatiques enregistrent quant à elles un carbone organique plus enrichi en ^{13}C, généralement entre -12‰ et -23‰ (Craig, 1953). Le CO_2 dissous, source de carbone, est en effet en concentration limitée, ce qui est le facteur limitant lors de l'absorption CO_2 par l'organisme. L'effet isotopique lié à cette absorption est ainsi très faible (0,7‰) (Farquhar et al., 1989). En cas de concentration trop faible de CO_2 dissous, les plantes aquatiques ont également la capacité d'incorporer le carbone sous forme bicarbonate HCO_3^- (Grice, 1995 ; Hayes, 1993) (figure IV-4).

- ***Plantes en C4***

Quelques végétaux dits « plantes en C4 » (plantes tropicales, orchidées, maïs, canne à sucre…) utilisent un mode de fixation du carbone plus complexe que celui des plantes en C3 (figure IV-5). Il s'agit du cycle Hatch-Slack (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Grice, 1995 ; Marshall et al., 2007). L'incorporation du CO_2 atmosphérique se fait tout d'abord par diffusion par les stomates, de la même manière que pour les plantes utilisant le mode de fixation en C3. Le CO_2 est ensuite converti par réaction enzymatique en HCO_3^-, avec lequel il est en équilibre, ce qui conduit à un enrichissement du bicarbonate de l'ordre de 9‰ (Farquhar et al., 1989). HCO_3^- est ensuite converti en acide malique par réaction avec le phosphoénolpyruvate dans les cellules du mésophylle (figure IV-2), cette étape étant catalysée par une enzyme différente, la phosphoénolpyruvate carboxylase (PEP carboxylase ou PEPc). Il en résulte un appauvrissement en ^{13}C de 2,2‰ (Grice, 1995 ; Hayes, 2001). L'acide malique est ensuite décarboxylé dans les cellules de la gaine périvasculaire (figure IV-2), pourvues de l'enzyme RuBisCO, en libérant de ce fait du CO_2. C'est ce dioxyde de carbone qui s'accumule dans ces cellules et qui est ensuite utilisé dans le cycle de Calvin menant à la biosynthèse des lipides de la plante, identique à celui utilisé par les plantes en C3. Une partie du CO_2 est toutefois perdue au niveau des cellules de la gaine périvasculaire, ce qui conduit à un fractionnement isotopique favorisant l'incorporation de ^{12}C par RuBisCO (Brugnoli et Farquhar, 2000). Ce mode de fixation particulier du carbone est donc responsable de la composition isotopique des lipides constituant les plantes en C4, plus enrichie en ^{13}C car comprise entre -5‰ et -25‰ (figure IV-1). La plupart des plantes en C4 ont toutefois des valeurs de $\delta^{13}C$ comprises entre -9‰ et -16‰, la valeur moyenne étant située aux alentours de -12‰ (Grice, 1995).

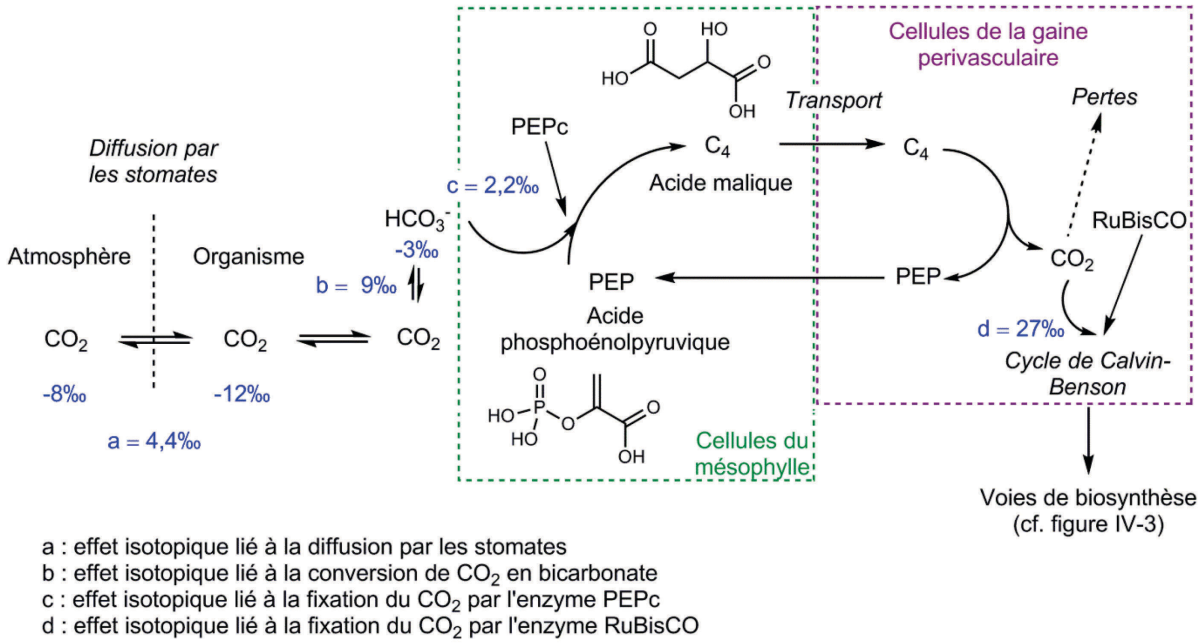


Figure IV-5 : Mode de fixation du carbone chez les plantes en C4 (adapté de Grice, 1995).

- ***Plantes CAM (Métabolisme Acide Crassulacéen)***

Enfin, certains végétaux, principalement des plantes succulentes vivant en milieux arides et certaines fougères, utilisent la voie de métabolisme CAM (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Farquhar et al., 1989 ; Grice, 1995). Le processus est identique à la voie de photosynthèse en C4, mais l'activité enzymatique est segmentée entre le jour et la nuit (Marshall et al., 2007) : la fixation du CO_2 atmosphérique par la PEP carboxylase et l'accumulation d'acide malique se fait la nuit alors que le relargage du CO_2, qui sera refixé par la RuBisCO pour être intégré dans le cycle de Calvin, est assuré durant le jour. Cette stratégie photosynthétique permet aux plantes de garder leurs stomates fermés durant la journée, afin de limiter les pertes d'eau par évaporation. Ces plantes montrent une grande variation dans le $\delta^{13}C$ de leurs lipides, compris entre -11‰ et -33‰ (figure IV-1), la valeur moyenne étant située autour de -19‰, soit typiquement entre les valeurs caractéristiques des plantes en C3 et celles des plantes en C4 (Grice, 1995).

c. <u>Fractionnement isotopique lié à la biosynthèse</u>

La biosynthèse des différents constituants des plantes conduit à la formation de composés présentant des valeurs de $\delta^{13}C$ variables (Collister et al., 1994 ; Degens, 1969 ; DeNiro et Epstein, 1977 ; Hayes, 2001). Ainsi, les lipides sont généralement appauvris de 10‰ en ^{13}C par rapport aux autres produits de la biosynthèse tels que les protéines ou la cellulose (Brugnoli et Farquhar, 2000 ; Grice, 1995). Chaque étape de biosynthèse peut en

effet être source d'un fractionnement isotopique (Hayes, 1993). Ainsi, lors de la synthèse des terpénoïdes chez les plantes (cf. chapitre 1, figures I-4 et I-5), les étapes conduisant à la perte de CO_2 conduisent à un enrichissement relatif des métabolites, de par l'effet isotopique lié à la réaction de décarboxylation, plus rapide dans le cas où une liaison ^{12}C-^{12}C est impliquée (Grice, 1995).

I.1.2. Applications des mesures de $\delta^{13}C$

Les laboratoires de géochimie organique se sont avérés être les premiers principaux intéressés par la possibilité de mesures de $\delta^{13}C$ de molécules individuelles, notamment (Evershed et al., 2007 ; Freeman et al., 1990 ; Hayes et al., 1987, 1990). Un aspect important, qui exerce toujours actuellement une forte attractivité pour la recherche scientifique, concernait par exemple l'étude de la composition isotopique en carbone de la matière organique sédimentaire pour la reconstruction des paléoenvironnements (Grice, 1995). La structure des biomarqueurs lipidiques est en effet une source potentielle d'informations car pouvant être reliée à des précurseurs moléculaires spécifiques. Ces précurseurs peuvent cependant bien souvent avoir des origines possibles multiples et leur squelette moléculaire ne peut donc permettre de les distinguer et d'appréhender de manière précise certains aspects des environnements passés. Malgré les sources multiples de variation de $\delta^{13}C$ des lipides des plantes, il est tout de même possible de mieux comprendre, grâce à ce paramètre, quels ont été les différents organismes présents dans les environnements anciens (Evershed et al., 2007 ; Magill et al., 2013). D'autres axes de recherche parallèles concernent ainsi plus généralement la compréhension des cycles de biosynthèse de la matière organique (Chikaraishi et Naraoka, 2001) ainsi que la compréhension de la diagenèse des sédiments (Degens, 1969 ; Macko et al., 1994). Il est aussi couramment fait usage des mesures de $\delta^{13}C$, principalement sur des composés autres que des terpènes, pour répondre à des problématiques d'archéologie moléculaire (Vogel et Merwe, 1977), par exemple pour l'identification de la nature de résidus de contenants alimentaires ou autres (Bastien, 2011 ; Charrié-Duhaut et al., 2009a ; Evershed et al., 1994, 2007 ; Gregg et al., 2009).

I.2. ISOTOPES STABLES DE L'HYDROGÈNE CHEZ LES PLANTES

Deux isotopes stables sont comptabilisés pour l'hydrogène (tableau IV-2) : l'hydrogène lui-même, isotope léger ne comptant aucun neutron, et le deutérium, comportant un neutron dans son noyau (Sulzman, 2007). L'eau présente dans l'environnement est la principale source d'hydrogène pour les lipides biosynthétisés par les organismes

photoautotrophes (Sachse et al., 2012). La compréhension de son mode de fractionnement isotopique, lié au cycle de l'eau (Gat, 1996), est donc impérative pour correctement évaluer les sources potentielles de variations de la composition isotopique des molécules biosynthétisées.

Élément	Isotopes stables	Abondances naturelles	Standard international	$R_{standard}$ ($^1H/D$)
Hydrogène H	^1H	99,985 %	Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0,00015576
	^2H (noté D)	0,0155 %		

Tableau IV-2 : Données générales concernant les isotopes stables de l'hydrogène (source : Sulzman, 2007).

I.2.1. Fractionnement isotopique

a. Influence de la composition isotopique de l'eau des précipitations

La composition isotopique de l'eau des précipitations est la source principale des variations isotopiques enregistrées dans les lipides biosynthétisés (Marshall et al., 2007 ; Sachse et al., 2012 ; Ziegler, 1989). Or, la variabilité des δD de l'eau des précipitations est très importante suivant la situation géographique considérée (figure IV-6). Plusieurs paramètres ont été mis en évidence comme exerçant une influence sur la composition isotopique des eaux de pluie (Gat, 1996 ; Sachse et al., 2012 ; Ziegler, 1989) : la latitude, l'altitude, l'éloignement aux côtes (effet continental) et les cycles saisonniers (cf. pages suivantes). Les variations de composition isotopique des eaux de pluie sont en fait majoritairement expliquées par le fractionnement isotopique ayant lieu lors des changements de phase de l'eau (solide, liquide, gazeuse), ainsi que lors des processus de diffusion de l'eau sous forme gazeuse (Dansgaard, 1964), ces phénomènes étant en relation directe avec les paramètres géographiques décrits auparavant.

Les phénomènes d'évaporation sont notamment source d'un fractionnement isotopique conduisant à une vapeur enrichie en H_2O, c'est-à-dire dont le δD est plus faible que celui de l'eau dont elle est issue (Sachse et al., 2012). La température est un facteur clé de l'intensité du fractionnement isotopique lors des phénomènes d'évaporation (McGuire et McDonnell, 2007). Ainsi, plus la température est basse, moins l'évaporation est importante, et plus le fractionnement isotopique est élevé (Marshall et al., 2007). Les phénomènes de condensation, à l'origine des précipitations, conduisent à une concentration de l'isotope lourd dans la phase liquide condensée, laissant de ce fait une vapeur enrichie en hydrogène (Dansgaard, 1964).

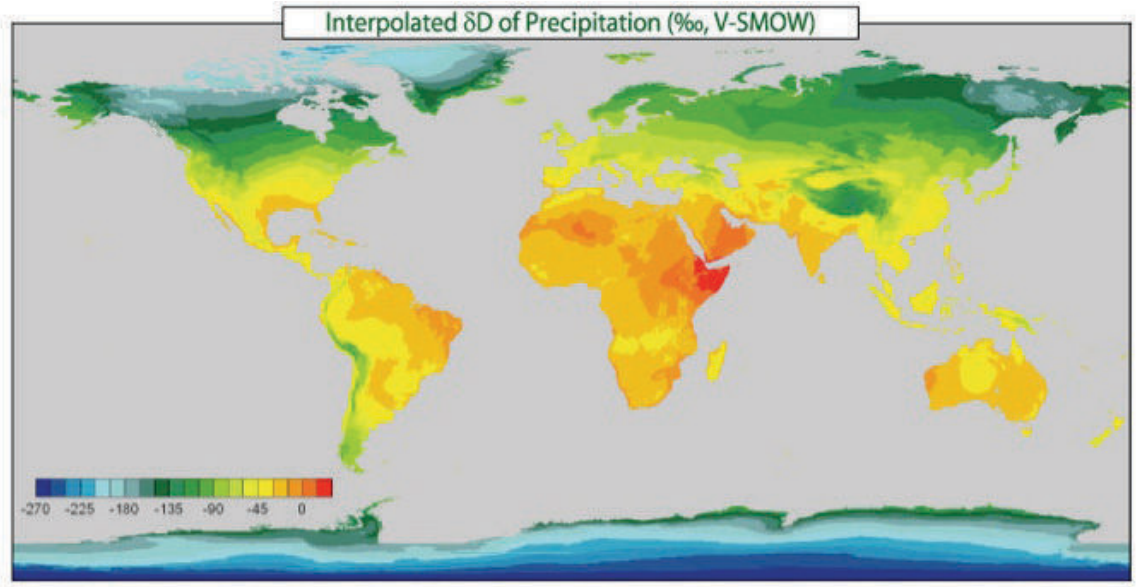


Figure IV-6 : Enregistrement du $\delta D_{V\text{-}SMOW}$ (‰) de l'eau des précipitations (source : http://www.animalmigration.org/stable_isotopes/index.htm).

- ***Effet de la latitude***

L'effet de la latitude est extrêmement marqué sur la carte d'enregistrement du δD des précipitations (figure IV-6), les valeurs les plus élevées étant enregistrées dans l'eau des précipitations à l'équateur et étant d'ailleurs positives même au niveau de la corne de l'Afrique, et les plus négatives étant enregistrées aux pôles. La température en surface des eaux des mers et océans a un effet tout à fait majeur et permet en partie d'expliquer ce phénomène. Ainsi, 60% de l'eau de l'atmosphère, source de l'eau des précipitations dans le cycle hydrologique, trouve son origine dans l'évaporation de l'eau de mer des régions équatoriales[82] (McGuire et McDonnell, 2007). L'eau évaporée condensée dans les nuages est appauvrie en isotope lourd (McGuire et McDonnell, 2007). Par refroidissement, les masses d'air vont donner naissance à des épisodes pluvieux, l'eau de pluie étant au contraire enrichie en isotope lourd par rapport à l'eau des nuages, quant à elle appauvrie en D (Dansgaard, 1964). L'éloignement latitudinal par rapport à l'équateur correspond donc à un appauvrissement constant en D de l'eau des nuages alimentant les précipitations.

- ***Effet de l'altitude***

Lors du déplacement des masses d'air vers de plus hautes altitudes, les précipitations s'avèrent être de plus en plus appauvries en D. On estime l'appauvrissement en D de l'ordre de -1‰ à -4‰ pour une élévation moyenne de 100m (McGuire et McDonnell, 2007).

[82] Les océans représentent le plus grand réservoir d'eau de la planète. Il est ainsi considéré que l'eau des océans possède une composition isotopique relativement uniforme (Dansgaard, 1964).

- ***Effet continental***

Plus l'éloignement par rapport aux côtes est important, plus l'eau des masses nuageuses est appauvrie en isotope lourd, selon le même principe qui régit l'effet de la latitude (Sachse et al., 2012). Les masses nuageuses s'enfonçant progressivement dans le continent ont ainsi un δD plus faible.

- ***Effet saisonnier***

Le fractionnement isotopique entre l'eau liquide (précipitations) et sa source (masse nuageuse) est variable en fonction de la température (Gat, 1996 ; Sachse et al., 2012). Ainsi, on retrouve, dans les régions soumises à des cycles saisonniers, des variations saisonnières sur le δD de l'eau des précipitations (McGuire et McDonnell, 2007), les teneurs en deutérium étant plus importantes dans les pluies des saisons les plus chaudes. Certaines régions tropicales, d'autre part, non soumises à de grandes variations de température, mais soumises par contre à des épisodes pluvieux de forte intensité, peuvent être le théâtre d'une forte variabilité au niveau du δD de l'eau des précipitations (Sachse et al., 2012). En effet, les valeurs de δD de l'eau des précipitations sont impactées par le taux de ces précipitations, le δD étant d'autant plus appauvri que l'intensité de la pluviométrie est élevée (Dansgaard, 1964).

Finalement, les informations principales à retenir (Sachse et al., 2012) sont :

- ✓ Le δD de l'eau des pluies diminue lorsque la latitude augmente.
- ✓ Le δD de l'eau des pluies diminue lorsque l'altitude augmente.
- ✓ Le δD de l'eau des pluies diminue le long de la ligne de mouvement des masses d'air.
- ✓ Le δD de l'eau des pluies est plus faible en période hivernale et plus enrichi en D pendant la période estivale dans les zones à saisonnalité marquée.

b. <u>Impact des processus physico-chimiques</u>

Les plantes incorporent l'eau par le sol. Un certain nombre d'interactions peuvent toutefois avoir lieu entre l'eau des précipitations et l'environnement externe avant infiltration de l'eau dans les sols, conduisant généralement à de nouveaux fractionnements isotopiques. Ainsi, tout particulièrement en milieu forestier dense, une partie des précipitations peut être interceptée et en partie ré-évaporée par la canopée du couvert végétal, conduisant à un enrichissement relatif de l'eau de pluie atteignant le sol (Gat, 1996). Par la suite, l'évaporation

des sols de surface, d'autant plus importante en milieu aride, a un rôle prépondérant dans la composition isotopique de l'eau du sol et conduit de nouveau à un enrichissement en deutérium (Gat, 1996 ; Marshall et al., 2007 ; Sachse et al., 2012).

On notera aussi un effet de l'évapotranspiration au niveau des feuilles de la plantes qui conduit à un enrichissement isotopique de l'eau des tissus des feuilles (Feakins et Sessions, 2010 ; Marshall et al., 2007 ; Sachse et al., 2012 ; Ziegler, 1989).

c. Fractionnement isotopique lié à la biosynthèse

Les lipides biosynthétisés par les plantes possèdent des compositions isotopiques en deutérium présentant une extrême variabilité pouvant aller de -400‰ à -50‰ et sont de ce fait appauvris en deutérium par rapport à la composition isotopique de l'eau incorporée dans la plante, qui sert de source primaire d'hydrogène (Chikaraishi et al., 2004 ; Sachse et al., 2012). Cette variabilité est expliquée par un certain nombre de paramètres liés à la biosynthèse de ces lipides :

- ✓ Différentes voies de biosynthèse, faisant appel à une suite complexe de réactions enzymatiques, sont à l'origine des lipides des végétaux. Les voies du mévalonate (MVA) et du méthyl érythritol phosphate (MEP) (cf. chapitre 1, partie II-1) sont par exemple les voies utilisées pour la biosynthèse des différents isoprénoïdes. Chaque étape de la biosynthèse peut induire un fractionnement isotopique (Chikaraishi et al., 2004 ; Sachse et al., 2012), amenant de ce fait une fluctuation dans la composition isotopique des différentes molécules (terpènes, stéroïdes, *n*-acides, *n*-alcanes…). Pour exemple, les terpènes montrent généralement un appauvrissement en D de l'ordre de 200‰ à 250‰ par rapport à l'eau de référence (Sachse et al., 2012 ; Sessions et al., 1999).
- ✓ Au sein d'une même catégorie de molécules (par exemple les lipides linéaires), les réactions d'hydrogénation, déshydrogénation et décarboxylation peuvent être à l'origine d'importantes variations de compositions isotopiques (Sachse et al., 2012).
- ✓ Les facteurs environnementaux externes pourraient avoir une influence sur les valeurs de δD des lipides des plantes (salinité, température, intensité lumineuse…) (Chikaraishi et Naraoka, 2001). Il est par contre encore difficile à ce jour d'évaluer s'il s'agit d'un effet direct de ces paramètres environnementaux sur les voies de biosynthèse et sur le fractionnement isotopique associé ou si l'effet est seulement indirect, ces facteurs ayant une influence avérée sur la composition isotopique de l'eau d'alimentation de la plante (Sachse et al., 2012).

I.2.2. Applications des mesures de δD

Un des intérêts premiers des mesures de δD, par ailleurs souvent associées à des mesures de composition isotopique en oxygène ($\delta^{18}O$), vise à la mise en place de reconstitutions paléoclimatologiques (Gat, 1996 ; Hou et al., 2008 ; Leider et al., 2013 ; Sachse et al., 2012 ; Sauer et al., 2001 ; Da Silveira Lobo Sternberg, 1988), des corrélations ayant en effet été observées d'une part entre ces deux paramètres et la température de l'atmosphère et de l'eau des océans, notamment (Marshall et al., 2007), et d'autre part, ainsi que nous venons de le voir, entre la composition isotopique, par exemple en deutérium, des lipides biosynthétisés par les végétaux et celle de l'eau des précipitations (Sachse et al., 2012). Des recherches ont aussi été menées pour des applications en paléoocéanographie et paléosalinité (Andersen et al., 2001 ; Rohling, 2007 ; Sachse et al., 2012).

II. INSTRUMENTATION

Les rapports d'isotopes stables dits « légers » (C, H, N, O, S) sont mesurés par un spectromètre de masse de rapport isotopique (IRMS), technique ayant vu le jour dans la première moitié du XXème siècle (Nier et Gulbransen, 1939 ; Sulzman, 2007). Les premiers appareillages permettaient une mesure de composition isotopique sur l'échantillon pris dans sa globalité, soit à partir d'un gaz purifié obtenu à partir de l'échantillon en mode « off-line » (dit système « dual-inlet »), soit à partir de l'échantillon préparé en mode « on-line » sous forme gazeuse (système du flux continu) (Sessions, 2006 ; Sulzman, 2007 ; Tomaszek, 2005 ; Werner et Brand, 2001). Le gaz (CO_2, N_2, H_2, SO_2) est ionisé dans une source d'ions de type impact électronique puis le flux d'ions passe dans un analyseur de masse à secteur magnétique où les molécules ionisées de gaz (par exemple CO_2 pour une mesure de $\delta^{13}C$) sont séparées selon leur rapport masse/charge (*m/z*) divergeant en fonction de la nature de l'isotopologue considéré ($^{13}CO_2$, $^{12}CO_2$…). Un collecteur d'ions à cages de Faraday multiples permet de comptabiliser simultanément les ions correspondant aux différents isotopologues (Muccio et Jackson, 2009 ; Sessions, 2006 ; Tomaszek, 2005).

La possibilité plus récente de mesurer la composition en isotopes stables de composés spécifiques a largement ouvert le champ des applications de l'isotopie moléculaire, en donnant la possibilité d'exploiter à la fois le potentiel diagnostique d'une structure moléculaire et de sa composition en isotopes (Evershed et al., 2007). La mesure de rapports

isotopiques de molécules individuelles dans un mélange complexe est réalisée par couplage de l'IRMS avec un système de séparation, généralement un chromatographe en phase gazeuse (Muccio et Jackson, 2009 ; Sessions, 2006), bien que le couplage d'un IRMS avec un chromatographe en phase liquide (LC-IRMS) existe aussi pour des mesures de $\delta^{13}C$ (Muccio et Jackson, 2009). La mise en place d'une interface de combustion (mesures de $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) ou de pyrolyse (mesures de δD, $\delta^{18}O$) est nécessaire sur le système de GC-IRMS pour déterminer les compostions isotopiques des molécules. Les techniques utilisées pour les mesures de $\delta^{13}C$ et δD, sur lesquelles nous nous sommes focalisés, sont décrites brièvement dans cette partie.

II.1. PRINCIPE DES MESURES DE $\delta^{13}C$

Le couplage d'un GC avec un IRMS avec une interface de combustion (GC-C-IRMS), permettant les mesures de $\delta^{13}C$ de molécules individuelles (mais aussi $\delta^{15}N$), est le premier couplage ayant existé en GC-IRMS (Sessions, 2006). Bien qu'ayant vu le jour au cours des années 1970 (Matthews et Hayes, 1978 ; Sano et al., 1976), sa commercialisation ne date que de 1988 (Sulzman, 2007). Ce système consiste à séparer les molécules d'un mélange par chromatographie en phase gazeuse puis à les brûler sur un four de combustion constitué d'oxydants de type CuO et NiO et de platine (Evershed et al., 2007 ; Merritt et al., 1995 ; Sessions, 2006). La température appliquée dans les fours (850 °C-1000 °C) est dépendante de leur composition et est choisie pour une optimisation entre la combustion complète et rapide des analytes et la tenue dans le temps du four d'oxydation (Merritt et al., 1995). Les composés organiques sont donc convertis quantitativement en dioxyde de carbone (CO_2) et eau (H_2O), l'eau étant éliminée dans un piège à eau constitué d'une membrane de type Nafion (Merritt et al., 1995 ; Sessions, 2006), afin de ne conserver que les différents isotopologues de CO_2, dont la composition isotopique en carbone est celle de l'analyte organique dont ils sont issus. Le flux gazeux est alors dirigé vers la source d'ionisation de l'IRMS et l'analyseur en masse permet ainsi de séparer les différents isotopologues selon leur rapport *m/z*, le collecteur étant dans ce cas constitué de trois cages de Faraday (Evershed et al., 2007) pour mesurer les abondances des ions suivants :

- ✓ *m/z* 44 : $^{12}C^{16}O_2$
- ✓ *m/z* 45 : $^{13}C^{16}O_2$, $^{12}C^{17}O^{16}O$
- ✓ *m/z* 46 : $^{13}C^{17}O^{16}O$, $^{12}C^{17}O_2$, $^{12}C^{18}O^{16}O$

La mesure du rapport $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ ne peut ainsi être calculée directement à partir du rapport des abondances des ions de *m/z* 45 et *m/z* 44, une correction devant être apportée par

rapport à la contribution de $^{12}C^{17}O^{16}O$ (Werner et Brand, 2001). Cette correction est apportée par connaissance de la proportion des ions de *m/z* 46, quasiment uniquement dus à $^{12}C^{18}O^{16}O$, les ions $^{13}C^{17}O^{16}O$ et $^{12}C^{17}O_2$ étant négligeables. Le flux d'ions de *m/z* 46 permet donc de connaître la contribution des isotopes ^{18}O. Or, il existe une relation linéaire entre ^{17}O et ^{18}O, ce qui permet de ce fait de connaître la contribution de l'isotope ^{17}O, et de corriger ainsi la contribution de $^{12}C^{17}O^{16}O$ dans la proportion des ions de *m/z* 45. Le rapport $^{13}C^{16}O_2/^{12}C^{16}O_2$, équivalent donc au rapport $^{13}C/^{12}C$ de la molécule ciblée, peut ainsi être mesuré de façon précise. Le calibrage de l'appareil par rapport au standard universel (VPDB), ou par rapport à une référence calibrée par rapport à ce standard, permet ainsi la mesure de $\delta^{13}C$ de cette molécule éluée à un temps *t*. Il est possible d'approcher les mesures de $\delta^{13}C$ avec une précision maximale de 0,1‰ pour une limite de détection d'environ 0,1 à 5 nmol de carbone par composé injecté (Sessions, 2006).

II.2. PRINCIPE DES MESURES DE δD

La mise en application de la GC-C-IRMS laissait bien sûr espérer le développement d'autres méthodes permettant les mesures de compositions isotopiques autres que celles du carbone et de l'azote sur des composés individuels. Ainsi naît à la fin du XXème siècle la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de rapport isotopique et à une interface de pyrolyse (GC-py-IRMS) applicable pour les mesures de δD et $\delta^{18}O$ de composés individuels dans des échantillons organiques (Burgoyne et Hayes, 1998 ; Sessions, 2006 ; Tobias et Brenna, 1996).

Après séparation des analytes sur colonne de chromatographie en phase gazeuse, ceux-ci sont successivement pyrolysés et convertis quantitativement en graphite, monoxyde de carbone (CO) et dihydrogène (H_2) dans un four en alumine, porté à très haute température (1420 °C), dont l'intérieur est recouvert d'une couche de graphite (Evershed et al., 2007 ; Sessions, 2006 ; Sessions et al., 1999). Pour les mesures de δD, l'analyseur en masse est calibré pour la détection des ions de *m/z* 2 (H_2) et *m/z* 3 (HD), permettant ainsi une mesure du rapport D/H des molécules individuelles. La contribution des ions H_3^+ [83] est déterminée en début de chaque journée d'étude et corrigée pour chaque analyse par le logiciel d'exploitation des données (Sessions, 2006 ; Sessions et al., 2001a, 2001b). La précision obtenue pour les

[83] Les ions H_3^+ sont formés par collision dans la source d'ions entre les molécules H_2 et les ions H_2^+ (Werner et Brand, 2001).

mesures de δD est généralement de l'ordre de 2 à 5‰, la limite de détection étant à ce jour fixée aux alentours de 10 à 50 nmol d'hydrogène par composé injecté (Sessions, 2006).

II.3. JUSTESSE ET RÉPÉTABILITÉ

La répétabilité des mesures est évaluée par la mise en place de trois ou quatre analyses successives par GC-IRMS pour chaque échantillon. D'autre part, pour pallier une dérive possible liée à l'appareil de mesure en lui-même et en contrôler la stabilité, il s'avère nécessaire d'effectuer un contrôle régulier de la justesse des mesures réalisées. Ainsi, un gaz de référence calibré (CO_2 ou H_2) est introduit en début et fin de chaque analyse afin de s'assurer de la bonne stabilité du système (Sessions, 2006). D'autre part, un mélange de 15 alcanes à longueur de chaîne croissante (*n*-C_{16} à *n*-C_{30}) présentant des compositions isotopiques $\delta^{13}C$ et δD connues, mesurées par IRMS, avec combustion (respectivement pyrolyse) « off-line », est analysé à intervalles réguliers (Evershed et al., 2007 ; Sessions et al., 1999). Chaque triplicat ou quadruplicat d'analyses d'un échantillon inconnu est en effet encadré par deux injections de ce mélange de données isotopiques connues (Sessions, 2006). Une courbe d'étalonnage moyenne est réalisée à partir de ces mesures encadrant celles de l'échantillon ciblé (équation IV-2, avec $\delta_{n\text{-CXX mesuré}}$ correspondant à la composition isotopique mesurée moyenne de chaque *n*-alcane nommé *n*-C_{XX}, lors de l'analyse du mélange de *n*-alcanes avant et après le triplicat ou quadruplicat d'analyses de l'échantillon considéré ; et $\delta_{n\text{-CXX théorique}}$ correspondant à la composition isotopique de ce même *n*-C_{XX}, mesurée en mode « off-line »).

$$\delta_{n-C_{XX}\,mesuré} = a \times \delta_{n-C_{XX}théorique} + b \qquad \textbf{Équation IV-2}$$

Les compositions isotopiques expérimentalement mesurées pour chaque échantillon sont donc corrigées à partir de cette courbe d'étalonnage établie selon l'équation IV-3 (avec $\delta_{\text{analyte théorique}}$ correspondant à la composition isotopique recherchée de l'analyte et $\delta_{\text{analyte mesuré}}$ correspondant à la composition isotopique mesurée de l'analyte).

$$\delta_{analyte\,théorique} = \frac{\delta_{analyte\,mesuré} - b}{a} \qquad \textbf{Équation IV-3}$$

- ***Remarque sur l'expression des valeurs de composition isotopique***

Chaque valeur de $\delta^{13}C$ et δD est exprimée par la suite par sa moyenne assortie de son intervalle de confiance (IC) pris au seuil de risque de 5%, calculé selon la loi de Student

(équation IV-4), cette dernière étant adaptée pour estimer la moyenne d'une valeur que l'on recherche à partir d'un petit nombre de mesures, typiquement inférieur à 40.

$$\delta X_{recherché} = \delta X_{moyen} \pm t\left(\vartheta, 1-\frac{\alpha}{2}\right) \times \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \textbf{Équation IV-4}$$

avec : $\delta X_{recherché}$: valeur isotopique recherchée de l'analyte

δX_{moyen} : valeur isotopique moyenne calculée sur les *n* mesures

$t\left(\vartheta, 1-\frac{\alpha}{2}\right)$: fractiles de la loi de Student à $\vartheta = n - 1$ degrés de liberté pour un seuil de risque α pris à 5 %

s : écart-type (ou déviation standard SD) calculé sur les *n* mesures

n : nombre de mesures réalisées

Nous noterons que ces intervalles de confiance peuvent être parfois extrêmement importants en dépassant notamment 1 ou 2‰ pour les mesures de $\delta^{13}C$ ou jusqu'à plus de 50‰ pour les mesures de δD (voir partie III ci-après). Soulignons alors l'extrême importance de pouvoir augmenter le nombre de mesures réalisées, ce qui permet de mieux cibler la valeur de l'écart-type et de ce fait de réduire l'intervalle de confiance.

II.4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET DÉRIVATION

Lors de la mesure d'une composition isotopique d'une molécule ciblée, il est impératif que le pic de chromatographie correspondant à la molécule considérée soit intégré dans son intégralité afin d'obtenir une valeur fiable des rapports $^{13}C/^{12}C$ ou D/H. En effet, il existe une légère différence de vitesse d'élution entre l'isotope lourd et l'isotope léger d'un même élément, l'isotope lourd étant élué en premier. Cette variation suffit à induire une différence de composition isotopique entre ce qui est élué en début de pic et en fin de pic (Ricci et al., 1994 ; Sessions, 2006). On comprendra alors la nécessité absolue de devoir pallier les coélutions éventuelles afin de pouvoir intégrer correctement chaque pic correspondant à une molécule d'intérêt (Evershed et al., 2007). Des mesures analytiques adaptées, telles que d'éventuels fractionnements chromatographiques additionnels, seront mises en œuvre lorsque nécessaire (cf. chapitre 6).

Un deuxième point essentiel lors de la préparation des fractions à analyser par GC-IRMS concerne les agents de dérivation utilisés, dont il faudra tenir compte lors du calcul de la composition isotopique des molécules d'intérêt à partir des compositions mesurées sur les

produits après dérivation. Un certain nombre de prérequis sont spécifiques à ce type de mesures (Evershed et al., 2007 ; Rieley, 1994). Ainsi, les agents de dérivation ne doivent pas induire un quelconque fractionnement isotopique qui aurait pour conséquence de fausser le résultat final et doivent d'autre part limiter la proportion d'atomes ajoutés à la molécule étudiée afin de restreindre l'effet de dilution isotopique (Evershed et al., 2007 ; Sessions, 2006). La dérivation des composés comportant des fonctions hydroxyles et carboxyles présente également un intérêt d'un point de vue de l'élution chromatographique, de la même façon que pour les analyses par GC-MS. Enfin, elle permet, pour les mesures de composition isotopique en hydrogène notamment, d'éliminer les hydrogènes des fonctions hydroxyles et carboxyles échangeables, notamment avec les atomes d'hydrogène de l'eau environnante et des solvants hydroxylés (alcools) utilisés lors de la préparation des échantillons (Sessions et al., 1999). La composition isotopique des atomes de ces positions reflète principalement celle de l'environnement.

La composition isotopique des acides résiniques est étudiée dans le cadre de ces travaux. Pour répondre aux critères de dérivation préalablement décrits, deux méthodes pourraient principalement être utilisées (Evershed et al., 2007) :

- ✓ Méthylation des acides carboxyliques par le trifluorure de bore en solution dans le méthanol (BF_3/MeOH),
- ✓ Silylation par bis-(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide (BSTFA).

La stratégie de dérivation par BF_3/MeOH est source de transferts d'hydrogènes sur des analytes tels que les acides diterpéniques (Garnier, 2003) et n'est donc pas adaptée pour les mesures de δD. Nous préfèrerons donc la conversion des acides résiniques en esters silylés par le BSTFA. On notera toutefois que cette solution n'est pas idéale pour les mesures de $\delta^{13}C$, les groupements silylés pouvant former des carbures de silicium dans le four de combustion, résultant en une oxydation incomplète des analytes ciblés (Evershed et al., 2007 ; Shinebarger et al., 2002).

- ***Corrections des mesures après dérivation***

L'étape de dérivation par le BSTFA conduit à l'adjonction des atomes d'intérêt (3 atomes de carbone et 9 atomes d'hydrogène) sur l'analyte diterpénique. Il est donc nécessaire de corriger la mesure de la composition isotopique de la molécule ciblée selon l'équation IV-5 (Evershed et al., 2007).

$$n_{cd} \times \delta_{cd} = n_c \times \delta_c + n_d \times \delta_d \qquad \textbf{Équation IV-5}$$

avec : n : nombre d'atomes d'intérêt

δ : valeur de δD ou de $\delta^{13}C$

c : correspond à l'acide diterpénique ciblé

d : correspond au groupement ajouté pendant l'étape de dérivation

cd : correspond à l'acide diterpénique dérivé

L'application de cette équation rend nécessaire la mesure de la composition isotopique du groupement $Si(CH_3)_3$ ajouté pendant l'étape de dérivation (cf. chapitre 6).

III. COMPOSITION ISOTOPIQUE D'HYDROCARBURES AROMATIQUES ET ACIDES DITERPÉNIQUES DE RÉSINES ET GOUDRONS

Ainsi que nous l'avons évoqué au préalable dans ce chapitre, les recherches croissantes visant à exploiter au mieux l'apport des données isotopiques ont permis de mettre en évidence une relation entre la valeur de δD des lipides de végétaux et le δD des précipitations (Hou et al., 2008 ; Leider et al., 2013 ; Shanahan et al., 2013 ; Tipple et al., 2013 ; Tipple et Pagani, 2013), et ainsi entre le δD des lipides et la zone géographique de croissance d'une plante. Ces études se concentrent généralement sur les lipides à chaîne longue : *n*-alcanes, *n*-acides, *n*-alcools, ou les esters à chaîne longue caractéristiques des cires cuticulaires (Hou et al., 2008 ; Sachse et al., 2012). Dans les goudrons, ces composés peuvent être présents mais sont généralement minoritaires. D'autres lipides biosynthétisés par les végétaux, tels que les terpènes, pourraient toutefois présenter une composition isotopique en hydrogène pouvant également être reliée à celle de l'eau des pluies ayant servi à alimenter la plante par le biais du sol. C'est d'ailleurs ce que tendrait à montrer l'étude de Nissenbaum et al. (2005), qui suggèrent que le δD des résines fossilisées pourrait être utilisé pour déterminer le δD de l'eau des précipitations, bien que les mesures concernaient les résines dans leur totalité et non des composés spécifiques. Stern et al. (2008c) ont pu mettre en avant qu'il était possible de différencier des résines (non fossilisées) en provenance d'origines géographiques variables, les mesures concernant là encore les résines globales. Des mesures de δD de diterpènes individuels de résines ou de poix n'ont pas été réalisées jusque-là. D'autres études (Kohn, 2010) avaient mis en évidence que les valeurs de $\delta^{13}C$ des lipides de plantes dépendaient également de la latitude et du climat. L'isotopie du carbone peut donc

potentiellement également être utilisée pour obtenir des informations sur l'origine géographique. À cet égard, Connan (2002b, 2002c) est probablement le premier à s'intéresser à l'étude de la composition isotopique de composés individuels terpéniques (hydrocarbures aromatiques et acide déhydroabiétique) dans des goudrons et résines archéologiques. Connan (2002c) met ainsi en avant une variation de $\delta^{13}C$ en fonction de l'origine géographique des échantillons, des valeurs plus appauvries en ^{13}C étant observées pour des goudrons fabriqués à partir de bois provenant de zones géographiques proches de la côte atlantique (Landes ou pays du nord de l'Europe), alors que des valeurs plus enrichies sont observées pour des goudrons fabriqués à partir de bois résineux d'origine méditerranéenne (Espagne ou sud de la France).

Comment et avec quelle précision peut-on donc approcher une origine géographique et éventuellement biologique des goudrons et résines archéologiques ? C'est ce que cette étude cherche à évaluer. D'autre part, rappelons que les goudrons sont produits par traitement thermique. Aussi, cette chauffe induit-elle des variations en termes de compositions isotopiques de composés individuels diterpéniques ? Nous pouvons enfin nous demander si les paramètres de chauffe comme l'intensité et la durée peuvent induire des variations significatives dans les signatures isotopiques, ce qui pourrait éventuellement permettre de caractériser les goudrons en termes de processus de fabrication sur la base des compositions isotopiques des diterpènes. Il serait d'autre part envisageable de mettre en évidence des variations de signatures isotopiques, selon que les molécules considérées aient été principalement formées par altération diagénétique ou par traitement thermique, permettant de ce fait une distinction entre, par exemple, des résines altérées et des goudrons.

Dans cette étude, nous avons ainsi déterminé les valeurs de $\delta^{13}C$ et de δD de cinq hydrocarbures aromatiques (19-norabiétatriène **H1**, 18-norabiétatriène **H3**, tétrahydrorétène **H4**, rétène **H5**, méthylrétène **H6-1**) et de quatre acides diterpéniques (acide abiétique **A1**, acide déhydroabiétique **A5**, acide tétrahydroabiétique **A20** et acide pimarique **P2**) (figure IV-7) issus des goudrons et résines étudiés, lorsque les proportions de ces molécules le permettaient. Nous noterons toutefois que les mesures n'ont pu être réalisées que pour les échantillons ayant subi un protocole de fractionnement fin adapté aux mesures isotopiques (cf. chapitre 6) (figure IV-8).

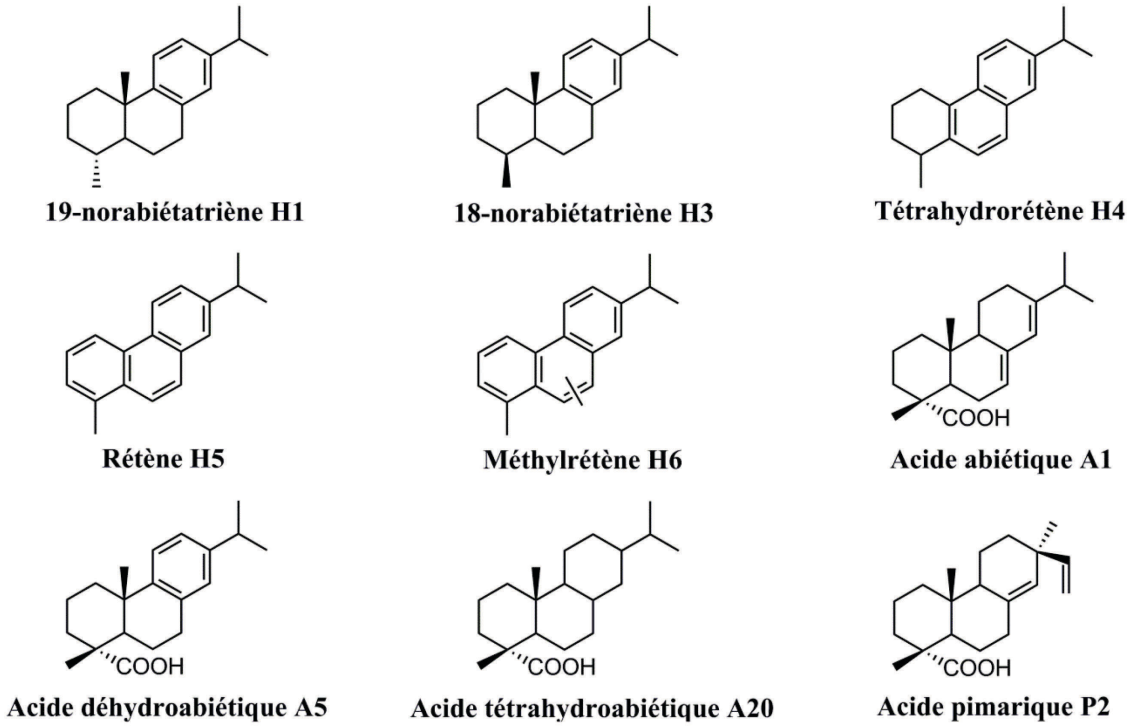


Figure IV-7 : Structure des hydrocarbures aromatiques et acides diterpéniques étudiés par GC-IRMS.

Pour faciliter la lecture, nous proposons dans le tableau IV-3, pages suivantes, un récapitulatif succinct des données connues concernant les échantillons de référence (R) et archéologiques prélevés en contexte maritime (A) ayant fait l'objet de mesures de compositions isotopiques. Les interprétations basées sur l'analyse moléculaire, concernant l'origine géographique et / ou l'espèce de Pinacée des échantillons étudiés, ne sont volontairement pas présentées ici afin de ne pas orienter l'interprétation des données isotopiques, l'intérêt étant au contraire d'évaluer indépendamment le potentiel informatif de ces mesures. Nous invitons, par ailleurs, le lecteur à se rapporter si nécessaire aux chapitres 2 et 3 de ce manuscrit pour obtenir de plus amples informations concernant les échantillons décrits dans le tableau IV-3.

Les valeurs de $\delta^{13}C$ et δD des molécules étudiées dans les différents échantillons sont disponibles dans les tableaux IV-4 à IV-7 pages suivantes.

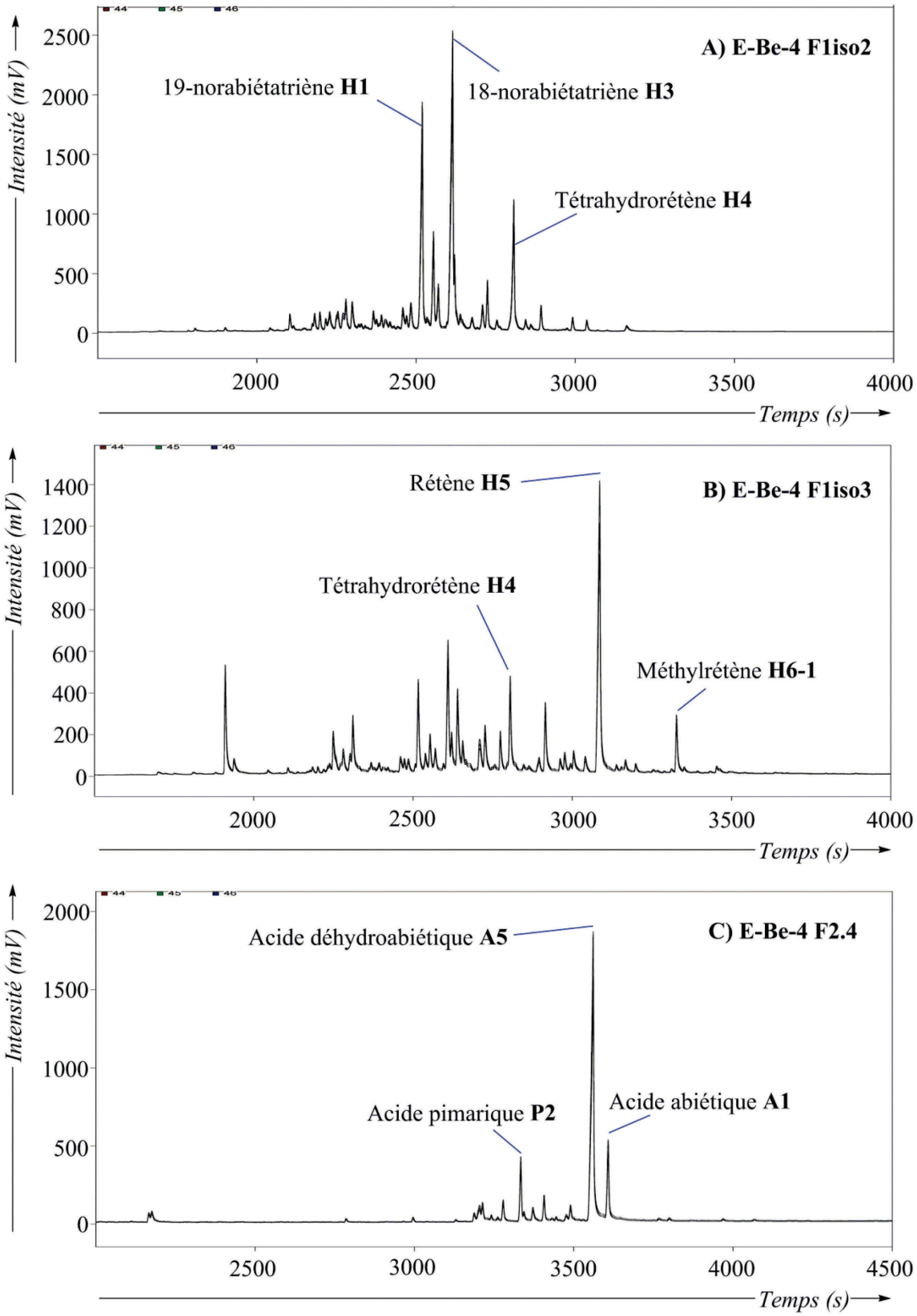


Figure IV-8 : TIC des fractions F1iso2, F1iso3 (issues du fractionnement de la fraction « des hydrocarbures » F1) et fraction « des acides » F2.4 issues du fractionnement de l'échantillon E-Be-4. Conditions: GC-IRMS.

Échantillon	R/A	Nature	Origine botanique	Origine géographique	Site de fouille	Époque	Notes
ER1	R	Goudron	*Pinus sylvestris*	-	-	-	« poix de Stockholm »
ER2	R	Résine	*Pinus pinaster*	Landes, France	-	2011	Récoltée par gemmage, oxydée à l'air
E-Be-1	R	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bergen, Norvège	-	2001	Prélèvements de goudron issus d'une même production, récoltés à des intervalles de temps successifs
E-Be-2	R	Goudron	*Pinus sylvestris*				
E-Be-3	R	Goudron	*Pinus sylvestris*				
E-Be-4	R	Goudron	*Pinus sylvestris*				
E-Ku-1	R	Résine	*Pinus brutia*	Kusadaçi, Turquie	-	-	Collectée sur l'arbre, oxydée à l'air
E-FM-1	R	Goudron	*Pinus halepensis*	-	Saint-Anne du Castellet, Var, France	1820	Traitement thermique moyennement intense
E-TB-1	R	Résine	*Pinus pinaster*	-	Teste de Buch, Girondes, France	XVIème s.	
E-PB-1	R	Résine	*Pinus pinaster*	-	Vielle St Girons, Landes, France	338-426	
E-PB-2	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		237-339	Traitement thermique intense
E-PB-4	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		418-582	Carbonisé et oxydé
E-PB-5	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		418-582	
E-PB-6	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		237-339	Traitement thermique intense
E-PB-7	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		237-339	
E-PB-8	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		338-426	
E-PB-9	R	Goudron	*Pinus pinaster*	-		338-426	
PixG1R1	R	Goudron	*Pinus sylvestris*	Bavière, Allemagne	-	2001	Traitement thermique peu intense
PixG1R2	R	Goudron	*Pinus sylvestris*	Forêt du	-	2003	

PixG1R3	R	Goudron	*Pinus sylvestris*	Kummersdorf, Allemagne	-	2009	
PixG1R4	R	Goudron	*Pinus sylvestris*		-	2011	
PixG2R2	R	Goudron	*Pinus rigida*	Allemagne	-	2000	Traitement thermique moyennement intense
PixG2R4	R	Goudron	*Pinus nigra*	Jardin botanique de Berlin, Allemagne	-	2003	Traitement thermique peu intense
E-Maz-1	A	Goudron	*Pinus*	-	Mazotos, île de Chypre	IVème s. av. J.-C.	Degré de chauffe : ++
E-Maz-3	A	Goudron	*Pinus*	-			Degré de chauffe : ++
E-Gue-1	A	Goudron	*Pinus*	-	Île de Guernesey, Angleterre	IIIème s.	Degré de chauffe : ++
E-Pamp-1	A	Résine	*Pinus ?*	-	Baie de Pampelonne, Var, France	IVème s.	
E-MR-1	A	Goudron	*Pinus*	-	Île de Wight, Angleterre (navire : *Mary Rose*)	XVIème s.	Degré de chauffe : +/-
E-MR-2	A	Goudron	*Pinus*	-			Degré de chauffe : +/-
E-Ch-1	A	Goudron	*Pinus*	-	Saint Raphaël, Var, France (épave : Chrétienne E)	XVIème s.	Degré de chauffe : ++
E-Dau-4	A	Goudron	*Pinus*	-	Saint-Malo, Ille-et-Vilaine, France (navire : la *Dauphine*)	XVIIIème s.	Degré de chauffe : -
E-Dau-6	A	Goudron	*Pinus*	-			Degré de chauffe : +/-
E-Dau-7	A	Goudron	*Pinus*	-			Degré de chauffe : +/-
E-AG-4	A	Goudron + résine	Goudron de *Picea* ou *Abies* + résine de *Pinus* ?	-	Saint-Malo, Ille-et-Vilaine, France (navire : *L'Aimable Grenot*)	XVIIIème s.	Degré de chauffe : +/-
E-AG-5	A	Goudron + résine	Goudron de *Picea* ou *Abies* + résine de *Pinus* ?	-			Degré de chauffe : +/-

Tableau IV-3 : Description succincte des données principales concernant les échantillons ayant fait l'objet d'une étude par GC-IRMS (R : concerne les échantillons de goudrons et résines ayant servi de référence ; A : concerne les échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime, cf. chapitre 3).

Échantillon	H1	H3	H4	H5	H6-1	A1	A5	A20	P2	Autres
ER1	-28,0 ± 0,5	-29,5 ± 0,7	-29,6 ± 0,7	-30,0 ± 0,5	-28,3 ± 0,6	-24 ± 2	-26,3 ± 0,4	-	-26,7 ± 0,5	-
ER2	-	-27,3 ± 0,1	-	-	-	-25 ± 1	-27,5 ± 0,2	-	-28,3 ± 0,1	-
E-Be-1	-25,8 ± 0,2	-26,9 ± 0,3	-25,8 ± 0,4	-25,1 ± 0,3	-25,1 ± 0,7	-25,1 ± 0,1	-26,6 ± 0,4	-	-27,0 ± 0,2	-
E-Be-2	-26 ± 1	-	-26,1 ± 0,6	-	-	-24,6 ± 0,4	-25,3 ± 0,5	-	-26,2 ± 0,7	-
E-Be-3	-25,6 ± 0,5	-	-26,5 ± 0,6	-27 ± 1	-26 ± 1	-25,2 ± 0,3	-27,2 ± 0,1	-	-27,7 ± 0,9	-
E-Be-4	-29,7 ± 0,3	-	-28,9 ± 0,1	-25,4 ± 0,2	-24,4 ± 0,8	-26 ± 1	-27 ± 1	-	-28 ± 2	-
E-Ku-1	-	-26,0 ± 0,4	-	-	-	-26,4 ± 0,7	-26,7 ± 0,3	-	-	**P3** : -26,7 ± 0,3
E-FM-1	-	-	-	-24,3 ± 0,6	-23,2 ± 0,5	-22,1 ± 0,6	-24,2 ± 0,7	-	-	**P3** : -23 ± 1
E-TB-1	-	-	-	-	-	-	-22 ± 2	-	-26 ± 2	-
E-PB-1	-	-	-	-	-	-	-30,3 ± 0,2	-	-31,5 ± 0,4	-
E-PB-2	-24,4 ± 0,4	-26,0 ± 0,5	-28,4 ± 0,3	-26,6 ± 0,6	-26,2 ± 0,8	-	-25 ± 2	-	-	-
E-PB-4	-25,6 ± 0,1	-26,2 ± 0,4	-	-24,8 ± 0,2	-25 ± 2	-	-23,4 ± 0,3	-	-	-
E-PB-5	-	-	-	-22,2 ± 0,9	-22,2 ± 0,9	-	-	-	-	-
E-PB-6	-	-	-	-24,6 ± 0,4	-	-	-	-	-	-
E-PB-7	-26,2 ± 0,3	-26,3 ± 0,3	-26,9 ± 0,8	-25,9 ± 0,2	-24,7 ± 0,2	-25 ± 2	-26,7 ± 0,2	-	-28,0 ± 0,6	-
E-PB-8	-	-	-	-25,2 ± 0,2	-25,4 ± 0,3	-	-26 ± 1	-	-	-
E-PB-9	-25 ± 1	-26 ± 1	-	-25,07 ± 0,06	-24,3 ± 0,2	-	-25,6 ± 0,6	-	-	-
PixG1R1	-25,1 ± 0,4	-26,5 ± 0,7	-26,3 ± 0,8	-24,1 ± 0,1	-24,5 ± 0,2	-23,6 ± 0,7	-25,7 ± 0,3	-	-26,7 ± 0,4	-
PixG1R2	-25,1 ± 0,4	-25,5 ± 0,2	-24,0 ± 0,1	-25,3 ± 0,2	-25,7 ± 0,3	-24,2 ± 0,1	-25,9 ± 0,1	-	-26,4 ± 0,3	-
PixG1R3	-	-	-26,4 ± 0,4	-26,2 ± 0,2	-26,7 ± 0,3	-25,3 ± 0,2	-27,1 ± 0,2	-	-27,5 ± 0,2	-
PixG1R4	-	-	-	-27,9 ± 0,1	-29 ± 1	-27,0 ± 0,2	-28,4 ± 0,2	-	-28,5 ± 0,1	-
PixG2R2	-27,3 ± 0,4	-27,5 ± 0,5	-	-28,3 ± 0,5	-28,6 ± 0,3	-25,7 ± 0,2	-28,05 ± 0,07	-	-27,3 ± 0,1	-
PixG2R4	-25,3 ± 0,6	-25,5 ± 0,1	-25,9 ± 0,2	-26,8 ± 0,2	-28 ± 1	-29,1 ± 0,7	-29,8 ± 0,1	-	-30,4 ± 0,3	-

Tableau IV-4 : Valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons de goudrons et résines de référence.

Échantillon	H1	H3	H4	H5	H6-1	A1	A5	A20	P2	Autres
ER1	-231 ± 1	-235,4 ± 0,7	-152 ± 3	-116,9 ± 0,9	-127 ± 8	-217 ± 9	-230 ± 2	-	-240 ± 16	
ER2	-	-239 ± 3	-	-	-	-245 ± 2	-260,9 ± 0,5	-	-268 ± 2	
E-Be-1	-182 ± 3	-200 ± 4	-	-86 ± 2	-99 ± 6	-238 ± 3	-238 ± 7	-	-232 ± 14	-
E-Be-2	-201 ± 3	-205 ± 2	-152 ± 4	-89 ± 2	-84 ± 4	-265 ± 10	-253,2 ± 0,3	-	-256 ± 10	
E-Be-3	-197 ± 2	-211,2 ± 0,9	-138 ± 2	-74 ± 5	-93 ± 3	-219 ± 21	-209 ± 12	-	-193 ± 20	
E-Be-4	-207 ± 2	-223 ± 2	-125 ± 4	-88 ± 1	-113 ± 2	-	-200 ± 6	-	-226 ± 22	
E-Ku-1	-	-212 ± 2	-	-	-	-183 ± 20	-190 ± 9	-	-	**P3**: -148 ± 39
E-FM-1	-	-	-	-108 ± 1	-113 ± 6	-225 ± 8	-223 ± 5	-	-	
E-TB-1	-	-	-	-	-	-	-239 ± 7	-	-259 ± 1	
E-PB-1	-	-	-	-	-	-	-259,1 ± 0,9	-	-243 ± 16	
E-PB-2	-201 ± 5	-208 ± 3	-	-117 ± 2	-122 ± 22	-	-232 ± 15	-	-	
E-PB-4	-	-	-	-123 ± 4	-130 ± 8	-	-172 ± 6	-	-	
E-PB-5	-	-	-	+25 ± 3	-	-	-	-	-	
E-PB-6	-	-	-	-56 ± 2	-	-	-	-	-	
E-PB-7	-	-230 ± 5	-	-136 ± 3	-126 ± 13	-	-232 ± 4	-	-	
E-PB-8	-	-	-	-95 ± 11	-85 ± 12	-	-238 ± 5	-	-267 ± 9	
E-PB-9	-	-185 ± 19	-	-89 ± 11	-57 ± 29	-	-222 ± 3	-	-	
PixG1R1	-211 ± 2	-210 ± 5	-137 ± 10	-89 ± 2	-102 ± 9	-227 ± 4	-214 ± 3	-	-240 ± 2	
PixG1R2	-197 ± 4	-202 ± 6	-137 ± 3	-103 ± 3	-102 ± 3	-251 ± 1	-237 ± 2	-	-268 ± 4	
PixG1R3	-	-	-	-102,8 ± 0,4	-106 ± 4	-236 ± 2	-234 ± 1	-	-275 ± 2	
PixG1R4	-	-	-	-99 ± 3	-102 ± 16	-242 ± 1	-237 ± 2	-	-270 ± 7	
PixG2R2	-197 ± 11	-199 ± 7	-	-103 ± 1	-95 ± 7	-232 ± 12	-239 ± 7	-	-250 ± 12	
PixG2R4	-182 ± 8	-232 ± 25	-172 ± 8	-100 ± 10	-103 ± 16	-246 ± 6	-224 ± 8	-	-236 ± 18	

Tableau IV-5 : Valeurs de δD (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons de goudrons et résines de référence.

Échantillon	H1	H3	H4	H5	H6-1	A1	A5	A20	P2	Autres
E-Maz-1	-	-	-	-25,1 ± 0,1	-27 ± 1	-25 ± 2	-26,8 ± 0,1	-	-	
E-Maz-3	-24,7 ± 0,6	-26 ± 1	-26,3 ± 0,7	-25,4 ± 0,6	-24,8 ± 0,7	-25 ± 1	-26 ± 1	-	-	
E-Gue-1	-25,1 ± 0,3	-27 ± 1	-25,5 ± 0,4	-26,5 ± 0,3	-24,7 ± 0,3	-	-25,8 ± 0,5	-	-	
E-Pamp-1	-	-	-21,2 ± 0,2	-	-	-	-25,62 ± 0,04	-	-	**A21** : -25,0 ± 0,3
E-MR-1	-	-24,5 ± 0,1	-24,3 ± 0,5	-24,3 ± 0,1	-23,8 ± 0,4	-	-24 ± 2	-24 ± 3	-	
E-MR-2	-	-24,61 ± 0,05	-24,16 ± 0,06	-24,74 ± 0,05	-25,7 ± 0,2	-26 ± 4	-24 ± 2	-25 ± 3	-	
E-Ch-1	-25,0 ± 0,3	-25,0 ± 0,4	-23,9 ± 0,6	-24,7 ± 0,3	-25,4 ± 0,5	-	-26 ± 2	-	-	
E-Dau-4	-	-	-	-24,9 ± 0,7	-25,3 ± 0,7	-	-	-25 ± 1	-	
E-Dau-6	-	-25,8 ± 0,1	-25,7 ± 0,2	-25,8 ± 0,3	-25 ± 1	-25 ± 1	-27 ± 1	-26,7 ± 0,6	-28 ± 1	
E-Dau-7	-	-26,1 ± 0,1	-24,9 ± 0,3	-26,4 ± 0,7	-26 ± 2	-26 ± 1	-28 ± 1	-	-27,4 ± 0,8	
E-AG-4	-31 ± 3	-28,1 ± 0,2	-27,9 ± 0,4	-27,8 ± 0,1	-26,42 ± 0,03	-26,12 ± 0,09	-27,25 ± 0,08	-26,8 ± 0,6	-27,1 ± 0,6	
E-AG-5	-27,8 ± 0,9	-26,8 ± 0,3	-26,2 ± 0,2	-26,13 ± 0,06	-24,7 ± 0,5	-25,9 ± 0,3	-26,9 ± 0,1	-25,8 ± 0,7	-25 ± 2	

Tableau IV-6 : Valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime.

Échantillon	H1	H3	H4	H5	H6-1	A1	A5	A20	P2	Autres
E-Maz-1	-	-	-	-77,3 ± 0,6	-65 ± 5	-210 ± 12	-202 ± 3	-	-	
E-Maz-3	-201 ± 7	-203 ± 18	-119 ± 5	-68 ± 2	-90 ± 4	-208 ± 4	-197,1 ± 0,8	-	-	
E-Gue-1	-202 ± 4	-222 ± 9	-126 ± 3	-95 ± 2	-128 ± 6	-	-218 ± 5	-	-	
E-Pamp-1	-	-	-196 ± 2	-	-	-	-293 ± 1	-	-	**A21** : -250 ± 19
E-MR-1	-181 ± 22	-229 ± 3	-207,4 ± 0,7	-97 ± 4	-116 ± 10	-	-214 ± 3	-262 ± 14	-	
E-MR-2	-	-231,7 ± 0,4	-183 ± 2	-80 ± 2	-101 ± 4	-	-206 ± 18	-216 ± 52	-	
E-Ch-1	-138 ± 14	-171 ± 11	-	-77 ± 4	-84 ± 12	-	-214 ± 3	-	-	
E-Dau-4	-	-	-	-101 ± 15	-130 ± 6	-	-	-274 ± 16	-	
E-Dau-6	-	-250 ± 1	-220 ± 4	-76 ± 37	-	-228 ± 10	-243 ± 11	-242 ± 3	-270 ± 2	
E-Dau-7	-	-250 ± 7	-165 ± 28	-49 ± 38	-	-256 ± 6	-251 ± 2	-	-272 ± 2	
E-AG-4	-	-254 ± 3	-214 ± 3	-88 ± 8	-107 ± 31	-231 ± 1	-232 ± 4	-210 ± 12	-261 ± 5	
E-AG-5	-207 ± 4	-246 ± 3	-231 ± 3	-108 ± 2	-111 ± 6	-234 ± 3	-245,1 ± 0,7	-194 ± 23	-222 ± 14	

Tableau IV-7 : Valeurs de δD (‰) ± IC (95%) de composés diagnostiques des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime.

III.1. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE

Intéressons-nous en premier lieu aux résultats concernant les échantillons de goudrons et résines de référence. Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont disponibles dans le tableau IV-4 et les valeurs de δD sont présentées dans le tableau IV-5.

La composition isotopique en carbone des composés diterpéniques étudiés est comprise, pour les résines (4 échantillons) entre les valeurs extrêmes de -22‰ et -31,5‰, la moyenne des valeurs étant située à -27,0‰, et pour les goudrons (19 échantillons) entre -22,1‰ et -30,4‰, avec une moyenne située à -26,2‰. Ces données sont typiquement semblables à la valeur moyenne de la composition isotopique de plusieurs résines de Pinacées étudiées par Murray et al. (1998). Ces valeurs moyennes que nous obtenons sont toutefois plus élevées que la moyenne observée de -28,1‰, chez Stern et al. (2008c), et ce à la fois pour les *goudrons* et les *résines*, alors que seuls des exsudats de *Pinus* sont considérés dans cette étude, tout comme dans notre cas. Il est tout à fait probable que le fait que seules des résines de *Pinus sylvestris* et de *Pinus nigra* aient été prises en compte dans l'étude de Stern et al. (2008c), explique en partie cette différence, biaisant de ce fait la vision de la composition isotopique en carbone des résines du genre *Pinus* de manière générale.

Concernant la composition isotopique en hydrogène des composés diterpéniques des goudrons et résines de référence, la plage de valeurs est extrêmement étendue puisqu'elle s'étend de -268‰ à +25‰. La valeur moyenne de δD obtenue est, au contraire de la valeur de $\delta^{13}C$, très sensible à la nature des molécules considérées (hydrocarbures / acides) ainsi que nous le verrons par la suite. La valeur moyenne de δD des acides résiniques, constituants natifs des résines (seuls **A1**, **A5** et **P2** sont pris en compte), est de -234‰ pour les goudrons et -238‰ pour les résines, soit des valeurs tout à fait en cohérence avec les données de Stern et al. (2008c).

Nous pouvons noter ainsi en premier lieu que la valeur moyenne de δD des acides résiniques n'est pas spécifiquement différente entre les résines et les goudrons. Une légère variation peut par contre être notée au niveau des valeurs moyennes de $\delta^{13}C$ même si la différence observée (0,8‰) est trop peu importante pour être réellement diagnostique, d'autant plus que le nombre d'échantillons de résines (seulement 4) est trop faible pour que l'on puisse réellement comparer ces données à celles inhérentes aux goudrons.

- ***Variabilité isotopique suivant l'espèce et la localisation géographique***

Il est connu que le δD (Hou et al., 2008 ; Leider et al., 2013 ; Shanahan et al., 2013 ; Tipple et al., 2013 ; Tipple et Pagani, 2013) mais aussi le $\delta^{13}C$ (Kohn, 2010) de lipides biosynthétisés dépendent de paramètres environnementaux (climat, latitude, notamment), ce qui peut permettre de relier ces compositions isotopiques à une zone géographique d'origine. La relation entre ces valeurs et l'espèce est moins probante au premier abord, d'autant plus que l'on cherche à distinguer principalement des échantillons provenant d'une même famille de Pinacées, les *Pinus*, majoritairement utilisés comme étanchéifiants dans la marine ancienne, notre domaine de recherche principal. Toutefois, de subtiles variations dans les mécanismes de fractionnement biologique (par exemple liées aux réactions enzymatiques) ou dans les mécanismes d'incorporation de l'eau et du CO_2 (par exemple liées aux caractéristiques morphologiques de la plante) pourraient éventuellement s'avérer sources de discriminations significatives.

Dans cette étude, ont été analysés des échantillons de goudrons provenant de cinq espèces différentes (*Pinus sylvestris*, *Pinus pinaster*, *Pinus halepensis*, *Pinus nigra* et *Pinus rigida*) ainsi que trois échantillons de résines de *Pinus pinaster*, et un échantillon de résine de *Pinus brutia*, les origines géographiques de ces prélèvements n'étant malheureusement pas forcément connues avec précision (tableau IV-3).

Si un échantillonnage plus important se serait avéré plus approprié pour une bonne évaluation de la variabilité des mesures, les tableaux IV-8 et IV-9 permettent toutefois de se rendre compte de la variabilité existante entre les espèces ou au sein de goudrons fabriqués à partir d'arbres en provenance d'une même zone géographique. Cette variabilité avait été auparavant mise en évidence sur des échantillons de résines lors des études de Stern et al. (2008c) et Murray et al. (1998) puisque l'on pouvait noter chez ces derniers une variation de plus de 1‰ dans le $\delta^{13}C$ de deux résines de *Pinus radiata* provenant d'un même site de plantation. Les mesures de déviations standards sur les valeurs de $\delta^{13}C$ montrent que les plus grandes variabilités sont obtenues sur les hydrocarbures aromatiques (tableau IV-8), molécules qui portent en elles la marque isotopique de leurs précurseurs biologiques et des processus d'altération thermique ou diagénétique ayant conduit à leur formation. Les mesures de $\delta^{13}C$ des acides résiniques de *Pinus pinaster* (tableau IV-8) montrent aussi une variabilité importante, probablement due au fait que ces échantillons n'ont pas tous subi le même degré d'altération thermique et par vieillissement dans le sol (cf. chapitre 2).

	Déviation standard (SD)							
	P2	**A1**	**A5**	**H1**	**H3**	**H4**	**H5**	**H6-1**
Tous les échantillons	1,4 (n = 15)	1,7 (n = 15)	1,7 (n = 21)	1,7 (n = 13)	1,3 (n = 12)	1,9 (n = 11)	1,9 (n = 18)	1,9 (n = 17)
Pinus sylvestris	0,8 (n = 8)	1,3 (n = 8)	0,9 (n = 8)	2 (n = 7)	1,8 (n = 3)	2 (n = 7)	2 (n = 7)	1,6 (n = 7)
Pinus pinaster	2,1 (n = 4)	0,7 (n = 2)	2,4 (n = 8)	0,8 (n = 4)	0,7 (n = 5)	0,9 (n = 2)	1,5 (n = 7)	1,3 (n = 6)
Pinus nigra	0,2 (n = 1)	0,5 (n = 1)	0,07 (n = 1)	0,5 (n = 1)	0,1 (n= 1)	0,1 (n = 1)	0,1 (n = 1)	1 (n = 1)
Pinus rigida	0,2 (n = 1)	0,2 (n = 1)	0,08 (n = 1)	0,3 (n = 1)	0,4 (n = 1)	-	0,4 (n = 1)	0,2 (n = 1)
Pinus halepensis	-	0,4 (n = 1)	0,5 (n = 1)	-	-	-	0,7 (n = 1)	0,7 (n = 1)
Pinus brutia	-	0,2 (n = 1)	0,2 (n = 1)	-	0,3 (n = 1)	-	-	-
Individus provenant de la même espèce (*Pinus sylvestris*) et de la même localisation géographique (E-Be-1 à E-Be-4)	0,8 (n = 4)	0,5 (n = 4)	0,9 (n = 4)	2,1 (n = 4)	0,1 (n = 1)	1,5 (n = 4)	0,7 (n = 3)	0,8 (n = 3)
Individus provenant de la même espèce (*Pinus sylvestris*) et de la même localisation géographique (Pix G1R2 à Pix G1R4)	0,9 (n = 3)	1,2 (n = 3)	1,1 (n = 3)	0,3 (n = 1)	0,2 (n = 1)	1,2 (n = 2)	1,1 (n = 3)	1,2 (n = 3)

Tableau IV-8 : Déviations standards des valeurs de $\delta^{13}C$ pour chacun des composés individuels étudiés (les données entre parenthèses correspondent au nombre d'échantillons pour lesquels les valeurs de $\delta^{13}C$ de la molécule considérée ont été mesurées, étant entendu que chaque échantillon a subi une répétition d'analyses ainsi que détaillé dans le protocole expérimental).

	Déviation standard (SD)							
	P2	**A1**	**A5**	**H1**	**H3**	**H4**	**H5**	**H6-1**
Tous les échantillons	22 (n = 15)	20 (n = 13)	20 (n = 21)	16 (n = 10)	16 (n = 14)	14 (n = 7)	35 (n = 19)	18 (n = 17)
Pinus sylvestris	25 (n = 8)	17 (n = 7)	13 (n = 8)	17 (n = 6)	13 (n = 6)	12 (n = 5)	12 (n = 8)	13 (n = 8)
Pinus pinaster	12 (n = 4)	1 (n = 1)	26 (n = 8)	6 (n = 1)	19 (n = 4)	-	51 (n = 7)	29 (n = 5)
Pinus nigra	13 (n = 1)	5 (n = 1)	6 (n = 1)	6 (n = 1)	18 (n = 1)	6 (n = 1)	7 (n = 1)	11 (n = 1)
Pinus rigida	12 (n = 1)	12 (n = 1)	7 (n = 1)	7 (n = 1)	5 (n = 1)	-	1 (n = 1)	5 (n = 1)
Pinus halepensis	-	6 (n = 1)	4 (n = 1)	-	-	-	1 (n = 1)	6 (n = 1)
Pinus brutia	-	14 (n = 1)	7 (n = 1)	-	1 (n = 1)	-	-	-
Individus provenant de la même espèce (*Pinus sylvestris*) et de la même localisation géographique (E-Be-1 à E-Be-4)	24 (n = 4)	18 (n = 3)	21 (n = 4)	11 (n = 4)	10 (n = 4)	13 (n = 3)	6 (n = 4)	11 (n = 4)
Individus provenant de la même espèce (*Pinus sylvestris*) et de la même localisation géographique (Pix G1R2 à Pix G1R4)	4 (n = 3)	7 (n = 3)	2 (n = 3)	3 (n = 1)	4 (n = 1)	4 (n = 1)	3 (n = 3)	7 (n = 3)

Tableau IV-9 : Déviations standards des valeurs de δD pour chacun des composés individuels étudiés (les données entre parenthèses correspondent au nombre d'échantillons pour lesquels les valeurs de δD de la molécule considérée ont été mesurées, étant entendu que chaque échantillon a subi une répétition d'analyses ainsi que détaillé dans le protocole expérimental).

Pour les mesures de δD, la variabilité est particulièrement importante sur les acides résiniques. Ces variations extrêmes ne sont pas forcément inattendues, même sur des échantillons en provenance d'une même localisation géographique (E-Be-1 à E-Be-4). Selon des résultats antérieurement publiés (Bossard et al., 2011), il s'avère en effet qu'il existe des différences importantes dans les δD mesurés sur un lipide particulier (triterpène, *n*-acide) sur un lot de plantes exposées à des conditions environnementales homogènes, avec une variabilité pouvant aller jusqu'à 100‰ (Bossard et al., 2011).

Enfin, nous noterons que la variabilité est tout de même globalement réduite lorsque l'on considère spécifiquement des échantillons en provenance d'une même zone géographique (E-Be-1 à E-Be-4 d'une part et Pix G1R2 à Pix G1R4 d'autre part) par rapport à la totalité des échantillons, que l'on considère les mesures de δD ou $\delta^{13}C$, confirmant de ce fait la dépendance vraisemblable de ces deux paramètres à l'origine géographique de la plante. Cette diminution de variabilité n'est pas si évidente lorsque l'on considère des échantillons en provenance d'une espèce particulière (par exemple *Pinus sylvestris* et *Pinus pinaster*, pour lesquelles plusieurs échantillons ont été étudiés), ce qui suggère une dispersion importante des résultats intra-espèces et laisse entrevoir des difficultés de caractérisation de l'origine botanique par le biais de mesures isotopiques.

- ***Comparaison des compositions isotopiques des acides diterpéniques des familles abiétane et pimarane***

Les acides résiniques des familles de l'abiétane et du pimarane sont présents initialement dans la résine ou le bois ayant servi à fabriquer le goudron, et représentent en cela une cible d'étude privilégiée pour permettre une distinction des matériaux en fonction de leur origine botanique et / ou géographique. La variabilité est importante sur les mesures de $\delta^{13}C$ ou de δD de ces composés pris individuellement, et ce même en considérant des échantillons d'une même espèce, ou provenant d'une même localisation (cf. ci-avant). La question se pose toutefois de savoir si des corrélations entre ces deux paramètres isotopiques et l'origine géographique et / ou botanique des matériaux peuvent être mises en évidence. Les hydrocarbures aromatiques ne sont dans un premier temps pas considérés car ils résultent directement de processus d'altération thermique et / ou diagénétique susceptibles d'interférer dans leur signature isotopique, et complexifiant de ce fait l'interprétation qu'il peut être fait des résultats (voir la suite de la partie III.1).

Un phénomène intéressant est tout d'abord mis en évidence. Ainsi, pour chaque échantillon pris individuellement, l'acide pimarique **P2**[84] possède une composition isotopique appauvrie en ^{13}C (tableau IV-4) par rapport à l'acide abiétique **A1** ou l'acide déhydroabiétique **A5** du même échantillon. En moyenne, **P2** a ainsi un $\delta^{13}C$ de -27,5‰, contre -26,5‰ pour **A5** et -25,2‰ pour **A1**. L'étude moléculaire avait montré un impact vraisemblablement plus fort de l'altération thermique et / ou diagénétique sur les acides de la famille de l'abiétane, plus sensibles à ces processus que les acides de la famille du pimarane. L'étude isotopique confirme ce phénomène. Globalement, le degré de décarboxylation, conduisant à la perte de CO_2 favorisée sur les substrats appauvris en ^{13}C, et d'aromatisation est plus fort pour les acides **A1** et **A5** que pour **P2**. Ces processus conduisent à un enrichissement relatif en ^{13}C des acides **A1** et **A5** résiduels, et peuvent donc expliquer cette variation par rapport à **P2**. On notera d'ailleurs que la valeur moyenne en $\delta^{13}C$ obtenue pour **P2** (-27,5‰) est ainsi bien plus proche de la composition isotopique moyenne des résines de *Pinus* globales calculée par Stern et al. (2008c), corroborant notre hypothèse que le composé **P2** dans les goudrons a une valeur de $\delta^{13}C$ moins modifiée par rapport à sa valeur initiale que **A1** ou **A5**. La composition isotopique de l'hydrogène de l'acide pimarique **P2** est aussi généralement plus appauvrie en D que celle de **A1** et **A5**, bien que ce ne soit pas systématique (tableau IV-5).

Finalement, si l'acide pimarique **P2** présente vraisemblablement une composition isotopique en carbone et en hydrogène moins impactée par les processus de fabrication du goudron que les acides résiniques dérivés de l'abiétane, peut-on pour autant supposer que la composition isotopique de **P2** dans le goudron reflète bien la valeur initiale de la composition isotopique de l'acide pimarique dans l'arbre utilisé ? Ou en d'autres termes, peut-elle être tout de même une valeur discriminante pour la distinction d'une espèce biologique ou de l'origine géographique ? Et qu'en est-il de l'acide abiétique **A1** et de l'acide déhydroabiétique **A5** ?

Pour chacune des molécules considérées, nous nous sommes proposés de cartographier leurs valeurs de δD en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ (figure IV-9). Notons tout d'abord que les incertitudes sur les mesures sont relativement élevées, ce qui constitue nécessairement une difficulté pour l'interprétation de ces graphiques.

[84] La comparaison avec la valeur isotopique de l'acide sandaracopimarique **P3** ou isopimarique **P1** aurait pu s'avérer être une source fructueuse d'informations, mais il n'a néanmoins pas été possible à ce jour de mesurer leurs compositions isotopiques.

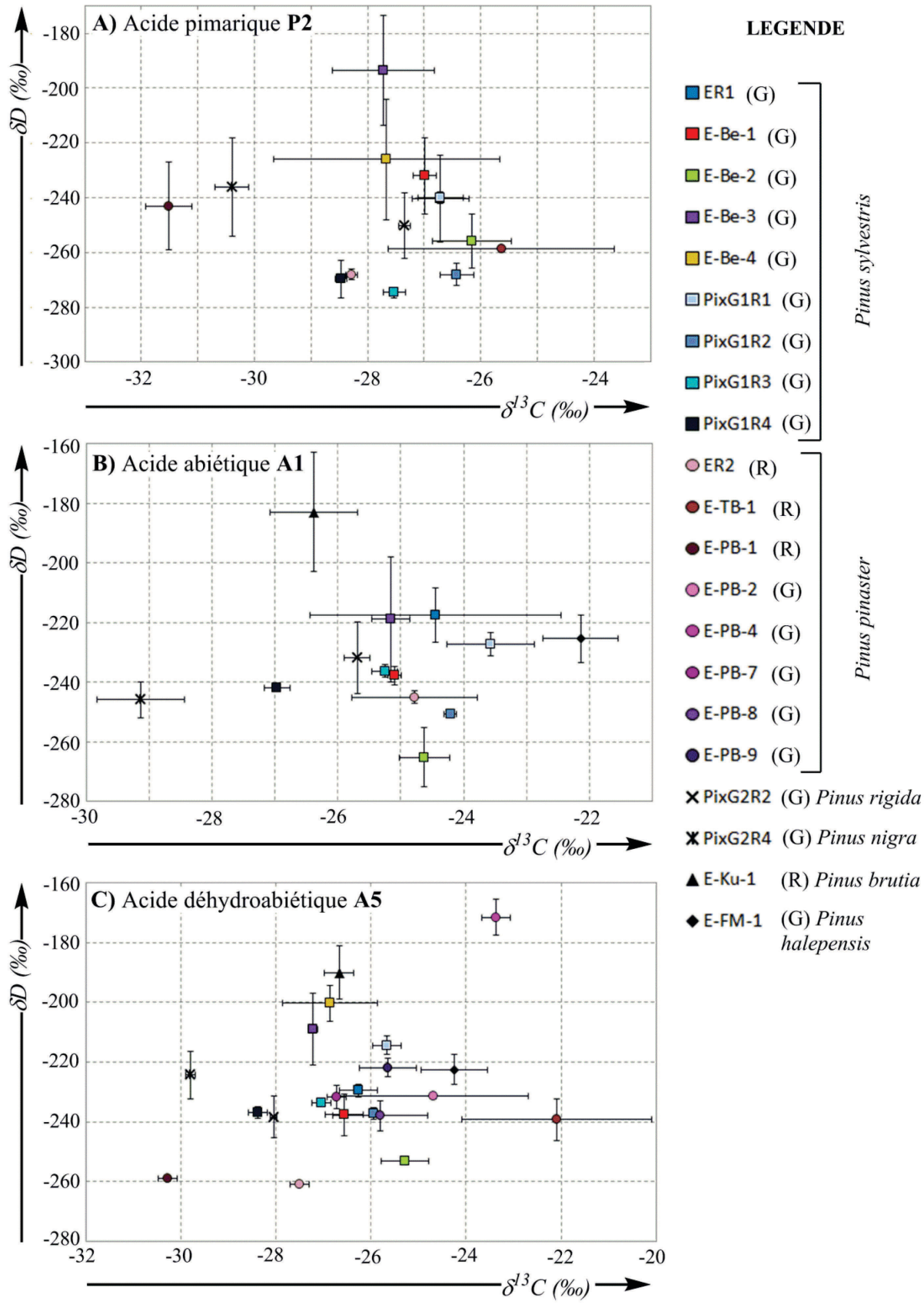


Figure IV-9 : Graphiques présentant pour les échantillons de référence les valeurs de δD (‰) en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) pour A) l'acide pimarique, B) l'acide abiétique et C) l'acide déhydroabiétique.

Un certain regroupement des données concernant les échantillons de goudrons de *Pinus sylvestris* (représentés par des symboles carrés) peut être mis en avant si l'on considère la cartographie des données de $\delta D_{\mathbf{A1}}$ en fonction des valeurs de $\delta^{13}C_{\mathbf{A1}}$ (B, figure IV-9) ou le tracé des valeurs de $\delta D_{\mathbf{A5}}$ en fonction des valeurs de $\delta^{13}C_{\mathbf{A5}}$ (C, figure IV-9). Nous noterons toutefois d'une façon générale, lorsque l'on répertorie les données de valeurs de δD en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ pour l'acide pimarique **P2** (A, figure IV-9), l'acide abiétique **A1** (B, figure IV-9) et l'acide déhydroabiétique **A5** (C, figure IV-9), que les échantillons de *Pinus sylvestris* ne se distinguent pas significativement des échantillons de *Pinus pinaster*, espèces pour lesquelles nous disposons du plus grand nombre de références. De plus, les données concernant *Pinus pinaster* sont généralement fortement dispersées et ce même en considérant deux résines de *Pinus pinaster* (E-TB-1 et ER2) supposées provenir d'une zone géographique proche. Ceci pourrait éventuellement être dû au fait que les artefacts de *Pinus pinaster* présentent des degrés de carbonisation et d'oxydation très variables, ce qui supposerait un fort impact des paramètres d'altération thermique et par vieillissement sur les compositions isotopiques des acides résiniques, ce dernier point corroborant les observations faites par Connan (2002c). Le goudron de *Pinus nigra* (PixG2R4) et la résine de *Pinus brutia* (E-Ku-1) semblent quant à eux se détacher quelque peu du lot des échantillons de *Pinus sylvestris* et *Pinus pinaster*, respectivement par des valeurs globalement plus basses de $\delta^{13}C$ ou des valeurs relativement élevées de δD. Il est cependant délicat d'en tirer une conclusion fiable sur la base d'un seul artefact analysé par espèce.

Nous noterons par contre qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence des regroupements sur la base de l'origine géographique des échantillons, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre.

- ***Comparaison des compositions isotopiques des acides résiniques et des hydrocarbures aromatiques***

Un objectif particulier de cette étude est de comprendre l'impact de l'aromatisation et de la décarboxylation des acides résiniques en hydrocarbures aromatiques par traitement thermique lors de la préparation des goudrons ou par altération microbienne.

Globalement, si l'on considère en premier lieu les échantillons de goudrons, le $\delta^{13}C$ moyen des acides résiniques (acide abiétique **A1**, acide déhydroabiétique **A5** et acide pimarique **P2**) est de -26,3‰ et celui des hydrocarbures aromatiques est de -26,2‰. Ces deux valeurs sont donc tout à fait similaires. Au contraire, en ce qui concerne la composition

isotopique en deutérium, il est clair que celle-ci est d'une manière générale plus appauvrie dans les acides résiniques et au contraire enrichie en deutérium dans les hydrocarbures aromatiques, cet enrichissement étant d'autant plus important que le degré d'aromatisation est élevé. Ce phénomène est remarquablement visible si l'on considère les moyennes globales obtenues pour chaque molécule dans les échantillons de goudrons de référence (tableau IV-10).

Molécule	Nombre de cycles aromatiques	Moyenne globale	Déviation standard (SD)
Acide abiétique **A1**	0	-233‰ (n = 11)	15
Acide déhydroabiétique **A5**	1	-227‰ (n = 17)	17
19-norabiétatriène **H1**	1	-202‰ (n = 10)	16
18-norabiétatriène **H3**	1	-215‰ (n = 12)	15
Tétrahydrorétène **H4**	2	-143‰ (n = 7)	14
Rétène **H5**	3	-94‰(n = 19)	35
Méthylrétène **H6-1**	3	-105‰ (n = 17)	18

Tableau IV-10 : Valeurs moyennes des δD des composés individuels de la famille de l'abiétane mises en parallèle de leur degré d'aromatisation dans les goudrons (les valeurs entre parenthèses correspondent au nombre d'échantillons pour lesquels les valeurs de δD de la molécule considérée ont été déterminées).

Attardons-nous à présent sur les composés individuels au sein de chaque échantillon (tableaux IV-4 et IV-5). Les points suivants peuvent être mis en avant :

L'acide abiétique restant **A1** est plus enrichi en ^{13}C que l'acide déhydroabiétique **A5** résultant de l'aromatisation de **A1**, et ce quels que soient les échantillons considérés, c'est-à-dire sans distinction suivant le degré de chauffe et le taux d'aromatisation de **A1**, supposant ainsi une aromatisation préférentielle sur un substrat (**A1**) plus riche en ^{12}C. La décarboxylation consécutive de **A5** s'accompagne d'une perte de CO_2, vraisemblablement enrichi en ^{12}C. Le substrat restant (**A5**) devrait alors s'enrichir en ^{13}C alors que le produit résultant (hydrocarbures monoaromatiques **H1** et **H3**) devrait être appauvri en ^{13}C par rapport au substrat restant. Il n'est cependant pas possible de mettre en évidence ce type de relation car il est délicat d'une part d'évaluer les impacts des processus d'aromatisation et de décarboxylation sur la composition isotopique de **A5**, et d'autre part, d'évaluer l'impact, sur les compositions isotopiques des hydrocarbures monoaromatiques formés à partir de **A5**, des réactions de déshydrogénation ultérieures en hydrocarbures di- (**H4**) et tri- (**H5**) aromatiques. Les composés monoaromatiques sont en fait des composés intermédiaires dont la composition

isotopique dépend des facteurs de fractionnement et des cinétiques relatives de processus de formation et de transformations ultérieures. Les tendances que vont suivre les compositions isotopiques des composés par rapport à ceux des produits dont ils dérivent ou de leurs produits de transformation sont difficiles à prévoir et peuvent dépendre du taux d'avancement des réactions mises en jeu. L'aromatisation et la décarboxylation des acides résiniques en hydrocarbures aromatiques ne conduisent donc apparemment pas à un effet remarquable et reproductible sur les valeurs de $\delta^{13}C$. Il n'en est pas moins délicat de proposer que la composition isotopique en carbone est conservée lors de ces phénomènes. En effet, les différences entre les valeurs de $\delta^{13}C$ des acides résiniques et celles des hydrocarbures aromatiques sont variables d'un échantillon à l'autre et peuvent parfois atteindre 2‰, ce qui constitue une différence significative sur ce type de mesures. Finalement, la composition isotopique en carbone des hydrocarbures aromatiques reste délicate à interpréter et ne semble vraisemblablement pas conserver la valeur de $\delta^{13}C$ des acides diterpéniques lors d'un traitement thermique.

L'augmentation du degré d'aromatisation des hydrocarbures diterpéniques de la famille de l'abiétane coïncide par contre avec un enrichissement relatif en deutérium (tableau IV-5 et figure IV-10). Cette augmentation du δD peut s'expliquer par le fractionnement isotopique ayant lieu lors du processus d'aromatisation. Ce processus nécessite la coupure de liaisons C-H ou C-D. Les liaisons C-H étant moins fortes énergétiquement que les liaisons C-D, leur coupure est favorisée (Gat, 1996). Ainsi, l'aromatisation est privilégiée sur le substrat enrichi en H, ce qui conduit à un enrichissement relatif en D du substrat préservé. D'autre part, le produit résultant est lui aussi enrichi en D car l'aromatisation conduit à l'élimination de H_2. Cette perte de H est d'ailleurs la cause d'un enrichissement plus prononcé du produit en D par rapport au substrat.

Nous pouvons constater qu'il n'y a pas forcément de corrélation entre les échantillons présentant les plus faibles valeurs de δD parmi les acides résiniques et ceux présentant les plus faibles valeurs de δD pour les hydrocarbures di- et tri-aromatiques résultant des processus de décarboxylation / aromatisation. La variabilité des valeurs obtenues pour le rétène **H5** est d'ailleurs beaucoup plus importante (SD = 35, tableau IV-10) que celle obtenue lorsque l'on observe la globalité des valeurs de δD de l'acide abiétique **A1** (SD = 15, tableau IV-10) ou déhydroabiétique **A5** (SD = 17, tableau IV-10) dans les goudrons. À fort degré d'aromatisation, les hydrocarbures diterpéniques ne retiennent donc pas la signature isotopique en hydrogène des acides résiniques dont ils sont issus. En ce qui concerne le 18-

norabiétatriène **H3**, qui possède généralement un δD proche de celui de **A5** (figure IV-10), aucune tendance systématique d'enrichissement, de conservation ou d'appauvrissement en D lors de la décarboxylation n'a cependant pu être mise en évidence.

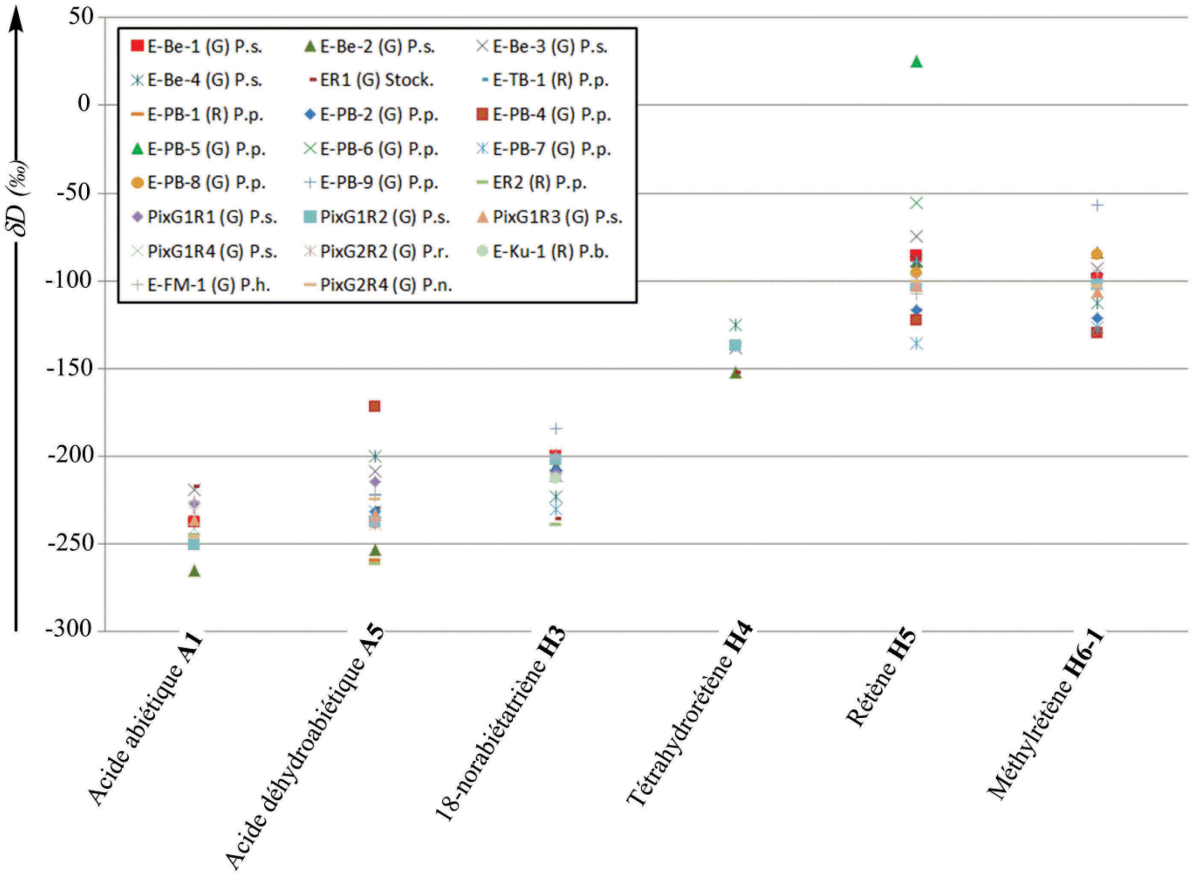


Figure IV-10 : Représentation graphique des valeurs de δD (‰) de quelques molécules diagnostiques des Pinacées dans des goudrons (G) et résines (R) de référence. ***Note*** **: P.s. =** ***Pinus sylvestris*****, P.p. =** ***Pinus pinaster*****, P.r. =** ***Pinus rigida*****, P.b. =** ***Pinus brutia*****, P.h. =** ***Pinus halepensis*****, P.n. =** ***Pinus nigra*****, Stock. = poix de Stockholm.**

Si l'on considère spécifiquement les échantillons de résines, il n'a été possible de mesurer la composition isotopique d'un hydrocarbure aromatique (**H3**) que dans seulement deux échantillons, ER2 (résine de *Pinus pinaster*) et E-Ku-1 (résine de *Pinus brutia*). La valeur de $\delta^{13}C$ de **H3** est dans ces deux cas proche de la valeur de $\delta^{13}C$ de l'acide déhydroabiétique **A5**. On peut ainsi supposer une relative conservation de la signature isotopique en carbone lors du phénomène de décarboxylation induit par des processus d'altération microbienne (non thermiques). Trop peu d'échantillons ont toutefois été étudiés pour préciser ce résultat. D'autre part, l'étape de décarboxylation lors de l'altération diagénétique conduit soit à un enrichissement (ER2) soit à un appauvrissement (E-Ku-1) en D, ne permettant pas d'en déduire une quelconque tendance.

- ***Variation de la composition isotopique des composés diterpéniques pendant la préparation d'un goudron***

La série d'échantillons en provenance de Bergen E-Be-1 à E-Be-4 (tableau IV-3) donne une très bonne opportunité de s'intéresser à l'évolution de la composition isotopique en carbone et hydrogène pendant la préparation d'un goudron - matériau qui nous intéresse tout spécifiquement - puisque ces échantillons ont été récoltés dans le même four à poix à différents stades de fabrication. L'étude moléculaire de ces matériaux (cf. chapitre 2) avait d'ailleurs démontré que les échantillons E-Be-1 à E-Be-4 présentaient des profils moléculaires de matériaux de plus en plus thermiquement altérés, l'échantillon E-Be-2 présentant toutefois un comportement relativement atypique[85].

L'étude de la composition isotopique en carbone (figure IV-11) des échantillons de goudrons de *Pinus sylvestris* en provenance de Bergen ne permet pas de mettre en évidence une tendance claire de l'évolution du $\delta^{13}C$ de chacun des composés en fonction du stade de chauffe. Nous pouvons d'autre part constater que bien que provenant d'une même production de goudron (il n'y a donc pas de doute quant à l'origine - botanique et géographique - identique de la source), la variabilité est extrêmement importante pour les valeurs de $\delta^{13}C$ des acides résiniques majoritaires (**A1** et **A5**) avec une différence de valeurs pouvant aller jusqu'à 2‰.

En ce qui concerne la composition isotopique en hydrogène des acides résiniques, les variations mises en évidence sur un même acide résinique en cours de chauffe sont particulièrement flagrantes et importantes mais sans présenter pour autant d'évolution cohérente facilement interprétable (figure IV-11). Concernant les hydrocarbures aromatiques, il semblerait que les valeurs de δD de **H1** et **H3** présentent une tendance à l'appauvrissement en D au cours du chauffage avec une variation inférieure à 25‰ entre E-Be-1 et E-Be-4, la tendance étant au contraire à l'enrichissement en D dans le cas de **H4**. Aucune tendance particulière n'est mise en évidence concernant les hydrocarbures triaromatiques, bien que l'on puisse noter un certain regroupement des valeurs de δD du rétène, une différence maximale de 15‰ étant observée entre les échantillons E-Be-2 et E-Be-3.

[85] Il avait en effet été noté (cf. chapitre 2) que la proportion d'acide abiétique, notamment, augmentait entre E-Be-1 et E-Be-2 avant de diminuer dans E-Be-3 alors que la continuité assurée dans le processus de chauffe aurait pu laisser présager une diminution constante.

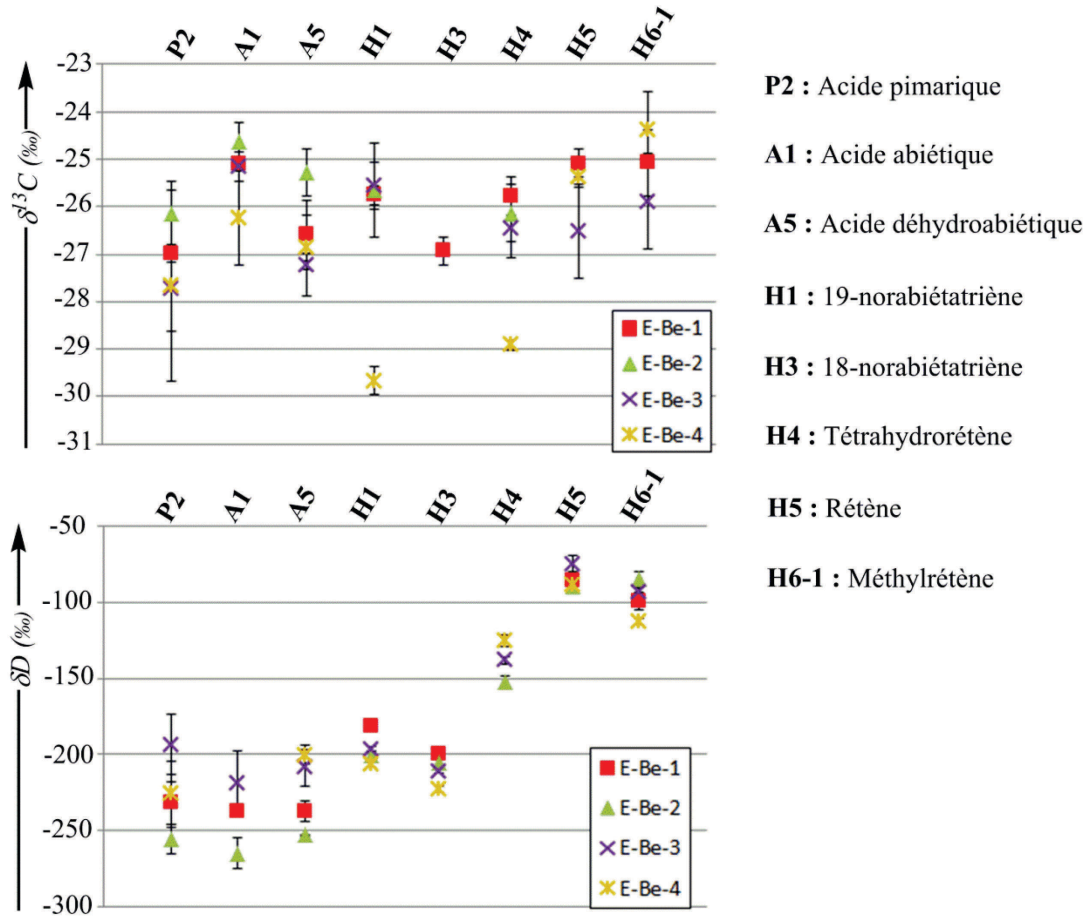


Figure IV-11 : Composition isotopique de diterpènes diagnostiques de Pinacées dans la série d'échantillons de Bergen, provenant d'un même four à poix. Les barres d'incertitude sur chaque point de mesure sont représentées sur les graphiques.

- ***Évolution des compositions isotopiques en fonction du degré de chauffe***

Lors de la préparation d'un goudron, les acides résiniques subissent des processus conduisant à la formation d'hydrocarbures aromatiques dont nous avons vu que la composition isotopique variait, avec une tendance à l'augmentation en δD en fonction du degré d'aromatisation. Rappelons ici que les échantillons préparés sur le site de Bergen (E-Be-1 à E-Be-4) de même que ceux préparés par le Museumsdorf Düppel à Berlin (PixG1R1 à PixG2R4) avaient globalement montré des paramètres moléculaires cohérents avec l'application d'un traitement thermiquement peu ou moyennement intense (cf. chapitre 2). Les échantillons en provenance du site de Petre du Bin, au contraire, avaient subi un traitement thermique intense (Bin E-PB-2 et E-PB-6 à E-PB-9), certains d'entre eux (E-PB-4 et E-PB-5) étant même très oxydés et carbonisés. Il est malheureusement délicat de distinguer une réelle différenciation au niveau de la composition isotopique des molécules individuelles de ces matériaux en relation avec leur niveau de chauffe. Nous pouvons néanmoins constater que

l'échantillon E-PB-5, le plus touché par les processus de carbonisation en milieu oxydant (cf. chapitre 2), présente une valeur de δD du rétène **H5** extrêmement élevée (+25‰) ainsi que des valeurs de $\delta^{13}C$ du rétène **H5** et du méthylrétène **H6-1** parmi les plus élevées des valeurs enregistrées (-22,2‰). Il est ainsi très probable que ces valeurs extrêmes, notamment dans le cas de δD, soient en lien avec les processus de carbonisation subis par l'échantillon.

Nous constaterons a contrario qu'il est par contre délicat d'appréhender selon cette « règle » la composition isotopique des résines (n'ayant donc pas subi de processus d'altération thermique), puisque celles-ci (résines de *Pinus pinaster* ER2, E-TB-1 et E-PB-1 et résine de *Pinus brutia* E-Ku-1) ne montrent pas forcément des compositions isotopiques parmi les plus appauvries en ^{13}C et D (tableaux IV-4 et IV-5).

- ***Conclusion***

L'étude de la composition isotopique en D d'hydrocarbures aromatiques et d'acides résiniques issus de goudrons et résines de conifères de référence a permis de mettre en avant l'intérêt de cette approche pour la mise en évidence de processus thermiques. Les processus d'aromatisation lors du traitement thermique sont en effet caractérisés par un enrichissement relatif en D d'autant plus important que le degré de carbonisation est poussé et d'autant plus fort que le degré d'aromatisation est élevé, les valeurs les plus enrichies en D étant enregistrées pour le rétène **H5**. Cet enrichissement en isotope lourd à fort degré de carbonisation semble aussi être observé dans le cas du ^{13}C. Il est par contre délicat de cerner une tendance dans l'évolution du $\delta^{13}C$ et du δD de chacun des composés en fonction du stade de chauffe.

Si l'on considère les acides résiniques, la plupart de ces composés biosynthétisés par la plante sont conservés dans les goudrons. Il était donc à espérer que l'empreinte isotopique des lipides natifs de la plante ait été conservée d'une manière ou d'une autre lors de la fabrication du goudron et puisse être déduite des compositions isotopiques des dérivés diterpéniques présents dans les goudrons malgré les processus de transformation subis. Il avait en effet été envisagé que les valeurs de δD et de $\delta^{13}C$ des acides diterpéniques des conifères puissent être corrélées à l'origine géographique et botanique de l'arbre qui les a produits et donc, si l'on pouvait remonter à ces données, que l'on puisse tirer des conclusions concernant l'origine géographique et botanique d'un arbre ayant servi à la fabrication d'un goudron. S'il ne semble à première vue pas évident sur les échantillons de référence étudiés d'établir une relation entre compositions isotopiques et origines géographiques et botaniques, nous avons pu constater

des variations de compositions isotopiques importantes entre les différentes molécules des divers échantillons. Ainsi, une deuxième étape de l'étude mise en place vise à s'intéresser aux mêmes mesures au niveau des échantillons archéologiques afin de chercher un éventuel paramètre de discrimination entre ceux-ci, pouvant éventuellement permettre des regroupements en termes d'origine géographique et / ou botanique.

III.2. COMPARAISON DES ÉCHANTILLONS MODERNES ET DES ÉCHANTILLONS ARCHÉOLOGIQUES PRÉLEVÉS EN CONTEXTE MARITIME

En archéométrie moléculaire appliquée à l'étude des goudrons et des résines, il n'existe que très peu d'études considérant des paramètres isotopiques pour la caractérisation de matériaux anciens dérivés de conifères (Connan, 2002b, 2002c ; Stern et al., 2008c). Aussi est-il extrêmement intéressant de mettre en place ce type de mesures, afin de comparer les données obtenues sur les matériaux résiniques issus d'un contexte archéologique en milieu maritime à celles obtenues à partir des échantillons de référence. L'objectif affiché est de pouvoir en retirer un maximum d'informations concernant leur origine géographique et / ou biologique, le traitement thermique éventuellement subi, et ainsi de compléter les données obtenues par analyse moléculaire (cf. chapitre 3).

Concernant les échantillons archéologiques étudiés (tableaux IV-6 et IV-7), il peut être noté que la gamme de valeurs enregistrées est comprise entre -21,2‰ et -31,0‰ pour les valeurs de $\delta^{13}C$, la valeur moyenne étant située à -25,7‰, et entre -293‰ et -65‰ pour les mesures de δD, la valeur moyenne étant située à -236‰ pour les acides résiniques et -159‰ pour les hydrocarbures aromatiques. En ce qui concerne les mesures de δD des acides résiniques, les valeurs sont tout à fait dans les mêmes gammes de valeurs que celles enregistrées pour les échantillons de référence. On notera par contre un léger enrichissement des valeurs de $\delta^{13}C$ dans les échantillons archéologiques. La variation enregistrée est toutefois peu importante (0,6‰) et pourrait être attribuée aux variations ayant existé dans la composition isotopique en ^{13}C du CO_2 atmosphérique, source de carbone pour la biosynthèse des lipides des plantes (Murray et al., 1998 ; Stern et al., 2008c).

Considérons à présent individuellement les échantillons archéologiques (tableaux IV-6 et IV-7). La figure IV-11 ci-après montre notamment les graphiques représentant les valeurs de δD en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ pour l'acide pimarique **P2**, l'acide abiétique **A1** et l'acide déhydroabiétique **A5** pour les échantillons archéologiques en comparaison avec les échantillons de référence dont nous avions préalablement discuté.

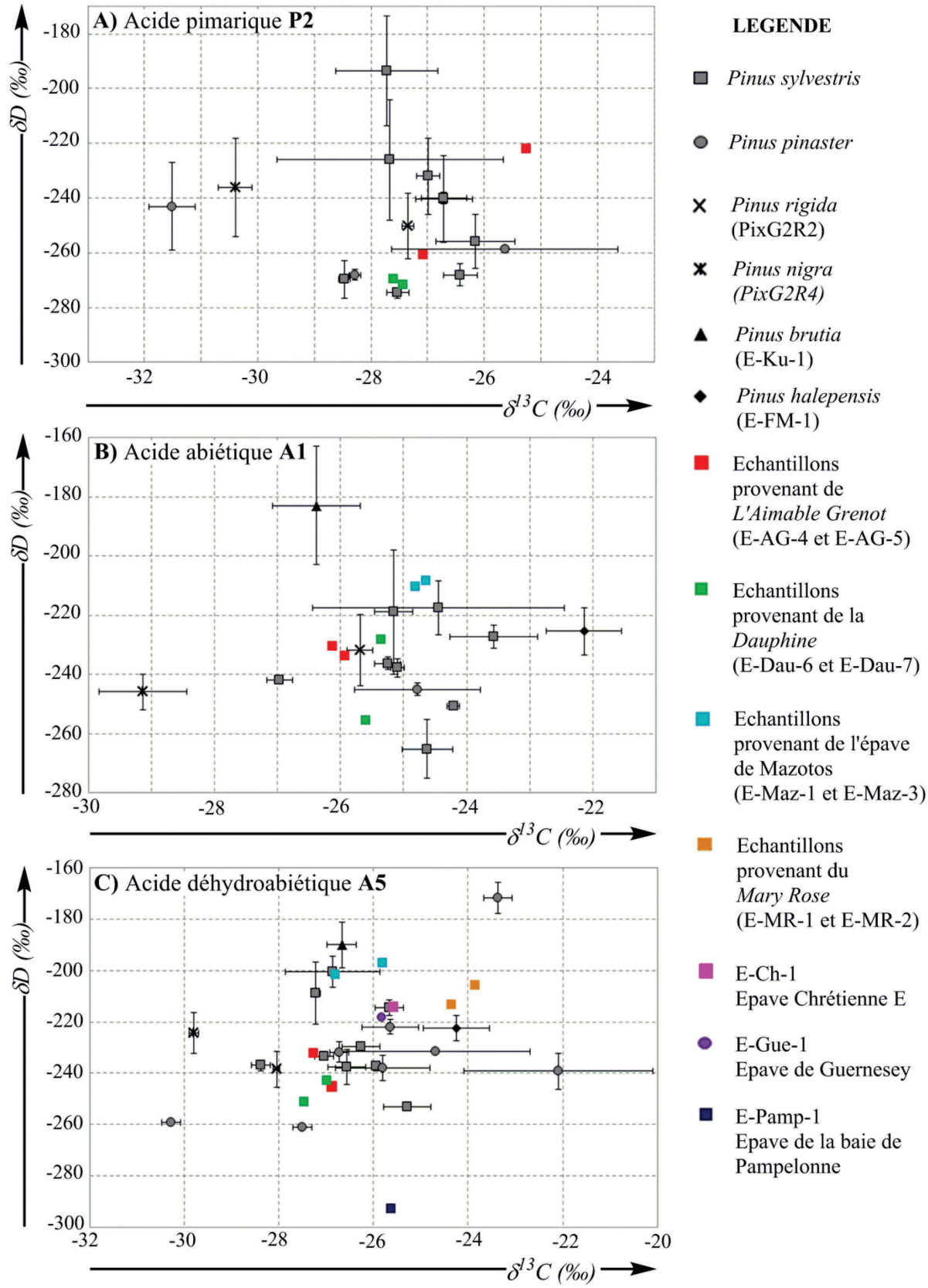


Figure IV-12 : Graphiques présentant pour les échantillons archéologiques (symboles colorés) en comparaison aux échantillons de référence les valeurs de δD (‰) en fonction des valeurs de $\delta^{13}C$ (‰) pour A) l'acide pimarique, B) l'acide abiétique et C) l'acide déhydroabiétique.

Les points suivants peuvent être soulignés :

✓ Les échantillons archéologiques présentent généralement des compositions isotopiques en D et ^{13}C des acides résiniques proches de celles obtenues pour les échantillons de référence de *Pinus sylvestris*, de Bergen (Norvège) ou d'Allemagne, et de *Pinus pinaster* en provenance des Landes (figure IV-12).

✓ L'échantillon de résine en provenance de l'épave de Pampelonne (E-Pamp-1) présente une valeur très appauvrie de δD pour l'acide déhydroabiétique **A5** (C, figure IV-12), ce qui ne permet pas de valider l'hypothèse d'une provenance magrébine (cf. chapitre 3). Une composition enrichie en D, en relation avec le δD des précipitations plus élevé à ces basses latitudes, aurait au contraire été attendue (cf. partie I). Le caractère tout à fait particulier de E-Pamp-1 et éloigné de tous les échantillons de référence étudiés ne permet en fait pas de proposer d'hypothèse cohérente quant à l'espèce d'arbre utilisée et / ou son origine géographique. L'étude moléculaire avait ainsi conduit à proposer que E-Pamp-1 ait pu être préparé à partir de *Pinus halepensis* ou *Pinus brutia*. Toutefois, le graphique C (figure IV-12) ne montre aucun regroupement entre les deux artefacts de ces espèces que nous avons pu étudier et l'échantillon E-Pamp-1. Ces deux espèces de *Pinus* restent toutefois des sources hypothétiques envisageables, puisque l'origine géographique spécifique des deux échantillons de référence (respectivement le Var en France et la Turquie) peuvent influencer le positionnement de ces échantillons sur le graphique considéré. Il est cependant possible, en cohérence avec les données moléculaires, d'éliminer la possibilité que E-Pamp-1 ait été préparé à partir de *Pinus sylvestris* du Nord de l'Europe ou de *Pinus pinaster* du sud-ouest de la France.

✓ Les échantillons en provenance des épaves de la *Dauphine* (E-Dau-4, E-Dau-6 et E-Dau-7) ainsi que ceux en provenance de *L'Aimable Grenot* (E-AG-4 et E-AG-5) montrent globalement des valeurs de δD plus basses que les autres échantillons archéologiques en ce qui concerne les acides résiniques (figure IV-12) et les hydrocarbures monoaromatiques (tableau IV-7). Le même phénomène est constaté concernant les valeurs de $\delta^{13}C$ (tableau IV-6), notamment pour l'acide déhydroabiétique **A5** (figure IV-12) et les hydrocarbures monoaromatiques **H1** et **H3**, bien que la différence soit moins marquée. Nous pouvons donc supposer que ces cinq échantillons proviennent d'une latitude et d'une origine botanique proches. L'origine, géographique et botanique, des prélèvements issus de la *Dauphine* et de *L'Aimable Grenot* est d'ailleurs vraisemblablement différente de celle des échantillons en provenance de l'épave de Mazotos (E-Maz-1 et E-Maz-3), de l'épave de

Guernesey (E-Gue-1), du *Mary Rose* (E-MR-1 et E-MR-2) et de la Chrétienne E (E-Ch-1) d'après les données isotopiques (figure IV-12)[86]. On peut notamment supposer que les échantillons de la *Dauphine* et de *L'Aimable Grenot* proviennent de la latitude la plus élevée. Il est très intéressant de constater que ceci est tout à fait en cohérence avec l'étude moléculaire et les données historiques. En effet, une importation de goudron de *Pinus sylvestris*, présent principalement dans les pays du nord de l'Europe, avait été envisagée pour l'origine des échantillons de la *Dauphine* et de *L'Aimable Grenot* (cf. chapitre 3). Ces données sont tout de même à considérer avec de multiples précautions, le corpus d'échantillons étant peu important. D'autre part, de telles correspondances, entre les valeurs de δD, $\delta^{13}C$ et l'origine géographique, n'avaient pas pu être mises en évidence sur les échantillons de référence (cf. partie III.1). Nous noterons, enfin, que la présence de goudron de *Picea* ou *Abies* est suspectée dans E-AG-4 et E-AG-5, en complément d'une résine de *Pinus*, il serait donc intéressant de pouvoir évaluer l'influence d'un tel matériau sur la composition isotopique globale.

✓ À l'inverse, et tout en restant prudent dans les interprétations, il est aussi cohérent avec les données moléculaires que les échantillons en provenance de l'épave de Mazotos (E-Maz-1 et E-Maz-3), de l'épave de Guernesey (E-Gue-1) et de la Chrétienne E (E-Ch-1) présentent des compositions isotopiques plus enrichies en D compatibles avec une origine de basses latitudes et, plus particulièrement, du domaine méditerranéen (Connan et al., 2002c ; Stern et al., 2008c). Les enduits des amphores de l'épave de Mazotos étaient, en effet, supposés provenir d'une production locale de goudron du côté de l'île de Chios (cf. chapitre 3, partie III) et l'échantillon de l'épave de Guernesey provenait vraisemblablement d'un chargement de goudron dans le sud de la France (cf. chapitre 3, partie II). Quant à l'épave de la Chrétienne E, la mise en parallèle des données historiques et moléculaires avait permis de proposer que le goudron utilisé pour la préparation du matériau de calfatage provenait du sud de l'Europe (cf. chapitre 3, partie IV.2.3).

✓ Considérons à présent les échantillons prélevés sur l'épave du *Mary Rose*, E-MR-1 et E-MR-3. Les données isotopiques montrent des compositions isotopiques plutôt enrichies en ^{13}C et D, ce qui irait dans le sens d'échantillons provenant plutôt de basses latitudes. Or, rappelons que l'étude moléculaire avait déjà conduit à envisager l'usage de

[86] Il aurait éventuellement pu être envisagé que ces variations soient dépendantes du processus thermique appliqué pour la production de ces échantillons et / ou des conditions d'altération. Toutefois, le degré de chauffe et d'altération diagénétique en conditions réductrices ne semblent pas significativement différents d'après l'étude moléculaire entre les échantillons en provenance du *Mary Rose* (E-MR-1 et E-MR-2), de la *Dauphine* (E-Dau-6 et E-Dau-7) et de *L'Aimable Grenot* (E-AG-4 et E-AG-5).

goudron de *Pinus pinaster* pour ces échantillons, qui est un pin majoritairement présent dans le sud de l'Europe, cette hypothèse venant contredire ce que l'on pouvait supposer des relations commerciales existant à l'époque du *Mary Rose* (cf. chapitre 3, partie V). L'étude isotopique semble ici conforter les prédictions de l'étude moléculaire.

Remarque : La comparaison des données isotopiques entre les différents échantillons archéologiques semble pouvoir apporter des informations quant à leur provenance géographique relativement les uns par rapport aux autres. Nous noterons toutefois qu'il est de mise de considérer ces données avec précaution, notamment en ce qui concerne les valeurs de δD car nous n'avons pas ici considéré le fait que la composition isotopique des eaux de pluie ait pu varier au cours de la période temporelle considérée et sur la zone Europe. Rappelons en effet, en ce qui concerne l'isotopie du deutérium, que les conditions climatiques ont une influence certaine sur le δD des précipitations (Dansgaard, 1964). Or, les goudrons et résines archéologiques considérés ne datent pas tous de la même période et l'on note au cours des 2000 dernières années des variations climatiques, même sur la zone géographique restreinte de l'Europe. Il est ainsi connu que le Vieux Continent traverse une période climatique plus froide, connue sous le nom de petit âge glaciaire, entre le XVIème et le XIXème siècle. Si aucune carte à ce jour ne permet de visualiser le δD des précipitations à ces époques, il est fort probable que les valeurs soient différentes de celles actuellement enregistrées, alors que nous traversons une période plus chaude. Les compositions isotopiques des lipides biosynthétisés peuvent ainsi présenter des variations entre les échantillons de goudrons archéologiques dues en partie aux variations enregistrées sur les δD des précipitations. Il est cependant délicat d'évaluer la marge de variation du δD des lipides imputable aux δD des précipitations.

- ***Impact de la diagenèse sur la composition isotopique***

Il est important de noter en premier lieu que dans le cas des échantillons anciens, l'échelle de temps que nous considérons (inférieure à 2500 ans) permet d'écarter l'hypothèse d'incorporation d'atomes d'hydrogène de l'eau environnante par réactions d'échanges, ces processus étant insignifiants aux stades précoces de la diagenèse tout au moins au niveau d'hydrocarbures (Schimmelmann et al., 2006 ; Sessions et al., 2004). Nous affranchir de ces processus d'échanges permet ainsi de considérer que le δD mesuré des composés diagnostiques est seulement le reflet du δD initial des composés de l'arbre utilisé pour la production de résine ou la fabrication de goudron et, éventuellement, des processus de traitement thermique, sans qu'il y ait eu une dilution du signal par l'eau environnante.

Les goudrons et résines sont soumis à des transformations diagénétiques après leur enfouissement dans le sédiment qui se traduisent principalement au niveau moléculaire par la formation d'acide tétrahydroabiétique **A20** et de 18-norabiétatriène **H3**, dont la proportion augmente souvent drastiquement (Laflamme et Hites, 1978, 1979 ; Qin et al., 2012 ; Simoneit et al., 1986 ; Tavendale et al., 1997a). Les paramètres isotopiques concernant **A20** laissent à supposer une possible conservation du $\delta^{13}C$ lors de l'hydrogénation de l'acide abiétique **A1** (tableau IV-6). La valeur de δD de **A20** peut par contre présenter des variations importantes par rapport au δD de l'acide abiétique **A1** (jusqu'à 40‰) ou par rapport au δD de l'acide déhydroabiétique **A5** (jusqu'à 50‰), sans qu'il soit possible de bien cerner les conditions de ces variations (enrichissement ou appauvrissement). Finalement, si le $\delta^{13}C$ de **A20** peut refléter le $\delta^{13}C$ de **A1**, acide résinique natif des Pinacées, ce n'est pas le cas concernant la composition isotopique en hydrogène de ce marqueur d'altération par vieillissement en conditions anoxiques.

Le 18-norabiétatriène **H3** présente quant à lui la particularité tout à fait notable d'avoir une composition isotopique globalement plus fortement appauvrie en D dans les échantillons archéologiques ayant été fortement soumis à des phénomènes d'altération diagénétique en milieu réducteur (E-MR-1, E-MR-3, E-Dau-4, E-Dau-5, E-AG-4 et E-AG-5), et ce par rapport aux autres échantillons archéologiques (tableau IV-7) mais aussi par rapport aux échantillons de référence (tableau IV-5). On donnera, pour comparaison et preuve qu'il s'agit bien là d'un marquage de l'altération par vieillissement en milieu anoxique, la valeur de δD (-238‰) du 18-norabiétatriène **H3** formé par diagenèse et identifié dans un bois de *Pinus sylvestris* enfoui dans le sol. Il est d'ailleurs remarquable qu'une distinction entre échantillons anciens altérés en milieu réducteur (zone B, figure IV-13) et échantillons non altérés par ce type de processus (zone A, figure IV-13) est tout à fait possible lorsque l'on s'attache à répertorier les valeurs de $\delta D_{\text{tétrahydrorétène } \mathbf{H4}}$ (‰) en fonction des valeurs de $\delta D_{\text{18-norabiétatriène } \mathbf{H3}}$ (‰). Un échantillon en provenance de l'épave de la *Dauphine* présente un comportement un peu atypique mais nous remarquerons les importantes incertitudes liées aux mesures de composition isotopique sur cet échantillon en particulier, qui peuvent donc être la cause d'un résultat quelque peu biaisé.

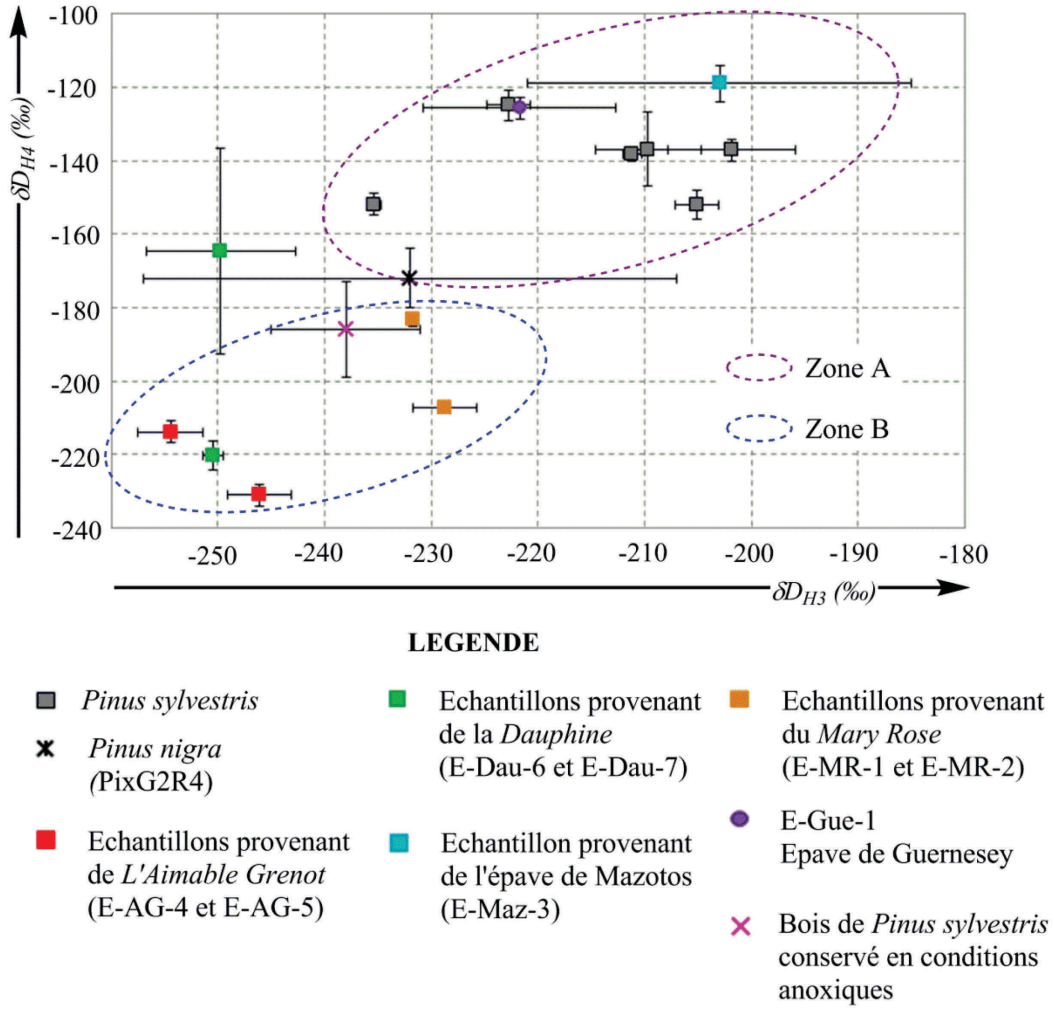


Figure IV-13 : δD_{H4} (‰) en fonction de δD_{H3} (‰) pour des échantillons archéologiques (symboles colorés) et des échantillons de référence.

IV. ANALYSES EN BULK SUR LES FRACTIONS F3

Outre des mesures de compositions isotopiques de composés individuels ont aussi été réalisées des mesures de $\delta^{13}C$ et de δD sur les fractions **F3**, majoritairement constituées de composés polyfonctionnalisés, des échantillons de référence actuels et des échantillons archéologiques (figure IV-14). Il peut être mis en évidence sur la figure IV-14 que les échantillons actuels sont globalement plus enrichis en ^{13}C et en D que la plupart des échantillons archéologiques et il est remarquable que les échantillons en provenance de l'épave de Mazotos se distinguent fortement des autres échantillons de goudrons archéologiques. Si l'origine géographique et / ou botanique pourraient être invoquées pour souligner ce comportement, nous noterons toutefois que l'altération diagénétique semble jouer

un rôle important puisque les échantillons archéologiques en provenance de *L'Aimable Grenot*, la *Dauphine* et le *Mary Rose*, qui sont ici regroupés alors que n'ayant vraisemblablement pas la même origine (cf. partie III.2) ont tous été particulièrement atteints par des processus diagénétiques en milieu réducteur, au contraire des échantillons en provenance de l'épave de Mazotos.

Il n'a finalement pas pu être mis en évidence de relation particulière entre la composition isotopique des fractions **F3** des échantillons et leur origine botanique et / ou géographique.

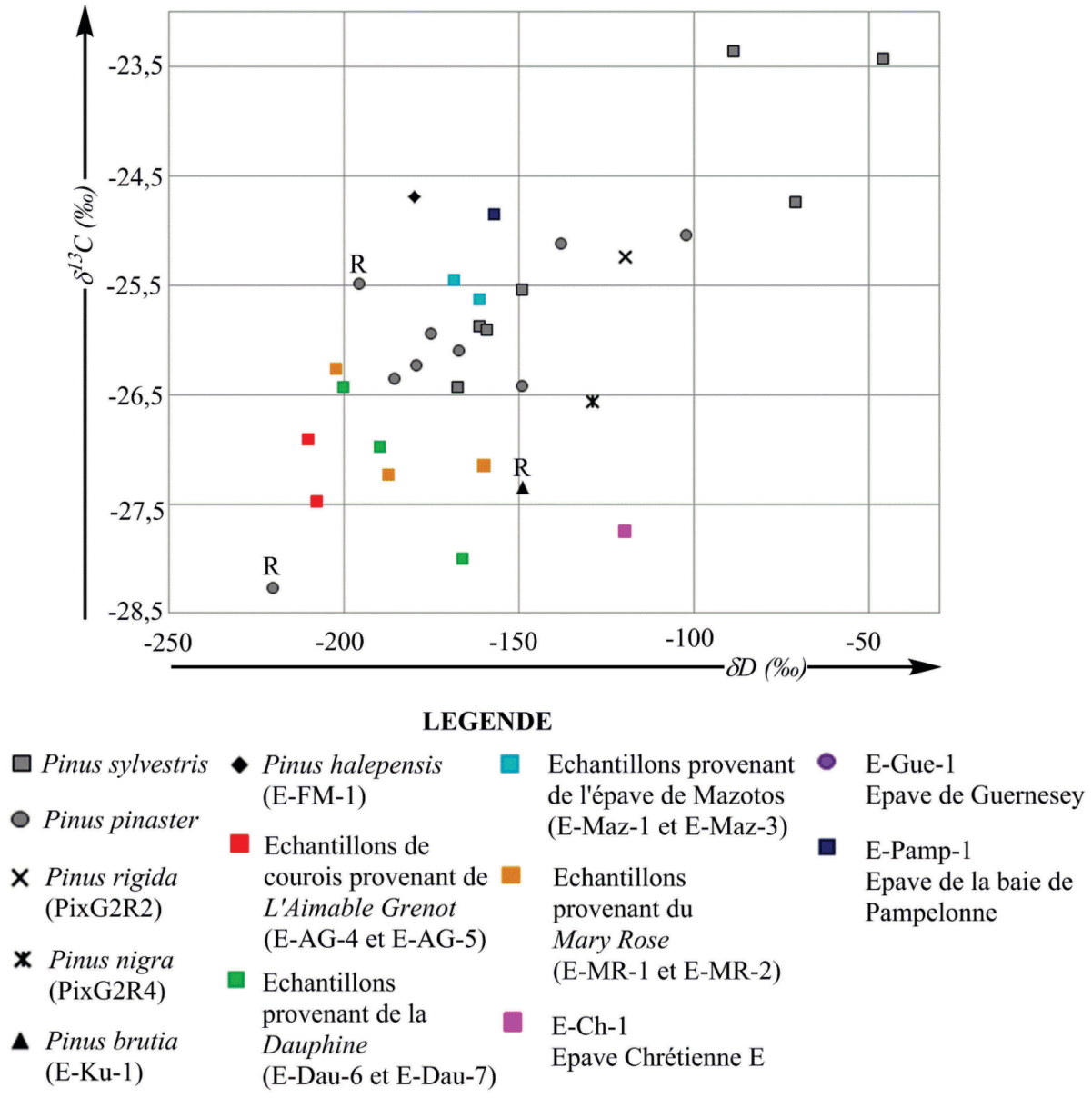


Figure IV-14 : $\delta^{13}C$ (‰) en fonction de δD (‰) de la fraction F3 pour les échantillons archéologiques (symboles colorés) et les échantillons de référence. *Note* : Les lettres « R » symbolisent les échantillons de résines de référence.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Notons tout d'abord qu'il est délicat de faire des regroupements entre les échantillons archéologiques et les échantillons de référence sur la base de la détermination des compositions isotopiques et que les interprétations basées sur ces mesures doivent rester prudentes au regard des nombreux facteurs susceptibles d'influer sur les compositions isotopiques. Néanmoins, les mesures de $\delta^{13}C$ et de δD des lipides biomarqueurs de Pinacées dans des goudrons et résines actuels et archéologiques ont permis de mettre en évidence les points suivants :

(a) Il existe dans les goudrons et résines une variabilité importante sur les mesures de composition isotopique d'une molécule individuelle, et ce même au sein d'échantillons préparés à partir d'arbres de même origine botanique et géographique.

(b) Les processus d'aromatisation des hydrocarbures aromatiques, dus à la chauffe lors de la préparation du goudron, conduisent à un enrichissement en deutérium, cet enrichissement étant d'autant plus prononcé que la carbonisation est poussée.

(c) La composition isotopique en carbone des acides résiniques n'est pas conservée dans les hydrocarbures aromatiques lors des processus d'aromatisation ayant lieu pendant la chauffe, et il reste délicat d'en comprendre l'évolution.

(d) L'acide pimarique **P2** est plus appauvri en ^{13}C, et généralement en D, que les acides abiétique **A1** et déhydroabiétique **A5** dans les goudrons, ce qui peut être dû à l'impact moindre des processus de décarboxylation et d'aromatisation sur ce composé.

(e) Sur une même production de goudron, les valeurs de $\delta^{13}C$ et de δD des molécules individuelles varient sans qu'il soit possible de mettre en évidence une tendance particulière liée au processus de chauffe. On notera tout de même que le δD du rétène **H5** semble tendre vers une valeur « palier ».

(f) Il est délicat de distinguer les échantillons issus de *Pinus sylvestris*, en provenance d'Allemagne ou de Bergen (Norvège), et de *Pinus pinaster*, en provenance des Landes (France), d'après les tracés des valeurs de $\delta^{13}C$ en fonction des valeurs de δD pour les acides **P2**, **A1** et **A5**. *Pinus brutia* (Turquie) et *Pinus nigra* (Allemagne) semblent quant à eux se détacher de ces espèces. On notera tout de même que la combinaison des données moléculaires et isotopiques peut permettre de confirmer des hypothèses d'origine botanique sur la base de ces graphiques.

(g) L'étude des échantillons de référence n'a pas permis de mettre en évidence des variations dans la composition isotopique des goudrons en fonction de la zone géographique d'origine. Néanmoins, il a été possible de classer les échantillons archéologiques en deux groupes principaux. Un groupe est formé par des goudrons vraisemblablement en provenance du nord de l'Europe, ceux-ci présentant des compositions isotopiques de molécules diterpéniques globalement plus appauvries en ^{13}C et D que le deuxième groupe, formé par des goudrons vraisemblablement issus d'une zone géographique de type méditerranéenne, et dont la composition isotopique des composés individuels est globalement plus enrichie en ^{13}C et D.

(h) Enfin, le tracé des mesures de $\delta D_{\text{tétrahydrorétène}}$ **H4** (‰) en fonction des valeurs de $\delta D_{\text{18-norabiétatriène}}$ **H3** (‰) permet de distinguer les diterpénoïdes aromatiques formés en conditions diagénétiques (cas d'un échantillon de résine ou bois altéré) ou majoritairement diagénétiques (cas d'un échantillon de goudron altéré en milieu réducteur) de ceux formés par chauffe lors de la fabrication de la poix.

Nous noterons, d'autre part, qu'afin de faciliter l'interprétation des données à notre disposition, une étude statistique par analyse en composantes principales (PCA) a été mise en place. Les résultats de cette étude ne sont pas disponibles à ce jour. Une analyse de type PCA permet de créer de nouvelles variables à partir de l'important jeu de données à notre disposition correspondant aux compositions isotopiques des différentes molécules considérées. L'objectif est ici de visualiser s'il est possible de mieux différencier les matériaux (archéologiques et de référence) les uns des autres à partir de ces nouvelles variables corrélées.

Cette étude a été l'occasion d'autre part de mettre en évidence des paramètres critiques pour la détermination des compositions isotopiques de constituants de résines et goudrons de Pinacées. Ainsi, pour améliorer la justesse sur la mesure des compositions isotopiques de composés diterpéniques de résines et goudrons, en particulier, il semble évident que la conception d'un mélange standard, constitué de composés diterpéniques de structures et compositions isotopiques proches de celles des constituants des poix et résines, devrait être une priorité pour de futures études. Comme les performances de l'appareillage peuvent, en effet, différer selon les classes de composés considérées (Evershed et al., 2007 ; Sessions, 2006), il serait judicieux de contrôler les bonnes performances de mesures sur des composés terpéniques en parallèle d'un contrôle régulier de la justesse sur une gamme d'homologues de *n*-alcanes, qui présentent l'intérêt d'être élués sur une large gamme de temps de rétention.

Chapitre 5



Conclusion générale

-

Perspectives

.

Au cours de ces travaux, il a été question de chercher à caractériser, à la fois en termes moléculaires et en termes isotopiques, 21 résidus de matériaux organiques anciens ayant trouvé usage dans la conception des navires (calfatage* et espalmage* de la coque ou imprégnation des cordages) de même que 5 résidus de matériaux ayant été utilisés pour l'étanchéification de poteries destinées au commerce de denrées alimentaires. La spécificité des matériaux archéologiques étudiés provient du fait qu'ils ont été prélevés sur des épaves en contexte maritime. En usant de techniques de caractérisation chimique parfaitement adaptées à l'étude de ce type de matériaux (GC-MS, GC-IRMS ^{13}C et D, notamment), les objectifs posés étaient multiples :

1) Peut-on savoir précisément quelle est la nature du matériau utilisé ? Cette question est posée en premier lieu car les archives historiques répertorient principalement pour les applications citées l'emploi de goudron (produit de chauffe de bois) ou de résine (exsudat de l'arbre), le bois de Pinacées étant un des bois les plus couramment exploités pour ces usages en Europe. Cependant, l'utilisation de ces termes dans les textes anciens est en fait teintée d'imprécisions quant à la nature réelle des matériaux, nécessitant de ce fait une intervention objective dans l'étape de caractérisation. Pour exemple, le terme « poix » peut servir à la fois à désigner un goudron ou une résine. Or, leur identification correcte est d'une grande importance au niveau historique car révélatrice des techniques employées. D'autre part, nous cherchons aussi à savoir si ces produits sont utilisés seuls ou en mélange.

2) Comment ces matériaux ont-ils été produits ? Cette question fondamentale se pose dans toute étude historique car elle a directement trait au savoir-faire que possédaient les hommes à une époque donnée et éventuellement aux transferts de technologies ayant pu exister entre les populations. Concernant les goudrons par exemple, plusieurs méthodes existaient, mettant en jeu des fours de conceptions variées : la combustion sur aire carrelée, la combustion en four bâti ou la cuisson en jarre avec feu externe (exemple de la méthode double-pot) ou feu interne.

3) Et enfin, peut-on déterminer l'origine géographique et biologique (genre, espèce) des matériaux ? Là encore, les archives historiques apportent des éléments de réponse mais non nécessairement précis. Certaines zones géographiques d'Europe sont ainsi bien connues pour avoir été des régions productrices de goudron – on pense alors principalement aux pays du nord de l'Europe riches en *Pinus sylvestris* et *Picea abies*, comme la Suède, la Russie, mais aussi l'Allemagne ou encore au sud de la France ou de l'Italie où des fours ont été mis à jour lors de fouilles archéologiques – ou plutôt productrices de résine, à l'image des Landes,

exploitant au maximum les ressources pouvant être tirées du *Pinus pinaster*. Toutefois, comment savoir par exemple si les calfats travaillant sur la *Dauphine* et *L'Aimable Grenot*, deux frégates construites dans le nord-ouest du royaume de France au XVIIIème siècle, ont utilisé des matériaux en provenance du nord de l'Europe ou du sud de la France ? Peut-on apporter une contribution à l'étude des routes commerciales par l'étude des matériaux prélevés sur les épaves ?

Nous pouvons noter en premier lieu que les différents échantillons en provenance d'épaves du contexte atlantique ou méditerranéen - la plus ancienne, en provenance de Mazotos (Chypre), dont nous avons pu étudier des prélèvements d'enduits de poteries datant du IVème siècle avant J.-C. - s'avèrent être des substances issues de Pinacées pures ou en mélange avec d'autres matériaux. Ce dernier cas concerne les échantillons de courois, s'avérant contenir, en plus du matériau dérivé de Pinacées, soit du bitume, soit un corps gras non identifié et du soufre. Les prélèvements sont ainsi, au niveau moléculaire, constitués majoritairement d'acides résiniques diterpéniques de la famille de l'abiétane (acide abiétique **A1**, acide déhydroabiétique **A5**…) et du pimarane (acide pimarique **P2**, acide isopimarique **P1**…). Les diterpènes sont donc la principale famille de lipides biosynthétiques sur laquelle nos recherches se fondent. Il est aussi possible de mettre en évidence des monoterpènes et sesquiterpènes dans les échantillons, lorsque ces molécules n'ont pas été perdues par évaporation, étant donné le caractère ancien de ces matériaux. Cependant, ces composés volatils doivent être étudiés avec maintes précautions en suivant un protocole adapté qui n'a pas été mis en œuvre dans le cadre de ces travaux. Si l'intérêt de ces molécules n'est plus à prouver pour l'identification de résines fraîches (Stacey et al., 2006 ; Von Rudloff, 1975), de plus amples études seraient nécessaires pour évaluer leur potentiel diagnostique en contexte archéologique, notamment pour l'étude d'anciens goudrons, matériaux pour lesquels les phénomènes d'altération par chauffe et lors du vieillissement ont vraisemblablement un impact drastique sur la composition en composés légers.

Afin de répondre aux différentes questions posées pour la caractérisation de ces échantillons archéologiques et leurs implications, ont été étudiés, en parallèle, des goudrons et résines de caractéristiques connues.

- ***Détermination de la nature du matériau (goudron, résine, résine chauffée)***

Depuis plusieurs années déjà, des outils physico-chimiques sont recherchés pour distinguer les goudrons et les résines, une simple observation visuelle n'étant pas suffisamment précise.

En premier lieu, les diterpènes majoritaires dans les échantillons actuels et dans la plupart des échantillons anciens sont des acides carboxyliques. Les résines fraîches présentent un profil caractéristique d'acides diterpéniques basé sur la prédominance généralement de l'acide abiétique **A1**, ses isomères, mais aussi éventuellement de l'acide isopimarique **P1** (Joye et Lawrence, 1967). Les échantillons anciens, qu'il s'agisse de résines ou goudrons, se rapprochent tous plutôt des profils de goudrons, basés sur la prédominance généralement de l'acide déhydroabiétique **A5** et marqués par la disparition des acides isomères de l'abiétique **A1**, ceci étant dû à différents phénomènes d'altération liés au traitement thermique ou au vieillissement (Mills et White, 1977, 1994 ; Osete-Cortina et Doménech-Carbó, 2005). Toutefois, la présence simultanée de l'acide déisopropyl-déhydroabiétique **A16**, de l'acide 16,17-bisnordéhydroabiétique **A17** et de l'acide 16-nordéhydroabiétique **A18** d'une part et / ou de l'acide 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et de l'acide 8,15-pimaradiènoïque **P5** d'autre part, dans les échantillons anciens, semble permettre de caractériser un matériau produit par traitement thermique.

En deuxième lieu, il avait pu être mis en évidence d'un point de vue chimique que les goudrons sont caractérisés par la présence d'hydrocarbures aromatiques diterpéniques, issus de l'altération thermique des acides résiniques tels que l'acide abiétique **A1**, et donc normalement absents dans les résines fraîches, ou éventuellement présents seulement à l'état de traces. Le profil des hydrocarbures aromatiques diterpéniques est très caractéristique dans les goudrons frais et constitue généralement un bon critère d'identification de goudron (Connan et Nissenbaum, 2003 ; Robinson et al., 1987). Le rétène **H5** est ainsi majoritaire et d'autre part, ainsi que nous avons pu le mettre en évidence pour la première fois lors de ces travaux, le rapport 18-norabiétatriène **H3** / 19-norabiétatriène **H1** est situé aux alentours de 1,4. Cette première approche souffre toutefois de laisser subsister quelques doutes. D'une part, ces molécules pourraient être présentes dans une résine qui aurait subi un traitement thermique (tel que la distillation lors de la préparation de la colophane) ou dans une résine altérée en milieu sédimentaire. D'autre part, l'altération des goudrons archéologiques exposés aux conditions naturelles peut être facteur de modification drastique des empreintes moléculaires, notamment parmi les hydrocarbures diterpéniques. Ainsi, les échantillons

archéologiques prélevés sur les cordages ou provenant du calfatage* présentent généralement (exemples sur les épaves de *L'Aimable Grenot*, de la *Dauphine*, et de la *Jeanne-Elisabeth*) des profils particuliers d'hydrocarbures aromatiques dominés par le 18-norabiétatriène **H3**. Il a d'ailleurs été montré au cours de ces travaux que cette prédominance est imputable à un phénomène d'altération microbienne des précurseurs biologiques en milieu sédimentaire anoxique. On notera par contre que seuls les goudrons issus d'un traitement pyrolytique intense montrent des profils d'hydrocarbures caractérisés par la présence de HAP alkylés et non alkylés (Connan et al., 2002 ; Freeman et Cattell, 1990). Ils ne sont toutefois pas forcément produits dans des goudrons issus d'une cuisson à faible température.

Enfin, le critère moléculaire certainement le plus fiable pour caractériser un goudron repose sur l'identification de molécules issues de la dégradation thermique de la cellulose (anhydrosucres) et de la lignine, telles que dimères phénoliques, méthoxyphénols libres (Beck et al., 2002) ou sous forme estérifiée à l'acide déhydroabiétique (composés **E1** à **E3**). Ces molécules ont d'ailleurs été mises en évidence pour la première fois dans le cadre de ces travaux. Elles sont la plupart du temps identifiées même dans des échantillons archéologiques très dégradés (c'est le cas des matériaux d'imprégnation de cordages), contrairement aux anhydrosucres, facilement perdus par processus de lessivage.

Finalement, nous avons pu mettre en évidence que la grande majorité des échantillons archéologiques étudiés contenaient un goudron de Pinacée. Seul le résidu en provenance d'une amphore mauritanienne trouvée sur une épave de la baie de Pampelonne (IVème siècle) s'avérait être une résine pure de Pinacée.

<u>*Note quant à l'altération des matériaux*</u> : Il est inhérent à l'étude de matériaux archéologiques que les processus d'altération puissent perturber grandement les profils moléculaires, ceci étant d'autant plus vrai que l'état de dispersion des matériaux est avancé (exemple dans le cas des matériaux d'imprégnation de cordages ou d'enduits de calfatage*). L'altération en milieu oxydant se caractérise par une augmentation de la proportion de dérivés oxydés d'acides résiniques (Egenberg et al., 2003) et éventuellement de dérivés oxydés des hydrocarbures aromatiques. A contrario, en conditions anoxiques sont majoritairement formés l'acide tétrahydroabiétique **A20** (Otto et Simoneit, 2001 ; Tavendale et al., 1997), majoritaire dans bon nombre de résidus organiques prélevés sur les cordages ou coques des épaves, et le 18-norabiétatriène **H3** dont la concentration augmente donc drastiquement par altération diagénétique en milieu réducteur. Un rapport **H3**/**H1** supérieur à 2 est d'ailleurs diagnostique de l'impact de processus d'altération microbiens sur le matériau. D'autre part, la composition

isotopique en D du 18-norabiétatriène **H3** et du tétrahydrorétène **H4** est fonction du processus ayant conduit à leur formation : les valeurs de δD de ces deux composés sont plus basses dans le cas d'une formation principalement diagénétique et plus élevées dans le cas d'une formation principalement thermique.

- ***Détermination de la méthode de production employée***

Les processus de chauffe appliqués lors du traitement thermique sont caractérisés par une augmentation de la proportion d'acide abiétique **A1** par rapport à ses isomères (acide lévopimarique **A2**, acide palustrique **A3**, acide néoabiétique **A4**) et de l'acide déhydroabiétique **A5**, qui devient d'ailleurs majoritaire par rapport à **A1**. Le rapport **A1**/(**A5**+ acide 6-déhydro-déhydroabiétique **A8**) exprime parfaitement cette évolution puisqu'il est bien souvent légèrement inférieur à 1 en début de chauffe puis se rapproche de 0 au cours du traitement thermique. D'autre part, la proportion des hydrocarbures aromatiques, et notamment de rétène **H5**, augmente au cours du processus de chauffe. Il est en fait extrêmement intéressant d'étudier la proportion de composés de type « acides carboxyliques » par rapport aux composés non acides, car le pourcentage de décarboxylation est relié à la température de pyrolyse appliquée (Beck et al., 1999 ; Beck et Borromeo, 1990). Nous avons pu mettre en évidence au cours de nos travaux que le paramètre (**A1**+**A5**+ acide 6-déhydro-déhydroabiétique **A8**)/**H5** est un bon indicateur pour comparer l'intensité du traitement thermique. Ainsi, plus la valeur de ce rapport est basse, plus ce paramètre indique un intense traitement thermique. Le rapport (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** s'avère être le plus souvent compris entre 10 (exemple des résidus du poissage des amphores de l'épave de Mazotos) et 60 (goudron PixG1R2 produit par méthode double-pot à partir de *Pinus sylvestris*) pour les échantillons de goudrons archéologiques et de référence. L'application d'une carbonisation extrêmement poussée est identifiable par une forte proportion de structures aromatiques qui peuvent dominer le profil moléculaire. C'est le cas de goudrons prélevés sur le site archéologique de Petre du Bin, qui présentent ainsi une valeur de rapport (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5** inférieure à 1. La sévérité du traitement thermique subi peut aussi parfois être mise en relation avec une prédominance des hydrocarbures saturés diterpéniques par rapport aux analogues insaturés parmi les hydrocarbures aliphatiques.

Les processus de chauffe ont aussi une influence importante sur la composition isotopique des molécules individuelles constituant les résines et les goudrons, qu'il s'agisse

d'hydrocarbures ou d'acides diterpéniques. Ainsi, les processus d'aromatisation s'accompagnent d'un enrichissement de la composition isotopique en D des molécules (le rétène **H5** triaromatique est plus enrichi que le tétrahydrorétène **H4** diaromatique), cet enrichissement étant d'autant plus prononcé que la chauffe est importante. La composition en ^{13}C n'est pas non plus conservée lors de l'aromatisation thermique sans qu'il soit possible d'en comprendre l'évolution. D'autre part, le suivi de la composition isotopique d'une molécule individuelle ciblée au cours du processus de chauffe ne permet pas de tirer de conclusions quant au procédé de préparation mis en œuvre.

Il n'a par contre pas pu être mis en évidence de critères moléculaires spécifiques pour définir le type de production employé (double-pot, combustion sur aire carrelée…). Nous noterons par contre que la détermination des rapports moléculaires utilisés pour l'évaluation de la sévérité du traitement thermique subi a permis, dans plusieurs cas, de supposer l'usage combiné de goudron et de résine (calfatage* de la *Dauphine*, courois de *L'Aimable Grenot*) de par des valeurs très élevées, à la fois du rapport (**A1**+**A5**+**A8**)/**H5**, proche de 100, et du rapport **A1**/(**A5**+**A8**), supérieur à 1.

- ***Détermination de l'origine biologique et / ou géographique des matériaux***

En termes moléculaires, la présence quasiment exclusive de diterpènes à squelette abiétane et pimarane permet d'identifier un résidu de Pinacées et plus généralement une résine ou un goudron du genre *Pinus*. L'identification de diterpènes issus d'autres familles, tels que les cembranes et les labdanes, est bien souvent indicatrice de *Cedrus* ou *Picea*, ainsi que nous avons pu le mettre en évidence par l'étude des résines de référence de *Cedrus libani* et *Picea abies*. Les genres *Abies* et *Larix* sont aussi caractérisés par des diterpènes de la famille du labdane, mais aucune référence n'a été étudiée dans le cadre de ces travaux. Nous avons ainsi pu proposer notamment que du goudron de *Picea* ou d'*Abies* ait servi à la préparation des courois de *L'Aimable Grenot* sur la base de l'identification de composés à squelette labdanique.

Les dérivés à squelette pimarane sont aussi une source intéressante d'informations concernant l'origine botanique. Ainsi, la grande majorité des exsudats, et ainsi des goudrons, préparés à partir des *Pinus* sous-genre *Pinus*, présentent un rapport acide pimarique **P2** / acide sandaracopimarique **P3** supérieur à 2 (Helwig et al., 2008 ; Van der Werf et al., 2000). *Pinus brutia* et *Pinus halepensis* sont deux exceptions notables puisque ces espèces ne

biosynthétisent pas (ou quasiment pas) d'acide pimarique **P2** (Joye et Lawrence, 1967), le rapport **P2**/**P3** étant donc dans ces cas largement inférieur à 1. Le même type de valeurs pour ce rapport est obtenu dans le cas des exsudats et goudrons des Pinacées des genres *Picea*, *Abies*, *Cedrus* et *Larix* (Hafizoğlu et Holmbom, 1987 ; Mills, 1973 ; Steigenberger, 2013). Nous avons également pu mettre en évidence lors de ces travaux que les goudrons de *Pinus sylvestris* en début de cuisson présentent un rapport **P2**/**P3** supérieur à 5 alors que les goudrons de *Pinus pinaster* peu cuits présentent une valeur de rapport **P2**/**P3** plus faible de l'ordre de 4. Pouvoir diagnostiquer ces deux essences s'avère extrêmement intéressant car il s'agit d'espèces particulièrement bien représentées sur le sol européen et largement utilisées pour la préparation de goudrons.

L'utilisation de ce rapport a ainsi permis, en corrélant cette donnée aux informations concernant le contexte historique (lieu de naufrage, connaissances liées à l'étude même de l'épave), de proposer plusieurs hypothèses tangibles quant aux échantillons archéologiques étudiés :

- Les amphores de l'épave de Mazotos auraient été poissées à partir de goudron de *Pinus brutia*, probablement produit aux alentours de l'île de Chios, d'où proviennent les amphores concernées.
- Le calfatage* et l'espalmage* de la *Dauphine* auraient été réalisés à partir de goudron de *Pinus sylvestris*.
- Le goudron utilisé pour la préparation du calfatage* de la Chrétienne E a été produit à partir d'une essence de *Pinus* autre que *Pinus sylvestris*.
- Les cordages de la Jeanne-Elisabeth auraient été enduits de goudron de *Pinus sylvestris*.

Toutefois, le rapport **P2**/**P3** montre une tendance à la décroissance lors du processus de chauffe (un goudron de *Pinus sylvestris* peut alors présenter des valeurs de rapport **P2**/**P3** entre 2 et 3, par exemple, proches de celles caractérisant plutôt *Pinus pinaster* à faible cuisson), et une tendance probable à l'augmentation lors de l'altération diagénétique (par exemple, le rapport **P2**/**P3** est supérieur à 10 dans l'enduit altéré des cordages de l'épave *Jeanne-Elisabeth*), ce qui peut perturber fortement le diagnostic.

Nous noterons par contre que les profils des hydrocarbures aromatiques diterpéniques et acides résiniques de la famille de l'abiétane ne peuvent en aucun cas, dans les résines et goudrons anciens, présenter un intérêt chimiotaxonomique. Les proportions de ces composés

sont en effet majoritairement influencées par les processus d'altération thermique et par vieillissement.

S'il semble effectivement possible de restreindre les hypothèses concernant l'origine botanique d'un matériau organique végétal sur la base de son empreinte moléculaire, l'origine géographique ne peut que difficilement être approchée à partir de ces données. Pour exemple, dans le cas de l'étude du calfatage* de la Chrétienne E, le fait que *Pinus sylvestris* (principale essence de *Pinus* présente dans le nord de l'Europe) ait été écarté des hypothèses quant à l'origine biologique, oriente la conclusion vers l'usage d'une espèce de *Pinus* provenant du sud de l'Europe. Les informations sont cependant assez pauvres pour aller plus loin. L'étude isotopique des échantillons archéologiques permet quant à elle, cependant, de proposer une classification de ce corpus d'étude en deux groupes en fonction de leur origine géographique : les goudrons de poissage des amphores de Mazotos, de l'épave de Guernesey, des enduits de cordages du *Mary Rose* et du calfatage* de la Chrétienne E proviendraient plutôt d'une source méditerranéenne alors que les résidus provenant de la coque et d'un cordage de la *Dauphine* et de *L'Aimable Grenot* proviendraient plutôt d'une source du nord de l'Europe.

Un certain nombre de questions restent donc encore en suspens et forment des perspectives intéressantes afin de poursuivre ces travaux visant à rassembler toujours plus de connaissances permettant la caractérisation des matériaux résiniques prélevés en contexte archéologique en milieu maritime.

Ainsi, il semble nécessaire d'adapter et d'affiner l'usage du rapport **P2**/**P3** pour la détermination d'une origine biologique et d'essayer d'améliorer son expression. Il serait ainsi par exemple intéressant, dans un nouveau paramètre, de prendre en compte tous les acides diterpéniques à squelette pimarane (acide isopimarique **P1** et les acides 8,15-isopimaradiènoïque **P4** et 8,15-pimaradiènoïque **P5**). D'autre part, nous avons pu émettre l'hypothèse que les esters mixtes d'acides diterpéniques et de monoterpénols puissent avoir un potentiel chimiotaxonomique. L'identification précise de ces composés s'avère nécessaire afin d'évaluer ce potentiel.

Enfin, les études de compositions isotopiques de molécules individuelles n'ont pas encore trouvé un écho très important en archéométrie moléculaire des goudrons et des résines mais présentent pourtant un fort potentiel pour la caractérisation de ces matériaux. De nouvelles pistes sont donc à étudier, notamment par la combinaison des données isotopiques

et moléculaires dans le cadre d'une analyse statistique en composante principale. D'autres perspectives pourraient concerner l'étude d'autres isotopes traditionnels tels que ^{18}O et ^{15}N. La matière organique des plantes, et ainsi des goudrons et résines, contient en effet aussi de l'oxygène et de l'azote, bien que ce dernier ne représente qu'une faible proportion de l'extrait organique total d'un goudron (< 0,1 %). Concernant les mesures de $\delta^{18}O$ de l'eau de pluie, celles-ci s'avèrent être en relation directe avec les mesures de δD (Gat, 1996 ; Marshall et al., 2007). Une perspective intéressante serait donc de réaliser des mesures de composition isotopique en oxygène des acides diterpéniques caractéristiques des goudrons et résines de Pinacées, qu'ils soient natifs et / ou issus de transformations diagénétiques et thermiques, afin de chercher à mettre en évidence de nouvelles corrélations possibles entre les différents indicateurs établis et la source géographique des échantillons. Néanmoins, il semblerait que les atomes d'oxygène des acides carboxyliques soient échangeables avec l'eau de l'environnement, faussant ainsi les mesures de $\delta^{18}O$ (Redington, 1976). Quant aux mesures en abondance naturelle de l'azote, particulièrement, elles connaissent un réel succès dans la reconstitution des régimes alimentaires des populations anciennes. En ce qui concerne le $\delta^{15}N$ des plantes, il est en corrélation avec le $\delta^{15}N$ de la source d'azote incorporée (Marshall et al., 2007). Il pourrait s'agir alors d'un paramètre supplémentaire intéressant dans l'objectif d'une différenciation taxonomique des goudrons et résines. Finalement, il serait extrêmement enrichissant de s'intéresser à l'étude d'éléments éventuellement présents à l'état de traces tels que le strontium ou le bore, pour lesquels la détermination des rapports d'isotopes $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $^{11}B/^{10}B$, respectivement, a déjà prouvé son utilité pour l'étude de l'origine géographique de plantes telles que le café (Liu et al., 2014).

Chapitre 6



Matériels et méthodes

I. ÉTAPES PRÉLIMINAIRES

Avant toute étude moléculaire ou isotopique, les échantillons ont été photographiés, observés à l'œil nu ainsi que sous loupe binoculaire Scientific Optika (oculaire ×10, objectif de grossissement ×2 à ×4).

II. CHROMATOGRAPHIES ET MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES

II.1. CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)

Les CCM ont été réalisées sur des plaques de gel de silice 60 F_{254} (Merck) de 0,5 mm d'épaisseur (plaques de dimensions 20 cm × 20 cm).

Les CCM imprégnées au nitrate d'argent $AgNO_3$ ont été préparées par immersion des plaques de gel de silice 60 F_{254} (Merck, 0,5 mm d'épaisseur) pendant 45 s dans une solution de $AgNO_3$ à 10 % dans l'éthanol aqueux (3/1) à l'abri de la lumière. Elles ont été séchées pendant 24 heures à température ambiante, activées à 120 °C pendant 1 heure et conservées à l'abri de la lumière.

II.2. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE SUR COLONNE DE SILICE SÈCHE (CC)

Les chromatographies en phase liquide sur colonne de silice ont été réalisées à partir de silice 60 de granulométrie 40-63 µm (Merck).

II.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À UN DÉTECTEUR À IONISATION DE FLAMME (GC-FID)

Les analyses de GC-FID ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse HEWLETT-PACKARD HP 6890 *Series* équipé d'un injecteur « on-column » et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'appareil est piloté par un ordinateur, muni du logiciel HP GC ChemStation. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- ✓ Colonnes capillaires en silice fondue de type HP-5 (phase (5% phényl)-méthylpolysiloxane) 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm d'épaisseur de film ou 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm d'épaisseur de film.
- ✓ Gaz vecteur : hydrogène, débit constant de 2,5 $mL.min^{-1}$ (colonne de diamètre interne 0,32 mm) ou 2 $mL.min^{-1}$ (colonne de diamètre interne 0,25 mm).
- ✓ Température du détecteur : 310 °C.

Les programmes de température de la colonne utilisés sont les suivants :

- ✓ Programme A : 40 °C-100 °C (10 °C/min), 100 °C-300 °C (4 °C/min), isotherme à 300 °C (30 minutes) ; solvant d'injection : DCM.
- ✓ Programme B : 40 °C-100 °C (10 °C/min), 100 °C-320 °C (4 °C/min), isotherme à 320 °C (40 minutes) ; solvant d'injection : DCM.
- ✓ Programme C : 80 °C-150 °C (10 °C/min), 150 °C-300 °C (2 °C/min), isotherme à 300 °C (5 minutes) ; solvant d'injection : cyclohexane.

Le programme A est classiquement utilisé pour l'étude moléculaire et peut être remplacé par le programme B pour l'étude des fractions **F1g**, issues du protocole d'analyse globale des extraits organiques ou de toute fraction susceptible de contenir des composés lourds (exemple des triglycérides) nécessitant une plus importante montée en température ainsi qu'un isotherme prolongé. Le programme C est utilisé pour l'étude des fractions destinées à être analysées par GC-IRMS.

II.4. SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR INTRODUCTION DIRECTE (DI/EI-MS)

L'échantillon solubilisé dans du dichlorométhane (DCM) ou du méthanol (MeOH) est déposé sur le filament d'une canne directement introduite dans la source du spectromètre de masse triple quadripôle TSQ Quantum (Thermo Scientific) pour analyse par impact électronique (EI, 70 eV, balayage en masse de 50 à 1000 en *m/z*).

II.5. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

II.5.1. GC-MS équipée d'un analyseur triple quadripôle

Les analyses de GC-MS par impact électronique (EI, 70 eV, balayage en masse de 50 à 700 en *m/z* en mode « full scan » ou balayage uniquement sur les ions de *m/z* 138, 152 et 166 en mode SIM pour la détection des esters **E1** à **E3**) ou par ionisation chimique (CI, gaz d'ionisation : ammoniac NH_3) ont été réalisées avec un spectromètre de masse triple quadripôle TSQ Quantum (Thermo Scientific) couplé à un chromatographe en phase gazeuse Trace GC Ultra (Thermo Scientific) équipé d'un injecteur PTV (Programmed Temperature Vaporization) en mode « on-column » et d'une colonne capillaire en silice fondue HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm d'épaisseur de film). Un injecteur automatique Tri Plus (Thermo Scientific) permet d'automatiser les injections. L'appareil est piloté par un ordinateur, muni du logiciel Xcalibur® (Thermo Fisher Scientific Inc.). Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

✓ Gaz vecteur : hélium, débit constant de 1,1 $mL.min^{-1}$.

✓ Programmes de température de la colonne :

- Programme A : 40 °C (1 minute), 40 °C-100 °C (10 °C/min), 100 °C-300 °C (4 °C/min), isotherme à 300 °C (30 minutes) ; solvant d'injection : DCM.
- Programme B : 40 °C (1 minute), 40 °C-100 °C (10 °C/min), 100 °C-320 °C (4 °C/min), isotherme à 320 °C (40 minutes) ; solvant d'injection : DCM.
- Programme C : 80 °C (1 minute), 80 °C-150 °C (10 °C/min), 150 °C-300 °C (2 °C/min), isotherme à 300 °C (5 minutes) ; solvant d'injection : cyclohexane.

✓ Température de l'injecteur : de 40 °C à 320 °C (programmes A et B) ou de 50 °C à 320 °C (programme C), en programmation très rapide.

✓ Température de la source d'ionisation : 220 °C.

✓ Température de la ligne de transfert : 280 °C.

- ***Coinjections***

Les expériences de coinjections ont été réalisées :

✓ D'une part sur le chromatographe en phase gazeuse HEWLETT-PACKARD HP 6890 *Series* décrit auparavant (partie II.3) équipé de la colonne capillaire en silice fondue de type HP-5,

✓ D'autre part, sur le chromatographe en phase gazeuse Trace GC Ultra (Thermo Scientific) décrit dans cette partie couplé au spectromètre de masse triple quadripôle et équipé d'une colonne capillaire en silice fondue de type DB-17HT (phase (50% phényl)-méthylpolysiloxane ; 30 m × 0,25 mm × 0,15 µm d'épaisseur de film).

II.5.2. GC-MS équipée d'un analyseur à temps de vol (TOF)

Pour une plus haute résolution, certaines analyses de GC-MS par impact électronique (EI, 70 eV, balayage en masse de 35 à 700 en *m/z*) ont été réalisées avec un spectromètre de masse AccuTOF (analyseur à temps de vol) GCV JMS-T100 couplé à un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 7890A équipé d'un injecteur split/splitless fonctionnant en mode splitless et d'une colonne capillaire en silice fondue DB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm d'épaisseur de film). Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

✓ Gaz vecteur : hélium, débit constant de 1 $mL.min^{-1}$.

✓ Programmes de température de la colonne : 70 °C (1 minute), 70 °C-200 °C (100 °C/min), 200 °C-320 °C (4 °C/min), isotherme à 320 °C (30 minutes) ; solvant d'injection : AcOEt.

- ✓ Température de l'injecteur : 250 °C.
- ✓ Température de la source d'ionisation : 180 °C

II.6. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE DE RAPPORT ISOTOPIQUE (GC-IRMS)

II.6.1. Conditions générales d'analyses

Les mesures de $\delta^{13}C$ et δD des composés individuels ont été réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse (Trace GC Ultra, Thermo Scientific) équipé d'un injecteur de type « on-column », et couplé à un spectromètre de masse de rapport isotopique Delta V+ Advantage (Thermo Scientific, source d'ionisation de type EI) par une interface GC Isolink, munie d'un four de combustion ou de pyrolyse, et un système de dilution « Conflow IV » (Thermo Scientific). Un injecteur automatique Tri Plus (Thermo Scientific) permet d'automatiser les injections. Le chromatographe est muni d'une colonne capillaire en silice fondue HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,10 µm d'épaisseur de film). L'appareil est piloté par un ordinateur, muni du logiciel Isodat. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- ✓ Gaz vecteur : hélium, débit constant de 1,4 $mL.min^{-1}$.
- ✓ Programmes de température de la colonne :
  - ✓ Programme A : 80 °C (1 minute), 80 °C-150 °C (10 °C/min), 150 °C-300 °C (2 °C/min), isotherme à 300 °C (5 minutes) ; solvant d'injection : cyclohexane.
  - ✓ Programme B : 80 °C (1 minute), 80 °C-300 °C (8 °C/min), isotherme à 300 °C (10 minutes) ; solvant d'injection : cyclohexane.

Le programme A est utilisé pour l'analyse des fractions « hydrocarbures » et « acides » issues des échantillons de référence et archéologiques. Le programme B est utilisé pour l'analyse du mélange de *n*-alcanes (cf. ci-dessous).

Chaque injection a été répétée successivement trois ou quatre fois[87]. S'il en est, les valeurs aberrantes ont été éliminées en utilisant un test de Grubbs (au seuil de risque $\alpha = 5\%$). En amont et aval de chaque triplicat ou quadruplicat d'analyse a été injecté 1 µL d'un mélange de *n*-alcanes (*n*-C_{16} à *n*-C_{30}) comme standard externe dont la composition isotopique en ^{13}C et D (tableau VI-1) a été déterminée en mode « off-line » (Arndt Schimmelmann, Université de l'Indiana, Bloomington, USA).

[87] Nous noterons qu'il est largement préférable d'effectuer des quadruplicats d'analyse, ce fonctionnement permettant de réduire des écarts-type et de ce fait, les intervalles de confiance obtenus pour chaque valeur.

n-alcane	Mélange A4		Mélange A5	
	$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ (A4)	$\delta D_{V\text{-}SMOW}$ (A4)	$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ (A5)	$\delta D_{V\text{-}SMOW}$ (A5)
n-C_{16}	-30.66	-76.7	-26.15	-9.1
n-C_{17}	-31.16	-142.4	-31.88	-117.9
n-C_{18}	-31.11	-53.8	-31.11	-53.8
n-C_{19}	-33.17	-118	-31.99	-56.3
n-C_{20}	-32.35	-52.6	-32.35	-52.6
n-C_{21}	-29.1	-214.7	-29.1	-214.7
n-C_{22}	-32.87	-62.8	-32.87	-62.8
n-C_{23}	-31.77	-48.8	-31.77	-48.8
n-C_{24}	-33.34	-53	-33.34	-53
n-C_{25}	-30	-125.8	-28.48	-254.1
n-C_{26}	-33.03	-54.9	-32.94	-45.9
n-C_{27}	-28.61	-227.3	-30.49	-172.8
n-C_{28}	-32.21	-49	-32.21	-49
n-C_{29}	-31.08	-179.3	-31.08	-179.3
n-C_{30}	-33.15	-46.3	-29.84	-213.6

Tableau VI-1 : Données isotopiques des *n*-alcanes des mélanges A4 et A5[88] de référence.

II.6.2. Mesures de $\delta^{13}C$

Le four de combustion (Thermo Scientific, composition : mélange d'oxydes de cuivre, nickel et platine) est chauffé à 1000 °C, et est reconditionné périodiquement (idéalement, toutes les 11 à 15 analyses) par passage d'un flux d'O_2 pendant 3h. Le système est purgé à l'hélium pendant 1h avant toute nouvelle analyse. On notera d'autre part que l'eau produite par la combustion est éliminée par une membrane de type Nafion.

L'injection du mélange de *n*-alcanes donne lieu à une courbe d'étalonnage dont le coefficient de régression linéaire est idéalement supérieur à 0,95 pour que soient considérées comme acceptables les valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées.

II.6.3. Mesures de δD

Le four de pyrolyse est chauffé à 1420 °C et est conditionné avant sa toute première utilisation par injection de 1µL d'hexane. Il peut être nécessaire de réitérer cette opération de conditionnement après une période d'inactivité.

[88] Le mélange A5 a servi de mélange de référence après épuisement du mélange A4.

Des injections successives de H_2 à concentrations croissantes permettent la mesure du « H_3-facteur », correspondant à la contribution des ions H_3^+ formés dans la source d'ionisation. Ce facteur de correction est déterminé chaque début de journée.

Enfin, l'injection du mélange de *n*-alcanes donne lieu à une courbe d'étalonnage dont le coefficient de régression linéaire est idéalement supérieur à 0,99 pour que soient considérées comme acceptables les valeurs de δD mesurées.

II.6.4. Mesure de la composition isotopique du réactif de dérivation : BSTFA

La composition isotopique des acides diterpéniques étudiés a été mesurée après silylation par le BSTFA (cf. partie IV.3). Il est donc nécessaire de connaître la composition de ce réactif.

La mesure de $\delta^{13}C$ du groupement triméthylsilyl $Si(CH_3)_3$ (noté TMS) du BSTFA a été obtenue par détermination du $\delta^{13}C$ du docosanol (*n*-C_{22OH}) non dérivé et du $\delta^{13}C$ de l'ester triméthylsilylé de docosanol (*n*-$C_{22OH\ TMS}$) et par application de l'équation suivante :

$$n_{n-\mathrm{C22OH\ TMS}} \times \delta^{13}C_{n-\mathrm{C22OH\ TMS}} = n_{n-\mathrm{C22OH}} \times \delta^{13}C_{n-\mathrm{C22OH}} + n_{\mathrm{TMS}} \times \delta^{13}C_{\mathrm{TMS}}$$

avec : n_X : nombre d'atomes de carbone dans le composé ciblé soit $n_{n\text{-C22OH TMS}} = 25$; $n_{n\text{-C22OH}} = 22$ et $n_{TMS} = 3$.

La mesure de δD du groupement TMS du BSTFA a été obtenue par détermination du δD du trifluoroacétate de docosanol (*n*-$C_{22OH\ TFA}$) et du δD de l'ester triméthylsilylé de docosanol (*n*-$C_{22OH\ TMS}$) et par application de l'équation suivante :

$$n_{n-\mathrm{C22OH\ TMS}} \times \delta\mathrm{D}_{n-\mathrm{C22OH\ TMS}} = n_{n-\mathrm{C22OH\ TFA}} \times \delta\mathrm{D}_{n-\mathrm{C22OH\ TFA}} + n_{\mathrm{TMS}} \times \delta\mathrm{D}_{\mathrm{TMS}}$$

avec : n_X : nombre d'atomes d'hydrogène dans le composé ciblé soit $n_{n\text{-C22OH TMS}} = 54$; $n_{n\text{-C22OH TFA}} = 45$; $n_{TMS} = 9$.

Le docosanol et l'ester triméthylsilylé de docosanol ont été mélangés en proportions égales dans un même pilulier pour mesures des valeurs de $\delta^{13}C$ et de δD.

Note : le trifluoroacétate de docosanol a été préparé en traitant le docosanol par 200 µL de pyridine et 700 µL d'anhydride trifluoroacétique (ajoutés dans cet ordre) pendant 30 minutes à température ambiante. Les réactifs sont ensuite éliminés par évaporation sous flux d'azote.

II.7. MESURES DE COMPOSITIONS ISOTOPIQUES PAR EA-IRMS

Les mesures de compositions isotopiques des fractions **F3** ($^{13}C/^{12}C$ et D/H) ont été réalisées sur un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse de rapport isotopique (EA-IRMS) au Service Central d'Analyses du CNRS de Villeurbanne.

II.7.1. Mesures de $\delta^{13}C$

Un à quelques milligrammes d'échantillon organique sont transformés en dioxyde de carbone, eau et oxydes d'azote par combustion totale à 1050 °C sous courant d'un mélange d'oxygène et d'hélium. Les oxydes d'azote sont réduits par passage sur du cuivre à 450 °C en azote puis l'eau est retenue sur du perchlorate de magnésium. Une colonne chromatographique permet ensuite de séparer le CO_2 des autres produits de combustion / réduction. L'appareil a été étalonné grâce à un gaz étalon interne provenant d'une bouteille de dioxyde de carbone de référence, dont la composition isotopique a été préalablement mesurée par rapport au PDB (Pee Dee Belemnite, carbonate de calcium, $^{13}C/^{12}C = 0,0112372$) certifié par l'Agence Internationale à l'Énergie Atomique (IAEA). La précision sur les mesures correspond à 0,30% de la valeur de $\delta^{13}C$.

II.7.2. Mesures de δD

La mesure de la composition isotopique δD des échantillons a été déterminée à partir d'un prélèvement solide de 200 à 600 µg, pyrolysé à 1450 °C sous courant d'hélium sur un analyseur élémentaire (Flash EA 1112 HT) relié à un spectromètre de masse de rapport isotopique (Delta V plus, Thermo Scientific). La matière organique est transformée alors en dihydrogène H_2 et monoxyde de carbone CO, séparés sur une colonne chromatographique avant détection par l'IRMS. L'appareil est étalonné pour les mesures de δD grâce à un gaz étalon interne provenant d'une bouteille de dihydrogène de référence, dont la composition isotopique a été préalablement mesurée par rapport à un mélange d'eaux océaniques appelé SMOW (Standard Mean Ocean Water, D/H = 0,00015576) certifié par l'IAEA. L'incertitude de mesure est inférieure à 10‰ sur les valeurs de δD.

II.8. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire 1D (^{1}H-RMN et ^{13}C-RMN) pour l'identification des esters d'acide déhydroabiétique et d'alkylméthoxyphénols **E1** et **E3** (cf. partie VI) ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance 500 (500 MHz). Les

expériences 1D (^{1}H-RMN et ^{13}C-RMN) et les expériences 2D de corrélations homonucléaires ^{1}H-^{1}H (COSY et NOESY) et hétéronucléaires ^{13}C-^{1}H à courte distance ^{1}J (HSQC - Heteronuclear Single Quantum Correlation) et longue distance ^{2,3}J (HMBC - Heteronuclear Multiple Bond Connectivity) pour l'identification structurale du 18-norabiétatriène **H3** (cf. annexe 11) sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 600 (600 MHz). Les spectres sont enregistrés en solution dans le chlorure de méthylène deutérié (CD_2Cl_2). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au triméthylsilane en utilisant comme référence interne le CH_2Cl_2 résiduel (δ^{1}H 5,32 ppm, δ^{13}C 53,84 ppm). Les constantes de couplage (*J*) sont exprimées en Hz. La multiplicité est transcrite de la façon suivante : singulet (s), doublet (d), triplet (t), multiplet (m), doublet de doublet (dd), doublet de doublet de doublet (ddd), triplet de doublet (td), septuplet (sp).

II.9. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE PAR TORCHE À PLASMA (ICP-AES)

Les analyses par ICP-AES ont été réalisées à l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg sur un appareil iCAP 6000 (Thermo Scientific) après mise en solution de l'échantillon à étudier dans l'acide nitrique HNO_3.

III. ANALYSES GÉOCHIMIQUES

III.1. PRÉCAUTIONS PARTICULIÈRES

Lors de l'étude d'archéomatériaux, les analyses sont réalisées sur des matériaux souvent disponibles en faible quantité, non duplicables, et parfois très anciens. Il est donc indispensable que l'échantillon soit traité avec le maximum de précautions en éliminant toute source de contamination extérieure susceptible de fausser les résultats. Dans ce but :

- ✓ Les solvants (pureté > 99 %) sont redistillés afin d'éviter toute contamination.
- ✓ Tout le matériel utilisé (verrerie, ustensiles divers ayant à entrer en contact avec les échantillons tels que des ciseaux) subit un lavage à l'eau, trois rinçages à l'acétone puis trois rinçages au DCM redistillé.
- ✓ Le sable, le coton, la célite et la silice utilisés sont purifiés des contaminations éventuelles par extraction par du DCM redistillé à l'aide d'un montage Soxhlet sur une durée de 48 heures. La silice est réactivée à l'étuve à l'étude à 120 °C pendant 12h, puis avant chaque usage pendant 1h.

✓ De même, les plaques de silice, utilisées pour les CCM, sont éluées à l'acétate d'éthyle avant emploi, séchées puis activées à l'étude à 120 °C pendant 12h.

✓ Tout contact avec des matières plastiques est prohibé, car potentiellement source de contaminations.

III.2. PRÉPARATION DES EXTRAITS ORGANIQUES

Les échantillons de goudrons ou résines purs sont généralement totalement solubles dans le dichlorométhane (DCM) ou dans un mélange dichlorométhane/méthanol (DCM/MeOH, 6/4 v/v). Les différentes étapes d'extraction et de filtration ne sont donc pas nécessaires.

Pour les échantillons non entièrement solubles, un extrait organique est préparé. Un prélèvement d'échantillon est réalisé puis soit broyé finement dans un mortier en agate, soit, dans le cas des échantillons de cordages, coupé en morceaux de 1 cm de long. Spécifiquement, l'échantillon brut E-JE-2E est prélevé en grattant la partie externe du cordage à l'aide d'un cutter (cf. chapitre 3). Une extraction des composés organiques est ensuite réalisée en plusieurs étapes, dans un bain à ultrasons durant 15 minutes à chaque fois, avec, successivement, un mélange dichlorométhane/méthanol (DCM/MeOH) (20 mL en proportions 9/1 v/v puis 20 mL (x 2) dans les proportions 6/4 v/v) puis avec un mélange DCM/Acétate d'éthyle (AcOEt) (20 mL en proportion 1/1 v/v). Après avoir combiné les différents extraits organiques puis filtré celui-ci sur célite, le solvant est éliminé sous pression réduite et l'extrait ainsi récupéré est pesé. Les pourcentages d'extraits organiques obtenus sont donnés dans l'annexe 15. Les volumes de solvant d'extraction ont été adaptés pour chacun des échantillons en fonction des quantités mises en jeu.

- ***Échantillons de goudrons semi-aqueux (PixG1R1 et E-Be-1)***

Les échantillons PixG1R1 et E-Be-1 présentent la particularité d'être biphasiques. La phase surnageante de coloration jaune claire est séparée de la phase visqueuse (goudron à proprement parler), cette dernière étant simplement solubilisée dans le dichlorométhane (DCM) ou dans un mélange dichlorométhane/méthanol (DCM/MeOH, 6/4 v/v) avant analyse (cf. parties III.3 et III.4).

La phase aqueuse surnageante est quant à elle solubilisée dans 3 mL de MeOH/acide chlorhydrique HCl 1,33 N puis extraite par 10 mL d'AcOEt (x 3). Cette étape conduit à l'obtention d'un extrait organique de la phase aqueuse (contenant les éventuels résidus d'acides diterpéniques grâce à l'acidification préalable du surnageant), qui est lavé avec 10

mL d'eau bisdistillée (x 3), puis concentré dans un minimum de solvant sous pression réduite avant analyse par GC-MS. Aucune étape de dérivation n'est ici mise en œuvre, pour le cas où cet extrait organique de la phase aqueuse contiendrait des molécules de bas poids moléculaires, susceptibles d'être perdues lors des étapes d'évaporation inhérentes aux étapes de dérivation. La phase aqueuse extraite est quant à elle évaporée à sec sous pression réduite puis acétylée selon le protocole décrit en partie IV.1 afin de dériver les sucres, constituants importants de cette fraction. La phase aqueuse extraite acétylée est finalement analysée par GC-MS.

III.3. PROTOCOLE D'ANALYSE GLOBALE DES EXTRAITS ORGANIQUES

Les extraits organiques, après acétylation et méthylation (cf. partie IV), sont fractionnés par chromatographie liquide sur colonne de silice sèche (CC) (diamètre de la colonne d_c = 1,3 cm, hauteur de silice h_s = entre 5 et 6 cm) et conduisent à l'obtention d'une fraction apolaire **F1g** (éluant : DCM/AcOEt 1/1 v/v, $3V_m$ = 15 mL) qui est analysée par GC-MS et à une fraction polaire **F2g** (éluant : DCM/MeOH 6/4 v/v, $2V_m$ = 10 mL) qui n'a pas été analysée. Les volumes de solvant d'élution sont adaptés en fonction du volume mort V_m de la colonne de silice sèche.

III.4. PROTOCOLE DE FRACTIONNEMENT FIN DES EXTRAITS ORGANIQUES

III.4.1. Fractionnement par CC

Les extraits organiques, entre 30 et 160 mg (annexe 15), sont solubilisés dans un minimum de mélange DCM/cyclohexane (1/9 v/v) ou imprégnés sur 1,4g de silice puis déposés sur une colonne de silice sèche activée (typiquement pour 50 mg d'extrait organique : d_c = 2,6 cm, h_s = 8 cm). On élue ensuite successivement avec un mélange DCM/cyclohexane (1/9 v/v, $5V_m$), puis avec du DCM ($2V_m$) et un mélange DCM/AcOEt (1/1 v/v, $3V_m$), et enfin avec un mélange DCM/MeOH (6/4 v/v, $2V_m$), ce qui conduit à l'obtention de trois fractions : une fraction peu polaire **F1**, contenant les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, une fraction polaire **F2** contenant des composés oxygénés et une fraction très polaire **F3**, renfermant des composés polyfonctionnalisés (figure VI-1). Une aliquote de la fraction **F3** est acétylée (cf. partie IV.1) et méthylée (cf. partie IV.2) puis purifiée sur colonne de silice (éluant : DCM/AcOEt 1/1 v/v) avant analyse par GC-MS. Une fraction polaire, non analysée par GC-MS, est éluée avec un mélange DCM/MeOH 6/4 v/v.

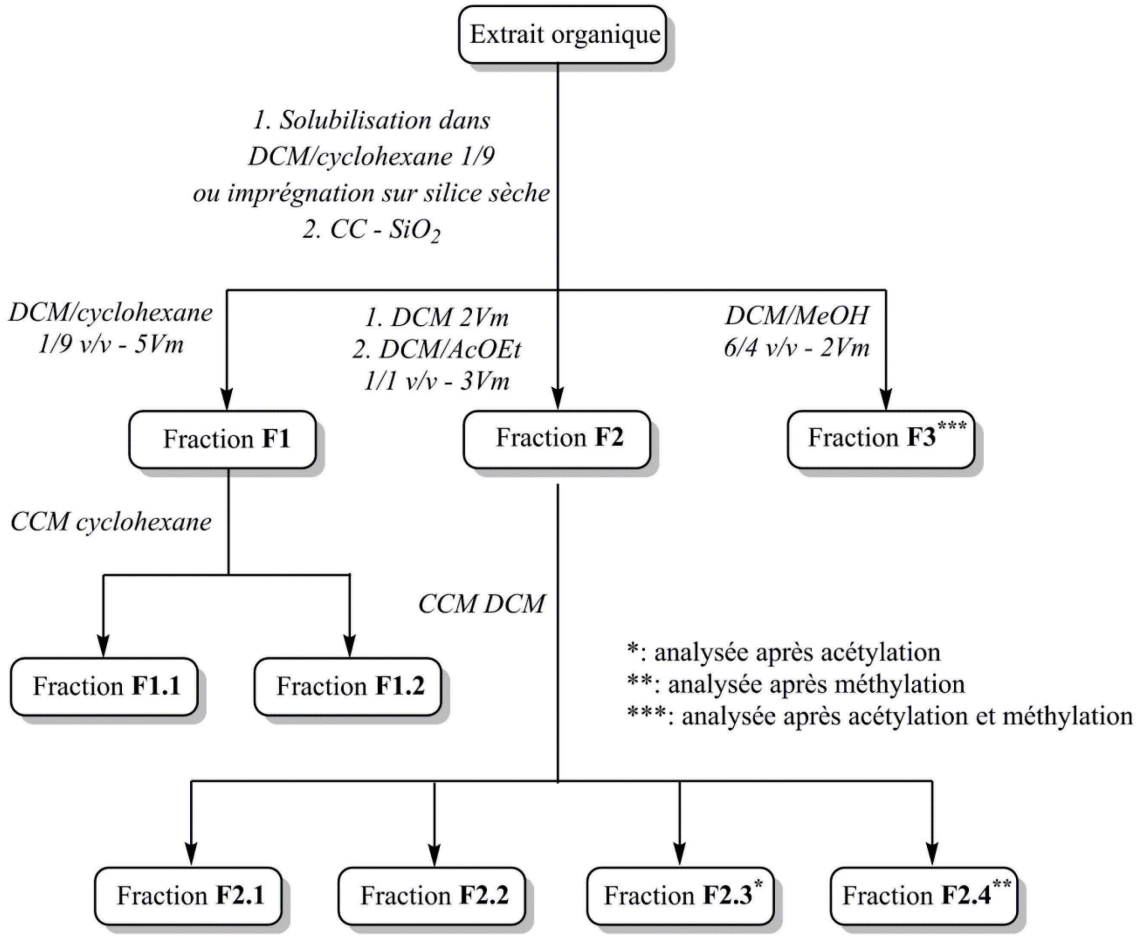


Figure VI-1 : Schéma du protocole de fractionnement fin.

III.4.2. Fractionnement par CCM

La fraction **F1** est ensuite déposée sur plaque de silice de CCM puis, par élution au cyclohexane (révélateur : UV, $\lambda = 254$ nm), est séparée entre hydrocarbures saturés et alcènes (**F1.1** ; élution entre Rf = Rf_{S8} et Rf = 1) et hydrocarbures aromatiques (**F1.2** ; élution entre Rf = 0 et Rf = $Rf_{DBA}/2$) (figure VI-2). Le soufre élémentaire S_8 (Rf ≈ 0,82) et le 1,2,5,6-dibenzanthracène (DBA, Rf ≈ 0,08) sont déposés comme références dans les marges de la plaque de CCM pour définir les zones de rétention des composés ciblés.

Une aliquote de la fraction **F2** (typiquement 10 mg au maximum) est fractionnée par CCM (éluant : DCM ; molécules de référence : friedeline et lupéol ; révélateur : acide phosphomolybdique, figure VI-2). La friedeline a un Rf ≈ 0,36, et le lupéol a un Rf ≈ 0,16. On obtient alors quatre fractions : une fraction « esters » **F2.1** (élution entre Rf = $Rf_{friedeline}$ + (1-$Rf_{friedeline}$)/2 et Rf = 1), une fraction « cétones » **F2.2** (élution entre Rf = $Rf_{lupéol}$ + ($Rf_{friedeline}$-$Rf_{lupéol}$)/2 et Rf = $Rf_{friedeline}$ + (1-$Rf_{frideline}$)/2), une fraction « alcools » **F2.3** (élution entre Rf = $Rf_{friedeline}$ + (1-$Rf_{frideline}$)/2 et Rf = $Rf_{lupéol}$ + ($Rf_{friedeline}$-$Rf_{lupéol}$)/2) et une fraction « acides »

F2.4 (élution entre Rf = 0 et Rf = $Rf_{lupéol}/2$). Une aliquote de la fraction **F2.3** est acétylée (cf. partie IV.1) puis purifiée sur colonne de silice (éluant : DCM/AcOEt 1/1 v/v) avant analyse par GC-MS. Une fraction polaire, non analysée par GC-MS, est éluée avec un mélange DCM/MeOH 6/4 v/v. Une aliquote de la fraction des acides **F2.4** est méthylée avant analyse par GC-MS.

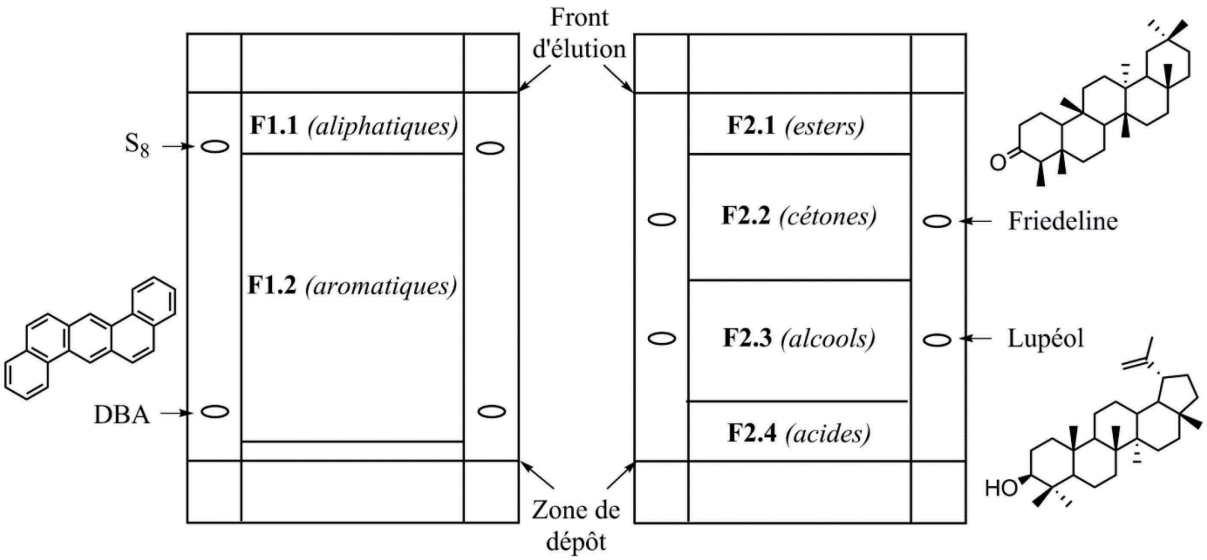


Figure VI-2 : Schéma de fractionnement des fractions F1 et F2 par CCM.

III.5. PRÉPARATION DES FRACTIONS À ANALYSER PAR GC-IRMS

La fraction **F1** ou **F1.1** est fractionnée par CCM (éluant : cyclohexane ; révélateur : UV, λ = 254 nm ; molécules de référence : 1,2,5,6 DBA ; Ethylnaphtalène (EN, Rf ≈ 0,33) ; 1-méthylphénanthrène (1-MP, Rf ≈ 0,57) et soufre S_8) et conduit à l'obtention de quatre fractions : fraction des « hydrocarbures aliphatiques » **F1iso.1** (élution entre Rf = Rf_{S8} et Rf = 1), fraction des « hydrocarbures monoaromatiques » **F1iso.2** (élution entre Rf = $Rf_{1\text{-}MP}$ + (Rf_{EN}-$Rf_{1\text{-}MP}$)/2 et Rf = Rf_{S8}), fraction des « hydrocarbures diaromatiques » **F1iso.3** (élution entre Rf = Rf_{DBA} + ($Rf_{1\text{-}MP}$-Rf_{DBA})/2 et Rf = $Rf_{1\text{-}MP}$ + (Rf_{EN}-$Rf_{1\text{-}MP}$)/2) et fraction des « hydrocarbures triaromatiques » **F1iso.4** (élution entre Rf = 0 et Rf = Rf_{DBA} + ($Rf_{1\text{-}MP}$-Rf_{DBA})/2) (figures VI-3 et VI-4). Idéalement, les fractions **F1iso.2** et **F1iso.3** peuvent être fractionnées de nouveau par CCM imprégnée au nitrate d'argent $AgNO_3$ 10% activée à 120 °C pendant 1 heure (éluant : DCM/cyclohexane 1/9) (Morris, 1966), ce qui permet une meilleure purification des 19- et 18-norabiétatriènes **H1** et **H3** et du tétrahydrorétène **H4** dans les échantillons de goudrons, riches en hydrocarbures aromatiques. Seuls les échantillons PixG1R1, PixG1R2 et PixG2R4 (figure VI-5) ont pu être traités par cette méthode lors de

cette étude, une mise au point du fractionnement et des références à utiliser étant nécessaire pour un usage à plus grande échelle.

Note : Certains composés sont parfois élués de telle sorte qu'ils sont identifiés dans deux fractions consécutives. Or, la vitesse d'élution des molécules dépend de leur composition isotopique, ce qui explique donc que la même molécule **A** n'aura pas exactement la même composition isotopique dans les deux fractions dans lesquelles elle est récupérée. On déterminera donc sa composition isotopique moyenne en pondérant les compositions isotopiques mesurées de **A** dans chacune des fractions par la proportion représentée par **A** dans chaque fraction déterminée par GC-FID.

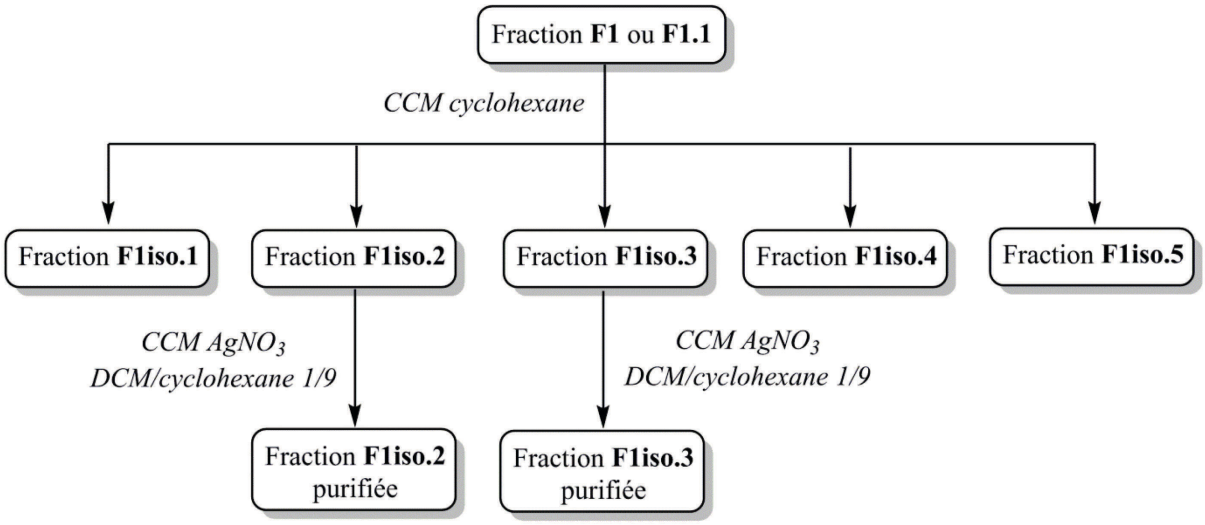


Figure VI-3 : Schéma de fractionnement de la fraction F1 ou F1.1 pour analyse des hydrocarbures aromatiques diterpéniques par GC-IRMS.

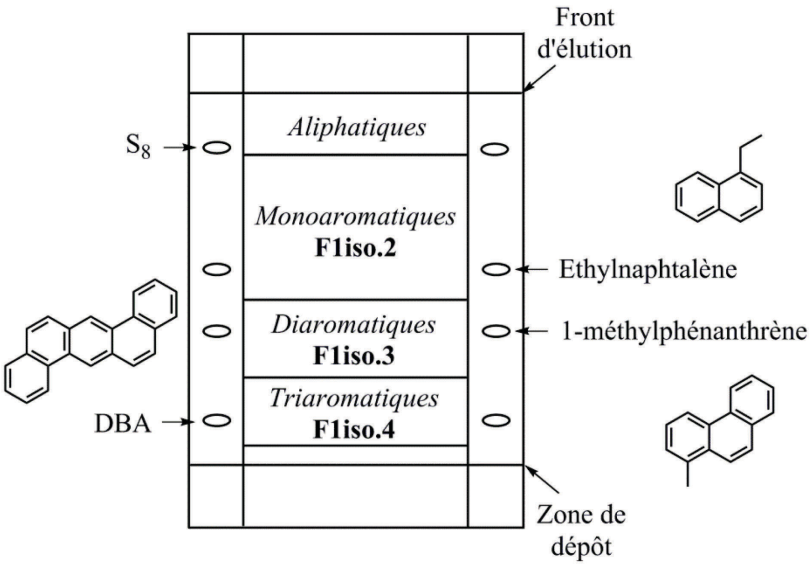


Figure VI-4 : Schéma de fractionnement de la fraction F1 ou F1.1 par CCM.

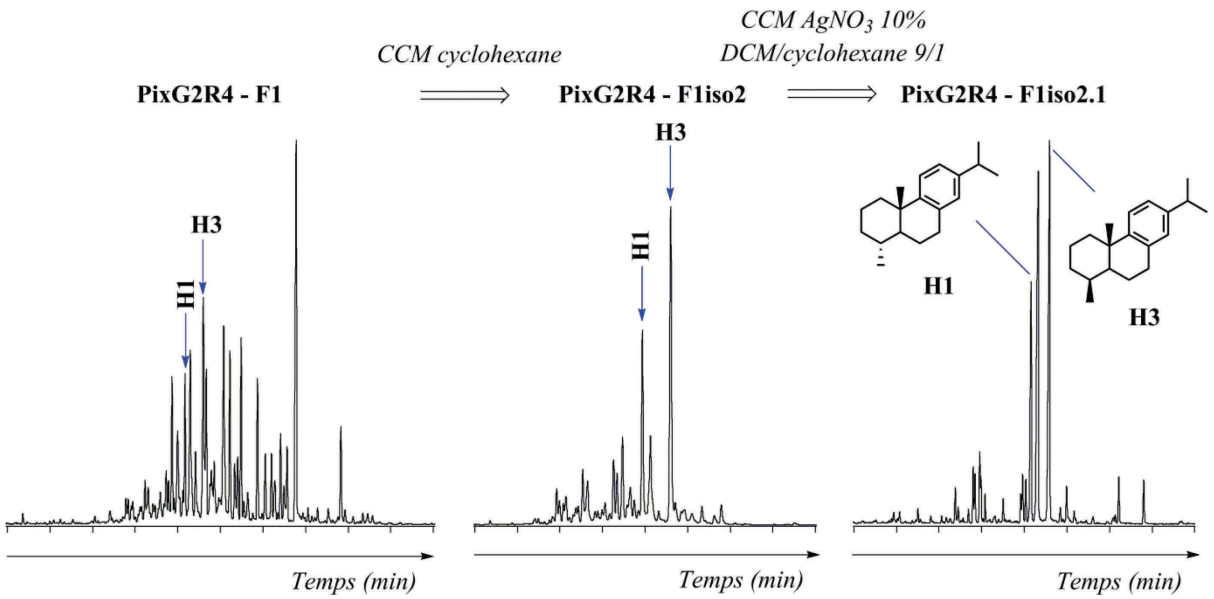


Figure VI-5 : Fractionnement de la fraction F1 de l'échantillon PixG2R4 par CCM successives ; étude des fractions résultantes par GC-MS.

IV. DÉRIVATIONS

Les opérations de dérivation s'avèrent nécessaires pour les fractions contenant des composés polaires portant des fonctions hydroxyles et / ou carboxyles afin d'améliorer leur comportement chromatographique vis-à-vis des appareillages utilisés.

IV.1. ACÉTYLATION

Les extraits organiques (pour analyse globale) ou les fractions **F2.3** (alcools) et **F3** (composés polaires) sont traités par un mélange comprenant 1 mL de pyridine et 1 mL d'anhydride acétique (ajoutés dans cet ordre) pendant 1h à 60 °C. Le mélange obtenu est traité par du méthanol à l'issue de cette étape de dérivation afin de faciliter l'élimination de l'anhydride acétique, notamment. L'excès de réactifs et le méthanol sont ensuite éliminés par évaporation sous flux d'azote.

IV.2. MÉTHYLATION

L'échantillon dissous dans du DCM ou du MeOH (extrait organique, fractions **F2.3** et **F3** après acétylation - cf. partie IV.1 - ou « fraction des acides » **F2.4**) est traité par une solution de diazométhane en excès dans de l'éther. Après une heure à température ambiante, l'excès de réactif et les solvants sont évaporés sous un flux d'azote.

IV.3. SILYLATION

Pour analyse par GC-IRMS, une aliquote de la « fraction des acides » **F2.3** est traitée par 40 µL de pyridine et 140 µL de bis-(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide (BSTFA) (ajoutés dans cet ordre) pendant 2h à 70 °C. Les réactifs sont ensuite éliminés par évaporation sous flux d'azote.

V. TRAITEMENTS CHIMIQUES

V.1. ÉLIMINATION DU SOUFRE PAR DU CUIVRE ACTIVÉ

Les échantillons de courois E-AG-4 et E-AG-5 s'avèrent contenir du soufre S_8, élément qu'il est nécessaire d'éliminer avant analyse par GC-FID et GC-MS. Pour cela est préparé dans un erlenmeyer du cuivre activé. On met tout d'abord du cuivre métallique (Cu 40 mesh 99,5%) en suspension pendant 5 minutes dans de l'acide chlorhydrique 6N (préparé par dilution d'HCl 37 % dans de l'eau distillée). Le cuivre est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de rinçage soit neutre. L'eau est éliminée par trois rinçages à l'acétone redistillé et le cuivre finalement nettoyé par trois rinçages au DCM redistillé. Le cuivre en suspension dans le DCM redistillé est ajouté à la fraction à traiter (**F1g** avant dérivation, cf. partie III.3, ou « fraction des hydrocarbures » **F1**, cf. partie III.4.1) et laissé en contact pendant 15 minutes. Le milieu réactionnel est filtré sur célite puis les solvants sont éliminés sous pression réduite.

V.2. RÉDUCTION PAR L'HYDRURE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM ($LiAlH_4$ OU LAH)

Une série de molécules diagnostiques de Pinacées avait été mise en évidence dans la fraction de polarité des esters de la plupart des échantillons de résines et goudrons. Une analyse par GC-TOF-MS avait permis de supposer que ces composés présentaient des structures chimiques de type esters. Afin d'identifier les deux contreparties de ces esters, une dégradation chimique par LAH d'une fraction contenant ces molécules a été mise en œuvre.

Un excès de LAH est lavé par trois fois au pentane (purifié au préalable sur colonne de silice sèche très active) puis ajouté à la fraction à traiter solubilisée dans l'éther. Après 30 minutes à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur de l'eau bidistillée refroidie dans un bain de glace. La phase organique est extraite au DCM puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

VI. SYNTHÈSE DES DÉHYDROABIÉTATES DES ALKYLMÉTHOXYPHÉNOLS E1 ET E3

VI.1. SYNTHÈSE DE L'ACIDE DÉHYDROABIÉTIQUE

Le protocole de synthèse de l'acide déhydroabiétique (DHA) est adapté de Portugal et al. (2005) (figure VI-6).

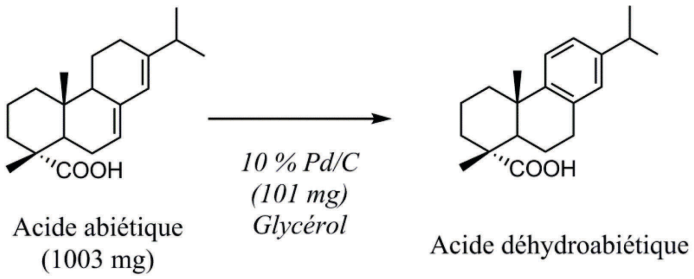


Figure VI-6 : Schéma de synthèse de l'acide déhydroabiétique.

Dans un ballon monocol à fond rond de contenance 20 mL équipé d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant droit à eau sont placés 1003 mg d'acide abiétique (technique 70 %, Lancaster synthesis), une quantité équimolaire de glycérol ainsi que 101 mg de palladium sur charbon (10% Pd/C, Aldrich). La réaction est conduite sous atmosphère d'azote sous agitation dans un bain thermostaté à 190 °C pendant 2h30. Le mélange final est solubilisé dans l'acétate d'éthyle puis le catalyseur est éliminé par filtration sur célite. Le glycérol est quant à lui éliminé par extraction de la phase organique à l'eau distillée acidifiée (pH = 1) - afin de conserver l'acide déhydroabiétique dans la phase organique -, elle-même extraite par trois fois à l'AcOEt. La phase organique est alors lavée par 10 mL d'eau bisditillée (x 3), jusqu'à ce que le pH des eaux de lavages soit neutre, puis séchée sur $MgSO_4$ et filtrée sous vide. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite et une aliquote du mélange brut résultant (1171 mg) est analysée par GC-FID et GC-MS après méthylation par le diazométhane (cf. partie IV.2). L'acide déhydroabiétique est purifié par chromatographie sur colonne de silice sèche (d_c = 5 cm, h_s = 15 cm). Une première fraction est éluée avec 100 mL de DCM/AcOEt 95/5 et n'est pas conservée. Une fraction **2** est éluée avec 100 mL de DCM/AcOEt ($1/2V_m$; 95/5 v/v) et contient 500 mg de DHA à 80 % de pureté environ, conservé pour la synthèse des esters d'acide déhydroabiétique et d'alkylméthoxyphénols **E1** et **E3**.

VI.2. SYNTHÈSE DU DÉHYDROABIÉTATE DE 4-MÉTHYL-2-MÉTHOXYPHÉNOL E1

Dans un pilulier sont mélangés 60 mg de DHA synthétisé au préalable (cf. partie VI.1), 176 mg de 4-méthyl-2-méthoxyphénol (Sigma Aldrich) et 5 billes de tamis

moléculaires 3Å. Le mélange est placé sous flux d'azote avant ajout de 50 µL d'acide sulfurique H_2SO_4 95%. La réaction est conduite en pilulier fermé à 100 °C pendant 4 heures. La phase organique est extraite avec 10 mL de DCM (x 3) puis lavée avec 10 mL d'eau bidistillée (x 3). Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite.

Un premier fractionnement du produit brut obtenu est réalisé par chromatographie sur colonne de silice sèche (d_c = 2,6 cm, h_s = 6 cm, V_m = 21,2 mL) par élution d'une fraction **F1** au DCM/cyclohexane (8/2 v/v, 8,8 mL) Après fractionnement par CCM (éluant : cyclohexane/AcOEt 95/5, révélateur : UV, $Rf_{\mathbf{E1}}$=0,34) 1,7 mg de composé **E1** sont obtenus (2 %).

E1 (figure VI-7) est caractérisé par DI/EI-MS et RMN (^1H et ^{13}C).

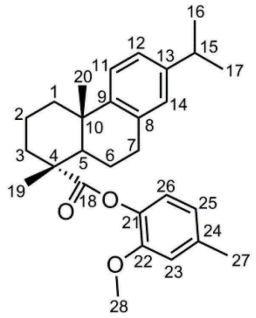


Figure VI-7 : Structure du déhydroabiétate de 4-méthyl-2-méthoxyphénol E1.

^{1}H-RMN (500 MHz ; CD_2Cl_2) : 1,20 (6H, d, *J* = 7 Hz, H-16, H-17), 1,24 (3H, s), 1,35 (3H, s), entre 1,70 et 1,94 (6H, m), 2,04 (1H, ddd, *J* = 4,5 ; 12,5, 12,5 Hz), 2,34 (3H, s, H-27), 2,35 (1H, m), 2,39 (1H, dd, *J* = 2,5 ; 12,5 Hz, H-5), 2,81 (1H, sp, *J* = 7 Hz, H-15), 2,92 (2H, m, H-7), 3,77 (3H, s, H-28), 6,74 (1H, dd, *J* = 1,5 ; 8 Hz, H-25), 6,80 (2H, H-23, H-26), 6,90 (1H, d, *J* = 1,5 Hz, H-14), 6,98 (1H, dd, *J* = 1,5 ; 8 Hz, H-12), 7,18 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-11).

^{13}C-RMN (500 MHz ; CD_2Cl_2) : 16,9 ; 19,0 ; 21,5 ; 22,0 ; 24,2 (C-16, C-17) ; 25,3 ; 30,5 ; 33,9 ; 36,9 ; 37,4 ; 38,5 ; 45,4 ; 48,3 ; 56,1 (C-28) ; 113,7 ; 121,3 ; 122,6 ; 124,2 ; 124,5 ; 127,2 ; 135,3 ; 137,0 ; 138,4 ; 146,2 ; 147,5 ; 151,3 ; 177,1 (C-18).

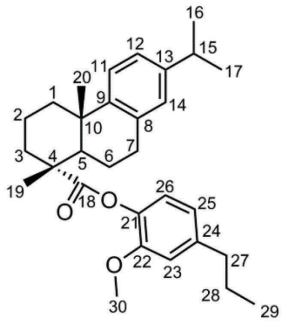
MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) : [M^+] 420 (5), 255 (12), 239 (35), 185 (19), 173 (90), 138 (100).

VI.3. SYNTHÈSE DU DÉHYDROABIÉTATE DE 4-PROPYL-2-MÉTHOXYPHÉNOL E3

La synthèse du déhydroabiétate de 4-propyl-2-méthoxyphénol **E3** est conduite selon le même protocole que celui décrit pour **E1** (cf. partie VI.2), à partir de 68 mg de DHA et 198

mg de 4-propyl-2-méthoxyphénol (Sigma Aldrich). Le brut réactionnel obtenu est fractionné par chromatographie sur colonne de silice sèche (d_c = 2,6 cm, h_s = 6 cm, V_m = 21 mL) par élution d'une fraction **F1** avec du DCM (4 mL), contenant le déhydroabiétate de 4-propyl-2-méthoxyphénol **E3**. Une seconde fraction contenant du produit résiduel **E3** éluée avec du DCM (5 mL) est purifiée de nouveau par chromatographie sur colonne (d_c = 1,3 cm, h_s = 4,5 cm, V_m = 4,4 mL) par élution au DCM/cyclohexane (8/2 v/v, 2,2 mL). 2,9 mg de composé **E3** sont obtenus (2,9 %).

E3 (figure VI-8) est caractérisé par DI/EI-MS et RMN (^{1}H et ^{13}C).



E3

Figure VI-8 : Structure du déhydroabiétate de 4-propyl-2-méthoxyphénol E3.

^{1}H-RMN (500 MHz ; CD_2Cl_2) : 0,95 (3H, t, *J* = 7,5 Hz, H-29), 1,20 (6H, d, *J* = 7 Hz, H-16, H-17), 1,25 (3H, s), 1,35 (3H, s), 1,64 (2H, td, *J* = 7,5 ; 7,5 Hz, H-28), entre 1,70 et 1,94 (6H, m), 2,35 (1H, m), 2,03 (1H, ddd, *J* = 3,5 ; 13, 13 Hz), 2,38 (1H, dd, *J* = 2 ; 13 Hz, H-5), 2,57 (2H, t, *J* = 7,5 Hz, H-27), 2,81 (1H, sp, *J* = 7 Hz, H-15), 2,93 (2H, m, H-7), 3,78 (3H, s, H-30), 6,74 (1H, dd, *J* = 2 ; 8 Hz, H-25), 6,80 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-23), 6,82 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-26), 6,89 (1H, d, *J* = 1,5 Hz, H-14), 6,98 (1H, dd, *J* = 1,5 ; 8 Hz, H-12), 7,18 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-11).

^{13}C-RMN (500 MHz ; CD_2Cl_2) : 13,6 ; 16,5 ; 18,6 ; 21,6 ; 23,8 (C-16, C-17) ; 24,7 ; 24,9 ; 30,1 ; 33,5 ; 36,5 ; 36,9 ; 37,9 ; 38,1 ; 45,0 ; 47,8 ; 55,6 (C-30) ; 112,6 ; 120,3 ; 122,2 ; 123,8 ; 124,2 ; 126,9 ; 134,8 ; 138,0 ; 141,5 ; 145,8 ; 147,0 ; 150,9 ; 176,7 (C-18).

MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) : [M^+] 448 (3), 255 (8), 239 (18), 185 (14), 173 (73), 166 (100), 137 (12).

VII. PURIFICATION DU 18-NORABIÉTATRIÈNE H3

Le 18-norabiétatriène **H3** a été isolé au laboratoire d'un échantillon de bois de *Pinus sylvestris*. Ce bois ancien (entre 4000 et 14000 ans) provient du bassin versant du Buech (Alpes de Haute-Provence), où il a été conservé dans des colluvions (dépôts fins formés par déplacement de produits d'érosion sous l'influence de la gravité) holocènes, dans des conditions réductrices (Miramont et al., 2000). Le protocole d'isolement est le suivant :

Un extrait organique est préparé à partir de 8,5 g de bois ancien mélangé à de la terre par extraction avec 200 mL d'un mélange DCM/MeOH (3/1 v/v, 15 minutes aux ultra-sons, × 2). 226 mg d'extrait organique sont récupérés puis adsorbés sur silice avant fractionnement sur colonne de silice sèche (V_m = 28 mL). Quatre fractions sont successivement éluées par 15 mL de n-hexane. La deuxième fraction éluée (1 mg) contient le composé ciblé purifié à 95 %.

Les spectres de masse et de RMN du 18-norabiétatriène **H3** sont disponibles en annexe 11.

Références bibliographiques



ADLER, E. (**1977**), « Lignin chemistry—past, present and future », *Wood Science and Technology*, vol. 11, pp. 169‑218.

AGRAWAL, P.K. et RASTOGI, R.P. (**1984**), « Chemistry of the true cedars », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 12, pp. 133‑144.

AKSAMIJA, A. (**2012**), *Étude chimique des matériaux résineux : oliban, dammar et mastic : application à des prélèvements artistiques et archéologiques*, Thèse de doctorat, Avignon, Université d'Avignon, 255 p.

ALEXANDER, R., BASTOW, T.P., FISHER, S.J. et KAGI, R.I. (**1995**), « Geosynthesis of organic compounds: II. Methylation of phenanthrene and alkylphenanthrenes », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, pp. 4259‑4266.

ALEXANDER, R., BERWICK, L. et PIERCE, K. (**2011**), « Single carbon surface reactions of 1-octadecene and 2,3,6-trimethylphenol on activated carbon: Implications for methane formation in sediments », *Organic Geochemistry*, vol. 42, pp. 540‑547.

ALMENDROS, G., SANZ, J. et VELASCO, F. (**1996**), « Signatures of lipid assemblages in soils under continental Mediterranean forests », *European Journal of Soil Science*, vol. 47, pp. 183‑196.

ANAND, B.P., SARAVANAN, C.G. et SRINIVASAN, C.A. (**2010**), « Performance and exhaust emission of turpentine oil powered direct injection diesel engine », *Renewable Energy*, vol. 35, pp. 1179‑1184.

ANDERSEN, N., PAUL, H.A., BERNASCONI, S.M., MCKENZIE, J.A., BEHRENS, A., SCHAEFFER, P. et ALBRECHT, P. (**2001**), « Large and rapid climate variability during the Messinian salinity crisis: Evidence from deuterium concentrations of individual biomarkers », *Geology*, vol. 29, pp. 799‑802.

ANDERSON, K.B., WINANS, R.E. et BOTTO, R.E. (**1992**), « The nature and fate of natural resins in the geosphere—II. Identification, classification and nomenclature of resinites », *Organic Geochemistry*, vol. 18, pp. 829‑841.

ANDERSON, K.B. (**1993**), « The nature and fate of natural resins in the geosphere-III. Re-evaluation of the structure and composition of Highgate Copalite and Glessite », *Organic Geochemistry*, vol. 20, pp. 1027‑1038.

ANDRÉ, J. (**1964**), « La résine et la poix dans l'antiquité. Technique et terminologie », *L'Antiquité Classique*, vol. 33, pp. 86‑97.

ANDRÉ, J. et LEVADOUX, L. (**1964**), « La vigne et le vin des Allobroges », *Journal des Savants*, vol. 3, pp. 169‑181.

ARECHE, C., RODRÍGUEZ, J.A., RAZMILIC, I., YÁÑEZ, T., THEODULOZ, C. et SCHMEDA-HIRSCHMANN, G. (**2007**), « Gastroprotective and cytotoxic effect of semisynthetic ferruginol derivatives », *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 59, pp. 289‑300.

ARI, S., KARGIOĞLU, M., TEMEL, M. et KONUK, M. (**2014**), « Traditional tar production from the Anatolian black pine [*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe var. *pallasiana*] and its usages in Afyonkarahisar, Central Western Turkey », *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, vol. 10, pp. 29‑37.

ARRABAL, C., CORTIJO, M., DE SIMÓN, B.F., GARCÍA VALLEJO, M.C. et CADAHÍA, E. (**2005**), « Differentiation among five Spanish *Pinus pinaster* provenances based on its oleoresin terpenic composition », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 33, pp. 1007‑1016.

ARRABAL, C., GARCÍA-VALLEJO, M., CADAHIA, E., CORTIJO, M. et SIMÓN, B. (**2012**), « Characterization of two chemotypes of *Pinus pinaster* by their terpene and acid patterns in needles », *Plant Systematics & Evolution*, vol. 298, pp. 511‑522.

AUBAILE-SALLENAVE, F. (**1987**), *Bois et bateaux du Viêtnam*, Brown, D. (éd.), Société d'études Linguistiques et Anthropologiques de France, Paris, Ethnosciences, 244 p.

AUFAN, R. et THIERRY, F. (**1990**), *Histoire des produits résineux landais: (goudrons, poix et brays gras depuis l'antiquité, en Buch, Born et Marensin)*, 51 cours Tartas, 33120 Arcachon, Société Historique et Archéologique d'Arcachon et du Pays de Buch, Regards sur le pays de Buch, 191 p.

BAETEN, J., JERVIS, B., DE VOS, D. et WAELKENS, M. (**2013**), « Molecular evidence for the mixing of meat, fish and vegetables in Anglo-Saxon coarseware from Hamwic, UK », *Archaeometry*, vol. 55, pp. 1150‑1174.

BAI, X., KIM, K.H., BROWN, R.C., DALLUGE, E., HUTCHINSON, C., LEE, Y.J. et DALLUGE, D. (**2014**), « Formation of phenolic oligomers during fast pyrolysis of lignin », *Fuel*, vol. 128, pp. 170‑179.

BARDYSHEV, I.I., BULGAKOV, A.N. et PERTSOVSKII, A.L. (**1970**), « Quantitative composition of the resin acids produced by the coniferous species of the USSR », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 6, pp. 556‑558.

BARNES, M.A. et BARNES, W.C. (**1983**), « Oxic and anoxic diagenesis of diterpenes in lacustrine sediments », *dans* Bjorøy, M., Albrecht, C. et Cornford, C. (éds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981 : proceedings of the 10th International Meeting on Organic Geochemistry, University of Bergen, Norway, 14-18 September 1981*, Chichester, New York, John Wiley & Sons, pp. 289‑298.

BARTOLOMEI, A. (**2011**), « Cadix et la Méditerranée à la fin du XVIIIe siècle », *dans La Méditerranée dans les circulations atlantiques au XVIIIe siècle*, Presses Université Paris-Sorbonne, Paris, France, Revue d'Histoire Maritime, pp. 173‑209.

BASCH, L. (**1986**), « Note sur le calfatage : la chose et le mot », *Archaeonautica*, vol. 6, pp. 187‑198.

BASTIEN, C. (**2011**), *Étude chimique des substances contenues dans une collection exceptionnelle de poteries provenant de Deir el-Médineh (Egypte) : une population et ses produits*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université de Strasbourg, 346 p.

BASTOW, T.P., VAN AARSSEN, B.G.K., ALEXANDER, R. et KAGI, R.I. (**1999**), « Biodegradation of aromatic land-plant biomarkers in some Australian crude oils », *Organic Geochemistry*, vol. 30, pp. 1229‑1239.

BASTOW, T.P., SINGH, R.K., VAN AARSSEN, B.G.K., ALEXANDER, R. et KAGI, R.I. (**2001**), « 2-Methylretene in sedimentary material : a new higher plant biomarker », *Organic Geochemistry*, vol. 32, pp. 1211‑1217.

BAUMER, U., DIETEMANN, P. et KOLLER, J. (**2009**), « Identification of resinous materials on 16th and 17th century reverse-glass objects by gas chromatography/mass spectrometry », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 284, pp. 131‑141.

BECK, C.W. et BORROMEO, C. (**1990**), « Ancient pine pitch : Technological perspectives from a Hellenistic shipwreck », *Masca Research Papers in Science and Archaeology*, vol. 7, pp. 51‑58.

BECK, C.W., STOUT, E.C. et JÄNNE, P. (**1997**), « The pyrotechnology of pine tar and pitch inferred from quantitative analyses by gas chromatography-mass spectrometry and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993*, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 181‑192.

BECK, C.W., STOUT, E.C., BINGHAM, J., LUCAS, J. et PUROHIT, V. (**1999**), « Central european pine tar technologies », *Ancient Biomolecules*, vol. 2, pp. 281‑293.

BECK, C.W., STOUT, E.C., LEE, K., TODTENHAUPT, D. et KURZWEIL, A. (**2002**), « Ancient pine tar technology: correlations between manufacturing methods and composition », *dans* Jerem, E. et Biro, K.T. (éds.), *Archaeometry 98 : Proceedings of the 31st symposium, Budapest, April 26 - May 3, 1998*, Archaeopress, Oxford, Archaeolingua, BAR - Central European Series 1, pp. 179‑184.

BEGHIN, A. (**2003**), *Apport de mesures rhéologiques et de pelage à l'analyse de la rupture de liants bitumineux*, Thèse de doctorat, Paris, France, Université Pierre et Marie Curie, 190 p.

BEHRENS, A., SCHAEFFER, P., BERNASCONI, S. et ALBRECHT, P. (**2000**), « 7,11-cyclobotryococca-5,12,26-triene, a novel botryococcene-related hydrocarbon occurring in natural environments », *Organic Letters*, vol. 2, pp. 1271‑1274.

BELL, L.S., LEE THORP, J.A. et ELKERTON, A. (**2009**), « The sinking of the Mary Rose warship: a medieval mystery solved? », *Journal of Archaeological Science*, vol. 36, pp. 166‑173.

BELT, S.T., ALLARD, W.G., MASSÉ, G., ROBERT, J.-M. et ROWLAND, S.J. (**2000**), « Highly branched isoprenoids (HBIs): Identification of the most common and abundant sedimentary isomers », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, pp. 3839‑3851.

BENNETT, B. et LARTER, S.R. (**2008**), « Biodegradation scales: Applications and limitations », *Organic Geochemistry*, vol. 39, pp. 1222‑1228.

BENSON, G.G., HEMINGWAY, S.R. et LEACH, F.N. (**1978**), « Composition of the wrappings of an ancient egyptian mummy », *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 30, pp. 78P‑78P.

BERNARD-DAGAN, C., FILLON, C., PAULY, G., BARADAT, P. et ILLY, G. (**1971**), « Les terpènes du pin maritime : aspects biologiques et génétiques. I. — variabilité de la composition monoterpénique dans un individu, entre individus et entre provenances », *Annals of Forest Science*, vol. 28, pp. 223‑258.

BÉRUBÉ-GAGNON, J. (**2006**), « Isolation et identification de composés antibiotiques des écorces de *Picea mariana* », Mémoire de maîtrise, Chicoutimi, Canada, Université du Québec, 66 p.

BIJU-DUVAL, B. (**1999**), *Géologie sédimentaire*, Technip, Paris, Publications de l'Institut français du pétrole. École du pétrole et des moteurs, 744 p.

BLUCK, B.J. (**1969**), « Introduction to sedimentology », *dans* Eglinton, G. et Murphy, M.T.J. (éds.), *Organic geochemistry : Methods and results*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 245‑261.

BOËDA, E., CONNAN, J., DESSORT, D., MUHESEN, S., MERCIER, N., VALLADAS, H. et TISNÉRAT, N. (**1996**), « Bitumen as a hafting material on Middle Palaeolithic artefacts », *Nature*, vol. 380, pp. 336‑338.

BOHLMANN, J., MEYER-GAUEN, G. et CROTEAU, R. (**1998**), « Plant terpenoid synthases: Molecular biology and phylogenetic analysis », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 95, pp. 4126‑4133.

BOL'SHAKOVA, V.I., KHAN, V.A., DUBOVENKO, Z.V., SHMIDT, É.N. et PENTEGOVA, V.A. (**1980**), « Terpenoids of the oleoresin of the larch growing in Kamchatka », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 16, pp. 251‑254.

BOL'SHAKOVA, V.I., KHAN, V.A., DUBOVENKO, Z.V., SHMIDT, É.N. et PENTEGOVA, V.A. (**1985**), « Terpenoids of the oleoresin of *Larix leptolepis* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 21, pp. 801‑802.

BOL'SHAKOVA, V.I., DEMENKOVA, L.I., SHMIDT, É.N. et PENTEGOVA, V.A. (**1987**), « Resin acids of the oleoresins of conifers growing in Transcarpathia », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 23, pp. 173‑175.

BONADUCE, I. et COLOMBINI, M.P. (**2004**), « Characterisation of beeswax in works of art by gas chromatography–mass spectrometry and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry procedures », *Journal of Chromatography A*, vol. 1028, pp. 297‑306.

BORDOLOI, M., SHUKLA, V.S., NATH, S.C. et SHARMA, R.P. (**1989**), « Naturally occurring cadinenes », *Phytochemistry*, vol. 28, pp. 2007‑2037.

BOSCHKER, H.T.S. et MIDDELBURG, J.J. (**2002**), « Stable isotopes and biomarkers in microbial ecology », *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 40, pp. 85‑95.

BOSSARD, N., JACOB, J., LE MILBEAU, C., LALLIER-VERGÈS, E., TERWILLIGER, V.J. et BOSCARDIN, R. (**2011**), « Variation in δD values of a single, species-specific molecular biomarker: a study of miliacin throughout a field of broomcorn millet (Panicum miliaceum L.) », *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 25, pp. 2732‑2740.

BREBU, M. et VASILE, C. (**2010**), « Thermal degradation of lignin - a review », *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 44, pp. 353‑363.

BRUGNOLI, E. et FARQUHAR, G.D. (**2000**), « Photosynthetic fractionation of carbon isotopes », *dans* Leegood, R.C., Sharkey, T.D. et Von Caemmerer, S. (éds.), *Photosynthesis : Physiology and metabolism*, Pays-Bas, Kluwer Academic Publishers, Advances in Photosynthesis and Respiration, pp. 399‑434.

BRUNETON, J. (**2008**), *Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants (2e éd.)*, Lavoisier, Paris, Technique & documentation, 1136 p.

BRUNI, S. et GUGLIELMI, V. (**2014**), « Identification of archaeological triterpenic resins by the non-separative techniques FTIR and ^{13}C NMR: The case of *Pistacia* resin (mastic) in comparison with frankincense », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 121, pp. 613‑622.

BROWN, K.M., CONNAN, J., POISTER, N.W., VELLANOWETH, R.L., ZUMBERGE, J. et ENGEL, M.H. (**2014**), « Sourcing archaeological asphaltum (bitumen) from the California Channel Islands to submarine seeps », *Journal of Archaeological Science*, vol. 43, pp. 66‑76.

BUC'HOZ, P.-J. (**1784**), Toilette et laboratoire de Flore, réunis en faveur du beau sexe, ou Essai sur les plantes qui peuvent servir d'ornement aux dames, & qui sont utiles dans la distillation, contenant des différentes manières de préparer les essences, pommades, rouges, poudres, jards, eaux de senteur, liqueurs, rotafias, huiles, eaux cosmétiques & officinales, &c, Paris, rue de la Harpe, la première porte cochère après le Collège de Harcourt, Chez l'auteur, 368 p.

BUC'HOZ, P.-J. (**1806**), Dissertations sur le cèdre du Liban, le platane et le cytise; arbres très-intéressans, et qui méritent d'être cultivés en France, non-seulement par leur port majestueux et par leur décoration dans nos forêt, mais encore par les avantages réels qu'ils nous présentent pour l'Agriculture ét les Arts, leur culture étant d'ailleurs très facile (2è ed. revue, corrigée et augmentée), Paris, rue de l'Ecole-de-Médecine, n°20, Aux frais de Mme Buc'hoz, 96 p.

BURGER, P. (**2008**), *Caractérisation moléculaire de résines végétales archéologiques et actuelles : étude de résines de Dipterocarpaceae*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université de Strasbourg, 248 p.

BURGER, P., CHARRIÉ-DUHAUT, A., CONNAN, J., FLECKER, M. et ALBRECHT, P. (**2009**), « Archaeological resinous samples from Asian wrecks: Taxonomic characterization by GC–MS », *Analytica Chimica Acta*, vol. 648, pp. 85‑97.

BURGER, P., CHARRIÉ-DUHAUT, A., CONNAN, J. et ALBRECHT, P. (**2011**), « Taxonomic characterisation of fresh *Dipterocarpaceae* resins by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS): providing clues for identification of unknown archaeological resins », *Archaeological and Anthropological Sciences*, vol. 3, pp. 185‑200.

BURGOYNE, T.W. et HAYES, J.M. (**1998**), « Quantitative production of H_2 by pyrolysis of gas chromatographic effluents », *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 5136‑5141.

BURRI, S. (**2010**), « Production et commerce de la poix et de l'huile de cade en basse Provence au Moyen Âge », *Anthropobotanica*, vol. 1, pp. 3‑17.

CANE, D.E. (**1990**), « Enzymic formation of sesquiterpenes », *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 1089‑1103.

CANNAC, M., BARBONI, T., FERRAT, L., BIGHELLI, A., CASTOLA, V., COSTA, J., TRECUL, D., MORANDINI, F. et PASQUALINI, V. (**2009**), « Oleoresin flow and chemical composition of Corsican pine (*Pinus nigra* subsp. *laricio*) in response to prescribed burnings », *Forest Ecology and Management*, vol. 257, pp. 1247‑1254.

CAPITAN, L. (**1916**), « Quelques observations sur les chiens et le vin à l'époque gallo-romaine », *Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres*, vol. 60, pp. 66‑83.

CARPY, A. et MARCHAND-GENESTE, N. (**2003**), « Molecular characterization of retene derivatives obtained by thermal treatment of abietane skeleton diterpenoids », *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 635, pp. 45‑53.

CARRIÈRE, E.A. (**1867**), Traité général des conifères; ou, Description de toutes les espèces et variétés de ce genre aujourd'hui connues, avec leur synonymie, l'indication des procédés de culture et de multiplication qu'il convient de leur appliquer., Nouv. éd., revue, corrigée et considérablement augmentée par l'auteur., Paris, rue de Buffon, 53, et dans les principales librairies, Chez l'Auteur, 530 p.

CARROLL, J.F., TABANCA, N., KRAMER, M., ELEJALDE, N.M., WEDGE, D.E., BERNIER, U.R., COY, M., BECNEL, J.J., DEMIRCI, B., BAŞER, K.H.C., ZHANG, J. et ZHANG, S. (**2011**), « Essential oils of *Cupressus funebris*, *Juniperus communis*, and *J. chinensis* (*Cupressaceae*) as repellents against ticks (*Acari: Ixodidae*) and mosquitoes (*Diptera: Culicidae*) and as toxicants against mosquitoes », *Journal of Vector Ecology*, vol. 36, pp. 258‑268.

CARTER, R. (**2006**), « Boat remains and maritime trade in the Persian Gulf during the sixth and fifth millennia B. C. », *Antiquity*, vol. 80, pp. 52‑63.

CARTONI, G., RUSSO, M.V., SPINELLI, F. et TALARICO, F. (**2004**), « GC-MS characterisation and identification of natural terpenic resins employed in works of art », *Annali di Chimica*, vol. 94, pp. 767‑782.

CASTRO, M.A., GORDALIZA, M., MIGUEL DEL CORRAL, J.M. et FELICIANO, A.S. (**1996**), « The distribution of lignanoids in the order *Coniferae* », *Phytochemistry*, vol. 41, pp. 995‑1011.

CHAMBERS, E. (1728), Cyclopædia, or, An universal dictionary of arts and sciences : containing the definitions of the terms, and accounts of the things signify'd thereby, in the several arts, both liberal and mechanical, and the several sciences, human and divine : the figures, kinds, properties, productions, preparations, and uses, of things natural and artificial : the rise, progress, and state of things ecclesiastical, civil, military, and commercial : with the several systems, sects, opinions, &c. among philosophers, divines, mathematicians, physicians, antiquaries, criticks, & c : the whole intended as a course of antient and modern learning, London, Printed for J. and J. Knapton [and 18 others].

CHANG, T.-L., MEAD, T.E. et ZINKEL, D.F. (1971), « Mass spectra of diterpene resin acid methyl esters », *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 48, pp. 455‑461.

CHARRIÉ-DUHAUT, A. (1999), *Etude des processus d'oxydation abiotique de bitumes petroliers en conditions naturelles et simulées*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 318 p.

CHARRIÉ-DUHAUT, A., LEMOINE, S., ADAM, P., CONNAN, J. et ALBRECHT, P. (2000), « Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions », *Organic Geochemistry*, vol. 31, pp. 977‑1003.

CHARRIÉ-DUHAUT, A., BURGER, P., MAURER, J., CONNAN, J. et ALBRECHT, P. (2009a), « Molecular and isotopic archaeology: Top grade tools to investigate organic archaeological materials », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 12, pp. 1140‑1153.

CHARRIÉ-DUHAUT, A., CONNAN, J., DARNELL, M., SPANGENBERG, J., SZYMCZYK, E., BISSADA, A. et ALBRECHT, P. (2009b), « Molecular and isotopic characterization of organic samples from the wreck of the Saint-Etienne merchant ship (XVIIIth century): Identification of pitch, fat, hair and sulfur », *Organic Geochemistry*, vol. 40, pp. 647‑665.

CHARRIÉ-DUHAUT, A., CONNAN, J. et BASTIEN, C. (2011), « Molecular data: Clues to trace the origin of archaeological organic materials », *Annales d'Université « Valahia » Targoviste - Section d'Archéologie et d'Histoire*, vol. 13, pp. 7‑24.

CHARRIÉ-DUHAUT, A., PORRAZ, G., CARTWRIGHT, C.R., IGREJA, M., CONNAN, J., POGGENPOEL, C. et TEXIER, P.-J. (2013), « First molecular identification of a hafting adhesive in the Late Howiesons Poort at Diepkloof Rock Shelter (Western Cape, South Africa) », *Journal of Archaeological Science*, vol. 40, pp. 3506‑3518.

CHAW, S.M., LONG, H., WANG, B.S., ZHARKIKH, A. et LIE, W.H. (1993), « The phylogenetic position of *Taxaceae* based on 18S rRNA sequences », *Journal of Molecular Evolution*, vol. 37, pp. 624‑630.

CHIRKOVA, M.A., GORBUNOVA, A.E., LISINA, A.I. et PENTEGOVA, V.A. (1966), « The neutral substances of the oleoresin of *Abies sibirica* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 2, pp. 77‑80.

CHEN, F., THOLL, D., BOHLMANN, J. et PICHERSKY, E. (2011), « The family of terpene synthases in plants: a mid-size family of genes for specialized metabolism that is highly

diversified throughout the kingdom: Terpene synthase family », *The Plant Journal*, vol. 66, pp. 212‑229.

CHEN, G.-F. (**1992**), « Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings », *Progress in Organic Coatings*, vol. 20, pp. 139‑167.

CHEN, Y.X., ZHAO, Z.D., GU, Y. et LU, Y.J. (**2013**), « Study on thermal isomerization of isopimaric acid », *Advanced Materials Research*, vol. 634-638, pp. 440‑444.

CHIKARAISHI, Y. et NARAOKA, H. (**2001**), « Organic hydrogen-carbon isotope signatures of terrestrial higher plants during biosynthesis for distinctive photosynthetic pathways », *Geochemical Journal*, vol. 35, pp. 451‑458.

CHIKARAISHI, Y., NARAOKA, H. et POULSON, S.R. (**2004**), « Hydrogen and carbon isotopic fractionations of lipid biosynthesis among terrestrial (C3, C4 and CAM) and aquatic plants », *Phytochemistry*, vol. 65, pp. 1369‑1381.

CHOMEL, P.J.B. (**1782**), Abrégé de l'histoire des plantes usuelles: dans lequel on donne leurs noms différents, tant françois que latins : la manière de s'en servir, la dose et les principales compositions de pharmacie dans lesquelles on les emploie, Paris, chez les Libraires Associés, 708 p.

CHRISTENHUSZ, M., REVEAL, J., FARJON, A., GARDNER, M.F., MILL, R.R. et CHASE, M.W. (**2011**), « A new classification and linear sequence of extant gymnosperms », *Phytotaxa*, vol. 19, pp. 55‑70.

CHRISTOPHER, L.P., YAO, B. et JI, Y. (**2014**), « Lignin biodegradation with laccase-mediator systems », *Bioenergy and Biofuels*, vol. 2, pp. 1-13.

CHUNG, J.L., SNAJBERK, K. et ZAVARIN, E. (**1974**), « Chemical composition of the cortical essential oil from *Abies balsamea* », *Phytochemistry*, vol. 13, pp. 179‑183.

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 USA*, vol. 110, pp. 20392‑20395.

COLLISTER, J.W., RIELEY, G., STERN, B., EGLINTON, G. et FRY, B. (**1994**), « Compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms », *Organic Geochemistry*, vol. 21, pp. 619‑627.

COLOMBINI, M.P., MODUGNO, F., GIANNARELLI, S., FUOCO, R. et MATTEINI, M. (**2000a**), « GC-MS characterization of paint varnishes », *Microchemical Journal*, vol. 67, pp. 385‑396.

COLOMBINI, M.P., MODUGNO, F., SILVANO, F. et ONOR, M. (**2000b**), « Characterization of the balm of an Egyptian mummy from the seventh century B.C. », *Studies in Conservation*, vol. 45, pp. 19‑29.

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*, vol. 79, pp. 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*, vol. 40, pp. 675‑687.

CONNAN, J., ADAM, P., DESSORT, D. et ALBRECHT, P. (**2000**), « Apport de la chimie moléculaire à la connaissance des enduits utilisés pour le traitement des bois et le calfatage des bateaux romain de la Saône », *dans* Bonnamour, L. (éd.), *Archéologie des fleuves et des rivières*, Errance, Paris, pp. 40‑47.

CONNAN, J. (**2002a**), « Le calfatage des bateaux », *Pour la Science*, 2002, pp. 54‑61.

CONNAN, J. (**2002b**), « Étude des baumes utilisés pour traiter les momies », *dans Ta Set Neferou - Une nécropole de Thèbes-ouest et son histoire V*, Dar Namatallah Press, Le Caire, Egypte, CEDAE, pp. 129‑187.

CONNAN, J. (**2002c**), « L'archéologie moléculaire et isotopique: étude géochimique des bitumes, brais et goudrons de bois », *dans* J.C. Miskovsky (éd.), *Géologie de la Préhistoire : Méthodes, Techniques, Applications*, Association pour l'étude de l'environnement géologique de la Préhistoire, Maison de la Géologie, Paris, France, pp. 1042‑1066.

CONNAN, J., MAURIN, B., LONG, L. et SEBIRE, H. (**2002**), « Identification de poix et de résine de conifère dans des échantillons archéologiques du lac de Sanguinet : Exportation de poix en Atlantique à l'époque gallo-romaine », *Revue d'archéométrie*, vol. 26, pp. 177‑196.

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*, vol. 30, pp. 709‑719.

CONNAN, J., NIEUWENHUYSE, O.P., VAN AS, A. et JACOBS, L. (**2004**), « Bitumen in early ceramic art: Bitumen-painted ceramics from late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria) », *Archaeometry*, vol. 46, pp. 115‑124.

CONNAN, J., CARTER, R., CRAWFORD, H., TOBEY, M., CHARRIÉ-DUHAUT, A., JARVIE, D., ALBRECHT, P. et NORMAN, K. (**2005**), « A comparative geochemical study of bituminous boat remains from H3, As-Sabiyah (Kuwait), and RJ-2, Ra's al-Jinz (Oman) », *Arabian Archaeology and Epigraphy*, vol. 16, pp. 21‑66.

CONNAN, J., KAVAK, O., AKIN, E., YALÇIN, M.N., 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*, vol. 37, pp. 1752‑1767.

CONNAN, J. et CHARRIÉ-DUHAUT, A. (2010), « Etude géochimique d'enduits de surface, de tissus de calfatage, de blocs de poix et de bitume des épaves gallo-romaines du Parc Saint-Georges à Lyon », *Archaeonautica*, vol. 16, pp. 147‑172.

CONNAN, J. (2012), *Le bitume dans l'Antiquité*, Errance, Arles, Les Hespérides, 272 p.

CONNAN, M., MCQUAID, C.D., BONNEVIE, B.T., SMALE, M.J. et CHEREL, Y. (2014), « Combined stomach content, lipid and stable isotope analyses reveal spatial and trophic partitioning among three sympatric albatrosses from the Southern Ocean », *Marine Ecology Progress Series*, vol. 497, pp. 259‑272.

CONNER, A.H. et ROWE, J.W. (1977), « New neutral diterpenes from southern pine tall oil », *Phytochemistry*, vol. 16, pp. 1777‑1781.

COPPEN, J.J.W., ROBINSON, J.M. et KAUSHAL, A.N. (1988a), « Composition of xylem resin from *Pinus wallichiana* and *P. roxburghii* », *Phytochemistry*, vol. 27, pp. 2873‑2875.

COPPEN, J.J.W., ROBINSON, J.M. et MULLIN, L.J. (1988b), « Composition of xylem resin from five mexican and central american *Pinus* species growing in Zimbabwe », *Phytochemistry*, vol. 27, pp. 1731‑1734.

COPPEN, J.J.W., GAY, C., JAMES, D.J., ROBINSON, J.M. et SUPRIANA, N. (1993), « Variability in xylem resin composition amongst natural populations of Indonesian *Pinus merkusii* », *Phytochemistry*, vol. 33, pp. 129‑136.

COPPEN, J.J.W. et HONE, G.A. (1995), *Gum naval stores: Turpentine and rosin from pine resin*, Rome, Natural Resources Institute Food and Agriculture Organization of the United Nations, Non-wood forest products, 62 p.

COTTERRELL, G.P., HALSALL, T.G. et WRIGLESWORTH, M.J. (1970), « The chemistry of triterpenes and related compounds. Part XLVII. Clarification of the nature of the tetracyclic triterpene acids of elemi resin », *Journal of the Chemical Society C: Organic*, pp. 739‑743.

COX, R.E., YAMAMOTO, S., OTTO, A. et SIMONEIT, B.R.T. (2007), « Oxygenated di- and tricyclic diterpenoids of southern hemisphere conifers », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 35, pp. 342‑362.

CRAIG, H. (1953), « The geochemistry of the stable carbon isotopes », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 3, pp. 53‑92.

CROTEAU, R. et JOHNSON, M.A. (1985), « Chapter 15 - Biosynthesis of terpenoid wood extractives », *dans* Higuchi, T. (éd.), *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, Academic Press, Orlando, pp. 379‑439.

CROTEAU, R. (1987), « Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids », *Chemical Reviews*, vol. 87, pp. 929‑954.

CUNÍ, J., CUNÍ, P., EISEN, B., SAVIZKY, R. et BOVÉ, J. (**2012**), « Characterization of the binding medium used in Roman encaustic paintings on wall and wood », *Analytical Methods*, vol. 4, pp. 659‑669.

CUNNINGHAM, A., GAY, I.D., OEHLSCHLAGER, A.C. et LANGENHEIM, J.H. (**1983**), « ^{13}C NMR and IR analyses of structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers », *Phytochemistry*, vol. 22, pp. 965‑968.

CZECHOWSKI, F., SIMONEIT, B.R.T., SACHANBIŃSKI, M., CHOJCAN, J. et WOŁOWIEC, S. (**1996**), « Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland », *Applied Geochemistry*, vol. 11, pp. 811‑834.

DALVAI, J. (**2007**), *Etude de poix antiques par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Effets de l'altération.*, Rapport de stage, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 28 p.

DANSGAARD, W. (**1964**), « Stable isotopes in precipitation », *Tellus*, vol. 16, pp. 436‑468.

DA SILVEIRA LOBO STERNBERG, L. (**1988**), « D/H ratios of environmental water recorded by D/H ratios of plant lipids », *Nature*, vol. 333, pp. 59‑61.

DE CAHUSAC, L. (**1757**), « Goudron », *dans Encyclopédie, ou Dictionnaire Raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*.

DEFORCE, K., ALLEMEERSCH, L., STIEPERAERE, H. et HANECA, K. (**2014**), « Tracking ancient ship routes through the analysis of caulking material from shipwrecks? The case study of two 14th century cogs from Doel (northern Belgium) », *Journal of Archaeological Science*, vol. 43, pp. 299‑314.

DEGENS, E.T. (**1969**), « Biogeochemistry of stable carbon isotopes », *dans* Eglinton, G. et Murphy, M.T.J. (éds.), *Organic geochemistry : Methods and results*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Allemagne, pp. 304‑329.

DEGROOT, W.F., PAN, W.-P., RAHMAN, M.D. et RICHARDS, G.N. (**1988**), « First chemical events in pyrolysis of wood », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 13, pp. 221‑231.

DE JAUCOURT, L. (**1765**), « Pin », *dans Encyclopédie, ou Dictionnaire Raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*.

DE LA RIE, E.R. (**1989**), « Old master paintings: A study of the varnish problem », *Analytical Chemistry*, vol. 61, pp. 1228A‑1240A.

DE L'ESPINAY, T. (**2014**), « Vidéo. Naufrage du «Thésée» : l'incroyable épave refait surface 250 ans après », *le Parisien*, [en ligne], http://www.leparisien.fr/sciences/naufrage-du-thesee-l-incroyable-epave-refait-surface-250-ans-apres-30-05-2014-3884105.php, page consultée le 06/07/2014.

DEMESTICHA, S. (**2011**), « The 4th-century-BC Mazotos shipwreck, Cyprus: a preliminary report », *International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 40, pp. 39‑59.

DEMIRBAS, A. (**2007**), « The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis », *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 591‑597.

DENIRO, M.J. et EPSTEIN, S. (**1977**), « Mechanism of carbon isotope fractionation associated with lipid synthesis », *Science*, vol. 197, pp. 261‑263.

DEVÈZE, M. (**1964**), « Contribution à l'histoire de la forêt russe (Des origines à 1914) », *Cahiers du Monde Russe et Soviétique*, vol. 5, pp. 302‑319.

DEWICK, P.M. (**2001**), « The mevalonate and deoxyxylulose phosphate pathways: Terpenoids and steroids », *dans Medicinal natural products : A biosynthetic approach. Second edition*, Chichester, John Wiley & Sons, pp. 167‑289.

DIMITRAKOUDI, E.A., MITKIDOU, S.A., UREM-KOTSOU, D., KOTSAKIS, K., STEPHANIDOU-STEPHANATOU, J. et STRATIS, J.A. (**2011**), « Characterization by gas chromatography-mass spectrometry of diterpenoid resinous materials in Roman-age amphorae from northern Greece », *European Journal of Mass Spectrometry*, vol. 17, pp. 581‑591.

DOMÉNECH-CARBÓ, M.T., OSETE-CORTINA, L., DE LA CRUZ-CAÑIZARES, J., BOLÍVAR-GALIANO, F., ROMERO-NOGUERA, J., FERNÁNDEZ-VIVAS, M.A. et MARTÍN-SÁNCHEZ, I. (**2006**), « Study of the microbiodegradation of terpenoid resin-based varnishes from easel painting using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–mass spectrometry », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, pp. 1265‑1280.

DOMÉNECH-CARBÓ, M.T. (**2008**), « Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks », *Analytica Chimica Acta*, vol. 621, pp. 109‑139.

DOMÉNECH-CARBÓ, M.T., DE LA CRUZ-CAÑIZARES, J., OSETE-CORTINA, L., DOMÉNECH-CARBÓ, A. et DAVID, H. (**2009**), « Ageing behaviour and analytical characterization of the Jatobá resin collected from *Hymenaea stigonocarpa* Mart. », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 284, pp. 81‑92.

DUHAMEL DU MONCEAU, H.L. (**1769**), Traité de la fabrique des manœuvres pour les vaisseaux ou l'art de la corderie perfectionné. Seconde édition, dans laquelle on a ajouté ce qui regarde les cordages gaudronnés, Paris, rue du Foin, France, Desaint, libraire, 660 p.

DUHAMEL DU MONCEAU, H.L. (**1783**), « Cordage », Encyclopédie méthodique. Marine, dédiée et présentée à Monseigneur le Maréchal de Castries, Ministre et Secrétaire d'État au Département de la Marine, Paris, hôtel de Thou, rue des Poitevins, Panckoucke, libraire & Liège, Plomteux, Imprimeur des États, vol. 1, pp. 566‑604.

DURAND, R. (**1917**), « Le commerce en Bretagne au XVIIIe siècle », *Annales de Bretagne*, vol. 32, pp. 447-469.

DUTTA, R.P. et SCHOBERT, H.H. (**1993**), « Hydrogenation/dehydrogenation reactions of rosin », *Preprints of Papers - American Chemical Society Division Fuel Chemistry*, vol. 38, pp. 1140‑1146.

EARLE, C.J. (**2013**), « Gymnosperms », *The Gymnosperm database*, [en ligne], http://www.conifers.org/zz/gymnosperms.php, page consultée le 27/07/2014.

ECHARD, J.P., BENOIT, C., PERIS-VICENTE, J., MALECKI, V., GIMENO-ADELANTADO, J.V. et VAIEDELICH, S. (**2007**), « Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin », *Analytica Chimica Acta*, vol. 584, pp. 172‑180.

EGENBERG, I.M. (**1997**), « Kiln-produced tar », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993*, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 141‑148.

EGENBERG, I.M. et GLASTRUP, J. (**1999**), « Composition of kiln-produced tar », *dans* Bridgland, J. et Brown, J. (éds.), *Preprints of triennial meeting (12th), Lyon, 29 August - 3 September 1999*, James & James, Londres, Triennial meeting - ICOM Committee for Conservation, pp. 862‑867.

EGENBERG, I.M., AASEN, J.A.B., HOLTEKJØLEN, A.K. et LUNDANES, E. (**2002**), « Characterisation of traditionally kiln produced pine tar by gas chromatography-mass spectrometry », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 62, pp. 143‑155.

EGENBERG, I.M., HOLTEKJØLEN, A.K. et LUNDANES, E. (**2003**), « Characterisation of naturally and artificially weathered pine tar coatings by visual assessment and gas chromatography-mass spectrometry », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 221‑241.

EISENREICH, W., BACHER, A., ARIGONI, D. et ROHDICH, F. (**2004**), « Biosynthesis of isoprenoids via the non-mevalonate pathway », *Cellular and Molecular Life Sciences*, vol. 61, pp. 1401‑1426.

ENOKI, A. (**1976**), « Isomerization and autoxidation of resin acids. », *Wood Research*, vol. 59/60, pp. 49‑57.

ENZELL, C. et RYHAGE, R. (**1965**), « Mass spectrometric studies of diterpenes. 1. Carbodicyclic diterpenes », *Arkiv for Kemi A.*, vol. 23, pp. 367‑399.

ENZELL, C.R. et WAHLBERG, I. (**1969**), « Mass spectrometric studies of diterpenes. 6. Aromatic diterpenes », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 23, pp. 871‑891.

ERDTMAN, H., KIMLAND, B., NORIN, T. et DANIELS, P.J.L. (**1968**), « The constituents of the "pocket resin" from Douglas fir *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 938‑942.

ESTEBAN, L.G. et DE PALACIOS, P. (**2009**), « Comparative wood anatomy in *Abietoideae* (*Pinaceae*) », *Botanical Journal of the Linnean Society*, vol. 160, pp. 184‑196.

EVERSHED, R.P., JERMAN, K. et EGLINTON, G. (**1985**), « Pine wood origin for pitch from the Mary Rose », *Nature*, vol. 314, pp. 528‑530.

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*, vol. 119, pp. 909‑914.

EVERSHED, R.P. (**1996**), « High-resolution triacylglycerol mixture analysis using high-temperature gas chromatography / mass spectrometry with a polarizable stationary phase, negative ion chemical ionization, and mass-resolved chromatography », *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 7, pp. 350‑361.

EVERSHED, R.P., BULL, I.D., CORR, L.T., CROSSMAN, Z.M., VAN DONGEN, B.E., EVANS, C.J., JIM, S., MOTTRAM, H.R., MUKHERJEE, A.J. et PANCOST, R.D. (2007), « Compound-specific stable isotope analysis in ecology and paleoecology », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 480‑540.

EVERSHED, R.P. (**2008**), « Organic residue analysis in archaeology: The achaeological biomarker revolution », *Archaeometry*, vol. 50, pp. 895‑924.

FACCHETTI, F., RIBECHINI, E., BETRO, M. et COLOMBINI, M.P. (**2012**), « Organic residues analysis: The case of a beaker found in Theban necropolis, Egypt », *International Journal of Conservation Science*, vol. 3, pp. 259‑264.

FADY, B., SEMERCI, H. et VENDRAMIN, G.G. (**2003**), « Aleppo and Brutia pines *Pinus halepensis* / *Pinus brutia* », Technical guidelines, EUFORGEN Technical guidelines for genetic conservation and use, Rome, Italie, European Forest Genetic Resources Programme; International Plant Genetic Resources Institution.

FAIX, O., MEIER, D. et FORTMANN, I. (**1990a**), « Thermal degradation products of wood », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 48, pp. 281‑285.

FAIX, O., MEIER, D. et FORTMANN, I. (**1990b**), « Thermal degradation products of wood », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 48, pp. 351‑354.

FAIX, O., FORTMANN, I., BREMER, J. et MEIER, D. (**1991**), « Thermal degradation products of wood », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 49, pp. 213‑219.

FAO (**2011**), « Evaluation des ressources forestières mondiales 2010 », Rapport principal, Food and Agriculture Organization of the United Nations.

FARJON, A. et FILER, D. (**2013**), *An Atlas of the World's Conifers: An Analysis of their Distribution, Biogeography, Diversity and Conservation Status*, Brill, Leiden, 524 p.

FARQUHAR, G.D., EHLERINGER, J.R. et HUBICK, K.T. (**1989**), « Carbon isotope discrimination and photosynthesis », *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, vol. 40, pp. 503‑537.

FARRIMOND, P., STODDART, D.P. et JENKYNS, H.C. (**1994**), « An organic geochemical profile of the Toarcian anoxic event in northern Italy », *Chemical Geology*, vol. 111, pp. 17‑33.

FATTORUSSO, E., SANTACROCE, C. et XAASAN, C.F. (**1983**), « 4(23)-Dihydroroburic acid from the resin (incense) of *Boswellia carterii* », *Phytochemistry*, vol. 22, pp. 2868‑2869.

FEAKINS, S.J. et SESSIONS, A.L. (**2010**), « Controls on the D/H ratios of plant leaf waxes in an arid ecosystem », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, pp. 2128‑2141.

FIGHIERA, J.-P. (**1984**), « Les incursions turques dans la région niçoise en 1543 », *Cahiers de la Méditerranée*, vol. 28, pp. 77‑93.

FINGER, S. (**2008**), « «Moi, Pierre, pilleur d'épaves» », *Liberation,* [en ligne], http://www.liberation.fr/societe/2008/12/17/moi-pierre-pilleur-d-epaves_296878, page consultée le 09/07/2014.

FINLAY, J.C. et KENDALL, C. (**2007**), « Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 283‑333.

FONT, J., SALVADÓ, N., BUTÍ, S. et ENRICH, J. (**2007**), « Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae », *Analytica Chimica Acta*, vol. 598, pp. 119‑127.

FOREST SERVICE, THE BUREAU OF ENTOMOLOGY AND PLANT QUARANTINE et THE BUREAU OF PLANT INDUSTRY (**1935**), *A Naval stores handbook dealing with the production of pine gum or oleoresin*, Washington, D.C., United States Department of Agriculture, USDA Misc. Publication, 220 p.

FORREST, G.I. (**1987**), « A rangewide comparison of outlying and central lodgepole pine populations based on oleoresin monoterpene analysis », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 15, pp. 19‑30.

FOURNIER, G. (**1667**), *Hydrographie contenant la théorie et la pratique de toutes les parties de la navigation*, 2nde édition, Paris, rue Saint Jacques, à la couronne d'or, Chez Jean Dupuis, 706 p.

FRAGA, B.M. (**1994**), « The trachylobane diterpenes », *Phytochemical Analysis*, vol. 5, pp. 49‑56.

FRAGA, B.M., HERNÁNDEZ, M.G., ARTEGA, J.M. et SUÁREZ, S. (**2003**), « The microbiological transformation of the diterpenes dehydroabietanol and teideadiol by *Mucor plumbeus* », *Phytochemistry*, vol. 63, pp. 663‑668.

FREEMAN, D.J. et CATTELL, F.C.R. (**1990**), « Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons », *Environmental Science & Technology*, vol. 24, pp. 1581‑1585.

FREEMAN, K.H., HAYES, J.M., TRENDEL, J.-M. et ALBRECHT, P. (**1990**), « Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons », *Nature*, vol. 343, pp. 254‑256.

FREEMAN, K.H., BOREHAM, C.J., SUMMONS, R.E. et HAYES, J.M. (**1994**), « The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis », *Organic Geochemistry*, vol. 21, pp. 1037‑1049.

FRONZA, M., LAMY, E., GÜNTHER, S., HEINZMANN, B., LAUFER, S. et MERFORT, I. (**2012**), « Abietane diterpenes induce cytotoxic effects in human pancreatic cancer cell line MIA PaCa-2 through different modes of action », *Phytochemistry*, vol. 78, pp. 107‑119.

FUJII, R. et ZINKEL, D.F. (**1984**), « Minor components of ponderosa pine oleoresin », *Phytochemistry*, vol. 23, pp. 875‑878.

FUNK, A. (**1772**), « Préparation de la résine », *dans Collection académique, composée de l'histoire et des mémoires des plus célèbres académies et sociétés littéraires de l'Europe; concernant l'Histoire naturelle, la Physique expérimentale, la Chymie, la Médecine, l'Anatomie, &c.*, A Paris, hôtel de Thou, rue des Poitevins, Chez Panchoucke, pp. 433‑436.

GALIEN, C. (**1539**), Le troisiesme livre de la therapeutique ou methode curatoire de Claude Galien, prince des medecins, auquel est singulierement traictée la cure des ulceres, Lyon, chez Guilaume de Guelques, 642 p.

GAMBLE, T. (**1921**), « How the famous "Stockholm tar" of centuries of renown is made », *dans* Thomas Gamble (éd.), *Naval stores - History, production, distribution and consumption*, Weekly Naval Stores Review, Savannah, Géorgie, pp. 57‑59.

GANGEMI, M. (**2007**), « Pitch production during the 18th century in the calabrian Sila (Italy) », *Forest Ecology and Management*, vol. 249, pp. 39‑44.

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*, vol. 74, pp. 4868‑4877.

GARNIER, N. (**2003**), Analyse structurale de matériaux organiques conservés dans des céramiques antiques : Apports de la chromatographie et de la spectrométrie de masse, Thèse de doctorat, Paris, France, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, 405 p.

GAST, M. (**1999**), « Goudron », *dans* Camps, G. (éd.), *Encyclopédie berbère*, Edisud, Aix-en-Provence, vol. 21 | Gland - Hadjarien, pp. 3170‑3174.

GAT, J.R. (**1996**), « Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle », *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 24, pp. 225‑262.

GELMINI, F., BERETTA, G., ANSELMI, C., CENTINI, M., MAGNI, P., RUSCICA, M., CAVALCHINI, A. et MAFFEI FACINO, R. (**2013**), « GC–MS profiling of the phytochemical constituents of the oleoresin from *Copaifera langsdorffii* Desf. and a preliminary in vivo evaluation of its antipsoriatic effect », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 440, pp. 170‑178.

GERNANDT, D.S., MAGALLÓN, S., GEADA LÓPEZ, G., ZERÓN FLORES, O., WILLYARD, A. et LISTON, A. (**2008**), « Use of simultaneous analyses to guide fossil-based calibrations of *Pinaceae* phylogeny », *International Journal of Plant Sciences*, vol. 169, pp. 1086‑1099.

GONZÁLEZ, M.A., PÉREZ-GUAITA, D., CORREA-ROYERO, J., ZAPATA, B., AGUDELO, L., MESA-ARANGO, A. et BETANCUR-GALVIS, L. (**2010**), « Synthesis and biological evaluation of dehydroabietic acid derivatives », *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 45, pp. 811‑816.

GONZALO FERNANDEZ TOMAS, J. (**1986**), « Description générale des forêts espagnoles », *Revue Forestière Française*, vol. 38, pp. 403‑411.

GOUGH, L.J. (**1964**), « Conifer resin constituents », *Chemistry and Industry*, vol. 50, pp. 2059‑2060.

GRABER, C. (**2007**), « Strange but true: Whale waste is extremely valuable », *Scientific american*, [en ligne], http://www.scientificamerican.com/article/strange-but-true-whale-waste-is-valuable/, page consultée le 24/03/2014.

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*, vol. 36, pp. 937‑946.

GRICE, K. (**1995**), Distributions and stable carbon isotopic compositions of individual biological markers from the Permian Kupferschiefer (Lower Rhine Basin, N.W. Germany), Thèse de doctorat, Bristol, Royaume-Uni, University of Bristol, 207 p.

GRIMAUD, S., DAVTIAN, G. et ARNAUD, P. (**2009**), « Les épaves antiques entre Dramont et Camarat », *Géomatique Expert*, vol. 68, pp. 52‑58.

GUÉROUT, M. (**2005**), « La lomellina - Le doublage en plomb de la coque », *Groupe de Recherche en Archéologie Navale*, [en ligne], http://archeonavale.org/lomellina/fr/l_17.html, page consultée le 01/12/2014.

GUÉROUT, M., HOURCAU, C., MARTIN, G. et SCIALLANO, M. (**2012**), « Compte rendu du sondage effectué sur l'épave de la Chrétienne E - Agay (Var) », *Rapport du Groupe de Recherche en Archéologie Navale*, pp. 1‑19.

GUGERLI, F., SPERISEN, C., BÜCHLER, U., BRUNNER, I., BRODBECK, S., PALMER, J.D. et QIU, Y.-L. (**2001**), « The evolutionary split of *Pinaceae* from other conifers: Evidence from an intron loss and a multigene phylogeny », *Molecular Phylogenetics and Evolution*, vol. 21, pp. 167‑175.

GUTIÉRREZ, A. et DEL RÍO, J.C. (**2003**), « Lipids from flax fibers and their fate in alkaline pulping », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 51, pp. 4965‑4971.

GUTIÉRREZ, A. et DEL RÍO, J.C. (**2005**), « Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers », *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1445‑1450.

GUTIÉRREZ, A., RODRÍGUEZ, I.M. et DEL RÍO, J.C. (**2006**), « Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, pp. 2138‑2144.

HAFIZOĞLU, H. et HOLMBOM, B. (**1987**), « Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. - III. Oleoresin composition of cones and bark from *Cedrus libani* », *Holzforschung*, vol. 41, pp. 141‑145.

HAFIZOĞLU, H. et REUNANEN, M. (**1994**), « Composition of oleoresins from bark and cones of *Abies normanniana* and *Picea orientalis* », *Holzforschung*, vol. 48, pp. 7‑11.

HAIRFIELD, H.H. et HAIRFIELD, E.M. (**1990**), « Identification of a late Bronze Age resin », *Analytical Chemistry*, vol. 62, pp. 41A‑45A.

HAJALIGOL, M.R., HOWARD, J.B., LONGWELL, J.P. et PETERS, W.A. (**1982**), « Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 21, pp. 457‑465.

HÄKKINEN, S.T., LACKMAN, P., NYGRÉN, H., OKSMAN-CALDENTEY, K.-M., MAAHEIMO, H. et RISCHER, H. (**2012**), « Differential patterns of dehydroabietic acid biotransformation by *Nicotiana tabacum* and *Catharanthus roseus* cells », *Journal of Biotechnology*, vol. 157, pp. 287‑294.

HALL, D.E., ZERBE, P., JANCSIK, S., QUESADA, A.L., DULLAT, H., MADILAO, L.L., YUEN, M. et BOHLMANN, J. (**2013**), « Evolution of conifer diterpene synthases: Diterpene resin acid biosynthesis in lodgepole pine and jack pine involves monofunctional and bifunctional diterpene synthases », *Plant Physiology*, vol. 161, pp. 600‑616.

HAMMOND, C.J., SMITH, J.R.L., NAGATOMI, E., STARK, M.S. et WADDINGTON, D.J. (**2006**), « A mechanistic study of the liquid phase autoxidation of nonan-5-one », *New Journal of Chemistry*, vol. 30, pp. 741‑750.

HANUŠ, L.O., REZANKA, T., DEMBITSKY, V.M. et MOUSSAIEFF, A. (**2005**), « Myrrh - *Commiphora* chemistry », *Biomedical papers of the Medical Faculty of the University Palacký, Olomouc, Czechoslovakia*, vol. 149, pp. 3‑28.

HANUŠ, L.O. et BEN-YEHOSHUA, S. (**2013**), « Analysis of resinous material present on an alabaster lid excavated from Nabataean Moa in the Arava valley », *Arabian Archaeology and Epigraphy*, vol. 24, pp. 232‑236.

HART, J.A. (**1987**), « A cladistic analysis of conifers: preliminary results », *Journal of the Arnold Arboretum*, vol. 68, pp. 269‑307.

HAUCK, T.C., CONNAN, J., CHARRIÉ-DUHAUT, A., LE TENSORER, J.-M. et SAKHEL (AL), H. (**2013**), « Molecular evidence of bitumen in the Mousterian lithic assemblage of Hummal (Central Syria) », *Journal of Archaeological Science*, vol. 40, pp. 3252‑3262.

HAUTEVELLE, Y. (**2005**), *Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre*, Thèse de doctorat, Nancy, France, Université Henri Poincaré, 367 p.

HAUTEVELLE, Y., MICHELS, R., LANNUZEL, F., MALARTRE, F. et TROUILLER, A. (**2006a**), « Confined pyrolysis of extant land plants: A contribution to palaeochemotaxonomy », *Organic Geochemistry*, vol. 37, pp. 1546‑1561.

HAUTEVELLE, Y., MICHELS, R., MALARTRE, F. et TROUILLER, A. (**2006b**), « Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France) », *Organic Geochemistry*, vol. 37, pp. 610‑625.

HAYASHI, Y., TAKEDA, M., MIYAMOTO, Y. et SHOJI, M. (**2002**), « Oxidative double bond cleavage of α-substituted styrenes with molecular oxygen », *Chemistry Letters*, vol. 31, pp. 414‑415.

HAYEK, E.W.H., 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*, vol. 62, pp. 2038‑2043.

HAYES, J.M., TAKIGIKU, R., OCAMPO, R., CALLOT, H.J. et ALBRECHT, P. (**1987**), « Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale », *Nature*, vol. 329, pp. 48‑51.

HAYES, J.M., FREEMAN, K.H., POPP, B.N. et HOHAM, C.H. (**1990**), « Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes », *Organic Geochemistry*, vol. 16, pp. 1115‑1128.

HAYES, J.M. (**1993**), « Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence », *Marine Geology*, vol. 113, pp. 111‑125.

HAYES, J.M. (**2001**), « Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 43, pp. 225‑277.

HAZAI, I. et ALEXANDER, G. (**1991**), « Occurrence and transformation of tricyclic aromatic hydrocarbons in low rank coals », *Fuel*, vol. 70, pp. 971‑978.

HE, H., PEI, B.-J. et LEE, A.W.M. (**2009**), « Metal free oxidation of alkyl substituted aromatics with aqueous tert-butyl hydroperoxide under microwave irradiation », *Green chemistry*, vol. 11, pp. 1857‑1861.

HEDGES, J.I. et MANN, D.C. (**1979a**), « The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 43, pp. 1803‑1807.

HEDGES, J.I. et MANN, D.C. (1979b), « The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 43, pp. 1809‑1818.

HEISSLER, D., OCAMPO, R., ALBRECHT, P., RIEHL, J.-J. et OURISSON, G. (1984), « Identification of long-chain tricyclic terpene hydrocarbons (C_{21}–C_{30}) in geological samples », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 496‑498.

HELWIG, K., MONAHAN, V. et POULIN, J. (2008), « The identification of hafting adhesive on a slotted antler point from a Southwest Yukon ice patch », *American Antiquity*, vol. 73, pp. 279‑288.

HELWIG, K., MONAHAN, V., POULIN, J. et ANDREWS, T.D. (2014), « Ancient projectile weapons from ice patches in northwestern Canada: identification of resin and compound resin-ochre hafting adhesives », *Journal of Archaeological Science*, vol. 41, pp. 655‑665.

HERON, C. et POLLARD, A.M. (1988), « The analysis of natural resinous materials from Roman amphoras », *dans* Slater, E. A. et Tate, J. O. (éds.), *Science and archaeology, Glasgow 1987 : Proceedings of a conference on the application of scientific techniques to archaeology, Glasgow, September 1987*, Archaeopress, Oxford, BAR British series 196 (ii), pp. 429‑447.

HERON, C., NEMCEK, N., BONFIELD, K.M., DIXON, D. et OTTAWAY, B.S. (1994), « The chemistry of neolithic beeswax », *Naturwissenschaften*, vol. 81, pp. 266‑269.

HESSE, A. (1994), « Introduction à l'archéométrie », *Histoire & Mesure*, vol. 9, pp. 209‑212.

HILLWIG, M.L., MANN, F.M. et PETERS, R.J. (2011), « Diterpenoid biopolymers: New directions for renewable materials engineering », *Biopolymers*, vol. 95, pp. 71‑76.

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*, vol. 33, pp. 283‑294.

HOBSON, K.A., BOWEN, G.J., WASSENAAR, L.I., FERRAND, Y. et LORMEE, H. (2004), « Using stable hydrogen and oxygen isotope measurements of feathers to infer geographical origins of migrating European birds », *Oecologia*, vol. 141, pp. 477‑488.

HOBSON, K.A. (2007), « Isotopic tracking of migrant wildlife », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 155‑175.

HOLMBOM, B., AVELA, E. et PEKKALA, S. (1974), « Capillary gas chromatography-mass spectrometry of resin acids in tall oil rosin », *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 51, pp. 397‑400.

HOLMBOM, B. (1978), « The behavior of resin acids during tall oil distillation », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 55, pp. 876‑880.

HOLMBOM, B. et EKMAN, R. (**1978**), « Tall oil precursors of scots pine and common spruce and their change during sulphate pulping », *Acta Academiae Aboensis. Ser. B: Mathematica et physica*, vol. 38, pp. 1‑11.

HOLMBOM, T., REUNANEN, M. et FARDIM, P. (**2008**), « Composition of callus resin of Norway spruce, Scots pine, European larch and Douglas fir », *Holzforschung*, vol. 62, pp. 417‑422.

HOU, J., D'ANDREA, W.J. et HUANG, Y. (**2008**), « Can sedimentary leaf waxes record D/H ratios of continental precipitation? Field, model, and experimental assessments », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, pp. 3503‑3517.

HUSSEY, J.S. (**1974**), « Some useful plants of early New England », *Economic Botany*, vol. 28, pp. 311‑337.

HYNNING, P.-Å., REMBERGER, M., NEILSON, A.H. et STANLEY, P. (**1993**), « Identification and quantification of 18-nor- and 19-norditerpenes and their chlorinated analogues in samples of sediment and fish », *Journal of Chromatography A*, vol. 643, pp. 439‑452.

ISAJEV, V., FADY, B., SEMERCI, H. et ANDONOVSKI, V. (**2011**), « Pin noir *Pinus nigra* », Fiche technique, EUFORGEN Fiche technique pour la conservation génétiqueParis, FranceCRGF Commission des Ressources Génétiques Forestières.

IZZO, F.C., ZENDRI, E., BERNARDI, A., BALLIANA, E. et SGOBBI, M. (**2013**), « The study of pitch via gas chromatography–mass spectrometry and fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy) », *Journal of Archaeological Science*, vol. 40, pp. 595‑600.

JACQUES, P. (**2011**), « Production de poix à la période antique. Le site de Petre de Bin à Vielle Saint-Girons. », *Mémoire en Marensin*, vol. 22, pp. 123‑134.

JAMES, R. (**1747**), *Pharmacopoeia universalis: or, A new universal English dispensatory. Containing. An account of all the natural and artificial implements and instruments of pharmacy, together with the processes and operations, whereby changes are induced in natural bodies for medicinal purposes . With a copious index to the whole*, Hodges, J. et Wood, J. (éds.), Londres, 852 p.

JANSSENS, G., MANGELINCKX, S., COURTHEYN, D., PRÉVOST, S., DE POORTER, G., DE KIMPE, N. et LE BIZEC, B. (**2013**), « Application of gas chromatography-mass spectrometry/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC-MS/C/IRMS) to detect the abuse of 17β-estradiol in cattle », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, pp. 7242‑7249.

JANTAM, I. et AHMAD, A.S. (**1999**), « Oleoresins of three *Pinus* species from Malaysian pine plantations », *ASEAN Review of Biodiversity and Environmental Conservation*.

JAOUEN, M. et POLETTO, A. (**2012**), « Jeanne-Elisabeth, 1755 », *Arkaeos*, [en ligne], http://www.arkaeos.fr/les-operations/article/jeanne-elisabeth-1755, page consultée le 09/07/2014.

JENSEN, R.K., KORCEK, S., MAHONEY, L.R. et ZINBO, M. (**1981**), « Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperatures. 2. Kinetics and mechanisms of the formation of cleavage products in n-hexadecane autoxidation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, pp. 1742‑1749.

JERKOVIĆ, I., MARIJANOVIĆ, Z., GUGIĆ, M. et ROJE, M. (**2011**), « Chemical profile of the organic residue from ancient amphora found in the Adriatic sea determined by direct GC and GC-MS analysis », *Molecules*, vol. 16, pp. 7936‑7948.

JONES, R.W., REINOT, T. et MCCLELLAND, J.F. (**2010**), « Molecular analysis of primary vapor and char products during stepwise pyrolysis of poplar biomass », *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 5199-5209.

JOYE, N.M. et LAWRENCE, R.V. (**1961**), « The thermal isomerization of palustric acid », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 26, pp. 1024‑1026.

JOYE, N.M. et LAWRENCE, R.W. (**1967**), « Resin acid composition of pine oleoresins », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 12, pp. 279‑282.

JULIN, M. (**2008**), *Tar production – traditional medicine and potential threat to biodiversity in the Marrakesh region: An ethnobotanical study*, Mémoire de Master, Uppsala, Suède, Université d'Uppsala, 24 p.

JUVELIUS, E. (**1772**), « Distillation de la poix dans la Botnie orientale », *dans Collection académique, composée de l'histoire et des mémoires des plus célèbres académies et sociétés littéraires de l'Europe; concernant l'Histoire naturelle, la Physique expérimentale, la Chymie, la Médecine, l'Anatomie, &c.*, A Paris, hôtel de Thou, rue des Poitevins, Chez Panchoucke, pp. 437‑441.

JUX, A., GLEIXNER, G. et BOLAND, W. (**2001**), « Classification of terpenoids according to the methylerythritolphosphate or the mevalonate pathway with natural $^{12}C/^{13}C$ isotope ratios: Dynamic allocation of resources in induced plants », *Angewandte Chemie, International Edition*, vol. 40, pp. 2091‑2094.

KABOUCHE, A. (**2005**), *Etude phytochimique de plantes médecinales appartenant à la famille des Lamiaceae*, Thèse de doctorat, République Algérienne Démocratique et Populaire, Université Mentouri-Constantine, 389 p.

KAHANOV, Y. (**1998**), « The Ma'agan Mikhael ship (Israël) [A comparative study of its hull construction] », *Archaeonautica*, vol. 14, pp. 155‑160.

KANEDA, T. (**1991**), « Iso- and anteiso-fatty acids in bacteria: Biosynthesis, function, and taxonomic significance. », *Microbiological Reviews*, vol. 55, pp. 288‑302.

KARAGÖZ, S., BHASKAR, T., MUTO, A. et SAKATA, Y. (**2005**), « Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment », *Fuel*, vol. 84, pp. 875‑884.

KAUFFMAN, C.H. (**1805**), The dictionary of merchandize and nomenclature i all languages, for the use of counting houses : containing the history, places of growth, culture, use,

and marks of excellency, of such natural productions as form articles of commerce; with their names in all european languages., Londres, Royaume-Uni, T. Boosey, 394 p.

KAWAMOTO, H., HORIGOSHI, S. et SAKA, S. (**2007**), « Pyrolysis reactions of various lignin model dimers », *Journal of Wood Science*, vol. 53, pp. 168‑174.

KEELING, C.I. et BOHLMANN, J. (**2006a**), « Diterpene resin acids in conifers », *Phytochemistry*, vol. 67, pp. 2415‑2423.

KEELING, C.I. et BOHLMANN, J. (**2006b**), « Genes, enzymes and chemicals of terpenoid diversity in the constitutive and induced defence of conifers against insects and pathogens », *New Phytologist*, vol. 170, pp. 657‑675.

KEELING, C.I., WEISSHAAR, S., LIN, R.P.C. et BOHLMANN, J. (**2008**), « Functional plasticity of paralogous diterpene synthases involved in conifer defense », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 105, pp. 1085‑1090.

KEELING, C.I., MADILAO, L.L., ZERBE, P., DULLAT, H.K. et BOHLMANN, J. (**2011**), « The primary diterpene synthase products of *Picea abies* levopimaradiene/abietadiene synthase (PaLAS) are epimers of a thermally unstable diterpenol », *Journal of Biological Chemistry*, vol. 286, pp. 21145‑21153.

KENNDLER, E. et MAIRINGER, F. (**1990**), « Examination of the diterpenoic resin components of anatomical wax models from the eighteenth century by gas chromatography », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 338, pp. 635‑640.

KHAN, V.A., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1975**), « Monoterpenoids and sesquiterpenoids of the oleoresin of *Larix sibirica* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 11, pp. 111‑112.

KHAN, V.A., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1976**), « Mono- and sesquiterpenoids of the oleoresins of *Larix dahurica* and *L. amurensis* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 12, pp. 104‑105.

KHAN, V.A., BOL'SHAKOVA, V.I., SHMIDT, E.N., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1983**), « Terpenoids of the oleoresin of *Larix olgensis* [Korean Dahurian larch] », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 19, pp. 110‑111.

KHAN, V.A. et SALENKO, V.L. (**1990**), « Gas-chromatographic determination of the composition of the volatile components of the oleoresins of some species of conifers », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 26, pp. 534‑536.

KIMLAND, B., NORIN, T., LIAAEN-JENSEN, S., SCHWIETER, U. et PAASIVIRTA, J. (**1968**), « Thunbergol, a new macrocyclic diterpene alcohol. », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 943‑948.

KITADANI, M., YOSHIKOSHI, A., KITAHARA, Y., CAMPELLO, J., MCCHESNEY, J., WATTS, D. et WENDERT, E. (**1970**), « Natural ar-Abietatriene », *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, vol. 18, pp. 402‑405.

KIZILARSLAN, Ç. et SEVG, E. (**2013**), « Ethnobotanical uses of genus *Pinus* L. (*Pinaceae*) in Turkey », *Indian Journal of Traditional Knowledge*, vol. 12, pp. 209‑220.

KNICKER, H., HILSCHER, A., DE LA ROSA, J.M., GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A. et GONZÁLEZ-VILA, F.J. (**2013**), « Modification of biomarkers in pyrogenic organic matter during the initial phase of charcoal biodegradation in soils », *Geoderma*, vol. 197–198, pp. 43‑50.

KOCH, P.L. (**2007**), « Isotopic study of the biology of modern and fossil vertebrates », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 99‑154.

KOHN, M.J. (**2010**), « Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 107, pp. 19691‑19695.

KOLLER, J., BAUMER, U., KAUP, Y., ETSPÜLER, H. et WESER, U. (**1998**), « Embalming was used in Old Kingdom », *Nature*, vol. 391, pp. 343‑344.

KURT, Y., KAÇAR, M.S. et ISIK, K. (**2008**), « Traditional tar production from *Cedrus libani* A. Rich on the Taurus mountains in southern Turkey », *Economic Botany*, vol. 62, pp. 615‑620.

KURT, Y. et ISIK, K. (**2012**), « Comparison of tar produced by traditional and laboratory methods. », *Studies on Ethno-Medicine*, vol. 6, pp. 77‑83.

KURVYAKOV, P.N., KHAN, V.A., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1978**), « Mono- and sesquiterpenoids of the oleoresin of *Picea glehnii* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 14, pp. 347‑348.

KURZWEIL, A. et TODTENHAUPT, D. (**1992**), « Technologie der holzteergewinnung », *Acta Praehistorica et Archaeologica*, vol. 23, pp. 63‑91.

KUTNEY, J.P., SINGH, M., HEWITT, G., SALISBURY, P.J., WORTH, B.R., SERVIZI, J.A., MARTENS, D.W. et GORDON, R.W. (**1981a**), « Studies related to biological detoxification of kraft pulp mill effluent. I. The biodegradation of dehydroabietic acid with *Mortierella isabellina* », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 59, pp. 2334‑2341.

KUTNEY, J.P., SINGH, M., DIMITRIADIS, E., HEWITT, G.M., SALISBURY, P.J., WORTH, B.R., SERVIZI, J.A., MARTENS, D.W. et GORDON, R.W. (**1981b**), « Studies related to biological detoxification of kraft pulp mill effluent. II. The biotransformation of isopimaric acid with *Mortierella isabellina* », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 59, pp. 3350‑3355.

L'HOUR, M., VEYRAT, E., DAEFFLER, M., HULOT, O. et PEAUDECERF, H. (**2010**), « Les épaves corsaires de la Natière. Archéologie sous-marine à Saint-Malo », *La Natière*, [en ligne], http://www.epaves.corsaires.culture.fr/#/fr/uc/accueil/t=Les%20%C3%A9paves%20corsaires%20de%20la%20Nati%C3%A8re.%20Arch%C3%A9ologie%20sous-marine%20%C3%A0%20Saint-Malo, page consultée le 06/07/2014

LAFLAMME, R.E. et HITES, R.A. (**1978**), « The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 42, pp. 289‑303.

LAFLAMME, R.E. et HITES, R.A. (**1979**), « Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 43, pp. 1687‑1691.

LAGALANTE, A.F. et MONTGOMERY, M.E. (**2003**), « Analysis of terpenoids from hemlock (*Tsuga*) species by solid-phase microextraction/gas chromatography/ion-trap mass spectrometry », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 51, pp. 2115‑2120.

LAGALANTE, A.F., LEWIS, N., MONTGOMERY, M.E. et SHIELDS, K.S. (**2006**), « Temporal and spatial variation of terpenoids in eastern hemlock (*Tsuga canadensis*) in relation to feeding by *Adelges tsugae* », *Journal of Chemical Ecology*, vol. 32, pp. 2389‑2403.

LAMBERT, M. (**2014**), « Nouveau rebondissement dans l'expérience la plus longue du monde », *Gentside Découverte*, [en ligne], http://www.maxisciences.com/exp%e9rience/nouveau-rebondissement-dans-l-039-experience-la-plus-longue-du-monde_art32439.html, page consultée le 05/08/2014

LAMPERT, C.D., GLOVER, I.C., HERON, C.P., STERN, B., SHOOCONGDEJ, R. et THOMPSON, G.B. (**2002**), « Characterization and radiocarbon dating of archaeological resins from southeast Asia », *dans* Jakes, K.A. (éd.), *Archaeological Chemistry : materials, methods and meaning*, American Chemical Society, Washington, D.C., ACS Symposium Series, pp. 84‑109.

LANGE, W. et WEIßMANN, G. (**1991**), « Untersuchungen der harzbalsame von *Pinus resinosa* Ait. und *Pinus pinea* L », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 49, pp. 476‑480.

LANGE, W. et JANEŽIĆ, T.S. (**1993**), « Chemical composition of some *Pinus sylvestris* L. oleoresins from southern Serbia, Bosnia and Makedonia : two entities of Scotch pine present on the Balkan peninsula », *Holzforschung*, vol. 47, pp. 207‑212.

LANGE, W., JANEŽIĆ, T.S. et SPANOUDAKI, M. (**1994a**), « Cembratrienols and other components of white bark pine (*Pinus heldreichii*) oleoresin », *Phytochemistry*, vol. 36, pp. 1277‑1279.

LANGE, W., SPANOUDAKI, M. et JANEŽIĆ, T.J. (**1994b**), « The composition of balkan white pine (*Pinus peuce* Griseb.) oleoresin », *Holzforschung*, vol. 48, pp. 368‑370.

LANGENHEIM, J.H. (**2003**), *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*, Timber Press, Portland, Oregon et Cambridge, 622 p.

LANGOUET, L. (**1994**), « L'archéologue devant les moyens offerts par l'archéométrie », *Histoire & Mesure*, vol. 9, pp. 395‑401.

LAPIERRE, C., POLLET, B., MONTIES, B. et ROLANDO, C. (**2009**), « Thioacidolysis of spruce lignin: GC-MS analysis of the main dimers recovered after Raney nickel

desulphuration », *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, vol. 45, pp. 61‑68.

LAURENT, F., MINVIELLE, J.-M., CONNAN, J., DARNELL, M., BISSADA, A. et POVEDA, P. (**2011**), « La pirogue gallo-romaine de Sassenay (Saône-et-Loire) », *Revue Archéologique de l'Est*, vol. 60, pp. 537‑552.

LAURIE, A.P. (**1910**), *Greek and Roman methods of painting: some comments on the statements made by Pliny and Vitruvius about wall and panel painting*, Cambridge, At the University Press, 152 p.

LAWRENCE, R.V. (**1962**), « Composition studies on gum and tall oil rosin », *Tappi*, vol. 45, pp. 654‑656.

LEANDRO, L.M., DE SOUSA VARGAS, F., BARBOSA, P.C.S., NEVES, J.K.O., DA SILVA, J.A. et DA VEIGA-JUNIOR, V.F. (**2012**), « Chemistry and biological activities of terpenoids from Copaiba (*Copaifera* spp.) oleoresins », *Molecules*, vol. 17, pp. 3866‑3889.

LECOMTE, J. (**2009**), « Les cires végétales : sources et applications », *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 16, pp. 262‑266.

LEE, H.-J., RAVN, M.M. et COATES, R.M. (**2001**), « Synthesis and characterization of abietadiene, levopimaradiene, palustradiene, and neoabietadiene: hydrocarbon precursors of the abietane diterpene resin acids », *Tetrahedron*, vol. 57, pp. 6155‑6167.

LEIDER, A., HINRICHS, K.-U., SCHEFUß, E. et VERSTEEGH, G.J.M. (**2013**), « Distribution and stable isotopes of plant wax derived n-alkanes in lacustrine, fluvial and marine surface sediments along an Eastern Italian transect and their potential to reconstruct the hydrological cycle », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 117, pp. 16‑32.

LEITÃO, S.G., DE OLIVEIRA, D.R., SÜLSEN, V., MARTINO, V., BARBOSA, Y.G., BIZZO, H.R., LOPES, D., VICCINI, L.F., SALIMENA, F.R.G., PEIXOTO, P.H.P. et LEITÃO, G.G. (2008), « Analysis of the chemical composition of the essential oils extracted from *Lippia lacunosa* Mart. & Schauer and *Lippia rotundifolia* Cham. (*Verbenaceae*) by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 19, pp. 1388‑1393.

LÉMERY, N. (**1698**), *Traité universel des drogues simples : mises en ordre alphabetique : où l'on trouve leurs differens noms, leur origine, leur choix, les principes qu'elles renferment, leurs qualitez, leur ethymologie, & tout ce qu'il y a de particulier dans les animaux, dans les vegetaux & dans les mineraux : ouvrage dépendant de la Pharmacopée universelle*, d'Houry, L. (éd.),Paris, 922 p.

LEMOINE, S. (**1996**), Oxydation abiotique de bitumes pétroliers en milieu naturel. Aspects moléculaires et macromoléculaires, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 346 p.

LEQUÉMENT, R. (**1976**), « Une épave du Bas-Empire dans la baie de Pampelonne (presqu'île de Saint-Tropez) », *Revue archéologique de Narbonnaise*, vol. 9, pp. 177‑188.

LEWINSOHN, E., SAVAGE, T.J., GIJZEN, M. et CROTEAU, R. (**1993**), « Simultaneous analysis of monoterpenes and diterpenoids of conifer oleoresin », *Phytochemical Analysis*, vol. 4, pp. 220‑225.

LEWIS, W. (**1791**), *An experimental history of the materia medica, or Of the natural and artificial substances made use of in medicine, containing a compendious view of their natural history, an account of their pharmaceutic properties, and an estimate of their medicial powers, so far as they can be ascertained by experience by rational induction from their sensible qualities (4è ed.)*, Londres, Johnson, 544 p.

LICHTENTHALER, H.K., SCHWENDER, J., DISCH, A. et ROHMER, M. (**1997**), « Biosynthesis of isoprenoids in higher plant chloroplasts proceeds via a mevalonate-independent pathway », *FEBS Letters*, vol. 400, pp. 271‑274.

LICHTFOUSE, E. (**1989**), *Nouveaux steroides aromatiques fossiles*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 189 p.

LICHTFOUSE, E. (**2000**), « Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport », *Rapid communications in mass spectrometry*, vol. 14, pp. 1337‑1344.

LIN, C.-P., HUANG, J.-P., WU, C.-S., HSU, C.-Y. et CHAW, S.-M. (**2010**), « Comparative chloroplast genomics reveals the evolution of *Pinaceae* genera and subfamilies », *Genome Biology and Evolution*, vol. 2, pp. 504‑517.

LINDMARK-HENRIKSSON, M. (**2003**), *Biotransformations of Turpentine Constituents : Oxygenation and Esterification*, Thèse de doctorat, Stockholm, Suède, Mid Sweden University, 79 p.

LIU, H.-C., YOU, C.-F., CHEN, C.-Y., LIU, Y.-C. et CHUNG, M.-T. (**2014**), « Geographic determination of coffee beans using multi-element analysis and isotope ratios of boron and strontium », *Food Chemistry*, vol. 142, pp. 439‑445.

LOEBLICH, V.M., BALDWIN, D.E., O'CONNOR, R.T. et LAWRENCE, R.V. (**1955**), « Thermal isomerization of levopimaric acid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 6311‑6313.

LOEBLICH, V.M. et LAWRENCE, R.V. (**1957**), « The thermal isomerization of neoabietic acid », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, pp. 1497‑1499.

LOEWEN, B. (**2005**), « Resinous paying materials in the French atlantic, AD 1500–1800. History, technology, substances. », *International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 34, pp. 238‑252.

LOGAN, K.J. et THOMAS, B.A. (**1985**), « Distribution of lignin derivatives in plants », *New Phytologist*, vol. 99, pp. 571‑585.

LU, Y., HAUTEVELLE, Y. et MICHELS, R. (**2013**), « Determination of the molecular signature of fossil conifers by experimental palaeochemotaxonomy – Part 1: The *Araucariaceae* family », *Biogeosciences*, vol. 10, pp. 1943‑1962.

ŁUCEJKO, J.J., MODUGNO, F., RIBECHINI, E. et COLOMBINI, M.P. (**2010**), « Wood tar and wood resinous extracts as ingredients of Egyptian embalming materials : a GC/MS study », *Proceedings of 4th International Conference of Cost Action IE0601, Interaction between Wood Science and Conservation of Cultural Heritage, Izmir, Turkey, 20-22 octobre 2010*.

ŁUCEJKO, J.J., LLUVERAS-TENORIO, A., MODUGNO, F., RIBECHINI, E. et COLOMBINI, M.P. (**2012**), « An analytical approach based on X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry to characterize Egyptian embalming materials », *Microchemical Journal*, vol. 103, pp. 110‑118.

LUCERO-GÓMEZ, P., MATHE, C., VIEILLESCAZES, C., BUCIO, L., BELIO, I. et VEGA, R. (**2014**), « Analysis of Mexican reference standards for *Bursera* spp. resins by gas chromatography–mass spectrometry and application to archaeological objects », *Journal of Archaeological Science*, vol. 41, pp. 679‑690.

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*, vol. 34, pp. 704‑710.

MAC SWEENEY, N. (**2013**), « Autour des mythes de fondation de Chios et de Samos », *dans* Delrieux, F. et Mariaud, O. (éds.), *Communautés nouvelles dans l’Antiquité grecque Mouvements, intégrations et représentations*, Éditions de l’université de Savoie, Chambéry, France, Sociétés, Religions, Politiques, pp. 15-35.

MACKO, S.A., ENGEL, M.H. et QIAN, Y. (**1994**), « Early diagenesis and organic matter preservation — a molecular stable carbon isotope perspective », *Chemical Geology*, vol. 114, pp. 365‑379.

MAGEE, T.V. et ZINKEL, D.F. (**1992**), « Composition of American distilled tall oils », *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 69, pp. 321‑324.

MAGILL, C.R., ASHLEY, G.M. et FREEMAN, K.H. (**2013**), « Ecosystem variability and early human habitats in eastern Africa », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, pp. 1167‑1174.

MALLICK, M., DUTTA, S. et GREENWOOD, P.F. (**2014**), « Molecular characterization of fossil and extant dammar resin extracts: Insights into diagenetic fate of sesqui- and triterpenoids », *International Journal of Coal Geology*, vol. 121, pp. 129‑136.

MARCHAND-GENESTE, N. et CARPY, A. (**2003**), « Theoretical study of the thermal degradation pathways of abietane skeleton diterpenoids: aromatization to retene », *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 635, pp. 55‑82.

MARQUES, F.A., FRENSCH, G., ZALESKI, S.R.M., NAGATA, N., MAIA, B.H.L.N.S., LAZZARI, S.M.N., LENZ, C.A. et CORRÊA, A.G. (**2012**), « Differentiation of five pine species cultivated in Brazil based on chemometric analysis of their volatiles identified by gas chromatography-mass spectrometry », *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, pp. 1756‑1761.

MARSHALL, J.D., BROOKS, J.R. et LAJTHA, K. (**2007**), « Sources of variation in the stable isotopic composition of plants », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 22‑60.

MARTIN, D.M., THOLL, D., GERSHENZON, J. et BOHLMANN, J. (**2002**), « Methyl jasmonate induces traumatic resin ducts, terpenoid resin biosynthesis, and terpenoid accumulation in developing xylem of Norway spruce stems », *Plant Physiology*, vol. 129, pp. 1003‑1018.

MARTIN, D.M., FALDT, J. et BOHLMANN, J. (**2004**), « Functional characterization of nine Norway spruce TPS genes and evolution of gymnosperm terpene synthases of the TPS-d subfamily », *Plant Physiology*, vol. 135, pp. 1908‑1927.

MARTIN, V.J., YU, Z. et MOHN, W.W. (**1999**), « Recent advances in understanding resin acid biodegradation: microbial diversity and metabolism », *Archives of Microbiology*, vol. 172, pp. 131‑138.

MARTINELLI, G., CREMONINI, S. et SAMONATI, E. (**2012**), « Geological and geochemical setting of natural hydrocarbon emissions in Italy », *dans* Al-Megren, H. A. (éd.), *Advances in natural gas technology*, InTech.

MARTINI, M.-C. (**2011**), *Introduction à la dermopharmacie et à la cosmétologie (3e éd.)*, Lavoisier, Paris, Technique & documentation, 500 p.

MASSÉ, G., BELT, S.T., ALLARD, W.G., LEWIS, C.A., WAKEHAM, S.G. et ROWLAND, S.J. (**2004**), « Occurrence of novel monocyclic alkenes from diatoms in marine particulate matter and sediments », *Organic Geochemistry*, vol. 35, pp. 813‑822.

MATEUS, E. (**2009**), *Characterization of Pinus spp. needles by gas chromatography and mass spectrometry: Application to plant-insect interactions*, Thèse de doctorat, Lisbonne, Portugal, Universidade Nova de Lisboa, 350 p.

MATHE, C., CONNAN, J., ARCHIER, P., MOUTON, M. et VIEILLESCAZES, C. (**2007**), « Analysis of frankincense in archaeological samples by gas chromatography-mass spectrometry », *Annali di Chimica*, vol. 97, pp. 433‑445.

MATTHEWS, D.E. et HAYES, J.M. (**1978**), « Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry », *Analytical Chemistry*, vol. 50, pp. 1465‑1473.

MAUNÉ, S. et TRINTIGNAC, A. (**2011**), « La poix des Gabales et des Rutènes. Une matière première vitale pour la viticulture de Narbonnaise centrale durant le Haut-Empire. », *dans* Gruat, P., Pailler, J.-M. et Schaad, D. (éds.), *Les Rutènes, du peuple à la cité. De l'indépendance à l'installation dans le cadre romain (150 av.-200 ap. J.-C.). Colloque de Rodez et Millau (Aveyron), les 15, 16 et 17 novembre*, Aquitania, Bordeaux.

MAYYAS, A. (**2013**), « Organic residues preserved in archaeological ceramics from the early bronze age site of Khirbet Al-Batrawy in north-central Jordan », *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 13, pp. 189‑206.

MAZZA, P.P.A., MARTINI, F., SALA, B., MAGI, M., COLOMBINI, M.P., GIACHI, G., LANDUCCI, F., LEMORINI, C., MODUGNO, F. et RIBECHINI, E. (**2006**), « A new Palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed », *Journal of Archaeological Science*, vol. 33, pp. 1310‑1318.

MCCLURE, M.S. et HARE, J.D. (**1984**), « Foliar terpenoids in *Tsuga* species and the fecundity of scale insects », *Oecologia*, vol. 63, pp. 185‑193.

MCEVOY, J. et GIGER, W. (**1986**), « Origin of hydrocarbons in Triassic Serpiano oil shales: Hopanoids », *Organic Geochemistry*, vol. 10, pp. 943‑949.

MCGOVERN, P.E., LULEY, B.P., ROVIRA, N., MIRZOIAN, A., CALLAHAN, M.P., SMITH, K.E., HALL, G.R., DAVIDSON, T. et HENKIN, J.M. (**2013**), « Beginning of viniculture in France », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 110, pp. 10147‑10152.

MCGUIRE, K. et MCDONNELL, J. (**2007**), « Stable isotope tracers in watershed hydrology », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 334‑374.

MEIGGS, R. (**1982**), « Appendix 7 - Pitch », *dans Trees and timber in the ancient Mediterranean world*, Oxford, Clarendon Press, pp. 467‑471.

MÉNAGER, M., AZÉMARD, C. et VIEILLESCAZES, C. (**2014**), « Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC–MS », *Microchemical Journal*, vol. 114, pp. 32‑41.

MERRITT, D.A., FREEMAN, K.H., RICCI, M.P., STUDLEY, S.A. et HAYES, J.M. (**1995**), « Performance and optimization of a combustion interface for isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry », *Analytical Chemistry*, vol. 67, pp. 2461‑2473.

MEYER, O. (**2004**), *Biosynthèse des isoprénoïdes : synthèses d'analogues du 1-désoxy-D-xylulose 5-phosphate, inhibiteurs potentiels de la voie du méthylérythritol phosphate*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 285 p.

MICHENER, R.H. et KAUFMAN, L. (**2007**), « Stable isotope ratios as tracers in marine food webs: An update », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 238‑282.

MILJEVIĆ, N. et GOLOBOCANIN, D. (**2007**), « Potential use of environmental isotopes in pollutant migration studies », *Arhiv Za Higijenu Rada I Toksikologiju*, vol. 58, pp. 251‑262.

MILLS, J.S. (**1973**), « Diterpenes of *Larix* oleoresins », *Phytochemistry*, vol. 12, pp. 2407‑2412.

MILLS, J.S. et WHITE, R. (**1977**), « Natural resins of art and archaeology. Their sources, chemistry, and identification », *Studies in Conservation*, vol. 22, pp. 12‑31.

MILLS, J.S., WHITE, R. et GOUGH, L.J. (**1984**), « The chemical composition of Baltic amber », *Chemical Geology*, vol. 47, pp. 15‑39.

MILLS, J.S. et WHITE, R. (**1994**), *The Organic Chemistry of Museum Objects (2è ed.)*, Oxford ; London ; Boston [etc.], Butterworth-Heinemann, Butterworth-Heinemann series in conservation and museology, 228 p.

MIRAMONT, C., SIVAN, O., ROSIQUE, T., EDOUARD, J.L. et JORDA, M. (**2000**), « Subfossil tree deposits in the middle Durance (Southern Alps, France) : Environmental changes from Allerød to Atlantic », *Radiocarbon*, vol. 42, pp. 423‑435.

MIRANSARI, M. et SMITH, D.L. (**2014**), « Plant hormones and seed germination », *Environmental and Experimental Botany*, vol. 99, pp. 110‑121.

MIROV, N.T. (**1961**), *Composition of gum turpentines of pines*, Washington, D.C., U.S. Dept. of Agriculture, Technical bulletin, 174 p.

MIROV, N.T., ZAVARIN, E. et SNAJBERK, K. (**1966**), « Chemical composition of the turpentines of some eastern Mediterranean pines in relation to their classification », *Phytochemistry*, vol. 5, pp. 97‑102.

MODUGNO, F. et RIBECHINI, E. (**2009**), « GC/MS in the characterisation of resinous materials », *dans* Colombini, M.P. et Modugno, F. (éds), *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, John Wiley & Sons, Chichester, pp. 215‑235.

MOHAN, D., PITTMAN, C.U. et STEELE, P.H. (**2006**), « Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical rview », *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 848‑889.

MOHN, W.W., YU, Z., MOORE, E.R.B. et MUTTRAY, A.F. (**1999**), « Lessons learned from *Sphingomonas* species that degrade abietane triterpenoids », *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, vol. 23, pp. 374‑379.

MONAGHAN, J. (**1987**), « Découvertes maritimes provenant du baillage de Guernesey », *dans* Rivet, L. (éd.), *Actes du congrès de Caen, 28-31 mai 1987, les céramiques gallo-romaines et romano-britanniques dans le nord-ouest de l'empire : Place de la Normandie entre le continent et les îles britanniques, Actualité des recherches céramiques en Gaule*, Caen, Société française d'étude de la céramique antique en Gaule, pp. 39‑44.

MONAGHAN, J. (**2010**), « Guernsey's roman ship: small island, big problem », 6th International Conference on Small Island Cultures, Guernsey, 22-25 juin 2010.

MONSIEUR, P. (**1990**), « Une amphore de Chios au musée de Tournai », *L'antiquité classique*, vol. 59, pp. 237-245.

MORRIS, L.J. (**1966**), « Separations of lipids by silver ion chromatography », *Journal of Lipid Research*, vol. 7, pp. 717‑732.

MOSTAFA, M. (**2008**), *Métabolisme des terpénoïdes chez les caprins*, Thèse de doctorat, Paris, France, AgroParisTech, 205 p.

MOUJIR, L., GUTIÉRREZ-NAVARRO, A.M., SAN ANDRÉS, L. et LUIS, J.G. (**1996**), « Bioactive diterpenoids isolated from *Salvia mellifera* », *Phytotherapy Research*, vol. 10, pp. 172‑174.

MOURE, A. et MARTIN, J.H. (**1845**), *Précis de thérapeutique spéciale, de pharmaceutique et de pharmacologie*, Paris, Fortin, Masson et Cie, viii, 628 p.

MUCCIO, Z. et JACKSON, G.P. (**2009**), « Isotope ratio mass spectrometry », *The Analyst*, vol. 134, pp. 213‑222.

MUEL, E. (**1870**), « Gemmage du pin maritime », *Journal d'Agriculture Pratique 34è année*, 1870, pp. 152‑154, 227‑230.

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*, vol. 29, pp. 1199‑1214.

NAHAL, I. (**1985**), « Taxonomie et aire géographique des pins du groupe *halepensis*. », *dans Le pin d'Alep et le pin brutia dans la sylviculture méditerranéenne.*, Paris, France, CIHEAM, Options Méditerranéennes : Série Études, pp. 1‑9.

NAM, A.-M., PAOLI, M., CASTOLA, V., CASANOVA, J. et BIGHELLI, A. (**2011**), « Identification and quantitative determination of lignans in *Cedrus atlantica* resins using ^{13}C NMR spectroscopy », *Natural Product Communications*, vol. 6, pp. 379‑385.

NASOPOULOU, T. (**2004**), « Taxonomic Portfolio. The *Pinaceae* family and *Pinus halepensis* M. », Plymouth, Angleterre, University of Plymouth, School of Science.

NERG, A., KAINULAINEN, P., VUORINEN, M., HANSO, M., HOLOPAINEN, J.K. et KURKELA, T. (**1994**), « Seasonal and geographical variation of terpenes, resin acids and total phenolics in nursery grown seedlings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) », *New Phytologist*, vol. 128, pp. 703‑713.

NICHOLSON, T.M., GRADL, M., WELTE, B., METZGER, M., PUSCH, C.M. et ALBERT, K. (**2011**), « Enlightening the past: Analytical proof for the use of *Pistacia* exudates in ancient Egyptian embalming resins », *Journal of Separation Science*, vol. 34, pp. 3364‑3371.

NIER, A.O. et GULBRANSEN, E.A. (**1939**), « Variations in the relative abundance of the carbon isotopes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 61, pp. 697‑698.

NISSENBAUM, A. (**1992**), « Molecular archaeology: Organic geochemistry of Egyptian mummies », *Journal of Archaeological Science*, vol. 19, pp. 1‑6.

NISSENBAUM, A., YAKIR, D. et LANGENHEIM, J.H. (**2005**), « Bulk carbon, oxygen, and hydrogen stable isotope composition of recent resins from amber-producing *Hymenaea* », *Naturwissenschaften*, vol. 92, pp. 26‑29.

NORIN, T. (**1972**), « Some aspects of the chemistry of the order *Pinales* », *Phytochemistry*, vol. 11, pp. 1231‑1242.

NOVÁCEK, K. et VAREKA, P. (**1997**), « Medieval tar production in the Príbram region », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993*, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 87‑96.

OASMAA, A., KUOPPALA, E., GUST, S. et SOLANTAUSTA, Y. (**2003a**), « Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids », *Energy & Fuels*, vol. 17, pp. 1‑12.

OASMAA, A., KUOPPALA, E. et SOLANTAUSTA, Y. (**2003b**), « Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid », *Energy & Fuels*, vol. 17, pp. 433‑443.

OROS, D.R. et SIMONEIT, B.R.T. (**2001**), « Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers », *Applied Geochemistry*, vol. 16, pp. 1513‑1544.

OSETE-CORTINA, L. et DOMÉNECH-CARBÓ, M.T. (**2005**), « Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry with on line trimethylsilylation », *Journal of Chromatography A*, vol. 1065, pp. 265‑278.

OTTO, A., WALTHER, H. et PÜTTMANN, W. (**1997**), « Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany », *Organic Geochemistry*, vol. 26, pp. 105‑115.

OTTO, A. et SIMONEIT, B.R.T. (**2001**), « Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 65, pp. 3505‑3527.

OTTO, A. et WILDE, V. (**2001**), « Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—A review », *The Botanical Review*, vol. 67, pp. 141‑238.

OTTO, A. et SIMONEIT, B.R.T. (**2002**), « Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada », *Organic Geochemistry*, vol. 33, pp. 1241‑1251.

OTTO, A., SIMONEIT, B.R.T., WILDE, V., KUNZMANN, L. et PÜTTMANN, W. (**2002a**), « Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers », *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 120, pp. 203‑215.

OTTO, A., WHITE, J.D. et SIMONEIT, B.R.T. (**2002b**), « Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils », *Science*, vol. 297, pp. 1543‑1545.

OTTO, A., SIMONEIT, B.R.T. et WILDE, V. (**2007**), « Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine (*Pinus*, *Pinaceae*) », *Botanical Journal of the Linnean Society*, vol. 154, pp. 129‑140.

OURISSON, G., ALBRECHT, P. et ROHMER, M. (**1979**), « The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 51, pp. 709‑7729.

OZANAM, D. (**1968**), « La colonie française de Cadix au XVIIIe siècle,d'après un document inédit (1777) », *Mélanges de la Casa de Velázquez*, vol. 4, pp. 259‑348.

PAPAJANNOPOULOS, A.D., SONG, Z.Q., LIANG, Z.Q. et SPANOS, J.A. (**2001**), « GC – MS analysis of oleoresin of three Greek pine species », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 59, pp. 443‑446.

PAR UNE SOCIÉTÉ DE MÉDECINS (**1827**), *Encyclopédie méthodique. Médecine*, Paris, rue des Poitevins, n°6, Mme Veuve Agasse, Encyclopédie méthodique: ou par ordre de matières; par une société de gens de lettres, de savans et d'artistes, 780 p.

PARK, H.-J., LEE, S.-B., LEE, E., CHA, B.-C., CHOI, M.-Y., LEE, S.M. et CHUNG, W.T. (**1995**), « GC-MS analysis of diterpene quinine constituents of *Salviae Miltiorrhizae* radix and biological activity », *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, vol. 24, pp. 459‑465.

PECCI, A., GIORGI, G., SALVINI, L. et CAU ONTIVEROS, M.Á. (**2013**), « Identifying wine markers in ceramics and plasters using gas chromatography–mass spectrometry. Experimental and archaeological materials », *Journal of Archaeological Science*, vol. 40, pp. 109‑115.

PELUS-KAPLAN, M.-L. (**2013**), « La Prusse orientale dans le commerce baltique au XVIe siècle », *Histoire, économie & société*, vol. 32, pp. 39‑49.

PEREIRA, R., DE SOUZA CARVALHO, I., SIMONEIT, B.R.T. et DE ALMEIDA AZEVEDO, D. (**2009**), « Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil », *Organic Geochemistry*, vol. 40, pp. 863‑875.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C. et MOLDOWAN, J.M. (**2005a**), *The biomarker guide, Volume 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, Sao Paulo, 471 p.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C. et MOLDOWAN, J.M. (**2005b**), *The biomarker guide: Volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, Sao Paulo, 1155 p.

PETERS, R.J., FLORY, J.E., JETTER, R., RAVN, M.M., LEE, H.-J., COATES, R.M. et CROTEAU, R.B. (**2000**), « Abietadiene synthase from grand fir (*Abies grandis*): Characterization and mechanism of action of the "pseudomature" recombinant enzyme », *Biochemistry*, vol. 39, pp. 15592‑15602.

PETIT-DOMINGUEZ, M.D. et MARTINEZ-MAGANTO, J. (**2000**), « MCF fast derivatization procedure for the identification of resinous deposit components from the inner walls of roman age amphorae by GC-MS », *Talanta*, vol. 51, pp. 727‑734.

PHILIPPE, E. (**1993**), *Identification et mécanisme de formation de composés organo-soufrés sédimentaires*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 170 p.

PHILIPPONNAT, Y. (**2014**), « Hérault : l'épave de la Jeanne-Elisabeth n'a pas révélé tous ses trésors », *MidiLibre.fr*, [en ligne], http://www.midilibre.fr/2014/06/17/l-epave-n-a-pas-to-ut-revele,1009627.php, page consultée le 09/ 07/2014

PHILLIPS, D.R., RASBERY, J.M., BARTEL, B. et MATSUDA, S.P. (**2006**), « Biosynthetic diversity in plant triterpene cyclization », *Current Opinion in Plant Biology*, vol. 9, pp. 305‑314.

PHILP, R.P. (**1985**), *Fossil fuel biomarkers: applications and spectra*, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo, Elsevier, Methods in geochemistry and geophysics, 293 p.

PIEL, J., DONATH, J., BANDEMER, K. et BOLAND, W. (**1998**), « Mevalonate-independent biosynthesis of terpenoid volatiles in plants: Induced and constitutive emission of volatiles », *Angewandte Chemie, International Edition*, vol. 37, pp. 2478‑2481.

PITTHARD, V., STONE, R., STANEK, S., GRIESSER, M., KRYZA-GERSCH, C. et HANZER, H. (**2011**), « Organic patinas on Renaissance and Baroque bronzes–Interpretation of compositions of the original patination by using a set of simulated varnished bronze coupons », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 12, pp. 44‑53.

PLINIUS SECUNDUS, G. (**1848-1850**), *Histoire Naturelle - Livre seize - Texte français*, Dubochet, Paris, Emile Littré.

POMET, P. (**1735**), Histoire générale des drogues simples et composeés renfermant les trois classes de végétaux, des animaux et des minéraux, tout ce qui est l'objet de la physique, de la chimie, de la pharmacie, et des arts les plus utiles à la société des hommes, Paris, rue Saint Jacques, aux Armes de Dombes, chez Etienne Ganeau et Louis-Etienne Ganeau, 306 p.

POMEY, P. et RIETH, E. (**2005**), *L'archéologie navale*, Errance, Paris, Archéologiques, 216 p.

PORTER, N.A., CALDWELL, S.E. et MILLS, K.A. (**1995**), « Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids », *Lipids*, vol. 30, pp. 277‑290.

PORTUGAL, I., VITAL, J. et LOBO, L.S. (**1996**), « Isomerization of resin acids during pine oleoresin distillation », *Chemical Engineering Science*, vol. 51, pp. 2577‑2582.

PORTUGAL, I., DOMINGUES, C. et VALENTE, A. (**2005**), « Rosin disproportionation : Catalytic testing and modelling », *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering - 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, pp. 1‑6.

POUILLOUX, J. (**1989**), « L'époque classique à Chypre », *Journal des savants*, vol. 3, pp. 147-161.

PRINZ, S., MÜLLNER, U., HEILMANN, J., WINKELMANN, K., STICHER, O., HASLINGER, E. et HÜFNER, A. (**2002**), « Oxidation products of abietic acid and its methyl ester », *Journal of Natural Products*, vol. 65, pp. 1530‑1534.

PROEFKE, M.L. et RINEHART, K.L. (**1992**), « Analysis of an Egyptian mummy resin by mass spectrometry », *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 3, pp. 582‑589.

QIN, S., SUN, Y., TANG, Y. et JIN, K. (**2012**), « Early diagenetic transformation of terpenoids from conifers in the aromatic hydrocarbon fraction: A long term, low temperature maturation experiment », *Organic Geochemistry*, vol. 53, pp. 99‑108.

RAFII, Z.A., DODD, R.S. et ZAVARIN, E. (**1996**), « Genetic diversity in foliar terpenoids among natural populations of european black pine », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 24, pp. 325‑339.

RAO, T.S.S. et AWASTHI, S. (**2007**), « Oxidation of alkylaromatics », *E-Journal of Chemistry*, vol. 4, pp. 1‑13.

RALDUGIN, V.A. et PENTEGOVA, V.A. (**1971**), « Diterpenoids of the oleoresin of *Pinus koraiensis* the stereochemistry of neoabienol », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 7, pp. 574‑576.

RALDUGIN, V.A., HANG, V.A., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1976a**), « Terpenoids of the oleoresin of *Pinus pumila* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 12, pp. 266‑269.

RALDUGIN, V.A., KHAN, V.A., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1976b**), « Scheme for the group separation of the components of conifer oleoresins. Terpenoids of the oleoresin of *Pinus cembra* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 12, pp. 545‑548.

RALDUGIN, V.A., DEMENKOVA, L.I. et PENTEGOVA, V.A. (**1991**), « Terpenoids of the oleoresin of the Schrenk spruce », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 27, pp. 279‑282.

RALPH, J., LUNDQUIST, K., BRUNOW, G., LU, F., KIM, H., SCHATZ, P., MARITA, J., HATFIELD, R., RALPH, S., CHRISTENSEN, J. et BOERJAN, W. (**2004**), « Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids », *Phytochemistry Reviews*, vol. 3, pp. 29‑60.

RAMIN, J. (**1974**), « Les hydrocarbures dans l'Antiquité : la construction, les bateaux étanches, le chauffage et l'éclairage au pétrole... », *Archéologia*, vol. 69, pp. 10‑15.

RAVINDRA, K., SOKHI, R. et VAN GRIEKEN, R. (**2008**), « Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation », *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 2895‑2921.

RAVN, M.M., PETERS, R.J., COATES, R.M. et CROTEAU, R. (**2002**), « Mechanism of abietadiene synthase catalysis: Stereochemistry and stabilization of the cryptic

pimarenyl carbocation intermediates », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 6998‑7006.

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*, vol. 50, pp. 999‑1017.

REDINGTON, R.L. (**1976**), « Kinetics of oxygen-18 exchange between carboxylic acids and water », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, pp. 229‑235.

REED, A.N., HANOVER, J.W. et FURNISS, M.M. (**1986**), « Douglas-fir and western larch: chemical and physical properties in relation to Douglas-fir bark beetle attack. », *Tree Physiology*, vol. 1, pp. 277‑87.

REGERT, M., COLINART, S., DEGRAND, L. et DECAVALLAS, O. (**2001**), « Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts », *Archaeometry*, vol. 43, pp. 549‑569.

REGERT, M. et ROLANDO, C. (**2002**), « Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry », *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 965‑975.

REGERT, M. (**2004**), « Investigating the history of prehistoric glues by gas chromatography-mass spectrometry », *Journal of Separation Science*, vol. 27, pp. 244‑254.

REGERT, M., LANGLOIS, J., LAVAL, E., LE HÔ, A.-S. et PAGÈS-CAMAGNA, S. (**2006**), « Elucidation of molecular and elementary composition of organic and inorganic substances involved in 19th century wax sculptures using an integrated analytical approach », *Analytica Chimica Acta*, vol. 577, pp. 140‑152.

REUNANEN, M., EKMAN, R. et HEINONEN, M. (**1989**), « Analysis of finnish pine tar and tar from the wreck of frigate St. Nikolai », *Holzforschung*, vol. 43, pp. 33‑39.

REUNANEN, M., EKMAN, R. et HEINONEN, M. (**1990**), « Long term alteration of pine tar in a marine environment », *Holzforschung*, vol. 44, pp. 277‑278.

REUNANEN, M., EKMAN, R. et HAFIZOGLU, H. (**1996**), « Composition of tars from softwoods and birch », *Holzforschung*, vol. 50, pp. 118‑120.

REZZI, S., BIGHELLI, A., CASTOLA, V. et CASANOVA, J. (**2005**), « Composition and chemical variability of the oleoresin of *Pinus nigra* ssp. *laricio* from Corsica », *Industrial Crops and Products*, vol. 21, pp. 71‑79.

RICCI, M.P., MERRITT, D.A., FREEMAN, K.H. et HAYES, J.M. (**1994**), « Acquisition and processing of data for isotope-ratio-monitoring mass spectrometry », *Organic Geochemistry*, vol. 21, pp. 561‑571.

RICHARDIN, P., BONNASSIES-TERMES, S., BIZOÜARD, G., KERGOSIEN, G., DANIEL, F., DEMARQUE, A. et LAVÉDRINE, B. (**2000**), « Appendice A : Analyse d'un prélèvement

de fond de vase (Bey 010) », *dans Un quartier portuaire de Beyrouth au Fer III / Perse*, Gabalda, Paris, suppléments à Transeuphratène, pp. 133‑145.

RIELEY, G. (**1994**), « Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic–combustion–isotope ratio mass spectrometric analysis: identification of isotope fractionation processes », *Analyst*, vol. 119, pp. 915‑919.

RO, D.-K., ARIMURA, G.-I., LAU, S.Y.W., PIERS, E. et BOHLMANN, J. (**2005**), « Loblolly pine abietadienol/abietadienal oxidase PtAO (CYP720B1) is a multifunctional, multisubstrate cytochrome P450 monooxygenase », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 102, pp. 8060‑8065.

ROBINSON, N., EVERSHED, R.P., HIGGS, W.J., JERMAN, K. et EGLINTON, G. (**1987**), « Proof of a pine wood origin for pitch from Tudor (Mary Rose) and Etruscan shipwrecks: application of analytical organic chemistry in archaeology », *Analyst*, vol. 112, pp. 637‑644.

RODRIGUES-CORRÊA, K.C.S., DE LIMA, J.C. et FETT-NETO, P.A.G. (**2012**), « Pine oleoresin: tapping green chemicals, biofuels, food protection, and carbon sequestration from multipurpose trees », *Food and Energy Security*, vol. 1, pp. 81‑93.

RODRIGUES-CORRÊA, K.C.S., DE LIMA, J.C. et FETT-NETO, P.A.G. (**2013**), « Oleoresins from pine: Production and industrial uses », *dans* Ramawat, K.G. et Mérillon, J.-M. (éds.), *Natural Products*, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 4037‑4060.

ROHLING, E.J. (**2007**), « Progress in paleosalinity: Overview and presentation of a new approach », *Paleoceanography*, vol. 22, pp. PA3215.

ROHMER, M., KNANI, M., SIMONIN, P., SUTTER, B. et SAHM, H. (**1993**), « Isoprenoid biosynthesis in bacteria: a novel pathway for the early steps leading to isopentenyl diphosphate. », *Biochemical Journal*, vol. 295, pp. 517‑524.

ROHMER, M. (**2003**), « Mevalonate-independent methylerythritol phosphate pathway for isoprenoid biosynthesis. Elucidation and distribution », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 75, pp. 375‑387.

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*, vol. 36, pp. 900‑909.

ROMERO-SARMIENTO, M.-F., RIBOULLEAU, A., VECOLI, M., LAGGOUN-DÉFARGE, F. et VERSTEEGH, G.J.M. (**2011**), « Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance », *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 309, pp. 309‑326.

ROQUES, J. (**1838**), Nouveau traité des plantes usuelles: spécialement appliqué à la médecine domestique, et au régime alimentaire de l'homme sain ou malade, Paris, quai Malaquai, n°7, Chez P. Dufart; et à Saint-Pétersbourg, chez J.-F. Haüer et Cie, 614 p.

ROZET, C.-A. (**1837**), *Traité élémentaire de géologie*, Bertrand, A. (éd), Paris, 566 p.

RUHFEL, B.R., GITZENDANNER, M.A., SOLTIS, P.S., SOLTIS, D.E. et BURLEIGH, J.G. (**2014**), « From algae to angiosperms–inferring the phylogeny of green plants (*Viridiplantae*) from 360 plastid genomes », *BMC Evolutionary Biology*, vol. 14, pp. 1-26.

RULLKÖTTER, J. et PHILIP, P. (**1981**), « Extended hopanes up to C_{40} in Thornton bitumen », *Nature*, vol. 292, pp. 616‑618.

RUTHENBERG, K. (**1997**), « Historical development and comparison of analytical methods for the identification of tar and pitch », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993*, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 173‑179.

RUZICKA, L. (**1953**), « The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds », *Experientia*, vol. 9, pp. 357‑367.

SACHSE, D., BILLAULT, I., BOWEN, G.J., CHIKARAISHI, Y., DAWSON, T.E., FEAKINS, S.J., FREEMAN, K.H., MAGILL, C.R., MCINERNEY, F.A., VAN DER MEER, M.T.J., POLISSAR, P., ROBINS, R.J., SACHS, J.P., SCHMIDT, H.-L., SESSIONS, A.L., WHITE, J.W.C., WEST, J.B. et KAHMEN, A. (2012), « Molecular paleohydrology: Interpreting the hydrogen-isotopic composition of lipid biomarkers from photosynthesizing organisms », *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 40, pp. 221‑249.

SAIRAFIANPOUR, M., CHRISTENSEN, J., STÆRK, D., BUDNIK, B.A., KHARAZMI, A., BAGHERZADEH, K. et JAROSZEWSKI, J.W. (**2001**), « Leishmanicidal, antiplasmodial, and cytotoxic activity of novel diterpenoid 1,2-quinones from *Perovskia abrotanoides*: New source of tanshinones », *Journal of Natural Products*, vol. 64, pp. 1398‑1403.

SAN FELICIANO, A., GORDALIZA, M., SALINERO, M. et DEL CORRAL, J. (**2007**), « Abietane acids: sources, biological activities, and terapeutic uses », *Planta Medica*, vol. 59, pp. 485‑490.

SANDERS, D. (**2010**), « Knowing the ropes: The need to record ropes and rigging on wreck-sites and some techniques for doing so », *International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 39, pp. 2‑26.

SANO, M., YOTSUI, Y., ABE, H. et SASAKI, S. (**1976**), « A new technique for the detection of metabolites labelled by the isotope ^{13}C using mass fragmentography », *Biological Mass Spectrometry*, vol. 3, pp. 1‑3.

SANTAMARIA, C. (**2002**), « Épave Chrétienne “E” à Agay, commune de Saint-Raphaël (Var) : expertise du site en vue d’une fouille ultérieure », *dans* Rivet, L. et Sciallano, M. (éds.), *Vivre, produire et échanger : reflets méditerranéens : mélanges offerts à Bernard Liou*, Éditions Monique Mergoil, Montagnac, Archéologie et histoire romaine, pp. 35‑42.

SANTORO, C. (**2013**), *Caractérisation de composés hybrides organique-inorganique à base de cuivre rencontrés en peinture : étude de leur formation et transformation*, Thèse de doctorat, Cergy Pontoise, France, Université de Cergy Pontoise, 252 p.

SAUER, P.E., EGLINTON, T.I., HAYES, J.M., SCHIMMELMANN, A. et SESSIONS, A.L. (**2001**), « Compound-specific D/H ratios of lipid biomarkers from sediments as a proxy for environmental and climatic conditions », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 65, pp. 213‑222.

SAVÉRIEN, A. (**1758**), *Dictionnaire historique, théorique et pratique de marine*, Paris, chez Charles-Antoine Jombert, Tome 1, 470 p.

SCALARONE, D., LAZZARI, M. et CHIANTORE, O. (**2002**), « Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 64, pp. 345‑361.

SCHAEFER, P.R. et HANOVER, J.W. (**1986**), « Taxonomic implications of monoterpene compounds of blue and Engelmann spruces », *Forest Science*, vol. 32, pp. 725‑734.

SCHAEFFER, P., ADAM, P., PHILIPPE, E., TRENDEL, J.M., SCHMID, J.-C., BEHRENS, A., CONNAN, J. et ALBRECHT, P. (**2006**), « The wide diversity of hopanoid sulfides evidenced by the structural identification of several novel hopanoid series », *Organic Geochemistry*, vol. 37, pp. 1590‑1616.

SCHIMMELMANN, A., SESSIONS, A.L. et MASTALERZ, M. (**2006**), « Hydrogen isotopic (D/H) composition of organic matter during diagenesis and thermal maturation », *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 34, pp. 501‑533.

SCHLOTZHAUER, W.S., ARRENDALE, R.F., SEVERSON, R.F. et CHORTYK, O.T. (**1989**), « Characterization of thermolysis products of cuticular wax compounds of green tobacco leaf », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 17, pp. 25‑35.

SCHMELZ, E.A., KAPLAN, F., HUFFAKER, A., DAFOE, N.J., VAUGHAN, M.M., NI, X., ROCCA, J.R., ALBORN, H.T. et TEAL, P.E. (**2011**), « Identity, regulation, and activity of inducible diterpenoid phytoalexins in maize », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 108, pp. 5455‑5460.

SCHULLER, W.H. et CONRAD, C.M. (**1966**), « Thermal behavior of certain resin acids. », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 11, pp. 89‑91.

SCHULLER, W.H. et LAWRENCE, R.V. (**1961**), « Air oxidation of resin acids. III. The photosensitized oxidation of neoabietic acid and the configurations of the pine gum resin acids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 2563‑2570.

SÉE, H. (**1929**), « Le commerce en France au XVIe siècle », *Annales d'histoire économique et sociale*, vol. 1, pp. 551‑561.

SERPICO, M. et WHITE, R. (**2000**), « The botanical identity and transport of incense during the Egyptian New Kingdom », *Antiquity*, vol. 74, pp. 884‑897.

SESSIONS, A.L., BURGOYNE, T.W., SCHIMMELMANN, A. et HAYES, J.M. (**1999**), « Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis », *Organic Geochemistry*, vol. 30, pp. 1193‑1200.

SESSIONS, A.L., BURGOYNE, T.W. et HAYES, J.M. (**2001a**), « Correction of H_3^+ contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry », *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 192‑199.

SESSIONS, A.L., BURGOYNE, T.W. et HAYES, J.M. (**2001b**), « Determination of the the H_3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry », *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 200‑207.

SESSIONS, A.L., SYLVA, S.P., SUMMONS, R.E. et HAYES, J.M. (**2004**), « Isotopic exchange of carbon-bound hydrogen over geologic timescales », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, pp. 1545‑1559.

SESSIONS, A.L. (**2006**), « Isotope-ratio detection for gas chromatography », *Journal of Separation Science*, vol. 29, pp. 1946‑1961.

SFIIC (**2001**), *Préserver les objets de son patrimoine: précis de conservation préventive*, Liège, Belgique, Mardaga, 268 p.

SHANAHAN, T.M., HUGHEN, K.A., AMPEL, L., SAUER, P.E. et FORNACE, K. (**2013**), « Environmental controls on the $^2H/^1H$ values of terrestrial leaf waxes in the eastern Canadian Arctic », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 119, pp. 286‑301.

SHEN, D., XIAO, R., GU, S. et ZHANG, H. (**2013**), « The overview of thermal decomposition of cellulose in lignocellulosic biomass », *dans* Van de Ven, T. et Kadla, J. (éds.), *Cellulose - Biomass Conversion*, InTech, pp. 193-226.

SHINEBARGER, S.R., HAISCH, M. et MATTHEWS, D.E. (**2002**), « Silylated derivatives retain carbon and alter expected ^{13}C-tracer enrichments using continuous flow-combustion-isotope ratio mass spectrometry », *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 6244‑6251.

SHMIDT, E.N., KHAN, V.A., ISAEVA, Z.A., DREBUSHCHAK, T.D., DUBOVENKO, Z.V., KEMERTELIDZE, E.P. et PENTEGOVA, V.A. (**1982**), « Terpenoids of the oleoresins of *Picea orientalis* and *Abies normanniana* growing in the Caucasus », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 18, pp. 173‑176.

SILLIG, L. (**2012**), « L'ancêtre qui ne vieillit pas », *Le temps*, [en ligne], http://www.letemps.ch/Page/Uuid/00dbf810-cf63-11e1-b652-c110437484a7/Lanc%C3%AAtre_qui_ne_vieillit_pas, page consultée le 13/04/2014.

SILLIMAN, B. (**1871**), « The chinese white wax insect », *The American Naturalist*, vol. 5, pp. 683‑685.

SILVESTRE, A.J.D. et GANDINI, A. (**2008**), « Rosin: Major sources, properties and applications », *dans* Belgacem, M.N. et Gandini, A. (éds.), *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier, Amsterdam, Boston, pp. 67‑88.

SIMONEIT, B.R.T. (**1977**), « Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 41, pp. 463‑476.

SIMONEIT, B.R.T., GRIMALT, J.O., WANG, T.G., COX, R.E., HATCHER, P.G. et NISSENBAUM, A. (**1986**), « Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals », *Organic Geochemistry*, vol. 10, pp. 877‑889.

SIMONEIT, B.R.T., ROGGE, W.F., MAZUREK, M.A., STANDLEY, L.J., HILDEMANN, L.M. et CASS, G.R. (**1993**), « Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion », *Environmental Science & Technology*, vol. 27, pp. 2533‑2541.

SIMONEIT, B.R.T. et MAZUREK, M.A. (**2007**), « Organic matter of the troposphere-II.* Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States », *Atmospheric Environment*, vol. 41, pp. S4‑S24.

SMEDMAN, L.Å., SNAJBERK, K., ZAVARIN, E. et MON, T.R. (**1969**), « Oxygenated monoterpenoids and sesquiterpenoid hydrocarbons of the cortical turpentine from different *Abies* species », *Phytochemistry*, vol. 8, pp. 1471‑1479.

SMITH, M.B. et MARCH, J. (**2001**), *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure, 5th Edition*, Wiley Intersciences, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, John Wiley & Sons, 2083 p.

SNAJBERK, K., CHUNG, J.L. et ZAVARIN, E. (**1974**), « Chemical composition of volatiles from cortical oleoresin of *Pseudotsuga menziesii* », *Phytochemistry*, vol. 13, pp. 185‑188.

SNAJBERK, K. et ZAVARIN, E. (**1976**), « Mono- and sesqui-terpenoid differentiation of *Pseudotsuga* of the United States and Canada », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 4, pp. 159‑163.

SNOW, A.G. (**1949**), « Research on the improvement of turpentine practices », *Economic Botany*, vol. 3, pp. 375‑394.

SONG, Z., LIANG, Z. et LIU, X. (**1995**), « Chemical characteristics of oleoresins from Chinese pine species », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 23, pp. 517‑522.

SOUZA, A.B., DE SOUZA, M.G.M., MOREIRA, M.A., MOREIRA, M.R., FURTADO, N.A.J.C., MARTINS, C.H.G., BASTOS, J.K., DOS SANTOS, R.A., HELENO, V.C.G., AMBROSIO, S.R. et VENEZIANI, R.C.S. (**2011**), « Antimicrobial evaluation of diterpenes from *Copaifera langsdorffii* oleoresin against periodontal anaerobic bacteria », *Molecules*, vol. 16, pp. 9611‑9619.

STACCIOLI, G., MELI, A., MENCHI, G., MATTEOLI, U. et RICOTTINI, G. (**2000**), « Role of a labile terpene compound in the assessment of the age of a fossil wood from Siena (Tuscany, Italy) », *Holzforschung*, vol. 54, pp. 591‑596.

STACEY, R.J., CARTWRIGHT, C.R. et MCEWAN, C. (**2006**), « Chemical characterization of ancient mesoamerican 'copal' resins: Preliminary results », *Archaeometry*, vol. 48, pp. 323‑340.

STACEY, R., CARTWRIGHT, C., TANIMOTO, S. et VILLING, A. (**2010**), « Coatings and contents: investigations of residues on four fragmentary sixth-century BC vessels from Naukratis (Egypt) », *The British Museum Technical Research Bulletin*, vol. 4, pp. 1‑26.

STAIRS, G.R. (**1968**), « Monoterpene composition in *Larix*. », *Silvae Genetica*, vol. 17, pp. 182‑186.

STANDLEY, L.J. (**1988**), *Determination of molecular signatures of natural and thermogenic products in tropospheric aerosols - Input and transport*, Thèse de doctorat, Corvallis, Etats-Unis, College of Oceanography, Oregon State University, 190 p.

STANDLEY, L.J. et SIMONEIT, B.R.T. (**1994**), « Resin diterpenoids as tracers for biomass combustion aerosols », *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 18, pp. 1‑15.

STEIGENBERGER, G. et HERM, C. (**2011**), « Natural resins and balsams from an eighteenth-century pharmaceutical collection analysed by gas chromatography/mass spectrometry », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 401, pp. 1771‑1784.

STEIGENBERGER, G. (**2013**), *The Vigani Cabinet - Analysis of historical resinous materials by gas chromatography - mass spectrometry and infrared spectroscopy*, Thèse de doctorat, Dresden, Allemagne, Technische Universität Dresden, 441 p.

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*, vol. 45, pp. 457‑469.

STERN, B., CLELLAND, S.J., NORDBY, C.C. et UREM-KOTSOU, D. (**2006**), « Bulk stable light isotopic ratios in archaeological birch bark tars », *Applied Geochemistry*, vol. 21, pp. 1668‑1673.

STERN, B., CONNAN, J., BLAKELOCK, E., JACKMAN, R., CONINGHAM, R.A.E. et HERON, C. (**2008a**), « From Susa to Anuradhapura: Reconstructing aspects of trade and exchange in bitumen-coated ceramic vessels between Iran and Sri Lanka from the third to the ninth Centuries AD. », *Archaeometry*, vol. 50, pp. 409‑428.

STERN, B., HERON, C., TELLEFSEN, T. et SERPICO, M. (**2008b**), « New investigations into the Uluburun resin cargo », *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, pp. 2188‑2203.

STERN, B., LAMPERT MOORE, C.D., HERON, C. et POLLARD, A.M. (**2008c**), « Bulk stable light isotopic ratios in recent and archaeological resins: Towards detecting the tansport of resins in antiquity? », *Archaeometry*, vol. 50, pp. 351‑370.

SULGOSTOWSKA, Z. (**1997**), « Examples of the application of wood tar during the mesolithic on polish territory », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf*

Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 19‑24.

SULZMAN, E.W. (**2007**), « Stable isotope chemistry and measurement: A primer », *dans* Michener, R. et Lajtha, K. (éds.), *Stable isotopes in ecology and environmental science*, Malden, USA; Oxford, Royaume-Uni & Victoria, Australie, Blackwell Publishing Ltd, Ecological methods and concepts series, pp. 1‑21.

SUMMA, H. (**2008**), « Von schmierofenplatten, pechsteinen, pech- oder teeröfen und einer vergessenen kunst », *dans* Albrecht, H. et Sprengel, H. (éds.), *Beiträge zur Bedeutung von Waldwirtschaft, Flößerei und Köhlerei für das Montanwesen*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, pp. 57‑71.

SURMINSKI, J. (**1997**), « Ancient methods of wood tar and birch tar production », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993*, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 117‑122.

SZMIGIELSKI, R., CIESLAK, M., RUDZIŃSKI, K.J. et MACIEJEWSKA, B. (**2012**), « Identification of volatiles from *Pinus silvestris* attractive for *Monochamus galloprovincialis* using a SPME-GC/MS platform », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, pp. 2860‑2869.

TAKEDA, H., SCHULLER, W.H. et LAWRENCE, R.V. (**1968**), « The thermal isomerization of abietic acid », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 33, pp. 1683‑1684.

TAKEDA, H., SCHULLER, W.H. et LAWRENCE, R.V. (**1969**), « Thermal behavior of some resin acid esters », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 14, pp. 89‑90.

TAPPERT, R., WOLFE, A.P., MCKELLAR, R.C., TAPPERT, M.C. et MUEHLENBACHS, K. (**2011**), « Characterizing modern and fossil gymnosperm exudates using micro-fourier transform infrared spectroscopy », *International Journal of Plant Sciences*, vol. 172, pp. 120‑138.

TAVENDALE, M.H., MCFARLANE, P.N., MACKIE, K.L., WILKINS, A.L. et LANGDON, A.G. (**1997a**), « The fate of resin acids-1. The biotransformation and degradation of deuterium labelled dehydroabietic acid in anaerobic sediments », *Chemosphere*, vol. 35, pp. 2137‑2151.

TAVENDALE, M.H., MCFARLANE, P.N., MACKIE, K.L., WILKINS, A.L. et LANGDON, A.G. (**1997b**), « The fate of resin acids-2. The fate of resin acids and resin acid derived neutral compounds in anaerobic sediments », *Chemosphere*, vol. 35, pp. 2153‑2166.

THIVENT, V. (**2014**), « Traque autour de la « Jeanne-Elisabeth » », *Le Monde.fr*, [en ligne], http://www.lemonde.fr/sciences/article/2014/06/03/traque-autour-de-la-jeanne-elisabeth_4430966_1650684.html, page consultée le 09/07/2014

THOMAS, B.R. (**1969**), « Kauri resins—modern and fossil », *dans* Eglinton, G. et Murphy, M.T.J. (éds.), *Organic geochemistry : Methods and results*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 599‑618.

TIPPLE, B.J., BERKE, M.A., DOMAN, C.E., KHACHATURYAN, S. et EHLERINGER, J.R. (**2013**), « Leaf-wax n-alkanes record the plant-water environment at leaf flush », *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 110, pp. 2659‑2664.

TIPPLE, B.J. et PAGANI, M. (**2013**), « Environmental control on eastern broadleaf forest species' leaf wax distributions and D/H ratios », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 111, pp. 64‑77.

TITOVA, T.F., KHAN, V.A., BOL'SHAKOVA, V.I., DEMENKOVA, L.I., DUBOVENKO, Z.V. et PENTEGOVA, V.A. (**1980**), « Mono- and sesquiterpenoids of the oleoresins of *Abies sachalinensis*, *A. mayriana*, and *A. gracilis* », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 16, pp. 150‑153.

TOBIAS, H.J. et BRENNA, J.T. (**1996**), « High-precision D/H measurement from organic mixtures by gas chromatography continuous-flow isotope ratio mass spectrometry using a palladium filter », *Analytical Chemistry*, vol. 68, pp. 3002‑3007.

TOBOLSKI, J.J. et HANOVER, J.W. (**1971**), « Genetic variation in the monoterpenes of Scotch pine », *Forest Science*, vol. 17, pp. 293‑299.

TOMASZEK, J.A. (**2005**), « Automated analysis of stable isotopes of H, C, N, O and S by isotope ratio mass spectrometry », *dans* Mournighan, R., Dudzińska, M. R., Barich, J. Auyong Gonzalez, M. et Kealoha Black, R. (éds.), *Chemistry for the protection of the environment 4*, États-Unis, Springer US, Environmental Science Research, pp. 151‑168.

TOUCHARD-LAFOSSE, G. (**1840**), *La Loire historique: pittoresque et biographique*, Nantes, Suireau, 806 p.

TOUZEAU, A. (**2014**), « Fractionnement isotopique du carbone chez les plantes vasculaires », *Planet-Terre*.

TRAPP, S.C. et CROTEAU, R.B. (**2001**), « Genomic organization of plant terpene synthases and molecular evolutionary implications », *Genetics*, vol. 158, pp. 811‑832.

TRAYLOR, T.G. et RUSSELL, C.A. (**1965**), « Mechanisms of autoxidation. terminating radicals in cumene autoxidation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, pp. 3698‑3706.

TRIFILIEFF, S. (**1987**), *Étude de la structure des fractions polaires de pétroles (résines et asphaltènes) par dégradations chimiques sélectives*, Thèse de doctorat, Strasbourg, France, Université Louis Pasteur, 206 p.

TRINTIGNAC, A. (**2003**), « La production de poix dans la cité des Gabales (Lozère) à l'époque gallo-romaine », *Revue Archéologique de Picardie*, vol. 1, pp. 239‑248.

TRONQUOY, C. (**1859**), « Résines. Sur l'industrie et la fabrication de l'essence de térébenthine », *dans Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, Paris, 5 rue de l'éperon Saint-André-des-Arts, chez Mme Veuve Bouchard-Huzard.

TSANAKTSIDIS, C.G., FAVVAS, E.P., SCALTSOYIANNES, A.A., CHRISTIDIS, S.G., KATSIDI, E.X. et SCALTSOYIANNES, A.V. (**2013**), « Natural resins and their application in antifouling fuel technology Part I: Improving the physicochemical properties of diesel fuel using natural resin polymer as a removable additive », *Fuel Processing Technology*, vol. 114, pp. 135-143.

TULLOCH, A.P. (**1972**), « Analysis of whole beeswax by gas liquid chromatography », *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 49, pp. 609‑610.

TULLOCH, A.P. (**1973**), « Comparison of some commercial waxes by gas liquid chromatography », *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 50, pp. 367‑371.

TÜMEN, I. et REUNANEN, M. (**2010**), « A comparative study on turpentine oils of oleoresins of *Pinus sylvestris* L. from three districts of Denizli », *Records of Natural Products*, vol. 4, pp. 224‑229.

TUMEN, I., HAFIZOGLU, H., KILIC, A., DÖNMEZ, I.E., SIVRIKAYA, H. et REUNANEN, M. (**2010**), « Yields and constituents of essential oil from cones of *Pinaceae* spp. natively grown in Turkey », *Molecules*, vol. 15, pp. 5797‑5806.

TUO, J. et PHILP, R.P. (**2005**), « Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China », *Applied Geochemistry*, vol. 20, pp. 367‑381.

UTKIN, N. (**1997**), « Wood pyrolysis in the Russian north. Kozuchovka-Kiln », *dans* Brzeziński, W. et Piotrowski, W. (éds.), *Proceedings of the first International Symposium on Wood Tar and Pitch: held by the Biskupin Museum (department of the State Archaeological Museum in Warsaw) and the Museumsdorf Düppel (Berlin) at Biskupin Museum, Poland, July 1st-4th 1993*, State Archaeological Museum, Varsovie, pp. 127‑136.

VALBUENA-CARABAÑA, M., DE HEREDIA, U.L., FUENTES-UTRILLA, P., GONZÁLEZ-DONCEL, I. et GIL, L. (**2010**), « Historical and recent changes in the Spanish forests: A socio-economic process », *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 162, pp. 492‑506.

VALLINAYAGAM, R., VEDHARAJ, S., YANG, W.M., LEE, P.S., CHUA, K.J.E. et CHOU, S.K. (**2013**), « Combustion performance and emission characteristics study of pine oil in a diesel engine », *Energy*, vol. 57, pp. 344‑351.

VAN AARSSEN, B.G.K. et DE LEEUW, J.W. (**1991**), « Structural elucidation of polymeric diterpenoids in fossil gymnosperm resins by means of pyrolysis combined with GC-MS », *Preprints American Chemical Society - Division of Fuel Chemistry*, vol. 36, pp. 774‑780.

VAN BEEK, T.A., CLAASSEN, F.W., DORADO, J., GODEJOHANN, M., SIERRA-ALVAREZ, R. et WIJNBERG, J.B.P.A. (**2007**), « Fungal biotransformation products of dehydroabietic acid », *Journal of Natural Products*, vol. 70, pp. 154‑159.

VAN DE MOORTEL, A. de (**2011**), « Medieval boat and ship finds of Germany, the Low Countries, and northeast France: Archaeological evidence for shipbuilding traditions, shipbuilding resources, trade and communication », *Siedlungs- und Küstenforschung im südlichen Nordseegebiet*, vol. 34, pp. 67‑104.

VAN DEN BERG, K.J., PASTOROVA, I., SPETTER, L. et BOON, J.J. (**1996**), « State of oxidation of diterpenoid *Pinaceae* resins in varnish, wax lining material, 18th century paint and a recent copper resinate glaze », *Preprints ICOM Committee for Conservation*, vol. 2, pp. 930‑937.

VAN DEN BERG, K.J., BOON, J.J., PASTOROVA, I. et SPETTER, L.F.M. (**2000**), « Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in old master paintings », *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 35, pp. 512‑533.

VAN DEN BERG, K.J. (**2003**), *Molart Report 10 - Analysis of diterpenoid resins and polymers in paint media and varnishes: With an atlas of mass spectra*, Molart, Amsterdam, FOM Institute AMOLF, 97 p.

VAN DER WERF, I.D., VAN DEN BERG, K.J., SCHMITT, S. et BOON, J.J. (**2000**), « Molecular characterization of *Copaiba* balsam as used in painting techniques and restoration procedures », *Studies in Conservation*, vol. 45, pp. 1‑18.

VAN KEULEN, H. (**2009**), « Gas chromatography/mass spectrometry methods applied for the analysis of a Round Robin sample containing materials present in samples of works of art », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 284, pp. 162‑169.

VAN RENTERGHEM, P., POLET, M., BROOKER, L., VAN GANSBEKE, W. et VAN EENOO, P. (**2012**), « Development of a GC/C/IRMS method--confirmation of a novel steroid profiling approach in doping control », *Steroids*, vol. 77, pp. 1050‑1060.

VAN TAMELEN, E.E. et MARSON, S.A. (**1982**), « Biogenetic-type synthesis of hydroxylated tricyclic diterpenes in the pimarane class », *Bioorganic Chemistry*, vol. 11, pp. 219‑249.

VIAL DE CLAIRBOIS, H.S. (**1783**), « Couroi », Encyclopédie méthodique. Marine, dédiée et présentée à Monseigneur le Maréchal de Castries, Ministre et Secrétaire d'État au Département de la Marine, Paris, hôtel de Thou, rue des Poitevins, Panckoucke, libraire & Liège, Plomteux, Imprimeur des États, vol. 1, pp. 639.

VIAN, F. (**1966**), « L'extraction de la poix et le sens de δάος chez Quintus de Smyrne », *Revue des Études Grecques*, vol. 79, pp. 655‑659.

VIETH, A. et WILKES, H. (**2010**), « Stable isotopes in understanding origin and degradation processes of petroleum », *dans* Timmis, K.N. (éd.), *Handbook of hydrocarbon and lipid Microbiology*, Heidelberg, Allemagne, Springer Berlin Heidelberg, pp. 97‑111.

VLAD, P., KHARITON, K., KOLTSA, M. et BORDAKH, O. (**1974**), « Mass-spectrometric investigation of the abienols — Diterpene alcohols », *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 10, pp. 24‑28.

VOGEL, J.C. et VAN DER MERWE, N.J. (**1977**), « Isotopic evidence for early maize cultivation in New York State », *American Antiquity*, vol. 42, pp. 238‑242.

VON RUDLOFF, E. (**1975**), « Volatile leaf oil analysis in chemosystematic studies of North American conifers », *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 2, pp. 131‑167.

VON SYDOW, E. (**1963**), « Mass spectrometry of terpenes. II. Monoterpene alcohols », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 17, pp. 2504‑2512.

VON SYDOW, E. (**1964**), « Mass spectrometry of terpenes. III. Monoterpene aldehydes and ketones », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 18, pp. 1099‑1104.

WAGNER, M.R., BENJAMIN, D.M., CLANCY, K.M. et SCHUH, B.A. (**1983**), « Influence of diterpene resin acids on feeding and growth of larch sawfly, *Pristiphora erichsonii* (Hartig) », *Journal of Chemical Ecology*, vol. 9, pp. 119‑127.

WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C. et GIGER, W. (**1980**), « Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, pp. 415‑429.

WALLACH, O. (**1887**), « Zur kenntniss der terpene und der ätherischen oele; fünfte abhandlung », *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 239, pp. 1‑54.

WANG, T.-G. et SIMONEIT, B.R.T. (**1991**), « Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China: 3. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons », *Fuel*, vol. 70, pp. 819‑829.

WANG, X., LIU, Y.-S., NAIR, U.B., ARMSTRONG, D.W., ELLIS, B. et WILLIAMS, K.M. (**1997**), « Enantiomeric composition of monoterpenes in conifer resins », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 8, pp. 3977‑3984.

WANG, X., MORRIS-NATSCHKE, S.L. et LEE, K.-H. (**2007**), « New developments in the chemistry and biology of the bioactive constituents of tanshen », *Medicinal Research Reviews*, vol. 27, pp. 133‑148.

WANG, X.-Q. et RAN, J.-H. (**2014**), « Evolution and biogeography of gymnosperms », *Molecular Phylogenetics and Evolution*, vol. 75, pp. 24‑40.

WENG, J., JIA, L., SUN, S., WANG, Y., TANG, X., ZHOU, Z. et QI, F. (**2013**), « On-line product analysis of pine wood pyrolysis using synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 405, pp. 7097‑7105.

WERNER, R.A. et BRAND, W.A. (**2001**), « Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis », *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 15, pp. 501‑519.

WESTFELT, L. (**1966**), « α-, γ-, and ε-muurolene, major sesquiterpenes of the wood of *Pinus sylvestris* L. and of Swedish sulphate turpentine », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 20, pp. 2852‑2864.

WHITE, R. et KIRBY, J. (**2001**), « A survey of nineteenth- and early twentieth-century varnish compositions found on a selection of paintings in the National Gallery collection », *National Gallery Technical Bulletin*, vol. 22, pp. 64‑84.

WILDERMAN, P.R. et PETERS, R.J. (**2007**), « A single residue switch converts abietadiene synthase into a pimaradiene specific cyclase », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 15736‑15737.

WIYONO, B., TACHIBANA, S. et TINAMBUNAN, D. (**2006**), « Chemical composition of Indonesian *Pinus merkusii* turpentine oils, gum oleoresins and rosins from Sumatra and Java », *Pakistan Journal of Biological Sciences*, vol. 9, pp. 7‑14.

WRIGHT, M.M. et WHEALS, B.B. (**1987**), « Pyrolysis-mass spectrometry of natural gums, resins, and waxes and its use for detecting such materials in ancient Egyptian mummy cases (cartonnages) », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 11, pp. 195‑211.

YAMAMOTO, S., OTTO, A., KRUMBIEGEL, G. et SIMONEIT, B.R.T. (**2006**), « The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany », *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 140, pp. 27‑49.

ZAVARIN, E. et SNAJBERK, K. (**1965**), « Chemotaxonomy of the genus *Abies* - I. : Survey of the terpenes present in the *Abies* balsams », *Phytochemistry*, vol. 4, pp. 141‑148.

ZAVARIN, E., CRITCHFIELD, W.B. et SNAJBERK, K. (**1971**), « Composition of the cortical and phloem monoterpenes of *Abies lasiocarpa* », *Phytochemistry*, vol. 10, pp. 3229‑3237.

ZENDER, J.A., STUTHRIDGE, T.R., LANGDON, A.G., WILKINS, A.L., MACKIE, K.L. et MCFARLANE, P.N. (**1994**), « Removal and transformation of resin acids during secondary treatment at a New Zealand beached kraft pulp and paper mill », *Water Science & Technology*, vol. 29, pp. 105‑121.

ZHAO, J., XIUWEN, W., HU, J., LIU, Q., SHEN, D. et XIAO, R. (**2014**), « Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 108, pp. 133‑138.

ZIEGLER, H. (**1989**), « Hydrogen isotope fractionation in plant tissues », *dans* Rundel, P. W., Ehleringer, J. R. et Nagy, K. A. (éds.), *Stable Isotopes in Ecological Research*, Springer New York, Ecological Studies, pp. 105‑123.

ZINKEL, D.F. et SPALDING, B.P. (**1971**), « Strobic acid, a new resin acid from *Pinus strobus* », *Tetrahedron Letters*, vol. 12, pp. 2459‑2462.

ZOIA, L., TOLPPA, E.-L., PIROVANO, L., SALANTI, A. et ORLANDI, M. (**2012**), « 1H-NMR and 31P-NMR characterization of the lipid fraction in archaeological ointments », *Archaeometry*, vol. 54, pp. 1076‑1099.

ZYSBERG, A. (**1992**), « De Honfleur à Granville : bâtiments de commerce et de pêche au cours de la seconde moitié du XVIIe siècle », *Cahier des Annales de Normandie*, vol. 24, pp. 201‑224.

Annexes



ANNEXE 1

CORRESPONDANCE NOM LATIN – NOM FRANÇAIS DES PINACÉES

Nom latin	Nom courant en français	Aire géographique naturelle
Genre *Pinus* (pins)		
P. armandi	Pin d'Armand	Chine
P. brutia	Pin de Calabre	Méditerranée orientale
P. bungeana	Pin Napoléon	Chine
P. caribaea	Pin des Caraïbes	Amérique Centrale
P. cembra	Pin des Alpes	Europe Centrale, Europe de l'Ouest
P. cembroides	Pin à pignons	Sud-Ouest des États-Unis, Mexique
P. contorta	Pin tordu	Ouest de l'Amérique du Nord
P. densata	Pin du Tibet	Chine
P. densiflora	Pin rouge du Japon	Chine, Corée, Japon, Russie
P. edulis	Pin du Colorado, pin du nouveau Mexique	Sud-Ouest des États-Unis, Mexique
P. elliottii	Pin à aiguilles courtes	Sud-Est des États-Unis
P. excelsa* / *P. griffithii* / *P. wallichiana* / *P. chylla	Pin de l'Himalaya	Himalaya
P. fenzeliana	Pin blanc de Hainan / Pin de Fenzel	Vietnam, Chine
P. halepensis	Pin d'Alep	Méditerranée, Ouest de l'Asie
P. heldreichii	Pin de Bosnie	Balkans
P. kesiya* / *P. insularis	Pin de Benguet / pin à trois aiguilles	Inde, Asie du Sud-Est
P. koraiensis	Pin de Corée	Japon, Corée
P. kwanglungensis	Pin blanc de Guangdong	Vietnam, Chine
P. lambertiana	Pin à sucre	Ouest des États-Unis
P. latteri	Pin de Tenasserim	Péninsule indochinoise
P. leiophylla	Pin de Chihuahua	Mexique
P. longaeva	Pin de Bristlecone	Ouest des États-Unis
P. maestrensis* / *P. cubensis	Pin maître	Cuba
P. massoniana	Pin de Masson	Taiwan, Chine
P. maximinoi	Pin à feuilles minces	Amérique Centrale
P. merkusii	Pin de Sumatra	Péninsule indochinoise, Sumatra
P. michoacana* / *P. devoniana		Mexique
P. montezumae	Pin de Montezuma	Mexique
P. monticola	Pin argenté	Ouest des États-Unis
P. mugo	Pin des montagnes	Europe Centrale, Sud-Est de l'Europe
P. nigra	Pin noir	Nord-est de la Méditerranée
P. oocarpa	Pin du Nicaragua	Amérique Centrale

P. palustris	Pin des marais	Sud-Est des États-Unis
P. patula	Pin pleureur du Mexique	Mexique
P. peuce	Pin de Macédoine	Balkans
P. pinaster	Pin maritime	Ouest du bassin méditerranéen
P. pinea	Pin parasol	Péninsule ibérique, Italie, Croatie
P. ponderosa	Pin ponderosa / pin jaune	Amérique du Nord
P. pseudostrobus	Faux pin de Weymouth	Amérique Centrale
P. pumila	Pin nain de Sibérie	Japon, Nord de l'Asie
P. radiata	Pin de Monterey	Ouest des États-Unis
P. resinosa	Pin rouge	Canada
P. roxburghii	Pin indien aux longues feuilles	Inde, Pakistan
P. sibirica	Pin de Sibérie	Nord de l'Asie
P. strobus	Pin blanc / Pin de Weymouth	Est du Canada
P. sylvestris	Pin sylvestre	Europe, Asie (var. *mongolica*)
P. tabuliformis	Pin rouge chinois	Chine, Corée
P. taeda	Pin à torches	États-Unis
P. taiwanensis	Pin rouge de Taiwan	Taiwan
P. wangii		Chine
P. yunnanensis	Pin duYunnan	Chine
Genre *Picea* (épicéas)		
P. abies	Épicéa commun / épicéa de Norvège	Nord, Centre et Est de l'Europe, présent dans les Balkans
P. engelmannii	Épicéa d'Engelmann	Canada
P. glehnii	Épicéa de Sakhaline	Russie, Japon
P. orientalis	Épicéa d'Orient / épicéa du caucase	Est de la mer noire
P. pungens	Épicéa bleu	États-Unis
P. shrenkiana	Épicéa de Schrenk / Épicéa d'Asie Centrale	Chine, Kazakhstan
Genre *Abies* (sapins)		
A. balsamea	Sapin baumier	Canada
A. bracteata	Sapin de Sainte Lucie	Californie
A. grandis	Sapin géant	Canada, États-Unis
A. nordmanniana	Sapin de Nordmann / sapin du Caucase	Caucase, Turquie
A. pectinata / A. alba	Sapin pectiné / sapin commun	Caucase, Turquie
A. pinsapo	Sapin de Chechaouen / sapin d'Espagne	Espagne, Maroc
A. sibirica	Sapin de Sibérie	Chine, Kazakhstan, Russie
Les *Larix* (mélèzes)		
L. decidua	Mélèze commun	Europe
L. gmelinii	Mélèze de Dahurie	Nord de l'Asie
L. kaempferi	Mélèze du Japon	Japon
L. laricina	Mélèze laricin / mélèze d'Amérique	Canada
L. lyallii	Mélèze subalpin	Canada, États-Unis
L. occidentalis	Mélèze de l'ouest	Canada, États-Unis (côte ouest)
L. pendula	Mélèze pleureur	Japon

L. potaninii	Mélèze de Chine	Chine
L. russica	Mélèze de Russie	Sibérie
L. sibirica	Mélèze de Sibérie	Sibérie
Genre *Cedrus* (cèdres)		
C. atlantica	cèdre de l'Atlas	Maroc et Algérie
C. libani	cèdre du Liban	Asie mineure
Genre *Pseudotsuga*		
P. menziesii	Sapin de Douglas	Canada, États-Unis
Genre *Tsuga* (pruches)		
T. chinensis	Pruche de Chine	Chine, Taiwan
T. mertensiana	Pruche subalpine	Canada, États-Unis
T. sieboldii	Pruche de Siebold	Japon, Corée
Genre *Nothotsuga*		
N. longibracteata	Pruche de Britlescone	Chine

Tableau A-1 : Correspondance nom français – nom latin et provenance des Pinacées cités dans le texte (source : Earle, 2013).

ANNEXE 2

STRUCTURES ET INFORMATIONS GÉNÉRALES SUR LES MONOTERPÈNES IDENTIFIÉS

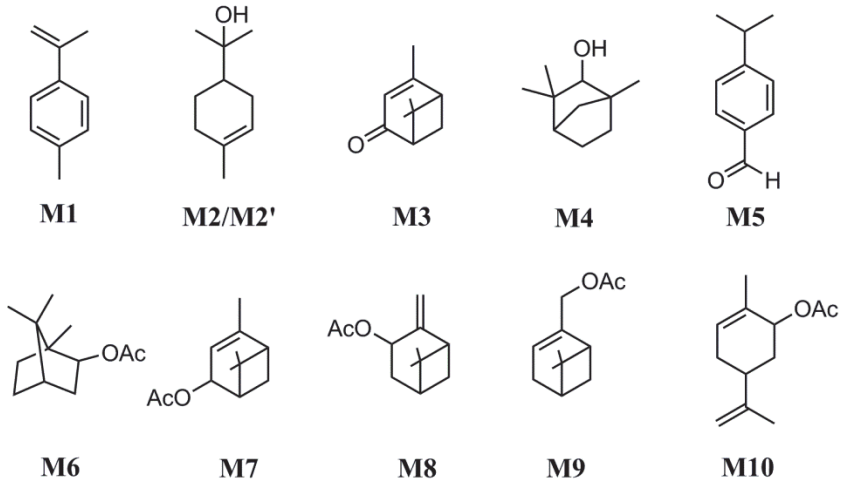


Figure A-1 : Structures des monoterpènes identifiés.

N° référence dans le texte	Nom de la molécule	Structure	Masse moléculaire (Da)	Spectre de masse
M1	Déhydroparacymène	$C_{10}H_{12}$	132	NIST
M2	α-terpinéol, isomère 1	$C_{10}H_{18}O$	154	NIST
M2’	α-terpinéol, isomère 2	$C_{10}H_{18}O$	154	[1]
M3	2-Pinen-4-one (verbénone)	$C_{10}H_{14}O$	150	NIST
M4	Acétate de fenchol	$C_{12}H_{20}O$	196	NIST
M5	Cuminaldéhyde	$C_{10}H_{12}O$	148	[2]
M6	Acétate d’isobornéol	$C_{12}H_{20}O$	196	NIST
M7	Acétate de 2-Pinen-4-ol	$C_{12}H_{18}O$	194	NIST
M8	Acétate de pinocarvéol	$C_{12}H_{18}O$	194	NIST
M9	Acétate de myrténol	$C_{12}H_{18}O$	194	NIST
M10	Acétate de carvéol	$C_{12}H_{18}O$	194	NIST

Tableau A-2 : Informations générales sur les monoterpènes identifiés ([1] Von Sydow, 1963 [2] Von Sydow, 1964).

ANNEXE 3

RÉPARTITION DES MONOTERPÈNES DANS LES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE

		M1	M2	M2'	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Résines	ER2	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
	ER3	-	-	✓	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓
	ER4	✓	-	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓
	ER5	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Ku-1	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-TB-1	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-1	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
Goudrons	ER1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-2	✓	✓	✓	-	-	-	✓	-	-	-	-
	E-Be-3	-	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	-	-
	E-Be-4	-	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Ku-2	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	-
	E-FM-1	-	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-
	E-PB-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-3	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-
	E-PB-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-9	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-
	Pix G1R1	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	-	-	-	-
	Pix G1R2	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pix G1R3	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	-	-
	Pix G1R4	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	-	-
	Pix G2R2	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	-	-
	Pix G2R4	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Ku-3	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-	-
	E-Ku-4	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A-3 : Répartition des monoterpènes dans la fraction F1g des échantillons du référentiel (cf. chapitre 2)[89].

[89] Aucun monoterpène supplémentaire n'est détecté par analyse fractionnée des échantillons.

ANNEXE 4

RÉPARTITION DES MONOTERPÈNES DANS LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE ARCHÉOLOGIQUE

	M1	M2	M2'	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
E-Maz-1	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-
E-Maz-2	-	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-
E-Maz-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-4	-	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-
E-Maz-5	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-
E-Gue-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Pamp-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-MR-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-MR-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-MR-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-MR-4	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Ch-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-2	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-3	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-7	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
E-AG-1	-	-	✓	-	-	-	✓	-	-	-	-
E-AG-2	-	-	✓	-	-	-	✓	-	-	-	-
E-AG-3	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-
E-AG-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-AG-5	✓	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	-	-
E-JE-1	-	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-
E-JE-2-E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-2-I	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-3											

Tableau A-4 : Répartition des monoterpènes dans la fraction F1g des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime[90].

[90] Aucun monoterpène supplémentaire n'est détecté par analyse fractionnée des échantillons.

ANNEXE 5

STRUCTURES ET INFORMATIONS GÉNÉRALES SUR LES SESQUITERPÈNES IDENTIFIÉS

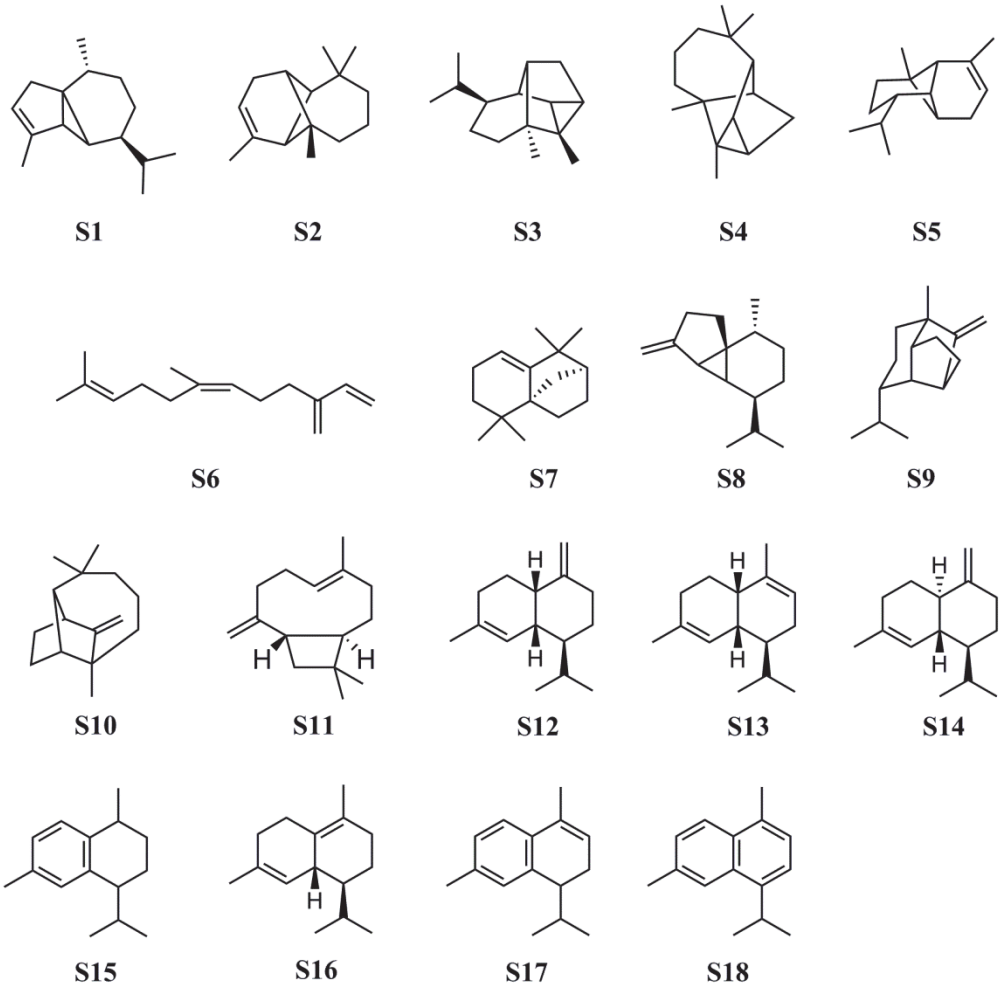


Figure A-2 : Structures des sesquiterpènes identifiés.

N° référence dans le texte	Nom de la molécule	Structure	Masse moléculaire (Da)	Spectre de masse
S1	α-cubébène	$C_{15}H_{24}$	204	[1]
S2	Longipinène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S3	Cyclosativène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S4	Longicyclène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S5	α-copaène	$C_{15}H_{24}$	204	[1], [2]
S6	β-farnesène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S7	Isolongifolène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S8	β-cubébène	$C_{15}H_{24}$	204	[1]
S9	Sativène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S10	Longifolène	$C_{15}H_{24}$	204	NIST
S11	β-caryophyllène ?	$C_{15}H_{24}$	204	[1]
S12	γ-muurolène	$C_{15}H_{24}$	204	[1], [2]
S13	α-muurolène	$C_{15}H_{24}$	204	[1], [2]
S14	γ-cadinène	$C_{15}H_{24}$	204	[1], [2]
S15	L-calaménène	$C_{15}H_{22}$	202	[1], [3]
S16	δ-cadinène	$C_{15}H_{24}$	204	[1], [2]
S17	α-calacorène	$C_{15}H_{20}$	200	[1]
S18	Cadalène	$C_{15}H_{18}$	198	[2]

Tableau A-5 : Informations générales sur les sesquiterpènes identifiés ([1] Mallick et al., 2014, [2] Leitão et al., 2008, [3] Beck et al., 1999).

ANNEXE 6

RÉPARTITION DES HYDROCARBURES SESQUITERPÉNIQUES DANS LES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
Résines	**ER2**	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓
	ER3[a]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ER4	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ER5	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	*M*	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Ku-1	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓
	E-TB-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓
	E-PB-1	-	✓	-	✓	✓	-	✓	-	✓	M	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓
Goudrons	**ER1**	-	✓	✓	✓	-	-	✓	-	✓	M	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Be-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	-	M
	E-Be-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	-	M
	E-Be-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	-	M
	E-Be-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓
	E-Ku-2	-	-	-	-	✓	-	-	-		✓	-	*M*	✓	✓	✓	-	✓	✓
	E-FM-1	-	-	✓	-	✓	-	-	-	✓	✓	-	✓	M	-	✓	✓	✓	✓
	E-PB-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓
	E-PB-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓
	E-PB-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
	E-PB-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
	E-PB-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
	E-PB-7	-	-	-	✓	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	✓	-	-	M
	E-PB-8	-	-	✓	✓	-	-	✓	-	✓	M	-	-	-	-	✓	-	-	✓
	E-PB-9	-	-	✓	✓	-	-	✓	-	✓	M	-	-	-	-	✓	-	-	✓
	Pix G1R1	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	-	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R2	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	✓	✓	-	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R3	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	M	-	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R4	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G2R2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	-	M	-	✓	✓
	Pix G2R4	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓
	E-Ku-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	*M*
	E-Ku-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓

Tableau A-6 : Répartition des hydrocarbures sesquiterpéniques dans la fraction F1 des échantillons du référentiel, (M : composé majeur de la fraction sesquiterpénique, *en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement, cf. chapitre 2, [a] : quatre sesquiterpènes de structure non définie sont détectés minoritairement).

ANNEXE 7

RÉPARTITION DES HYDROCARBURES SESQUITERPÉNIQUES DANS LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE ARCHÉOLOGIQUE

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
E-Maz-1	-	-	-	✓	-	-	✓	-	-	M	✓	-	-	-	✓	-	-	✓
E-Maz-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	*M*
E-Maz-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
E-Maz-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓
E-Maz-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	✓	✓	*M*	✓	✓	✓
E-Gue-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	✓
E-Pamp-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	✓
E-MR-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	✓
E-MR-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	✓
E-MR-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-
E-MR-4	-	✓	-	-	*M*	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Ch-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	✓
E-Dau-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓
E-Dau-2	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓[a]
E-Dau-3	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
E-Dau-4	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	M	-	-	✓	✓	✓	-	✓	✓[a]
E-Dau-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Dau-6	✓	-	-	✓	✓	-	✓	-	✓	M	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
E-Dau-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
E-AG-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-
E-AG-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	*M*	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
E-AG-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	*M*	-	-	-	-	✓	-	-	✓
E-AG-4	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	M	✓	✓	-	-	✓	-	✓	✓
E-AG-5	-	-	-	✓	✓	-	✓	-	-	M	-	-	✓	-	✓	-	✓	✓[a]
E-JE-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	*M*	✓	✓	-	✓	✓[a]
E-JE-3-E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	*M*	✓	✓	-	✓	✓[a]
E-JE-3-I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	*M*	✓	✓	-	✓	✓[a]

Tableau A-7 : Répartition des hydrocarbures sesquiterpéniques dans la fraction F1 des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime, (M : composé majeur de la fraction sesquiterpénique, *en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement ; [a] : plusieurs isomères sont détectés).

ANNEXE 8

STRUCTURES ET INFORMATIONS GÉNÉRALES SUR LES DITERPÈNES IDENTIFIÉS

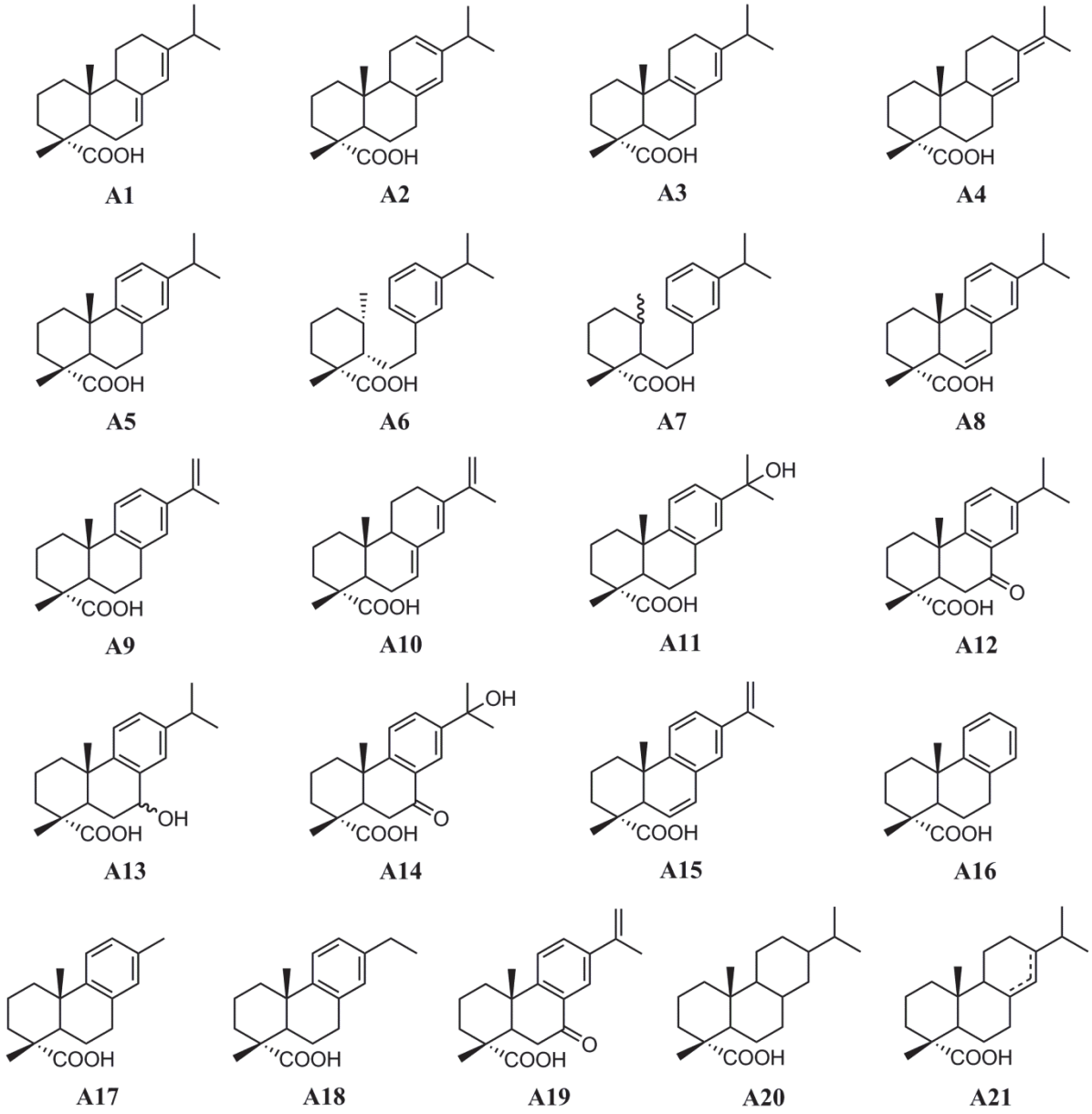


Figure A-3 : Structures des acides diterpéniques de la famille de l'abiétane identifiés.

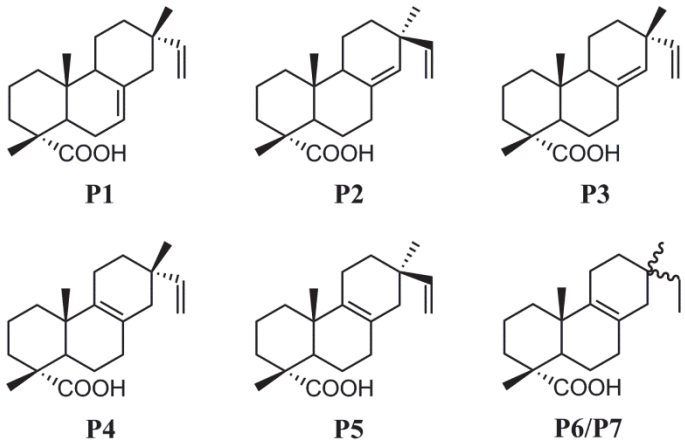


Figure A-4 : Structures des acides diterpéniques de la famille du pimarane identifiés.

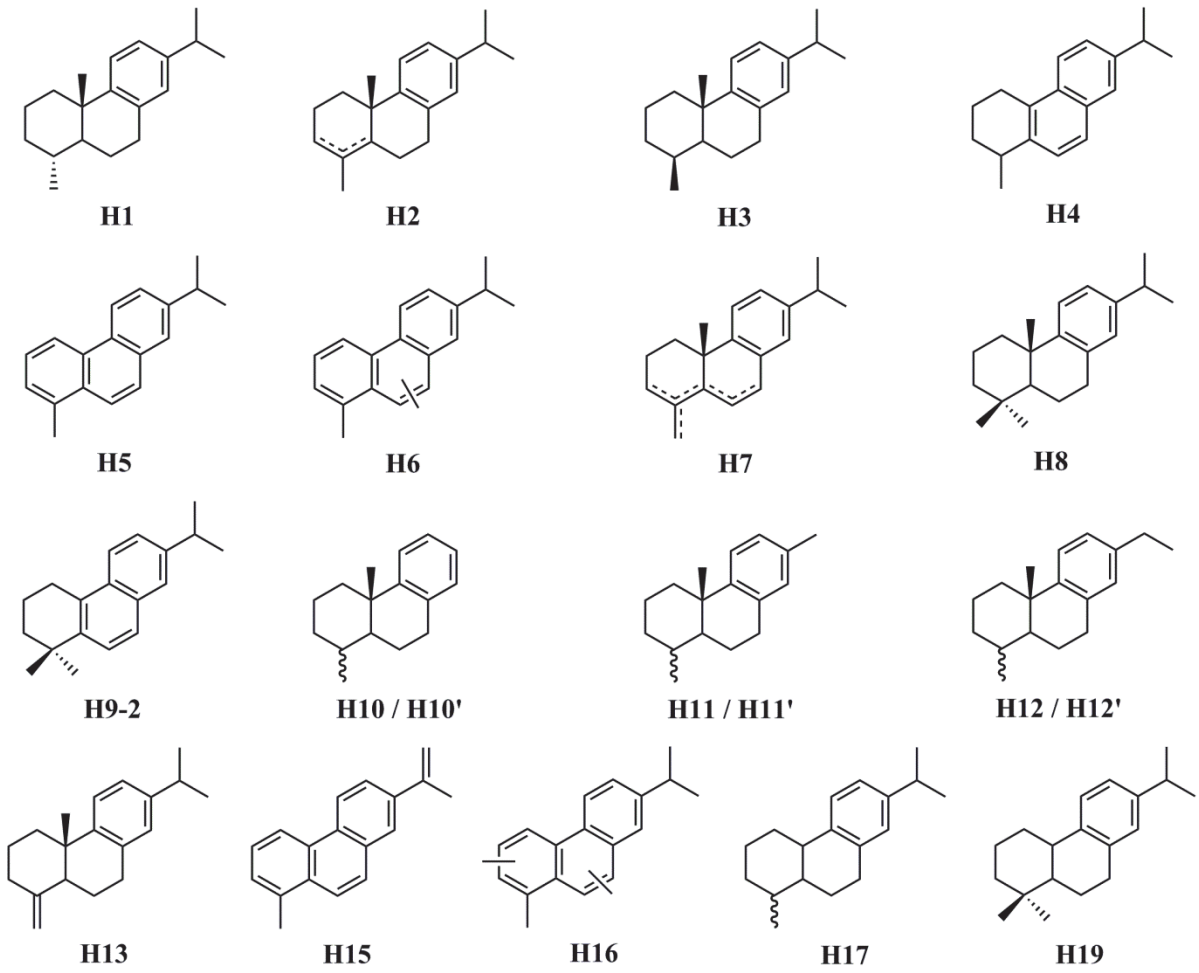


Figure A-5 : Structure des hydrocarbures aromatiques diterpéniques identifiés.

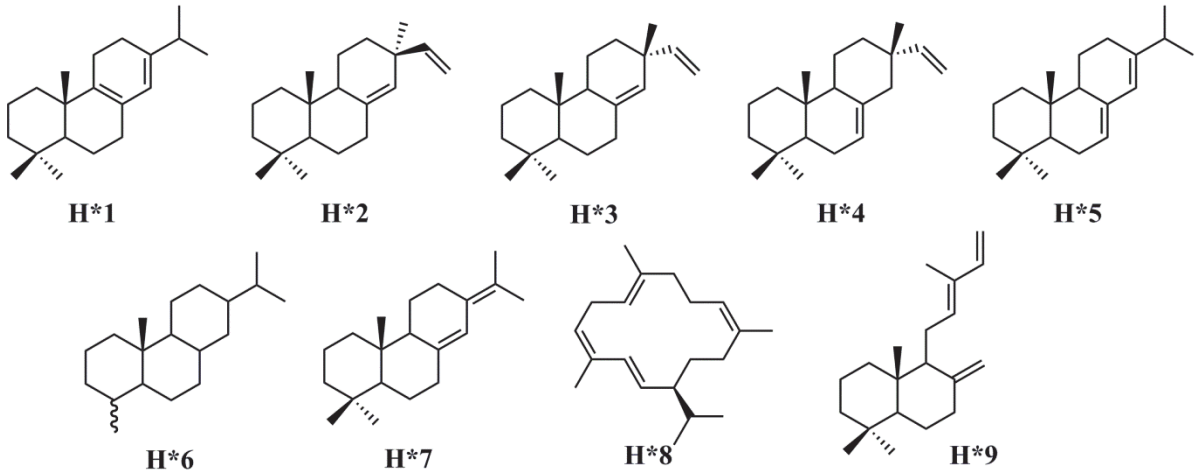


Figure A-6 : Structure des hydrocarbures aliphatiques diterpéniques identifiés.

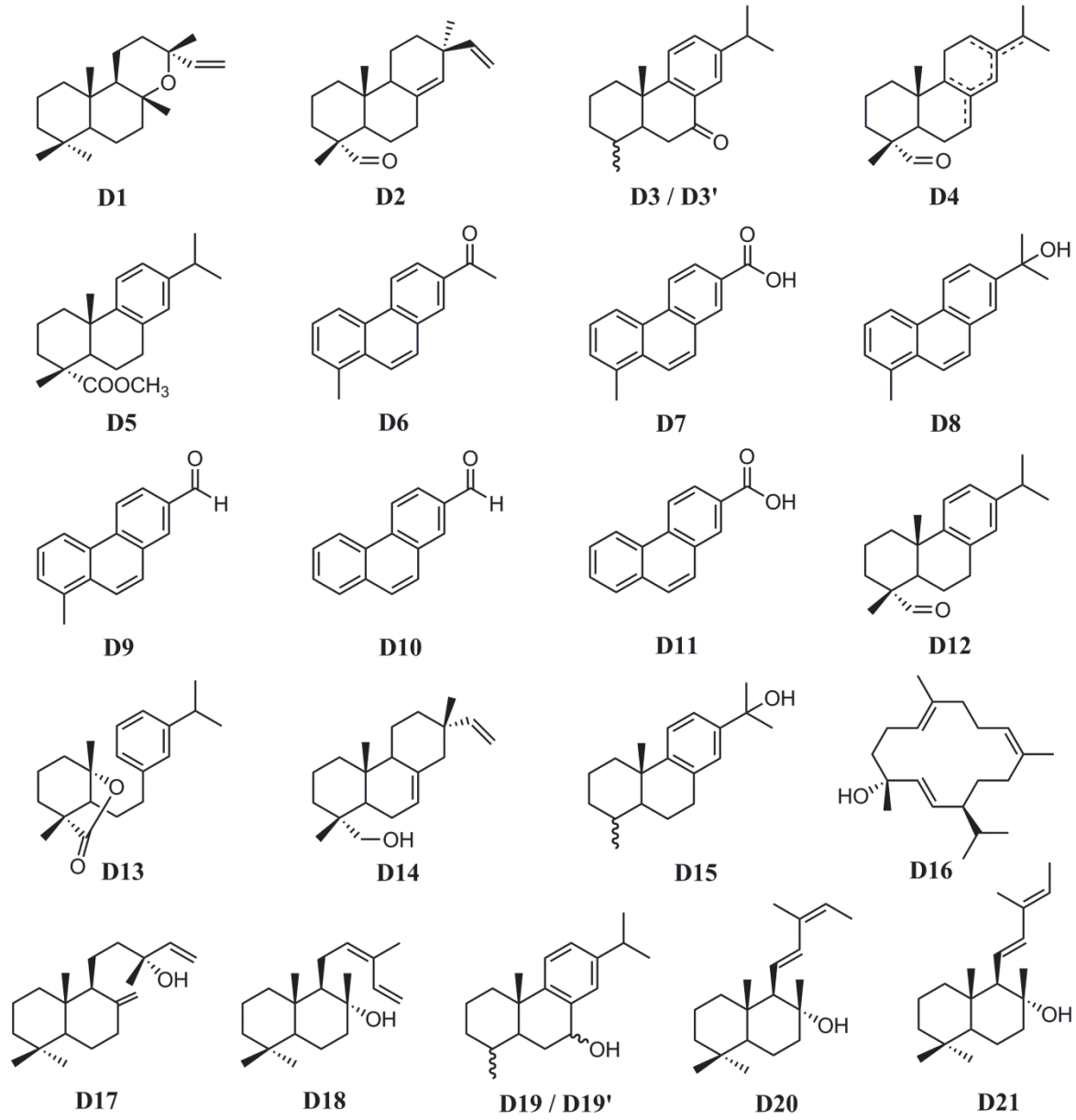


Figure A-7 : Autres structures diterpéniques identifiées.

Tableau A-8 (pages suivantes) : Informations générales sur les diterpènes cités dans le texte (I : interprétation sur la base du spectre de masse ; WSS : spectre de masse obtenu par Wiley Subscription Services, [1] Van den Berg, 2003, [2] Bérubé-Gagnon, 2006, [3] Steigenberger, 2013, [4] Takeda et al., 1969, [5] Simoneit et Mazurek, 2007, [6] Mills et al., 1984, [7] Otto et Simoneit, 2002, [8] Reunanen et al., 1989, [9] Simoneit, 1977, [10] Chang et al., 1971, [11] Anderson, 1993, [12] Holmbom et al., 1974, [13] Hynning et al., 1993, [14] Kitadani et al., 1970, [15] Bastow et al., 2001, [16] Alexander et al., 1995, [17] Tuo et Philp, 2005, [18] Lee et al., 2001, [19] Philp, 1985, [20] Martin et al., 2004, [21] Enzell et Ryhage, 1965, [22] Szmigielski et al., 2012, [23] Standley, 1988, [24] Enzell et Wahlberg, 1969, [25] Conner et Rowe, 1977, [26] Vlad et al., 1974).

**** : les données concernent la molécule sous forme d'ester méthylique, après dérivation des fonctions carboxyles par le diazométhane***

***** : les données concernent la molécule après dérivation des fonctions hydroxyles par l'anhydride acétique***

****** : les données concernent la molécule après dérivation des fonctions carboxyles par le diazométhane (ester méthylique) et des fonctions hydroxyles par l'anhydride acétique***

a : la molécule est identifiée par la librairie comme étant basée sur une structure de type anthracène A plutôt que phénanthrène P. Par analogie avec le type de molécules majoritaires dans les échantillons de goudrons de Pinacées, plutôt basées sur un squelette de type phénanthrène, nous avons donc réattribué la distribution des cycles aromatiques et des groupements méthyles.

N° référence	Nom de la molécule	Structure	M^+	Spectre de masse
Acides de la famille de l'abiétane				
A1	Acide abiétique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[1]*, [2]*
A2	Acide lévopimarique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[3]*
A3	Acide palustrique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[1]*, [2]*
A4	Acide néoabiétique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[1]*
A5	Acide déhydroabiétique	$C_{20}H_{28}O_2$	314*	[1]*
A6	Acide secodéhydroabiétique, isomère 1	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[4]*
A7	Acide secodéhydroabiétique, isomère 2	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[4]*
A8	Acide 6-déhydro-déhydroabiétique	$C_{20}H_{26}O_2$	312*	[5]*
A9	Acide 15-déhydro-déhydroabiétique	$C_{20}H_{26}O_2$	312*	[6]*
A10	Acide 7,13,15-abiétatriènoïque	$C_{20}H_{28}O_2$	314*	NIST*
A11	15-hydroxy-déhydroabiétique	$C_{20}H_{28}O_3$	330*	NIST*
A12	Acide 7-oxo-déhydroabiétique	$C_{20}H_{26}O_3$	328*	[7]*
A13	Acide 7-hydroxy-déhydroabiétique (2 isomères)	$C_{20}H_{28}O_3$	372***	WSS***

A14	Acide 7-oxo-15-hydroxy-déhydroabiétique	$C_{20}H_{26}O_4$	344*	[1]*
A15	Acide Δ6,15-déhydroabiétique	$C_{20}H_{24}O_2$	310*	[6]*
A16	Acide déisopropyl-déhydroabiétique	$C_{17}H_{22}O_2$	272*	NIST*, [8]*
A17	Acide 16,17-bisnordéhydroabiétique	$C_{18}H_{24}O_2$	286*	[8]*, [9]*
A18	Acide 16-nordéhydroabiétique	$C_{19}H_{26}O_2$	300*	[8]*
A19	Acide 7-oxo,15-déhydro-déhydroabiétique	$C_{20}H_{24}O_3$	326*	I ; *m/z* (%)* : 326 (37), 251 (100), 211 (19), 185 (22)
A20	Acide tétrahydroabiétique	$C_{20}H_{34}O_2$	320*	WSS*
A21	Acide dihydroabiétique	$C_{20}H_{32}O_2$	318*	[10]
Acides de la famille du pimarane				
P1	Acide isopimarique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[1]*, [2]*
P2	Acide pimarique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[1]*, [2]*, [11]*
P3	Acide sandaracopimarique	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[1]*, [2]*, [11]*
P4	Acide 8,15-isopimaradiènoïque	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[12]*
P5	Acide 8,15-pimaradiènoïque	$C_{20}H_{30}O_2$	316*	[12]*
P6	Acide pimar-8-ènoïque, isomère 1	$C_{20}H_{32}O_2$	318*	[10]
P7	Acide pimar-8-ènoïque, isomère 2	$C_{20}H_{32}O_2$	318*	[10]
Hydrocarbures aromatiques				
H1	19-norabiétatriène	$C_{19}H_{28}$	256	[13], [14]
H2	19-norabiétatétraène	$C_{19}H_{26}$	254	[5], [14]
H3	18-norabiétatriène	$C_{19}H_{28}$	256	[13], [14] et RMN (cf. annexe 11)
H4	tétrahydrorétène	$C_{18}H_{22}$	238	[14]
H5	rétène	$C_{18}H_{18}$	234	[5], [14]
H6-1	Méthylrétène, isomère 1	$C_{19}H_{24}$	248	[15], [16]
H6-2	Méthylrétène, isomère 2	$C_{19}H_{24}$	248	I
H6-3	Méthylrétène, isomère 3	$C_{19}H_{24}$	248	I
H6-4	Méthylrétène, isomère 4	$C_{19}H_{24}$	248	I
H7	Isomère nortétraène ?	$C_{19}H_{26}$	254	I ; *m/z* (%) : 254 (M^+, 42), 239 (64), 197 (100)
H8	déhydroabiétane	$C_{20}H_{30}$	270	[17]
H9-1	Non connu, isomère 1	$C_{19}H_{24}$	252	I ; *m/z* (%) : 252 (M^+,

				20), 237 (100), 195 (60)
H9-2	Simonellite ?	$C_{19}H_{24}$	252	[18]
H9-3	Non connu, isomère 2	$C_{19}H_{24}$	252	I ; *m/z* (%) : 252 (M^+, 84), 237 (100), 195 (48), 209 (30)
H10	Déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriène, isomère 1	$C_{16}H_{22}$	214	[8]
H10’	Déisopropyl-18(*ou* 19)-norabiétatriène, isomère 2	$C_{16}H_{22}$	214	[8]
H11	16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriène, isomère 1	$C_{17}H_{24}$	228	[8]
H11’	16,17,18(*ou* 19)-trisnorabiétatriène, isomère 2	$C_{17}H_{24}$	228	[8]
H12	16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriène, isomère 1	$C_{18}H_{26}$	242	[8]
H12	16,18(*ou* 19)-bisnorabiétatriène, isomère 2	$C_{18}H_{26}$	242	[8]
H13	19-norabiéta-4(19),8,11,13-tétraène	$C_{19}H_{26}$	254	[7]
H14	Isomère tétrahydrorétène ?	$C_{18}H_{22}$	238	I ; *m/z* (%) : 238 (M^+, 66), 223 (100), 195 (34), 179 (18), 165 (18)
H15	Déhydrorétène ?	$C_{18}H_{16}$	232	I ; *m/z* (%) : 232 (M^+, 100), 217 (28), 202 (30), 192 (14), 101 (10)
H16	Diméthylrétène	$C_{20}H_{26}$	262	I ; *m/z* (%)* : 262 (M^+, 84), 247 (100),
H17	20,18-bisnorabiétatriène	$C_{18}H_{26}$	242	[13]
H18	Isomère rétène	$C_{18}H_{18}$	234	I ; *m/z* (%) : 234 (M^+, 95), 219 (100), 202 (27), 189 (15), 178 (4)
H19	20-norabiétatriène	$C_{19}H_{28}$	256	[13]
Hydrocarbures aliphatiques				
H*1	Palustradiène	$C_{20}H_{32}$	272	[19]
H*2	Pimaradiène	$C_{20}H_{32}$	272	[14]
H*3	Sandaracopimaradiène	$C_{20}H_{32}$	272	WSS
H*4	Isopimaradiène	$C_{20}H_{32}$	272	[20]
H*5	Abiétadiène	$C_{20}H_{32}$	272	[20]

H*6	Norabiétane	$C_{19}H_{34}$	262	[17]
H*7	Néoabiétadiène	$C_{20}H_{32}$	272	[20]
H*8	Cembrène	$C_{20}H_{32}$	272	NIST
H*9	Labda-8(20),12,14-triène	$C_{20}H_{32}$	272	NIST
Autres diterpènes				
D1	Manoyl oxide	$C_{20}H_{34}O$	290	[21]
D2	Pimarinal	$C_{20}H_{30}O$	286	[22]
D3	7-oxo-norabiétatriène, isomère 1	$C_{19}H_{26}O$	270	[23]
D3’	7-oxo-norabiétatriène, isomère 2	$C_{19}H_{26}O$	270	[23]
D4	Aldéhyde diterpénique	$C_{20}H_{30}O$	286	I ; *m/z* (%) : 286 (M^+, 30), 257 (35), 187 (100), 145 (53), 131 (66)
D5	Déhydroabiétate de méthyle	$C_{21}H_{32}O_2$	314	[1]
D6	1-méthyl,7-acétylphénanthrène	$C_{17}H_{14}O$	234	I ; cf. chapitre 2, figure II-34 et NIST[a]
D7	Acide 1-méthylphénanthrène,7-carboxylique	$C_{17}H_{14}O_2$*	250*	I ; cf. cf. chapitre 2, figure II-34 et NIST[a]
D8	Hydroxyrétène	$C_{18}H_{18}O$	250	I ; *m/z* (%) : 250 (72, 235 (100), 232 (42), 19 (32), 189 (44)
D9	1-méthylphénanthrène, 7-carboxaldéhyde	$C_{16}H_{12}O$	220	I et NIST ; *m/z* (%) : 220 (100), 192 (56), 191 (77), 189 (48), 109 (18)
D10	Phénanthrène, 7-carboxaldéhyde	$C_{15}H_{10}O$	206	I et NIST ; *m/z* (%) : 206 (100), 178 (88), 177 (46), 176 (52), 151 (16), 88 (22)
D11	Acide phénanthrène,7-carboxylique	$C_{16}H_{12}O_2$*	236*	I et NIST ; *m/z* (%)* : 236 (100), 205 (88), 177 (59), 176 (43), 151 (11), 88 (30)
D12	Déhydroabiétal	$C_{20}H_{28}O$	284	[24]
D13	9,10-secoabiéta-8,11,13-trièn-18,10-olide	$C_{19}H_{26}O_2$	300	[25]
D14	Isopimarinol	$C_{20}H_{32}O$	330**	I ; *m/z* (%)** : 330 (17), 270 (23), 257 (30), 255

				(100), 241 (58), 213 (29), 201 (32), 287 (30), 145 (25), 131 (25), 119 (29), 109 (27), 105 (32), 91 (25)
D15	15-hydroxynorabiétatriène, isomère 1 ?	$C_{19}H_{28}O$	272	I ; *m/z* (%) : 272 (7), 257 (25), 239 (100), 199 (11), 197 (15), 187 (25), 157 (44), 141 (13), 129 (15)
D15’	15-hydroxynorabiétatriène, isomère 2 ?	$C_{19}H_{28}O$	272	I ; *m/z* (%) : 272 (37), 257 (34), 239 (100), 199 (14), 197 (16), 187 (46), 157 (50), 141 (18), 129 (21)
D16	Thunbergol	$C_{20}H_{34}O$	290	NIST
D17	13-*épi*-manool	$C_{20}H_{34}O$	290	[21]
D18	*cis*-abiénol	$C_{20}H_{34}O$	290	[26]
D19	7-hydroxy-norabiétatriène, isomère 1	$C_{19}H_{28}O$	314**	I ; *m/z* (%)** : 314 (13), 272 (33), 254 (64), 239 (65), 229 (33), 197 (100), 183 (32), 141 (80)
D19’	7-hydroxy-norabiétatriène, isomère 2	$C_{19}H_{28}O$	314**	I ; *m/z* (%)** : 314 (16), 272 (39), 254 (66), 239 (84), 229 (41), 197 (100), 183 (31), 141 (72)
D20	Δ13-*cis*-néoabiénol	$C_{20}H_{34}O$	290	[26]
D21	Δ13-*trans*-néoabiénol	$C_{20}H_{34}O$	290	[26]

ANNEXE 9

RÉPARTITION DES DITERPÈNES DANS LES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE

Tableau A-9 (page 470) : Répartition des acides diterpéniques dans les fractions F2.4 et F3 des échantillons du référentiel, (M : composé majeur de la fraction acide diterpénique F2.4, *en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement, cf. chapitre 2).

Tableau A-10 (page 471) : Répartition des hydrocarbures diterpéniques dans la fraction F1 des échantillons du référentiel, (M : composé majeur de la fraction hydrocarbures diterpéniques, *en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement, cf. chapitre 2).

Tableau A-11 (page 472) : Répartition des diterpènes fonctionnalisés (autres que acides diterpéniques) dans les fractions F2.1, F2.2, F2.3 et F3 des échantillons du référentiel, (*en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement, cf. chapitre 2).

		Acides monocarboxyliques																						Produits d'oxydation				
		A1	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**A10**	**A15**	**A16**	**A17**	**A18**	**A20**	**A21**	**P1**	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**	**P7**	**A11**	**A12**	**A13**	**A14**	**A19**
Résines	**ER2**	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	ER3	✓	*M*	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	ER4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	*M*	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	ER5	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	*M*	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Ku-1	✓	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-TB-1	✓	✓	-	-	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-1	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
Goudrons	**ER1**	✓	-	-	-	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Be-1	✓	-	✓	✓	M	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓
	E-Be-2	M	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Be-3	✓	-	✓	✓	M	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
	E-Be-4	✓	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
	E-Ku-2	✓	-	✓	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-FM-1	✓	-	✓	-	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-2	✓	-	✓	-	M	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-3	✓	-	-	-	*M*	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-4	-	-	-	-	M	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-5	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	✓	-	✓	✓
	E-PB-6	✓	-	-	-	M	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-7	✓	-	-	-	M	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
	E-PB-8	✓	-	-	-	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-PB-9	✓	-	-	-	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R1	M	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R2	✓	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R3	✓	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G1R4	M	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G2R2	✓	-	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	Pix G2R4	M	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Ku-3	✓	-	-	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
	E-Ku-4	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	*M*	✓	✓	✓

		Hydrocarbures aromatiques																				Hydrocarbures aliphatiques								
		H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9-1	H9-2	H9-3	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H*1	H*2	H*3	H*4	H*5	H*6	H*7	H*8	H*9
Résines	ER2	✓	✓	M	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-
	ER3	-	-	*M*	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	-
	ER4	✓	✓	*M*	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	-	✓
	ER5	✓	✓	*M*	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	-
	E-Ku-1	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-
	E-TB-1	✓	✓	M	-	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-
	E-PB-1	-	-	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	M	✓	✓	-	-	-	-	-
Goudrons	ER1	✓	✓	✓	✓	M	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-1	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-2	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-
	E-Be-3	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-4	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Ku-2	✓	✓	✓	✓	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-FM-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-2	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-3	✓	✓	✓	✓	*M*	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-4	✓	-	✓	-	M	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-5	✓	-	✓	-	M	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-6	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-7	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-8	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-9	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	✓	-	-	-
	Pix G1R1	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	-
	Pix G1R2	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
	Pix G1R3	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
	Pix G1R4	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
	Pix G2R2	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-
	Pix G2R4	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
	E-Ku-3	✓	✓	✓	✓	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Ku-4	✓	✓	✓	✓	*M*	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

		D1	D2	D3	D3’	D4	D5	D6	D7	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15-1	D15-2	D16	D17	D18	D19	D19’	D20	D21
Résines	**ER2**	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-
	ER3	✓	-	-	-	✓	*n.d.*	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-
	ER4	-	-	-	-	✓	*n.d.*	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	-	-
	ER5	✓	✓	-	-	✓	*n.d.*	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-Ku-1	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-TB-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-PB-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	-	-
Goudrons	**ER1**	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Be-4	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-Ku-2	✓	✓	✓	✓	✓	*n.d.*	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	✓	-	-	-
	E-FM-1	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-2	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-PB-3	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	✓	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-PB-4	-	-	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-PB-5	-	-	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-PB-6	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-PB-7	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-PB-8	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	E-PB-9	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
	Pix G1R1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-
	Pix G1R2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-
	Pix G1R3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-
	Pix G1R4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pix G2R2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pix G2R4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-
	E-Ku-3	✓	✓	✓	✓	✓	*n.d.*	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-
	E-Ku-4	✓	-	✓	✓	-	*n.d.*	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	✓	-	-	-

ANNEXE 10

RÉPARTITION DES DITERPÈNES DANS LES ÉCHANTILLONS DE L'ÉTUDE ARCHÉOLOGIQUE

Tableau A-12 (page 474) : Répartition des acides diterpéniques dans les fractions F2.4 et F3 des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime, (M : composé majeur de la fraction acide diterpénique F2.4, *en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement).

Tableau A-13 (page 475) : Répartition des hydrocarbures diterpéniques dans la fraction F1 des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime, (M : composé majeur de la fraction hydrocarbures diterpéniques, *en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement).

Tableau A-14 (page 476) : Répartition des diterpènes fonctionnalisés (autres que acides diterpéniques) dans les fractions F2.1, F2.2, F2.3 et F3 des échantillons archéologiques prélevés en contexte maritime, (*en italique* : échantillons n'ayant pas subi de fractionnement).

	Acides monocarboxyliques																						Produits d'oxydation				
	A1	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**A8**	**A9**	**A10**	**A15**	**A16**	**A17**	**A18**	**A20**	**A21**	**P1**	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**	**P7**	**A11**	**A12**	**A13**	**A14**	**A19**
E-Maz-1	✓	-	-	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Maz-2	✓	-	-	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Maz-3	✓	-	✓	✓	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Maz-4	✓	-	-	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Maz-5	✓	-	✓	✓	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Gue-1	✓	-	-	-	M	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓
E-Pamp-1	✓	-	-	-	M	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
E-MR-1	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓
E-MR-2	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-MR-3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓
E-MR-4	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	-	-	✓
E-Ch-1	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Dau-1	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	✓
E-Dau-2	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓
E-Dau-3	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓
E-Dau-4	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓
E-Dau-5	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	✓	-	✓
E-Dau-6	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-Dau-7	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-AG-1	✓	-	✓	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-AG-2	✓	-	✓	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-AG-3	✓	-	✓	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
E-AG-4	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-AG-5	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-JE-1	✓	-	-	-	*M*	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
E-JE-2-E	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
E-JE-2-I	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
E-JE-3	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓

	Hydrocarbures aromatiques																				Hydrocarbures aliphatiques								
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9-1	H9-2	H9-3	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H*1	H*2	H*3	H*4	H*5	H*6	H*7	H*8	H*9
E-Maz-1	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-3	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
E-Gue-1	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Pamp-1	✓	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
E-MR-1	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
E-MR-2	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
E-MR-3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-
E-MR-4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-
E-Ch-1	✓	✓	✓	✓	M	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
E-Dau-2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
E-Dau-3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
E-Dau-4	✓	✓	✓	✓	✓	M	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
E-Dau-5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
E-Dau-6	✓	✓	M	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
E-Dau-7	✓	✓	M	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
E-AG-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
E-AG-2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	-
E-AG-3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-
E-AG-4	✓	✓	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-
E-AG-5	✓	✓	M	M	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	✓	✓	-	-	-
E-JE-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-2-E	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-2-I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-

	D1	D2	D3	D3’	D4	D5	D6	D7	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15-1	D15-2	D16	D17	D18	D19	D19’	D20	D21
E-Maz-1	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
E-Maz-2	-	✓	✓	✓	✓	*n.d.*	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-3	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
E-Maz-4	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Maz-5	-	✓	-	-	✓	*n.d.*	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Gue-1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Pamp-1	-	-	✓	✓	-	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-MR-1	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
E-MR-2	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
E-MR-3	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-MR-4	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Ch-1	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	-	-
E-Dau-1	-	-	-	-	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-2	-	-	-	-	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-3	-	-	-	-	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-4	✓	-	✓	✓	-	×	✓	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-5	-	-	-	-	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-Dau-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-
E-Dau-7	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓	-
E-AG-1	-	✓	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-AG-2	✓	✓	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-
E-AG-3	-	✓	-	-	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-
E-AG-4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓
E-AG-5	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓	✓	✓	✓
E-JE-1	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-
E-JE-2-E	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	-	-	-
E-JE-2-I	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	-	-	-
E-JE-3	-	-	✓	✓	-	*n.d.*	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	✓	-	-	-	✓	-	-	-

ANNEXE 11

IDENTIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DE L'HYDROCARBURE MONOAROMATIQUE H3

Dans les goudrons de Pinacées sont identifiés deux hydrocarbures monoaromatiques **H1** et **H3** caractérisés par des spectres de masse quasiment identiques (figure A-8), le composé **H1** étant élué plus tôt sur une colonne de chromatographie de type HP5-MS.

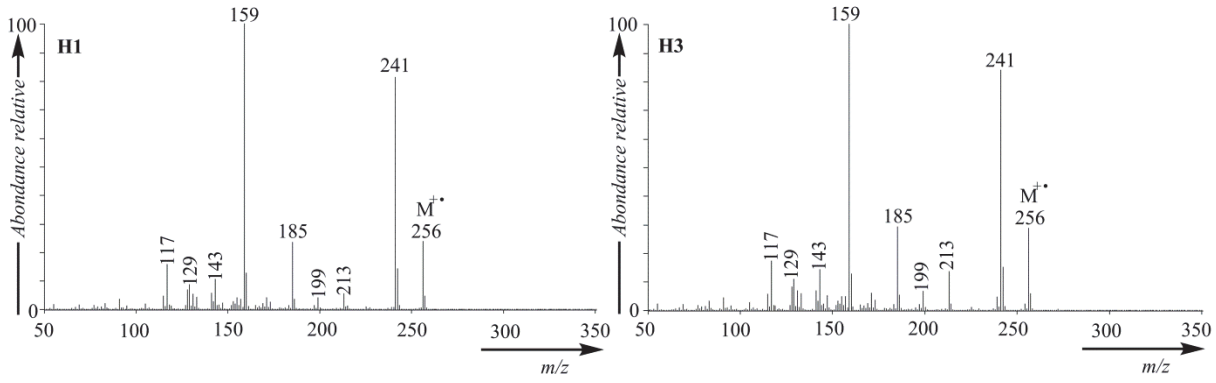


Figure A-8 : Spectres de masse des norabiétatriènes H1 et H3.

Dans la littérature spécialisée en archéométrie, ces composés sont identifiés comme des norabiétatriènes, par comparaison de leur spectre de masse avec celui de molécules certifiées (Hynning et al., 1993), différant par leur stéréochimie au niveau du C-4 (figure A-9). Il existe toutefois une confusion certaine quant à l'attribution précise des stéréochimies pour les molécules **H1** et **H3**, déjà mise en avant par Connan et al. (2002), liée à la similitude extrême entre les spectres de masse, les attributions de structure étant ainsi variables entre les différentes études publiées (Beck et al., 1999, 2002 ; Colombini et al., 2005b).

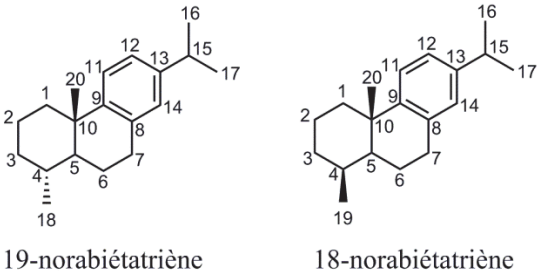


Figure A-9 : Structure générale des norabiétatriènes.

Pour pallier cette imprécision, nous avons isolé le composé **H3** d'un échantillon de pin sylvestre[91] ayant séjourné dans le sous-sol pendant plusieurs milliers d'années. L'étude RMN ^{1}H, ^{13}C de même que les expériences ^{1}H-^{1}H COSY, ^{1}H-^{1}H NOESY, ^{1}H-^{13}C HSQC et ^{1}H-^{13}C HMBC ont permis d'identifier formellement le composé **H3** comme étant le 18-norabiétatriène (tableau A-15). L'étude NOESY a notamment pu permettre de mettre en évidence une proximité spatiale certaine entre les H-19, H-20, H-6 (axial) et H-2 (axial), confirmant ainsi la position axiale du groupement méthyle porté par le C-4.

Position	δ_C (ppm)	δ_H (ppm)	δ_H (ppm)
1	38,8	1,33 (α, *ax*)	2,24 (β, *eq*)
2	18,1	1,59 (α, *eq*)	1,80 (β, *ax*)
3	33,1	1,59 (β, *eq*)	1,61 (α, *ax*)
4	34,0	1,95	-
5	44,6	1,671 ; ddd ; *J* = 2,4 ; 4,8 ; 13,2 Hz	-
6	24,5	1,48 (α, *eq*)	1,95 (β, *ax*)
7	30,3	2,88 (α, *ax*)	2,88 (β, *eq*)
8	135,2	-	-
9	147,3	-	-
10	37,3	-	-
11	124,2	7,14 ; d ; *J* = 8,4 Hz	-
12	123,7	6,96 ; dd ; *J* = 1,2 ; 8,4 Hz	-
13	145,5	-	-
14	126,9	6,88 ; d ; *J* = 1,2 Hz	-
15	33,5	2,80 ; sp ; *J* = 7,2 ; 7,2 Hz	-
16	23,8	1,20 ; d ; *J* = 7,2 Hz	-
17	23,8	1,20 ; d ; *J* = 7,2 Hz	-
18/19	14,9	1,01 ; d ; *J* = 7 ;8 Hz	-
20	25,3	1,15 ; s	-

Tableau A-15 : Données spectrales (RMN) du 18-norabiétatriène H3 (600 MHz ; CD_2Cl_2).

[91] Ce composé s'est avéré être identique à la molécule **H3** identifiée dans les goudrons de Pinacées, de par son comportement chromatographique (spectre de masse et temps de rétention).

ANNEXE 12

STRUCTURES ET INFORMATIONS GÉNÉRALES SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) IDENTIFIÉS DANS LES GOUDRONS DE PINACÉES

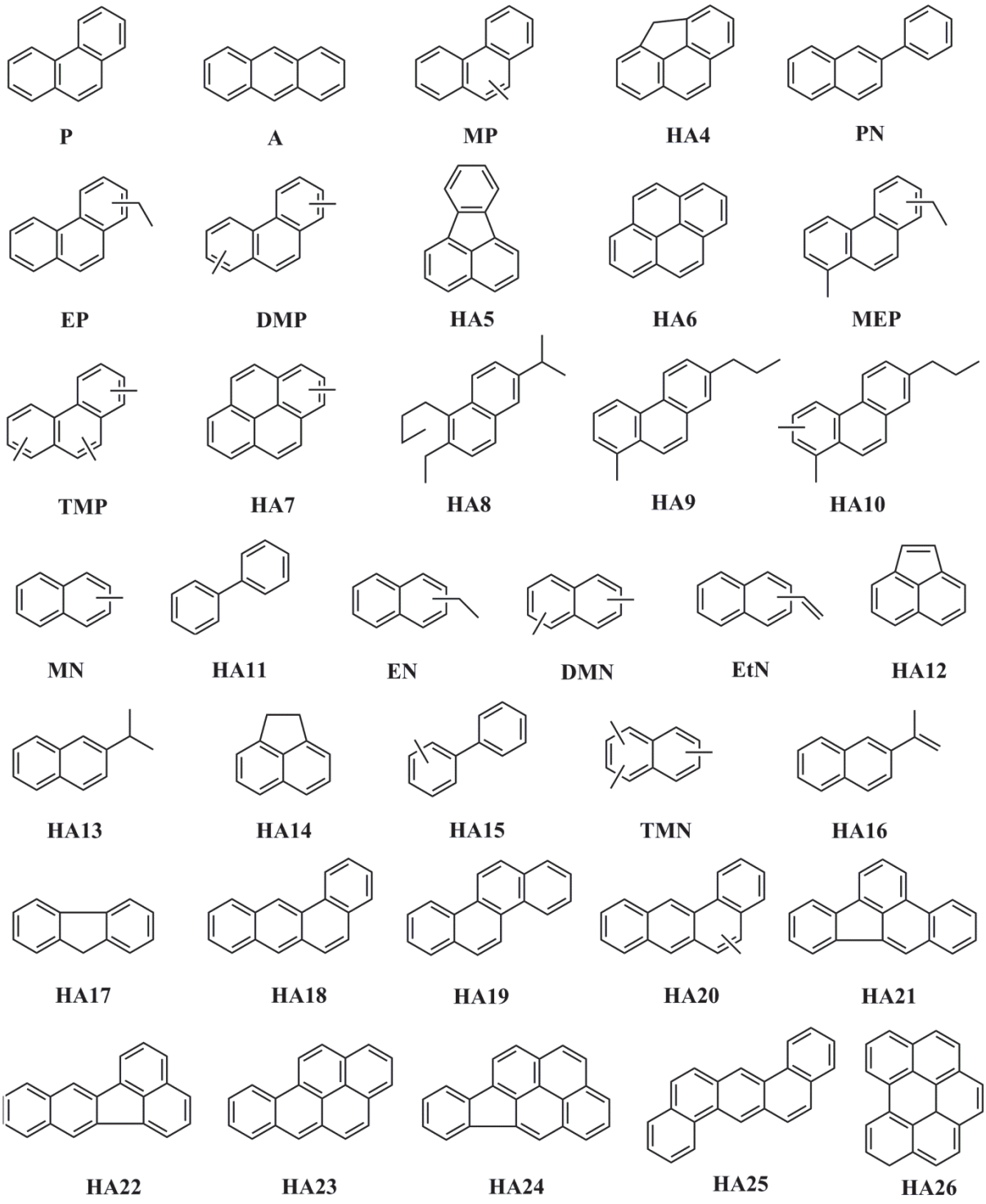


Figure A-10 : Structures des HAP identifiés dans les échantillons de goudrons du référentiel.

N° référence	Nom de la molécule	Structure	M^+	Spectre de masse
HA1	hydrocarbure tricyclique ?	$C_{14}H_{22}$	180	*m/z* (%) : 180 (M^+, 100), 165 (26), 152 (22), 89 (10), 76 (10)
HA2	Isomère phénanthrène ?	$C_{14}H_{10}$	178	NIST
HA3	Hydrocarbure bicyclique ?	$C_{15}H_{16}$	196	*m/z* (%) : 196 (54), 181 (M^+, 100), 165 (28), 153 (24)
P	Phénanthrène ?	$C_{14}H_{10}$	178	NIST
A	Anthracène ?	$C_{14}H_{10}$	178	NIST
MP-1	Méthylphénanthrène, isomère 1	$C_{15}H_{12}$	192	NIST
MP-2	Méthylphénanthrène, isomère 2	$C_{15}H_{12}$	192	NIST
MP-3	Méthylphénanthrène, isomère 3	$C_{15}H_{12}$	192	NIST
HA4	Méthylènephénanthrène ?	$C_{15}H_{10}$	190	NIST
MP-4	Méthylphénanthrène, isomère 4	$C_{15}H_{12}$	192	NIST
MP-5	Méthylphénanthrène, isomère 5	$C_{15}H_{12}$	192	NIST
PN1	Phénylnaphtalène ?, isomère 1	$C_{16}H_{12}$	204	NIST
EP	Éthylphénanthrène	$C_{16}H_{14}$	206	NIST
DMP-1	Diméthylphénanthrène	$C_{16}H_{14}$	206	NIST
DMP-2	Diméthylphénanthrène	$C_{16}H_{14}$	206	NIST
DMP-3	Diméthylphénanthrène	$C_{16}H_{14}$	206	NIST
PN2	Phénylnaphtalène ?, isomère 1	$C_{16}H_{12}$	204	NIST
HA5	Fluoranthrène ?	$C_{16}H_{10}$	202	NIST
HA6	Pyrène ?	$C_{16}H_{10}$	202	NIST
MEP-1	Méthyléthylphénanthrène, isomère 1	$C_{17}H_{16}$	220	NIST
MEP-2	Méthyléthylphénanthrène, isomère 2	$C_{17}H_{16}$	220	NIST
TMP	Triméthylphénanthrène ?	$C_{17}H_{16}$	220	NIST
HA7-1	Méthylfluoranthrène ou méthylpyrène ?, isomère 1	$C_{17}H_{12}$	216	NIST
HA7-2	Méthylfluoranthrène ou méthylpyrène ?, isomère 2	$C_{17}H_{12}$	216	NIST
HA7-3	Méthylfluoranthrène ou méthylpyrène ?, isomère 3	$C_{17}H_{12}$	216	NIST

HA8	3-éthyl-4-butyl-8-isopropylnaphtalène ?	$C_{19}H_{26}$	254	[1]
HA9	Méthylpropylphénanthrène	$C_{18}H_{18}$	234	[2]
HA10-1	Diméthylpropylphénanthrène, isomère 1	$C_{19}H_{20}$	248	I, *m/z* (%) : 248 (40), 219 (100), 204 (32)
HA10-2	Diméthylpropylphénanthrène, isomère 2	$C_{19}H_{20}$	248	I, *m/z* (%) : 248 (60), 219 (100), 203 (23)
MN-1	Méthylnaphtalène, isomère 1	$C_{11}H_{10}$	142	NIST
MN-2	Méthylnaphtalène, isomère 2	$C_{11}H_{10}$	142	NIST
HA11	Biphényl	$C_{12}H_{10}$	154	NIST
EN-1	Éthylnaphtalène, isomère 1	$C_{12}H_{12}$	156	NIST
EN-2	Éthylnaphtalène, isomère 2	$C_{12}H_{12}$	156	NIST
DMN-1	Diméthylnaphtalène, isomère 1	$C_{12}H_{12}$	156	NIST
EtN-1	Éthénylnaphtalène, isomère 1	$C_{12}H_{10}$	154	NIST
DMN-2	Diméthylnaphtalène, isomère 2	$C_{12}H_{12}$	156	NIST
DMN-3	Diméthylnaphtalène, isomère 3	$C_{12}H_{12}$	156	NIST
EtN-2	Éthénylnaphtalène, isomère 2	$C_{12}H_{10}$	154	NIST
DMN-4	Diméthylnaphtalène, isomère 4	$C_{12}H_{12}$	156	NIST
HA12	Acénaphtylène	$C_{12}H_{8}$	152	NIST
HA13	Isopropylnaphtalène	$C_{13}H_{14}$	170	NIST
HA14	Acénaphtène	$C_{12}H_{10}$	154	NIST
HA15-1	Méthylbiphényl, isomère 1	$C_{13}H_{12}$	168	NIST
TMN-1	Triméthylnaphtalène, isomère 1	$C_{14}H_{14}$	170	NIST
HA16	Méthyléthénylnaphtalène	$C_{13}H_{12}$	168	NIST
TMN-2	Triméthylnaphtalène, isomère 2	$C_{14}H_{14}$	170	NIST
TMN-3	Triméthylnaphtalène, isomère 3	$C_{14}H_{14}$	170	NIST
HA15-2	Méthylbiphényl, isomère 2	$C_{13}H_{12}$	168	NIST
HA15-3	Méthylbiphényl, isomère 3	$C_{13}H_{12}$	168	NIST
HA17	Fluorène	$C_{13}H_{10}$	166	NIST
TMN-4	Triméthylnaphtalène, isomère 4	$C_{14}H_{14}$	170	NIST
HA18	Benzo(a)anthracène	$C_{18}H_{12}$	228	NIST
HA19	Chrysène	$C_{18}H_{12}$	228	NIST
HA20	Isomères de méthylbenzoanthracène	$C_{19}H_{14}$	242	NIST

	ou méthylchrysène ?			
HA21	Benzo(b)fluoranthrène	$C_{20}H_{12}$	252	NIST
HA22	Benzo(k)fluoranthrène	$C_{20}H_{12}$	252	NIST
HA23	Benzo(a)pyrène	$C_{20}H_{12}$	252	NIST
HA24	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	$C_{22}H_{12}$	276	NIST
HA25	Dibenzo(a,h)anthracène	$C_{22}H_{14}$	278	NIST
HA26	Benzo(ghi)pérylène	$C_{22}H_{12}$	276	NIST

Tableau A-16 : Informations générales sur les hydrocarbures aromatiques identifiés (I : interprétation sur la base du spectre de masse, [1] Hautevelle, 2005, [2] Hazai et Alexander, 1991).

ANNEXE 13

STRUCTURES ET INFORMATIONS GÉNÉRALES SUR LES PRODUITS DE DÉGRADATION DE LA LIGNINE IDENTIFIÉS DANS LES ÉCHANTILLONS DE GOUDRONS DE PINACÉES

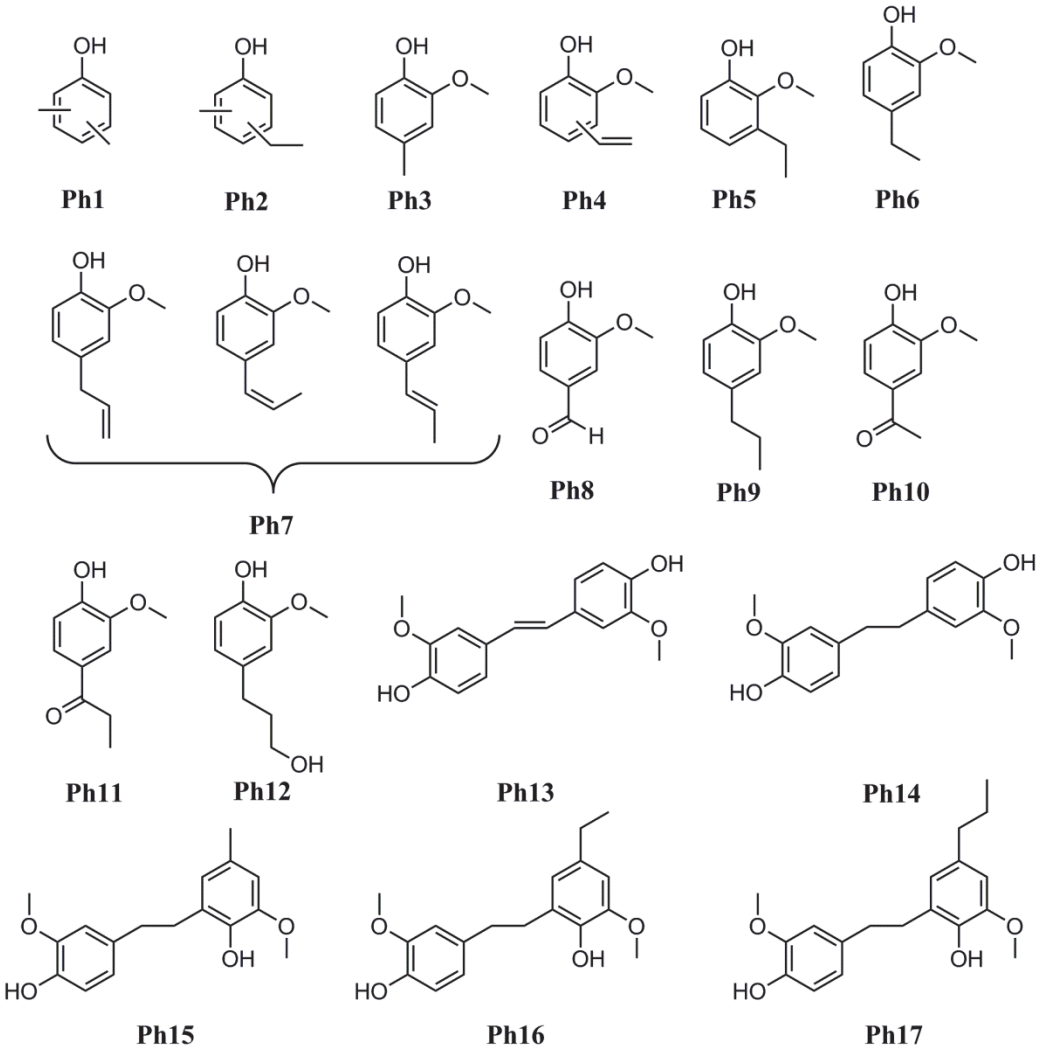


Figure A-11 : Structures de quelques monomères et dimères phénoliques pouvant être identifiés dans les échantillons de goudrons de Pinacées.

Tableau A-17 (page suivante) : Informations générales sur les dérivés phénoliques identifiés (I : interprétation sur la base du spectre de masse, [1] Faix et al., 1990a, [2] Faix et al., 1990b, [3] Lapierre et al., 2009).

**** : les données concernent la molécule après dérivation des fonctions hydroxyles par l'anhydride acétique***

N° référence	Nom de la molécule	Structure	M^+	Spectre de masse
Ph1-1	Diméthylphénol, isomère 1	$C_8H_{10}O$	164*	[1], [2]
Ph1-2	Diméthylphénol, isomère 2	$C_8H_{10}O$	164*	[1], [2]
Ph1-3	Diméthylphénol, isomère 3	$C_8H_{10}O$	164*	[1], [2]
Ph1-4	Diméthylphénol, isomère 4	$C_8H_{10}O$	164*	[1], [2]
Ph1-5	Diméthylphénol, isomère 5	$C_8H_{10}O$	164*	[1], [2]
Ph2-1	Éthylméthylphénol, isomère 1	$C_9H_{12}O$	178*	NIST
Ph2-2	Éthylméthylphénol, isomère 2	$C_9H_{12}O$	178*	NIST
Ph3	4-méthyl,2-méthoxyphénol	$C_8H_{10}O_2$	180*	[1], [2]
Ph4-1	Vinylméthoxyphénol, isomère 1	$C_9H_{10}O_2$	192*	[1], [2]
Ph4-2	Vinylméthoxyphénol, isomère 2	$C_9H_{10}O_2$	192*	[1], [2]
Ph5	3-éthyl,2-méthoxyphénol	$C_9H_{12}O_2$	194*	[1], [2]
Ph6	4-éthyl,2-méthoxyphénol	$C_9H_{12}O_2$	194*	[1], [2]
Ph7-1	4-propényl,2-méthoxyphénol, isomère 1 (eugénol ?)	$C_{10}H_{12}O_2$	206*	[1], [2]
Ph8	Vanilline	$C_8H_8O_3$*	194*	[1], [2]
Ph9	4-propyl,2-méthoxyphénol	$C_{10}H_{14}O_2$	208*	[1], [2]
Ph7-2	4-propényl,2-méthoxyphénol, isomère 2 (cis-isoeugénol ?)	$C_{10}H_{12}O_2$	206*	[1], [2]
Ph7-3	4-propényl,2-méthoxyphénol, isomère 3 (trans-isoeugénol ?)	$C_{10}H_{12}O_2$	206*	[1], [2]
Ph10	4-acétyl,2-méthoxyphénol	$C_9H_{10}O_3$	208*	[1], [2]
Ph11	4-propionyl,2-méthoxyphénol	$C_{10}H_{12}O_3$	222*	[1], [2]
Ph12	Alcool dihydroconiférylique	$C_{10}H_{14}O_3$	266*	[3] et I, cf. chapitre 2, figure II-26
Ph13-1	Diméthoxystilbènediol, isomère 1	$C_{16}H_{16}O_4$	356*	
Ph13-2	Diméthoxystilbènediol, isomère 1	$C_{16}H_{16}O_4$	356*	[3] et I
Ph14-1	Ethylènediméthoxyphénol, isomère 1	$C_{16}H_{18}O_4$	358*	[3] et I
Ph14-2	Ethylènediméthoxyphénol, isomère 2	$C_{16}H_{18}O_4$	358*	[3] et I, cf. chapitre 2, figure II-26
Ph15		$C_{17}H_{20}O_4$	372*	I, cf. chapitre 2, figure II-26
Ph16		$C_{18}H_{22}O_4$	386*	
Ph17		$C_{19}H_{24}O_4$	400*	[3] et I, cf. chapitre 2, figure II-26

ANNEXE 14

DÉFINITIONS HISTORIQUES DU « COUROI »

EXTRAITS DES DICTIONNAIRES DE L'ACADÉMIE FRANÇAISE

4ème édition, 1762 / 5ème édition, 1798

Courée : s.f. Terme de Marine. Composition de suif, de soufre, de résine, &c. dont on frotte les vaisseaux pour les voyages de long cours.

6ème édition, 1832-1835

Courée : s. f. T. de Marine. Composition de suif, de soufre, de résine, etc., qu'on applique très-chaude sur la carène des bâtiments destinés aux voyages de long cours.

8ème édition, 1932-1935

Courée :n. f. T. de Marine. Voyez ESPALME.

Espalme : n. m. Suif mêlé de goudron dont on enduit les carènes des bateaux.

EXTRAIT DU DICTIONNAIRE HISTORIQUE, THÉORIQUE ET PRATIQUE DE MARINE, VOLUME 1, PAR MR ALEXANDRE SAVÉRIEN, 1758

Courée, ou couroi ou couret : Composition de soufre, de résine, de verre pilé & d'huile de baleine, dont on frotte les parties du vaisseau qui entrent dans l'eau, afin de conserver le bordage. On croit aussi que cela le garantit des vers qui s'attachent au bois, & qui le rongent : mais cette croyance n'est pas trop fondée. *Voyez* CALFAT. Lorsqu'on frotte ainsi un bâtiment, on appelle cette opération *Donner le couroi* ou la *courée*.

Calfas ou Calfat : C'est une espèce de radoub léger, qui consiste seulement à boucher les trous, les fentes & les joints d'un navire, en les enduisant de suif, de poix ou de goudron, ou en y faisant entrer avec force de l'étoupe enduite de brai ou de quelque autre matière propre à arrêter les voies d'eau, & le tenir sain. Cette dernière qualité est plus difficile à conserver, que le garantir de l'humidité. Un bon brai ou un bon goudron suffit pour empêcher l'eau d'entrer dans le vaisseau : mais il n'est pas aisé de détruire les vers qui rongent le bois dont il est composé, & qui le détruisent peu à peu. Ces vers viennent des mers de l'Asie, de l'Afrique & surtout de l'Amérique, où ils sont engendrés par la chaleur du soleil. Les mers de l'Europe, moins exposées aux ardeurs de cet astre, n'en produisent guère. Ce n'est même qu'en 1638 qu'on y a connu ces vers. On en doit la malheureuse découverte à un pilote

nommé *François Cauche*, dans un voyage qu'il fit à Madagascar, & dont il a donné une relation très-curieuse. Il revenoit de Sainte-Luce, & descendoit au port Sainte-Claire, lorsqu'il s'aperçut que toutes les parties de son vaisseau, qui étoient dans l'eau depuis la quille jusqu'à la ligne de flottaison, étoient couvertes de ces vers, qui avoient pénétré dans toute l'épaisseur du bois : de sorte que le vaisseau fut hors d'état de servir davantage. Ce pilote dit que ces vers brillent la nuit, *comme de petites chandelles*. (*Voyages de Madagascar, isles adjacentes & côtes d'Afrique*, imprimé à Paris, chez *Courbé*, en 1661). Cela étant, ces petits vers ne causeroient-ils pas cette lumière qu'on voit la nuit dans la mer du Sud, pour peu qu'elle soit agitée, & dont M. *Frezier* parle dans la *Relation du voyage de la mer du Sud* ? Il y a tout lieu de le croire.

Quoi qu'il en soit, ces vers, destructeurs des navires, ont été inconnus sur les mers de France, jusqu'en 1677, & ils y furent apportés dans les ports même de Brest, par l'escadre du Comte d'*Etrées*, Vice-Amiral : tous les bâtimens qui font le voyage de l'Amérique, en apportent depuis tous les jours : de sorte que ces insectes, ayant multiplié considérablement, se sont répandus dans presque tous les ports de France.

Ce seroit donc une chose très-avantageuse, si en calfatant le vaisseau, on en écartoit ces insectes, ou si on les mettoit hors d'état d'y mordre, soit par quelque lessive qui leur fût nuisible, ou par quelque vernis qu'ils ne pussent détruire. Les Hollandois surtout ont mis en œuvre ces deux moyens, & avec peu de succès. On a tâché d'y suppléer, en doublant les œuvres vives du vaisseau de lames de fer ou de plomb ; en y attachant des têtes de clous si proches les unes des autres, qu'il n'y avoit point d'espace entre-deux ; en les revêtissant d'ais de sapin, & en mettant entre les ais du bordage & ceux du doublage, quantité de poils de vache, de cendre, de chaux, de mousse & de charbon : mais non seulement tous ces expédiens n'ont point empêché les vers de pénétrer jusqu'au corps du vaisseau ; ils en ont encore retardé le cours.

Enfin la dernière tentative qui ait été faite, a été imaginée par les Portugais : c'est de flamber le vaisseau jusqu'à ce que le charbon en tombe, & qu'il se forme dans les œuvres vives une croûte de charbon, épaisse d'un doigt. Cette opération est périlleuse ; car on risque de brûler le vaisseau, & il n'est pas absolument certain que les vers ne l'endommagent, & ne s'attachent au charbon même. *Voyez* le *Journal des Sçavans* du mois de février 1666.

Le plus sûr moyen seroit de mêler beaucoup de soufre dans un bon *calfas*, & d'en enduire le vaisseau, parce rien ne tue plus promptement, ni plus sûrement toutes sortes

d'insectes, que le soufre. *Voyez* BISCUIT. Mais quel est ce bon *calfas* ou cette composition qui doit empêcher le vaisseau de faire eau ? A Congo on se sert d'huile de baleine, qu'on mêle avec de la poix. On fait usage en Palestine & en Syrie, du bitume de la mer Morte, qu'on détrempe avec de l'urine. Enfin à Bantan, au lieu d'étoupes, on emploie de l'écorce de noix d'Inde, qui ressemble à de la filasse ; & l'ayant fait entrer dans les jointures des planches du vaisseau, on la couvre avec de la chaux. Cette dernière matière écarte bien les vers, mais elle brûle le bois. C'est ce qu'ont reconnu les Espagnols &les Portugais, qui avoient enduit de chaux le fond de leurs navires. La composition la plus estimée pou calfater les vaisseaux, est un mélange de poix noire, de brai sec (*voyez* BRAI), de la poix noire, liquide, commune, & du suif de bœuf, fondus ensemble. Si on ajoute à cela du soufre, on aura deux avantages, en employant ce *calfas* ; de fermer un passage à l'eau, & d'écarter les insectes destructeurs du bordage des vaisseaux. *Voyez* encore DOULAGE.

EXTRAIT DE L'ENCYCLOPÉDIE MÉTHODIQUE. MARINE, DÉDIÉE ET PRÉSENTÉE À MONSEIGNEUR LE MARÉCHAL DE CASTRIES, MINISTRE ET SECRÉTAIRE D'ETAT AU DÉPARTEMENT DE LA MARINE, VOLUME 1, PAR MR HONORÉ SÉBASTIEN VIAL DE CLAIRBOIS, 1783

Couroi : C'est quelquefois une composition de soufre , de résine , de verre pilé & d'huile de baleine , dont on enduit à banc la carène des vaisseaux, pour les préserver des vers; il s'applique tout bouillant , & de la même manière que le brai avec le guipon : ce couroi peut être bon tant qu'il tient ; mais comme il tombe par écaille en peu de tems , il devient bientôt inutile : ainsi l'on préfère le couroi simple fait avec du brai gras , parce qu'il coûte moins & qu'il tient mieux , quoiqu'il n'empêche pas le ver de piquer. Pour faire 1000 livres de couroi, on emploie 800 livres de brai sec, 100 livres de souffre & 100 livres d'huile de poisson: le brai sec & l'huile dans la même chaudière ; le souffre se fond dans une chaudière à part , & on fait cuire & bouillir le tout environ cinq heures; il se consomme une livre de couroi par pied quarré de la surface de la carène : tant ce qui s'emploie que ce qui se perd.

EXTRAIT DU DICTIONNAIRE DE LA LANGUE FRANÇAISE D'ÉMILE LITTRÉ PAR MR ÉMILE LITTRÉ, 1872-1877.

Courée : Terme de marine. Mélange de suif, de soufre et de résine, dont on enduit la carène des bâtiments.

ANNEXE 15

Échantillon	%Extrait organique	Quantité prélevée pour analyse par fractionnement fin	%F1	%F2	%F3	%Pertes sur colonne
ER1	100	49 mg	16	74	10	0
ER2	100	107 mg	1	38	61	0
ER3	100	-	-	-	-	-
ER4	100	-	-	-	-	-
ER5	100	-	-	-	-	-
E-Be-1	11	56 mg	2	14	8	76
E-Be-2	78	52 mg	8	58	27	7
E-Be-3	78	44 mg	5	36	44	15
E-Be-4	72	42 mg	6	51	28	15
E-Ku-1	100	156 mg	0,4	72	27	0
E-Ku-2	52	-	-	-	-	-
E-Ku-3	29	-	-	-	-	-
E-Ku-4	24	-	-	-	-	-
E-FM-1	99	60 mg	7	54	39	0
E-TB-1	19	65 mg	1	57	35	7
E-PB-1	12	50 mg	0,2	48	26	26
E-PB-2	100	51 mg	12	57	15	16
E-PB-3	100	-	-	-	-	-
E-PB-4	17	46 mg	23	58	18	1
E-PB-5	9	81 mg	4	46	25	25
E-PB-6	36	37 mg	2	20	28	50
E-PB-7	20	85 mg	16	44	26	14
E-PB-8	10	54 mg	2	21	22	55
E-PB-9	11	92 mg	3	39	33	25
PixG1R1	100	53 mg	10	78	12	0
PixG1R2	100	59 mg	5	60	20	15
PixG1R3	100	89 mg	11	70	19	0
PixG1R4	100	92 mg	6	64	30	0
PixG2R2	100	76 mg	3	54	29	14
PixG2R4	100	124 mg	6	78	16	0
E-Maz-1	98	112 mg	8	73	19	0
E-Maz-2	100	-	-	-	-	-
E-Maz-3	100	50 mg	8	77	15	0
E-Maz-4	96	-	-	-	-	-
E-Maz-5	100	-	-	-	-	-
E-Gue-1	100	61 mg	6	82	12	0
E-Pamp-1	100	55 mg	0	61	34	5
E-MR-1	67	76 mg	23	51	26	0
E-MR-2	31	43 mg	14	50	21	15
E-MR-3	14	34 mg	3	42	52	3
E-Ch-1	16	53 mg	2	12	16	70
E-Dau-1	5	-	-	-	-	-
E-Dau-2	39	-	-	-	-	-
E-Dau-3	7	-	-	-	-	-

E-Dau-4	45	45 mg	13	53	34	0
E-Dau-5	24	-	-	-	-	-
E-Dau-6	73	48 mg	7	51	28	14
E-Dau-7	100	51 mg	7	70	19	4
E-AG-1	100	-	-	-	-	-
E-AG-2	100	-	-	-	-	-
E-AG-3	100	-	-	-	-	-
E-AG-4	42	41 mg	7	59	34	0
E-AG-5	77	39 mg	8	70	22	0
E-JE-1	100	-	-	-	-	-
E-JE-2I	13	-	-	-	-	-
E-JE-2E	26	-	-	-	-	-
E-JE-3	35	-	-	-	-	-

Tableau A-18 : Pourcentages d'extrait organique des échantillons de référence et archéologiques et composition des extraits organiques lors du fractionnement fin sur colonne de silice sèche.

Lexique



Aussière — Cordage formé par entortillement de trois ou quatre torons dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (Sanders, 2010).

Bitord — Cordage mince, composé de deux ou trois fils de caret commis (réunis par torsion, voir chapitre 1) entre eux. Il est confectionné avec du chanvre de qualité inférieure ou avec les fils de caret des torons des vieux cordages. Le bitord peut être goudronné ou non et sert à garnir les manœuvres par le fourrage.

Bordage — Planche qui recouvre la coque. L'ensemble des bordages s'appelle le bordé*.

Bordé — Ensemble des pièces de bois constituant le bordage*.

Calfatage — Le calfatage consiste en une obturation des interstices présents sur la coque d'un bâtiment et en une imperméabilisation de celle-ci. Deux phases sont de fait distinctes dans l'action de calfater : la première consiste à boucher les pores avec des matériaux variés, et la deuxième consiste à enduire ces coutures pour les étanchéifier. Il est courant que le terme de calfatage ne soit utilisé que pour décrire la deuxième phase. Le calfat ou calfateur est l'ouvrier en charge de l'opération et le calfat ou calfait est l'outil utilisé pour enfoncer les divers matériaux au sein des interstices.

Carénage — Différentes opérations associées à un nettoyage de la carène* et à la peinture de celle-ci, ou, port où sont effectuées ces opérations.

Carène — Partie immergée de la coque d'un navire située sous le plan de flottaison (qui résulte de l'intersection de la coque et du plan d'eau sur lequel elle flotte). Les structures constituant la carène sont nommées les « œuvres vives » par opposition aux « œuvres mortes », structures situées au-dessus de la ligne de flottaison.

Enfléchure — Filins fixés horizontalement entre les haubans* pour constituer des échelons permettant de grimper dans les hauts*.

Espalmage — Recouvrement de la carène* dans le but de l'imperméabiliser et d'empêcher ainsi l'apparition de voies d'eau.

Étoupe — Résidu de chanvre rejeté au moment de la fabrication des cordages ou ensemble hétérogène de vieux cordages que l'on a défaits, mis à bouillir puis laissés à sécher avant de les filer lâchement (Savérien, 1758).

Étrave — Pièce avant de l'ossature de la coque, le terme caractérise toutefois fréquemment l'avant du voilier dans sa totalité.

Fourrure — Ensemble des spires jointives en filin (cordage) servant à protéger un cordage du frottement ou du ragage.

La fourrure d'un cordage se fait en trois temps : 1) La première opération consiste à le *congréer*, c'est-à-dire à combler, par un filin de grosseur appropriée, les intervalles entre les torons (chapitre 1), pour rendre le cordage le plus lisse possible. 2) Ensuite, il convient de le *limander*, c'est-à-dire de l'envelopper d'une bande toilée goudronnée ou suiffée. 3) Puis, il faut le *fourrer* à l'aide d'une mailloche ou d'un minahouet (pour les petits cordages), c'est-à-dire le garnir et l'entourer d'un cordage ou d'un filin avec du lusin (constitué de deux fils de

	carets), du merlin (petit cordage fabriqué à partir de deux ou trois fils de carets) ou du bitord*.
Gréement	Ce terme désigne, d'une part le mode de voilure choisi pour un bateau et d'autre part tout ce qui sert à le « gréer », c'est-à-dire la totalité des agrès (ensemble des voiles, cordages, pouliages, mâtures*, manœuvres* courantes et dormantes) nécessaires à la manœuvre, à la propulsion et à la conduite d'un voilier.
Grelin	Cordage résultant de l'entortillage de trois aussières*, formée chacune de trois torons (Sanders, 2010).
Hauban	Câble (en cordage ou en fil d'acier) servant à maintenir le mât.
Hauts	On entend par hauts tout ce qui se trouve au-dessus de la flottaison d'un navire, et particulièrement la mâture*.
Manœuvres	Nom générique de tous les cordages composant le gréement* d'un navire. Les manœuvres dormantes maintiennent la mâture* alors que les manœuvres courantes permettent d'envoyer les voiles et de les régler : elles « courent » dans les poulies.
Mât de misaine	Mât situé le plus à l'avant du bateau.
Mâture	Peut désigner le mât mais aussi l'ensemble du gréement*, mâts et manœuvres* dormantes.
Membrure	Ensemble des poutres transversales attachées à la quille* et qui soutiennent le bordé*.
Paillets	Réunion de fils de bitord*, torons* de cordage,… tressés ensemble et formant une sorte de natte. On les emploie pour protéger certaines parties du navire (comme les mâts) contre des frottements réitérés, qui peuvent entraîner une usure prématurée.
Pare-battage	Objet (qui peut être un cordage massif) empêchant la coque de cogner (de battre) contre le quai ou un autre bateau.
Quille	Poutre longitudinale massive sur laquelle prennent appui les membrures* formant l'ossature intérieure du navire.
Siccative	Se dit d'une huile dont la proportion d'acides gras di- et tri-insaturés au sein de sa composition de triglycérides lui confère des propriétés de polymérisation suffisamment importantes pour former un matériau semi-solide.
Tonneau	Expression du tonnage, c'est-à-dire de la capacité cubique d'un navire ou de l'un de ses compartiments. Le tonneau est égal à cent pieds cubes anglais ou à 2.83 mètres cubes (c'est le tonneau de jauge).
Toron	Cordage formé par entortillement des fils de caret dans le sens des aiguilles d'une montre (Sanders, 2010).

Note : la définition des termes s'appliquant à la marine sont issues principalement du site Mandragore II (sauf mention contraire), mettant gracieusement à la disposition du public un lexique des termes marins et de charpente traditionnelle.

Lucile BAILLY

Caractérisation moléculaire et isotopique de goudrons et résines archéologiques dérivés de conifères en contexte maritime

De tous temps, les Pinacées ont été utilisés pour leur résine ou le goudron que l'on peut en tirer par chauffe de bois, principalement dans le domaine maritime (calfatage, protection des cordages) et pour le poissage d'amphores. Les travaux réalisés ont été consacrés au développement de nouveaux outils moléculaires et isotopiques pour la caractérisation de tels matériaux trouvés en contexte archéologique (distinction goudron / résine, origine taxonomique et géographique, modes de fabrication). Les échantillons étudiés proviennent d'épaves de Méditerranée ou des côtes atlantiques de l'Europe (IVème siècle av. J.-C. - XVIIIème siècle). Sur la base des outils développés, reposant sur les distributions et compositions isotopiques des composés diterpéniques, il apparait que l'utilisation de goudron prévaut dans ce contexte sur celle de résine et que les *Pinus,* dont les espèces peuvent être partiellement discriminées, sont les principaux Pinacées utilisés. Si la caractérisation du mode de préparation est assez délicate, il a toutefois pu être montré que les matériaux de calfatage et d'enduits de cordages sont globalement issus d'une cuisson moins poussée que ceux utilisés dans le poissage de récipients. Une distinction des échantillons archéologiques sur la base de leur composition isotopique en D a été proposée.

Mots-clés : archéologie moléculaire, calfatage, Pinacées, goudrons, diterpènes, GC-MS, GC-iRMS

Resins of *Pinaceae* as well as the tar produced by heating their wood have been largely used in the past mainly in the maritime field (caulking, protection of the ropes) and for the waterproofing of jars and amphorae. This study was devoted to the development of new molecular and isotopic tools for the characterization of such materials found in archaeological context (discrimination between tar / resin, taxonomic and geographical origin, manufacturing methods). The investigated samples come from wrecks of the Mediterranean or the Atlantic coasts of Europe (4th century BC - 18th century). Based on the detailed molecular and isotopic investigation of diterpenic compounds, in particular, it appears that the use of tar prevails in this context over that of resin and that trees from the genus *Pinus*, which can be partially discriminated in terms of species, have been preferentially used. The characterization of the mode of preparation is rather difficult; nonetheless, it could be shown that the caulking material and the tar protecting ropes result overall from a less intense heating process than the material used to waterproof containers. A distinction of the archaeological samples on the basis of their isotopic composition in D was proposed.

Key-words : molecular archaeology, caulking, *Pinaceae*, tar, diterpenes, GC-MS, GC-iRMS