Chapitre 20

Datation par le Radiocarbone de la fraction organique de l'os

Christine Oberlin[1], Hélène Valladas[2]
1- Centre de Datation par le Radiocarbone, UMR 5138, Archéométrie et Archéologie, Villeurbanne, France
2- LSCE/IPSL, UMR CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France

20.1 Introduction

La datation par le carbone 14 (^{14}C) est certainement la méthode la plus utilisée pour établir la chronologie des sites archéologiques des derniers 50 000 ans. Depuis les premières mesures en 1949, et grâce aux milliers de dates qui ont suivi, cette méthode a permis de retracer l'histoire de l'homme et de son environnement. Elle est donc un outil essentiel, tant pour les périodes anciennes du Paléolithique pour lesquelles les données chronologiques font défaut que pour les périodes protohistoriques et historiques où les indices temporels sont plus abondants. Dès les années 1930, l'hypothèse de la formation d'éléments radioactifs naturels sous l'effet du rayonnement cosmique est posée. A la fin des années 1940, W.F. Libby émet l'idée que l'isotope radioactif du carbone, le carbone 14, est produit de façon continue dans l'atmosphère et qu'il fait partie intégrante de certaines matières carbonées naturelles [1]. Il pose ainsi les bases théoriques de l'utilisation du ^{14}C pour la datation en archéologie [2] et publie en décembre 1949 une première série de datations d'échantillons d'âge connu [3]. Il reçoit le prix Nobel de chimie en 1960 pour ses travaux. A partir des années 50, de nombreux laboratoires de radiocarbone ont été créés et les applications du carbone se sont multipliées dans le domaine de l'Archéologie et des Sciences de la Terre.

Parmi les matériaux datables par le radiocarbone, les ossements, du fait de leur composition complexe, sont ceux dont la fiabilité a été la plus discutée dès la mise au point de la méthode et jusqu'à aujourd'hui. Ils ont longtemps été jugés problématiques. Dans son livre sur la méthode du carbone 14, W.F. Libby [2] ne parle des ossements que pour mettre en garde contre les datations obtenues sur ce type de matériel. Dans les quinze années qui ont suivi, de nombreux articles ont été publiés, montrant combien les datations obtenues sur du carbone extrait d'ossements fossiles pouvaient varier selon le type de prétraitement adopté. R. Berger [4] et V. Haynes [5]

en particulier, ont montré les dangers de la non élimination totale des pollutions et les écarts entre les résultats des différentes fractions carbonées mesurées. A l'heure actuelle, la préparation des ossements pour la datation fait encore l'objet de nombreuses recherches méthodologiques pour assurer la fiabilité des résultats en sélectionnant un prétraitement chimique adapté aux échantillons en relation avec leur évolution taphonomique.

Dans ce chapitre, nous rappellerons le principe de la méthode de datation et nous aborderons ensuite, la datation des ossements en évoquant les différentes méthodes de prétraitement et leurs limites. Nous présenterons pour finir quelques applications en archéologie.

20.2 La datation par le carbone 14

20.2.1 Principe de la méthode

Les protons cosmiques qui pénètrent dans l'atmosphère donnent naissance à des neutrons. Ceux-ci vont alors réagir avec l'azote de l'air (^{14}N) et produire du carbone 14 selon la réaction :

$^{14}N + {}^{1}n\ {}^{14}C + {}^{1}H$

L'atome ^{14}C s'oxyde rapidement en gaz carbonique ($^{14}CO_2$) et se mêle à celui de l'air. Il entre alors dans le cycle naturel du carbone et marque ainsi tous les êtres vivants, comme les végétaux et les animaux, qui assimilent directement ou indirectement le gaz carbonique de l'atmosphère. Le carbone 14 étant un élément radioactif, il se désintègre spontanément en émettant une particule bêta pour redonner un atome d'azote. La production de ^{14}C et sa disparition par désintégration s'équilibrent, conférant une certaine radioactivité naturelle au gaz carbonique de l'atmosphère. Les organismes présentent donc, de leur vivant, la même radioactivité que le gaz carbonique de l'atmosphère. A la mort de l'organisme, la fixation du radiocarbone cesse puisqu'il n'est plus renouvelé : sa concentration dans les matières carbonées diminue alors avec le temps à raison de moitié tous les 5568 ans. Connaissant la loi physique de la décroissance de la radioactivité qui régit cette disparition progressive, il est possible en mesurant le taux résiduel de carbone 14 dans un échantillon et en la comparant à l'activité du carbone moderne, d'en déduire son âge (Figure 1).

La période de désintégration du carbone 14, c'est-à-dire la durée au cours de laquelle son activité décroît de moitié est 5730 ± 40 ans [6]. Mais par convention internationale, et dans le but de divulguer des résultats comparables, on continue à utiliser la valeur initiale de 5568 ans, adoptée dès 1951 par W.F. Libby, pour le calcul les âges.

20.2.2 Les différentes techniques de mesure

Deux techniques permettent de déterminer la teneur en carbone 14 résiduelle. La technique développée à partir des années 50 est fondée sur la mesure de la radioactivité bêta de l'échantillon à l'aide de compteurs proportionnels ou de détecteurs à scintillation (datation dite conventionnelle) ; la seconde technique, utilisée depuis les années 1980, consiste à isoler, en fonction de leur masse, les différents isotopes du car-

bone puis à compter le nombre d'atomes de ^{14}C résiduels (datation par spectrométrie de masse couplée à un accélérateur : datation par SMA). La technique conventionnelle nécessite une masse d'échantillon importante (Tableau 1) et un temps de mesure très long si l'on veut obtenir une précision statistique satisfaisante. En revanche, pour la même précision, la SMA permet de dater des échantillons de carbone mille fois plus petits (de l'ordre du milligramme) que la technique conventionnelle et le temps de mesure est beaucoup plus court. Ces deux techniques donnent naturellement des résultats équivalents.

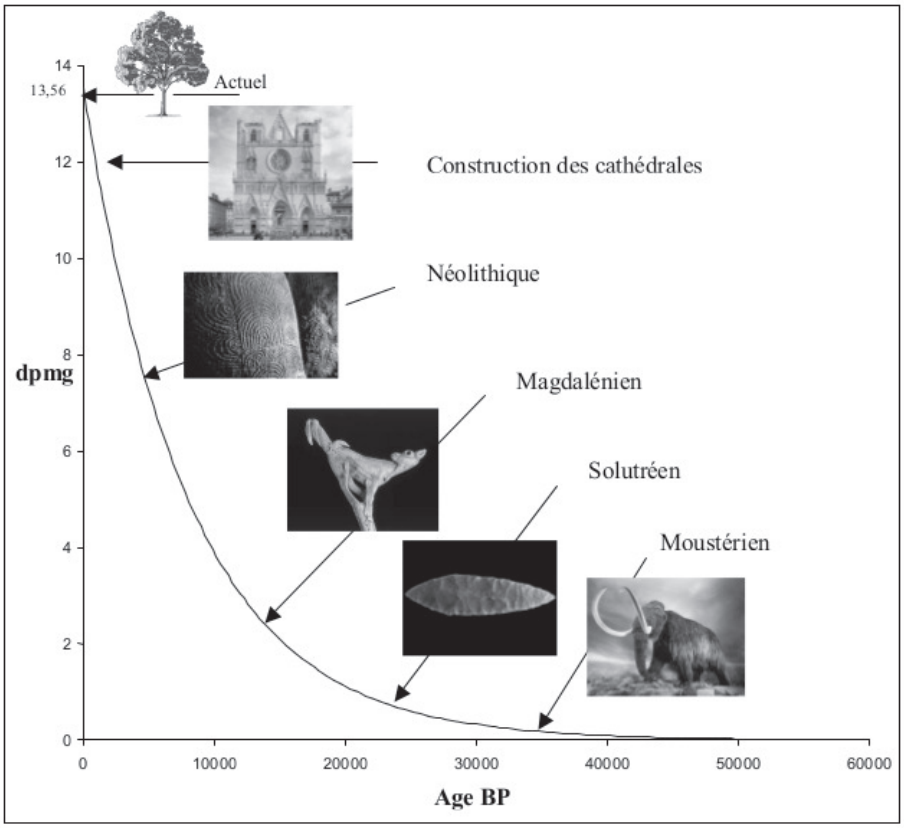


Figure 1 – La décroissance de la radioactivité du carbone 14 au cours du temps

Le résultat d'une mesure de la teneur en radiocarbone est exprimé en années « Before Present » (BP) c'est-à-dire avant 1950, année zéro du carbone 14. A cette date BP est toujours associée une marge d'imprécision, notée ± (plus ou moins), inhérente à la mesure. Cette date BP ne correspond pas le plus souvent aux années solaires de notre calendrier. Une courbe de correction permet donc de convertir le résultat en une plage de temps en années réelles, plus ou moins étendue selon la précision de la mesure et la partie de la courbe de calibration considérée dans laquelle l'âge de l'échantillon daté à 95,4 chances sur 100 de se trouver (voir encart « La calibration des âges carbone 14 »). La dernière courbe de calibration publiée, Intcal 13 [8], permet de

remonter jusqu'à 50 000 ans. Il est donc possible aujourd'hui de transcrire tous les âges ^{14}C en années réelles.

Tableau 1 – Comparaison des masses d'échantillon requises et des temps de mesure pour les deux techniques [7]

	Mesure du Carbone 14 par :	
	Scintillation liquide	Spectrométrie de masse couplé à un accélérateur
Charbons de bois	5 à 10 g	5 à 10 mg
Os	100 à 500 g	0,5 à 5 g
Os brûlés		0,5 à 2 g
Os calcinés		2 à 5 g
Tourbe humide		200-500 mg
Bois sec		10 à 100 mg
Durée de la mesure pour une même précision	3 jours	1 heure

La limite supérieure d'application de la méthode se situe à la fin du Moyen Age. Pour les âges anciens, elle atteint 45 000 ans environ, la principale limitation étant la contamination en ^{14}C introduite au cours des prétraitements au laboratoire. Ce taux de contamination est mesuré indépendamment sur des échantillons très anciens (antérieurs à 100 000 ans) dont la teneur résiduelle en ^{14}C est donc pratiquement nulle et qui sont soumis au même protocole de préparation que les échantillons archéologiques. Si théoriquement les deux techniques de mesure du ^{14}C butent vers les mêmes dates limites, dans la pratique, la SMA est cependant plus fiable pour les âges très anciens : comme la masse de carbone nécessaire à la mesure est seulement le milligramme, il est possible de pousser les traitements de purification des matériaux et de sélectionner des phases organiques spécifiques de chacun d'eux.

La précision actuelle des résultats est fonction de l'ancienneté de l'échantillon mesuré : plus il est ancien, plus faible est sa teneur en ^{14}C et, par conséquent, plus grande est la marge d'incertitude de la mesure. Les développements analytiques des trente dernières années, ont permis de réduire cette incertitude d'un facteur trois à quatre, et l'on obtient maintenant une marge statistique des dates BP de ± 30 à ± 50 ans pour les dix derniers millénaires, ± 200 ans vers 20 000 BP et ± 400 ans vers 30 000 BP.

20.2.3 Le fractionnement isotopique

La plupart des éléments se présentent naturellement sous forme d'un mélange d'isotopes. C'est le cas du carbone qui possède trois isotopes, les carbones 12, 13 et 14. Les isotopes sont des atomes possédant le même numéro atomique (même nombre de protons) mais qui ont un nombre de masse atomique différent (nombre de neutrons différent). Au cours des processus d'assimilation biologique du carbone par

les plantes ou par les animaux, ou au cours de la dissolution du gaz carbonique atmosphérique dans l'eau de mer, il se produit des fractionnements isotopiques qui se traduisent par des enrichissements ou des appauvrissements d'un isotope par rapport aux autres. La mesure de la concentration du carbone de masse 13 permet de mettre en évidence ces fractionnements isotopiques (voir chapitres « Biogéochimie isotopique et anthropologie biologique : reconstitution des modes de vie du passé » et « Contributions de la biogéochimie isotopique à l'archéozoologie »). On mesure cette concentration très précisément par spectrométrie de masse. La mesure isotopique s'exprime en termes de différence, $\delta^{13}C$, entre le rapport $^{13}C/^{12}C$ de l'échantillon et celui d'un carbone standard. Par définition, le $\delta^{13}C$ du standard est égal à 0‰.

Ces fractionnements affectent aussi la masse 14. Selon Craig [9], le fractionnement sur le carbone 14, à l'équilibre, est pratiquement égal à deux fois celui affectant le carbone 13. Pour tenir compte de cet effet, on normalise les activités ^{14}C à une même teneur en ^{13}C. En effet, sans cette correction isotopique, on ne pourrait pas comparer entre eux, des âges obtenus sur des matériaux différents : l'âge obtenu sur le collagène d'un ossement ($\delta^{13}C \approx$ -20 ‰) serait rajeuni d'environ 80 ans par rapport à celui d'un charbon de bois ($\delta^{13}C \approx$ -25 ‰) provenant du même niveau (Figure 2).

Les valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées par spectrométrie de masse isotopique sont beaucoup plus précises et fiables que celles mesurées par SMA. Les premières sont donc, à la différence des secondes, utilisables pour les études des paléodiètes et des paléoenvironnements.

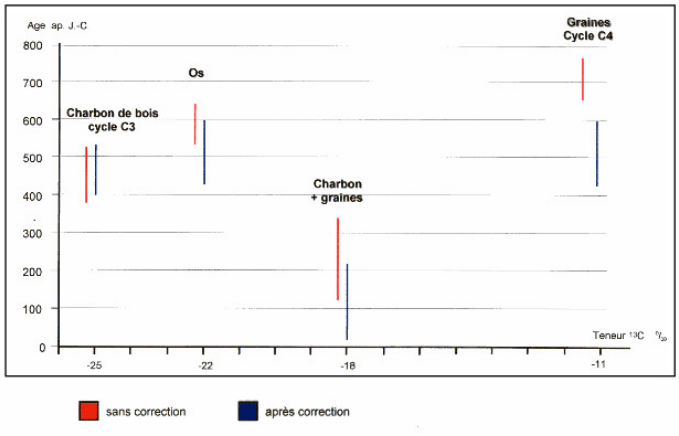


Figure 2 – Importance de la correction du fractionnement isotopique

20.2.4 Les échantillons

Le carbone étant abondamment répandu dans la nature, on devrait pouvoir dater une très grande variété d'échantillons. En effet, le cycle du carbone implique que, théoriquement, toute matière carbonée, fossilisée depuis moins de 50 000 ans, contient une quantité de carbone 14 détectable. Mais dans la pratique, il ne suffit pas que la

matière soit carbonée pour que sa datation soit pertinente et significative. Il faut que trois conditions soient réunies :

a) le carbone doit provenir exclusivement de la période de formation de la matière carbonée : c'est le cas de la plupart des matériaux datables issus des sites archéologiques, c'est-à-dire les charbons de bois, le bois, les graines, les os, les dents.... Cette condition n'est pas toujours remplie pour les matériaux utilisés en géologie, par exemple les coquilles, concrétions calcaires etc.., car le milieu dans lequel on les trouve, peut contenir du carbone déposé antérieurement ou postérieurement à leur période de formation. Celui-ci ayant les mêmes propriétés chimiques que le carbone des matériaux étudiés, on ne peut pas les différencier.

b) le carbone à dater doit pouvoir être facilement isolé : cette condition est remplie pour les matériaux carbonés les plus courants des sites archéologiques. Des traitements chimiques spécifiques permettent d'éliminer les éléments carbonés qui ont pu se déposer sur l'échantillon à dater après son enfouissement. Pour les ossements, les dents (dentine), la datation porte sur le carbone contenu dans le collagène (protéine) lorsque celui-ci est bien conservé. En revanche, la phase carbonatée des ossements, du fait des échanges fréquents (carbonatations secondaires) avec le milieu extérieur donne des résultats erronés, sauf dans le cas d'environnements très particuliers.

c) l'échantillon doit être représentatif de l'évènement archéologique étudié : on ne date pas un échantillon mais un événement archéologique par l'intermédiaire d'un échantillon carboné. Il est donc fondamental que l'échantillon soit représentatif de cet événement.

20.2.5 Le traitement des échantillons

La principale difficulté de la méthode réside dans l'élimination totale de toute contamination par du carbone exogène qui fausserait l'âge de l'échantillon. Les traitements chimiques de purification appliqués dès les années 1960, pour le nettoyage des matières végétales (bois, charbon de bois, tourbe, etc.. . .) se sont avérés efficaces.Le traitement le plus utilisé est la méthode ABA (Acide, base acide) : l'échantillon est lavé alternativement avec une solution d'acide et une solution basique pour décomposer les dépôts calcaires et dissoudre les acides humiques plus jeunes qui ont été absorbés.

La préparation des ossements consiste à extraire la matière organique originelle : le collagène. Cette extraction est d'autant plus facile à réaliser que la teneur en protéine conservée dans l'os est grande. Nous reviendrons sur cette préparation ultérieurement. La méthode est destructrice : l'échantillon à dater subit une combustion après avoir été nettoyé.

20.3 Les ossements

Si le contexte géologique n'est pas trop acide, les ossements se conservent généralement bien. Il en résulte que l'os est l'un des matériaux le plus étudié en archéologie car, en plus d'être représentatif de l'événement à dater, il fournit des informations sur les espèces animales présentes au cours de la période étudiée, sur l'alimentation

(voir chapitres « Biogéochimie isotopique et anthropologie biologique : reconstitution des modes de vie du passé » et « Contributions de la biogéochimie isotopique à l'archéozoologie »), la paléogénétique (voir partie « Paléogénétique ») et parfois sur les comportements anthropiques (études des traces de découpe ou des décors). En règle générale, même fragmentées, les pièces osseuses ont l'intérêt d'être beaucoup moins mobiles dans les sédiments que les charbons de bois. Mais l'os est aussi, par sa composition complexe, le matériel le plus délicat car il peut être difficile de le prétraiter de façon efficace, surtout lorsque le collagène est mal conservé.

On trouve les ossements fossiles sous 3 formes :

L'os sain : la structure primitive peut être bien conservée ; au centre les parties médullaires sont vides tandis que les épiphyses demeurent assez tendres, les diaphyses constituant les parties les plus dures. C'est dans ces dernières que la matière organique *i.e.* le collagène est la mieux conservée. Le cas des os sans collagène est traité au chapitre suivant (« Datation de la fraction minérale des restes squelettiques par la méthode du radiocarbone »).

L'os brûlé : chauffé à des températures relativement basses (200-300 °C), il a été pyrolysé par le feu. Il contient des matières grasses et des protéines carbonisées. Sa surface est de couleur variable mais la matrice intérieure est noire d'aspect charbonneux. Il peut quelquefois contenir encore un peu de collagène (Figure 3). Sa composition est équivalente à celle des charbons de bois et il a été traité comme tel dès le début de la mise en œuvre de la méthode, par l'usage du prétraitement acide-base-acide (ABA)

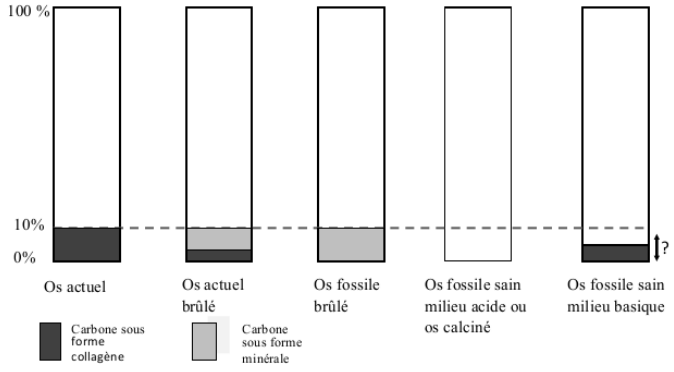


Figure 3 – Teneurs moyennes en carbone organique ou minéral des ossements suivant leur état de conservation. Elles sont très variables pour une même catégorie. A l'origine les ossements contiennent environ 10% de carbone. Cette teneur diminue très rapidement (surtout en terrain acide) s'ils n'ont pas été brûlés avant leur enfouissement.

L'os calciné : chauffé à des températures beaucoup plus élevées (supérieures à 600 ° C), il ne contient plus de matériau carbonisé ; il est blanc, parfois légèrement bleuté, en surface comme à l'intérieur. Il n'y a plus du tout de collagène. La crémation à des températures supérieures à 600 ° C, entraine des modifications de la bioapatite qui rend l'os calciné très résistant à l'égard de l'altération. Cette propriété va pouvoir être

utilisée pour dater ce type d'échantillon par le radiocarbone (voir chapitre « Datation de la fraction minérale des restes squelettiques par la méthode du radiocarbone »)

20.3.1 Le collagène

Le tissu osseux est composé d'une phase minérale phosphatée et d'une phase organique. Environ 85 à 90% de la phase organique est composée par le collagène, le reste étant constitué de protéines non collagéniques. Le collagène est une protéine fibreuse qui confère élasticité et résistance au squelette. Il représente 20 à 25% de la masse de l'os, de la dentine et du cément et est composé de trois chaines d'acides aminés organisées en hélice, imbriquées les unes dans les autres. Le collagène a comme propriété d'être très insoluble et a donc une bonne stabilité lors des processus de fossilisation. Il peut subsister dans les ossements et les dents jusqu'à plusieurs milliers d'années sous certaines conditions environnementales. Mais cette conservation peut varier en fonction de différents facteurs intervenant au cours de la période d'enfouissement des os comme les conditions climatiques, la nature et l'érosion des sols, la solubilisation par les eaux de ruissellement, l'activité enzymatique, l'activité bactérienne. . . La conservation peut varier aussi fortement entre des échantillons osseux d'un même site, voire même entre différentes parties d'un même os [10].

20.3.2 Estimation de l'état de conservation du collagène et des contaminations carbonées

Le prétraitement des ossements à dater entraine leur destruction. Avant toute datation, il est donc d'usage de déterminer si la datation est faisable en estimant l'état de conservation du collagène pour éviter de broyer inutilement l'échantillon. Le collagène, qui constitue 90% de la matière organique de l'os ou de la dentine [11] contient la quasi-totalité de l'azote du squelette et, cet élément, présent dans les acides aminés, représente 4 à 5% du poids d'un os frais non altéré. Le dosage des quantités d'azote (N) et de carbone contenues dans l'os ou la dentine et la comparaison avec celles d'échantillons actuels permet d'estimer les concentrations résiduelles en collagène des vestiges archéologiques [12-13]. Cette mesure réalisée sur moins d'une dizaine de milligrammes de matière osseuse est effectuée dans un analyseur élémentaire CHN, qui permet d'obtenir les quantités d'azote et de carbone exprimées en pourcentage du poids de l'échantillon d'os analysé. On considère en général que l'état de conservation du collagène reste satisfaisant jusqu'à des teneurs en azote de *ca.* 0,4% [11, 14]. Les ossements avec des teneurs en azote inférieures à cette limite sont éliminés. Cette quantification permet donc de sélectionner rapidement les ossements datables.

Quant aux teneurs en carbone des ossements archéologiques, elles informent sur la présence éventuelle de contaminations carbonées (carbonatation secondaire, acides humiques. . .). De fait, un os non contaminé est caractérisé par une relation constante entre la quantité d'azote et la quantité de carbone qu'il contient. Cette relation est exprimée de la façon suivante :

$$\%C_{\text{os ou dent}} = (2{,}7 \times \%N_{\text{os ou dent}}) + 1{,}4$$

Le carbone du squelette provient à la fois de sa fraction organique, au sein de laquelle il est 2,7 fois plus important que l'azote, et de sa fraction biominérale (bioapatite) à

raison d'un maximum de 1,4 % de l'os total [15]. Partant de là, on peut détecter la présence éventuelle de contaminants exogènes contenant du carbone au sein de l'os et adopter le prétraitement le plus favorable ou, au contraire, déduire que l'échantillon n'est pas datable.

20.4 Prétraitement des os

20.4.1 Extraction du collagène

Les ossements n'ont pas été utilisés lors des premières années d'application de la méthode du carbone 14. Pourtant de nombreux chercheurs avaient tenté de mettre au point une méthode pour isoler la partie organique de l'os [4, 16-18]. Mais toutes ces méthodes présentaient des inconvénients majeurs : ou bien le traitement utilisé pour éliminer les polluants était très brutal et détruisait une grande partie du collagène rendant, de ce fait, la datation difficile avant le développement de la SMA. Ou bien le traitement était insuffisant et une partie plus ou moins importante des polluants était encore présente dans le collagène obtenu, d'où des résultats aberrants.

Dans les années 70, la mise au point de la datation du collagène osseux extrait par la méthode de Longin [19] (voir encart « Extraction du collagène de l'os et des dents ») a permis d'obtenir de très bonnes datations sur ce matériel. Mais la méthode nécessitait d'importantes quantités d'ossements (300 grammes environ) et ne permettait pas de dater des échantillons pauvres en collagène ou de petits échantillons tels que les objets de musée par exemple. Dans les années 80, la mise au point de la spectrométrie de masse couplée à un accélérateur (SMA) a étendu le champ des possibilités de la méthode à des échantillons très petits (moins de un gramme) et/ou très « précieux ».

20.4.2 Les problèmes de la datation des os

Les problèmes proviennent essentiellement de la difficulté à extraire le carbone «originel», non pollué par du carbone exogène, en quantité suffisante. A cette difficulté, peut s'en ajouter quelquefois une autre, l'influence du régime alimentaire.

Les ossements peuvent subir des altérations importantes lors de leur enfouissement : le collagène peut se dégrader, subir une hydrolyse avec perte de certains acides aminés et/ou être contaminé par des matériaux exogènes - par exemple, des matières humiques et des hydrates de carbone- [20-22]. Les altérations du collagène ainsi que la présence de contaminants provenant de l'environnement du dépôt ou appliqués ultérieurement lors des restaurations font que le prétraitement des ossements avant la datation est une procédure complexe : les contaminants sont difficiles à identifier et à éliminer. Si leur élimination n'est pas faite correctement, leur présence peut entrainer des datations erronées s'ils sont d'un âge différent de l'os lui-même (Figure 4).

Le prétraitement chimique des ossements avant datation exige donc d'éliminer les contaminants présents sans ajouter de contaminants supplémentaires lors de la préparation au laboratoire.

De nombreux laboratoires utilisent une méthode fondée sur celle de Longin consistant en une solubilisation du collagène à chaud en milieu acide («gélatinisation»)

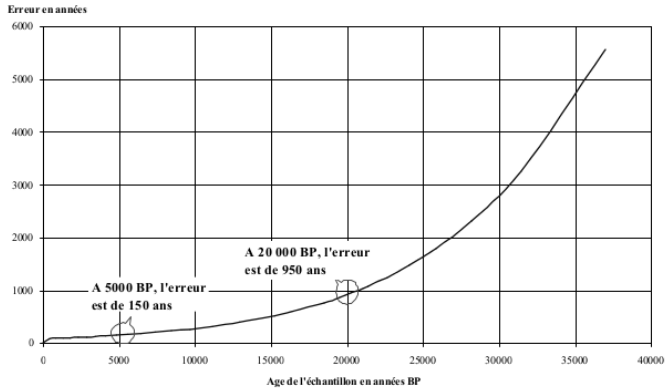


FIGURE 4 – Exemples d'erreur provoquée par 1% de carbone moderne selon l'âge de l'échantillon

après nettoyage minutieux, broyage et décalcification des os. Cette préparation inclut une étape intermédiaire consistant à traiter le collagène décalcifié par une solution basique pour le débarrasser des humâtes secondaires (contaminants contenant du carbone). Cette étape peut entrainer une forte perte d'échantillons si les ossements sont mal conservés.

Si les os récents (Holocène) contiennent souvent suffisamment de collagène pour que celui-ci soit extrait dans de bonnes conditions et en quantité suffisante, en revanche, les os plus anciens ou mal conservés, à faible teneur en carbone organique, nécessitent en général des préparations plus élaborées.

20.4.2.1 Ultrafiltration

Brown et al [23] ont été les premiers à proposer l'ajout d'une étape d'ultrafiltration après la gélatinisation pour isoler, dans le collagène gélifié, les composants de poids moléculaire élevé. L'ultrafiltre permet de sélectionner des molécules en fonction de leur poids moléculaire. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que les contaminants dans l'os (acides aminés libres, certains acides humiques, peptides dégradés du collagène...) étaient susceptibles d'être de poids moléculaire plus faible que la gelée collagénique : en utilisant des ultrafiltres de 30kDa, ils ont ainsi observé que le collagène retenu était plus clair, non hygroscopique, suggérant l'élimination de certaines matières humiques. Les dates obtenues étaient généralement plus anciennes sur les fractions supérieures (>) à 30kDa que sur les fractions des mêmes échantillons inférieures à cette valeur.

Depuis les années 2000, l'application de la technique de l'ultrafiltration pour le prétraitement des ossements s'est beaucoup développée dans les laboratoires. Dans de nombreux cas, cette méthode a amélioré de manière significative les datations obtenues sur les ossements anciens, notamment ceux du début du Paléolithique supérieur, pour lesquels une dégradation importante du collagène et sa contamination par du carbone exogène étaient suspectées [24-26]. Cependant, l'ultrafiltration n'apporte pas toujours des modifications ou des améliorations significatives par rapport

au prétraitement classique, notamment dans le cas des échantillons récents dont le collagène est bien préservé. De plus, elle n'est pas sans problème. Les contaminants de poids moléculaire élevé et ceux résultant des traitements de conservation vont être concentrés, s'ils ne sont pas éliminés lors des premières étapes de prétraitement. Notons aussi que le nettoyage des ultrafiltres avant leur utilisation pour les débarrasser des produits appliqués sur les membranes (humectants) lors de leur fabrication, constitue une étape très importante pour éviter toute contamination des échantillons filtrés [24, 27].

D'autres méthodes de traitement des ossements et de purification du collagène ont fait leur preuve et sont pratiquées dans certains laboratoires. L'une d'elle utilise la réaction de la ninhydrine avec le radical amide des acides aminés du collagène hydrolisé [28]. D'autres sont fondées sur la séparation et la purification de certains acides aminés [29-30]. L'une d'elle propose d'isoler l'hydroxyproline, acide aminé spécifique du collagène, qui ne peut donc pas être issu de contamination carboné. Cette dernière approche s'est avérée très intéressante dans le cas d'échantillons très contaminés. Malheureusement, la teneur en hydroxyproline du collagène est faible, seulement 14%.

20.4.3 Faisabilité et fiabilité

20.4.3.1 Rendement en collagène

Le rendement total en collagène est aussi un indicateur important de l'état de conservation de l'os ou de la dent et de leur pertinence pour la datation. Le rendement est exprimé en milligrammes de collagène obtenus par gramme d'échantillon d'os traité. Si la quantité de collagène extraite de l'échantillon d'origine est inférieure à 1% du poids de la matière osseuse, il est d'usage de ne pas poursuivre la datation car le collagène est mal préservé. Mais les valeurs de rendement peuvent être aussi surévaluées en raison de la présence de matière minérale, notamment des sels [31] non éliminée lors du processus d'extraction. Si dans certaines circonstances (pas d'autre choix possible) la datation est effectuée sur un échantillon dont le rendement est mauvais, la date ne peut être considérée que comme un « *terminus ante quem* ».

20.4.3.2 Caractérisation du collagène : le rapport C/N

La composition en azote et en carbone du collagène extrait constitue depuis plusieurs années un critère reconnu de son intégrité géochimique. Un collagène extrait d'un os actuel n'ayant subi aucune altération est composé de 36 à 42% de carbone et de 12 à 16% d'azote [32-33]. Les résidus d'extraction contenant moins de 8% de carbone et 3% d'azote sont chimiquement et isotopiquement altérés [32]. Notons que les rapports C/N atomiques compris entre 2,9 et 3,6 assurent l'intégrité isotopique du collagène extrait [34]. En dehors de ces valeurs, le collagène extrait est considéré altéré ou contaminé et la fiabilité de la datation, mauvaise.

Il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode de prétraitement des ossements reconnue «infaillible», c'est-à-dire pouvant garantir l'élimination totale des contaminants et il en est d'ailleurs de même pour tous les autres échantillons soumis à la datation. Les données analytiques, que nous venons de décrire, permettent de sélectionner

les échantillons, de choisir et d'adapter le prétraitement à appliquer et d'évaluer la qualité du collagène. Elles servent aussi à émettre d'éventuelles réserves quant à la fiabilité de la date.

20.4.3.3 Influence du régime alimentaire sur les datations des ossements

Le collagène enregistre les signatures isotopiques de la nourriture assimilée pendant les dernières années de la vie de l'individu, qui sont moyennées du fait du renouvellement progressif et permanent de la protéine. Les mesures isotopiques permettent de reconnaitre les régimes alimentaires herbivores, carnivores et marins (voir chapitres « Biogéochimie isotopique et anthropologie biologique : reconstitution des modes de vie du passé » et « Contributions de la biogéochimie isotopique à l'archéozoologie »). L'alimentation fondée sur les ressources marines peut avoir une influence sur les datations par le carbone 14 du fait de l'effet «réservoir» de l'eau de mer. En effet, si le mélange du carbone 14 dans l'atmosphère est très rapide, les échanges à la surface des océans puis les mélanges d'eaux profondes et leurs remontées locales en surface font que les bicarbonates dissouts dans l'eau n'ont pas partout la même teneur en ^{14}C ; il est aussi possible qu'ils aient eu une répartition différente dans le passé en fonction des variations de courants marins en relation avec les fluctuations climatiques. Ainsi si l'on «date» une coquille d'un mollusque mort juste avant les années 1950, provenant de la mer méditerranée par exemple, on trouvera un «âge apparent» d'environ 400 ans. Si l'on date les ossements d'un individu dont le régime alimentaire se composait essentiellement de poissons marins, le carbone de ses cellules répercutera lui aussi le même effet d'âge apparent qui sera d'autant plus proche de 400 que ce régime alimentaire sera exclusif de toute autre source de carbone. Malheureusement, dans le cas d'une alimentation mixte, il est difficile d'estimer la part de l'alimentation d'origine marine et de corriger en conséquence les datations obtenues

20.5 Applications

L'os est, à l'heure actuelle, le matériau le plus utilisé pour la datation radiocarbone car il permet de dater directement l'événement (une tombe par exemple) ou la période d'étude (la néolithisation,. . .), tout en fournissant des informations supplémentaires relatives aux espèces animales ou aux pratiques humaines. Les applications sont donc très nombreuses et nous ne nous arrêterons que sur 3 exemples.

20.5.1 L'utilisation du carbone 14 pour les périodes historiques

Il a fallu attendre les années 1990 pour que les datations par le radiocarbone soient utilisées par les archéologues travaillant sur les périodes historiques et notamment le Moyen-âge. Depuis, la datation des ossements a connu un essor rapide et a suscité un intérêt nouveau pour les cimetières médiévaux, qui jusque là n'étaient étudiés que si l'analyse du mobilier associé à l'individu le permettait. Une des toutes premières grandes séries de datations fut faite sur la nécropole de Notre dame du Bourg à Digne (04) : 54 datations radiocarbone, dont 47 sur des sépultures, furent effectuées sur les diverses parties du gisement au cours des dix années de fouille [35]. Ces datations ont été déterminantes pour la reconstitution de l'histoire du site. Cette

ouverture sur les périodes historiques et les progrès réalisés dans les techniques d'analyse stratigraphique ainsi que dans la perception de l'individu inhumé et de son environnement immédiat permettent aujourd'hui de mieux comprendre l'ensemble des gestes accompagnant l'inhumation et sa place dans le cimetière.

20.5.1.1 La chronologie du cimetière médiéval de Saint Michel à Toulouse

Un grand cimetière médiéval a été découvert à l'occasion de fouilles menées dans le quartier Saint Michel à Toulouse, à l'emplacement de la station de métro Palais de Justice, de la Cité judiciaire et des allées Paul-Feuga. Ces fouilles se sont déroulées en trois opérations distinctes entre 1991 et 2006 sur une superficie totale de plus 5500 m^2. Plus de 900 tombes ont été étudiées, alliant les aspects anthropologiques, taphonomiques, typologiques et chrono-stratigraphiques. Outre la chronologie de l'espace funéraire, les archéologues ont pu suivre son développement aux abords de la ville médiévale et l'évolution des pratiques funéraires et des populations inhumés [36].

La synthèse des données issues des différents chantiers a permis de déterminer 4 périodes d'occupation du cimetière de la fin du VIII^{e} siècle jusqu'au milieu de XVI^{e} siècle. En l'absence de mobilier associé aux sépultures, le phasage a reposé sur la chrono-stratigraphie relative et sur les datations par le radiocarbone. 37 analyses ont été réalisées pour 927 tombes fouillées sur l'ensemble des trois sites (Tableau 2). La sélection des tombes à dater s'est portée essentiellement sur les sépultures marquant le début et la fin des phases déterminées par la stratigraphique. L'histoire du cimetière a pu ainsi être découpée en quatre périodes :

la première période correspond à la mise en place de l'aire funéraire à partir du début VIII^{e} et à son occupation jusqu'au milieu du XII^{e} siècle

la deuxième période voit le déplacement du cimetière et la création d'une clôture de l'aire funéraire. Elle commence au milieu du XII^{e} siècle jusqu'au début du XIII^{e} siècle

la troisième période correspond à une réorganisation du cimetière entre le début du XIII^{e} siècle et celui du XIV^{e} siècle (entre 1229 jusqu'à 1331 ou 1334)

la quatrième période débute avec la construction de l'église Saint Michel entre 1331 et 1334 (selon les sources écrites) et s'achève vers 1545 lors de la reconstruction du chevet de l'église.

Les datations carbone 14 obtenues sur les tombes ont confirmé, en grande partie, la cohérence du phasage stratigraphique. Elles ont aussi permis d'affiner les durées de chaque période d'occupation du cimetière et de reconstituer son organisation et son évolution au cours du temps.

Tableau 2 – Les datations des tombes du cimetière de Saint Michel à Toulouse réparties par période
Calibration avec OxCal v4.2.3 Bronk Ramsey (2013) ; r5 ; IntCal13 atmospheric curve [8]

Périodes	Référence de la tombe	Code laboratoire	Date en années BP	Intervalle à 95,4% après calibration (après J.-C.)
1	TPF 71	Ly-5938	1330 ± 55	(603,862)
	TCJ 74	ETH-27692	1300 ± 45	(647, 863)
	TCJ 69	ARC-1979	1235 ± 80	(656, 970)
	TCJ 42a	ARC-1985	1180 ± 80	(674, 994)
	TCJ 76	ETH-27693	1220 ± 45	(677, 940)
	TCJ 115	ETH-32469	1175 ± 65	(689, 988)
	TPF 61	Ly-6303	1170 ± 50	(715, 986)
	TCJ 24	ARC-1977	1160 ± 45	(730, 984)
	TCJ 7	ARC-1978	1130 ± 55	(772, 1015)
	TCJ 18	ARC-1980	1090 ± 65	(770, 1118)
	TCJ 79	ETH-27695	1130 ± 45	(775, 993)
	TCJ 81	ETH-27696	1110 ± 50	(777, 1019)
	TPF 74	Ly-6302	1090 ± 70	(729, 1119)
	TCJ 4	ARC-1976	1020 ± 75	(779, 1208)
	TCJ 114	ETH-32468	1060 ± 45	(881, 1117)
	TCJ 78	ETH-27694	1040 ± 45	(891, 1148)
	TPF 72	Ly-6305	1010 ± 55	(896, 1161)
	TCJ 90	ETH-27697	985 ± 50	(908, 1169)
	TCJ 101	ETH-31771	905 ± 45	(1030, 1215)
2	TPJ 564	ETH-28435	815 ± 45	(1054, 1280)
	TPJ 652	ETH-28438	800 ± 45	(1155, 1285)
	TPJ 637	ETH-28437	775 ± 45	(1169, 1288)
3	TPJ 703	ETH-28439	735 ± 45	(1209, 1387)
	TPJ 717	ETH-28440	700 ± 45	(1224, 1394)
	TPJ 44	ETH-28424	705 ± 45	(1223, 1392)
	TPJ 158	ETH-28426	500 ± 45	(1315, 1465)
	TPJ 301	ETH-28432	535 ± 45	(1304, 1445)
4	TPJ 195	ETH-28428	610 ± 45	(1289, 1410)
	TPJ 163	ETH-28427	710 ± 45	(1221, 1391)
	TPJ 306	ETH-28437	360 ± 45	(1450, 1637)
	TPJ 20	ETH-28433	475 ± 45	(1320, 1615)
	TPJ 70	ETH-28425	340 ± 45	(1457, 1643)

20.5.2 L'apport de la datation d'une espèce animale : exemple du renne

Les facteurs environnementaux jouent un rôle important sur les aires de répartition des espèces animales. On peut donc utiliser les datations effectuées sur une espèce pour suivre sa présence et sa disparition dans une aire géographique donnée. C'est ce qui a été fait dans le cadre d'un Projet collectif de recherches (PCR) intitulé « La fin du Paléolithique supérieur dans les Alpes du Nord françaises et le Jura méridional » dont G. Pion a été le coordinateur. Le renne a été choisi parce qu'il est un bon marqueur climatique et le gibier préférentiellement chassé par les hommes du Paléolithique. Au total, 30 échantillons d'os de renne ont été datés provenant en grande majorité de séries attribuables à du Magdalénien moyen et supérieur [37]. Onze échantillons, parmi les 30, ne sont pas précisément référencés en stratigraphie.

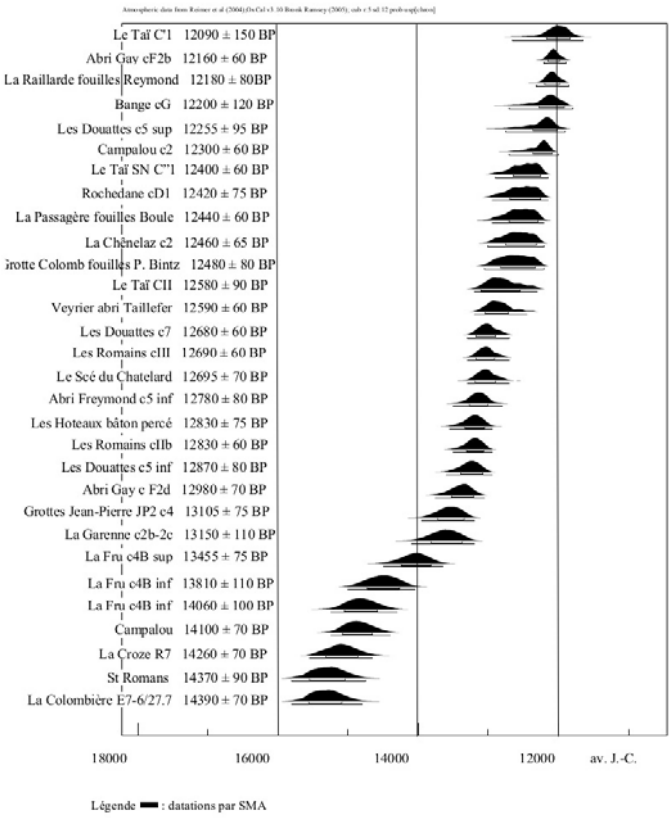


FIGURE 5 – Datations du renne des niveaux magdaléniens

La série des dates obtenues sur ces os est continue et se cale entre 14 400 et 12 100 BP environ (Figure 5). Une date postérieure, 11 220 BP, correspond à un échantillon de la grotte du Taï, dont l'attribution au renne n'est pas certaine. Si on replace ces résultats dans un cadre environnemental, on constate qu'un premier groupe de dates se situe entre 15 800 et 13 500 calBC (av. J.-C). Cette période correspond au Dryas

ancien, une phase climatique froide. Un deuxième groupe, entre 13 500 et 12 400 calBC (av. J.-C.), correspond à la fin du Dryas ancien, ainsi qu'à la première partie de l'interstade tempéré du Bölling. Deux dates (La Raillarde et celle de l'abri Gay « azilien » se trouvent dans l'interstade Bölling-Alleröd entre 12 310 et 11 900 calBC (av J.-C.)

Cette étude a donc permis de mettre en évidence la présence du renne entre 14 400 BP et 12 100 BP (15 800 -11 650 calBC) c'est à dire durant le Dryas ancien et la plus grande partie du Bölling. Elle a montré aussi que le renne est encore présent au début du Dryas moyen mais qu'une perduration plus tardive dans les sites des alpes françaises du Nord et du Jura méridional n'est pas validée sur la base des données obtenues.

20.5.3 La transition Paléolithique moyen Paléolithique supérieur en Europe : apport de l'ultrafiltration pour la chronologie du site de Geissenklösterle (Allemagne)

C'est certainement pour la période de Transition Paléolithique moyen /Paléolithique supérieur que le traitement par ultrafiltration a été le plus utile, en permettant l'élimination des contaminations carbonées résiduelles à l'origine du rajeunissement des ossements. Les dates obtenues après utilisation de ce protocole sont donc souvent plus anciennes que celles obtenues par le traitement standard [25].

Cette période au cours de laquelle l'homme de Néandertal présent en Europe a été remplacé par l'homme moderne [38-39] a fait, au cours des dernières années, l'objet de nombreuses datations ^{14}C. Ces dernières ont bénéficié à la fois d'un choix pertinent des vestiges osseux à dater (objets manufacturés caractéristiques sélectionnés à la suite du réexamen approfondi de la stratigraphie) et de l'amélioration des techniques de sélection et de prétraitement des échantillons en laboratoire. De nombreux sites de référence ayant livré des niveaux attribués au Moustérien final et au début du Paléolithique supérieur (Châtelperronnien/ Ulluzian, Proto-Aurignatien, Aurignacien ancien. . .) ont ainsi été datés ou redatés par le carbone 14 : par exemple, la grotte du Renne à Arcy sur Cure, Yonne [40-41], Les Cottès, Vienne [42], les abris Pataud [43] et Castanet [44] en Dordogne, Isturitz en Ariège [45], les sites du Nord de l'Espagne tels La Vina, Labeko Koba, et l'Arbreda [46].

Dans le Sud de l'Allemagne, le Jura souabe est d'un intérêt particulier du fait de l'abondance des sites attribués au début du Paléolithique supérieur, dont certains ont livré des représentations animalières sculptées dans l'ivoire de très belle facture. La grotte de Geissenklösterle située dans l'ancienne vallée du Danube, au-dessus de la rivière Ach, a livré une séquence qui s'étend du Paléolithique moyen au Magdalénien. Ce site est aussi remarquable par les nombreux fragments de sculptures en ivoire découverts dans le niveau aurignacien, dont une figurine féminine [47]. De nombreuses datations radiocarbone ont été effectuées sur les vestiges osseux : une première série dans les années 1989 au Laboratoire de datation d'Oxford (Angleterre) après un prétraitement chimique standard et, une seconde, après utilisation de l'ultrafiltration [48]. Le Tableau 3, extrait de Higham *et al.* [48], compare les datations ^{14}C obtenues sur neuf esquilles osseuses provenant du niveau Aurignacien ancien AH III, dont l'un des fragments a été traité selon le protocole d'ultrafiltration et, l'autre,

avec le prétraitement standard. Pour les neuf esquilles, les dates après ultrafiltration sont antérieures de plusieurs milliers d'années à celles obtenues selon le traitement standard, apportant la preuve que, dans le cas particulier de ces échantillons, ce traitement était insuffisant pour éliminer totalement les polluants organiques contenus dans le collagène. Rappelons que pour cette période, une contamination de seulement 1% en carbone moderne entraîne un rajeunissement de plus de 4000 ans.

Tableau 3 – Comparaison des datations ^{14}C obtenues sur les mêmes fragments osseux du niveau AH III de Geissenklösterle, après un prétraitement standard et après ultrafiltration, extrait de Higham *et al.* [48]

Contexte/niveau	Espèce et échantillon datés	Age obtenu (en années BP) sur l'échantillon, sans ultrafiltration (Référence laboratoire)	Référence du laboratoire	Age obtenu sur le même échantillon (en années BP) avec ultrafiltration
GK 86-III 294	Large fragment de côte d'un mammifère non identifié (*cf.* Coelodonta antiquitatus/Mammuthus primigenius)	31 180 + 270/-260 (KIA 8963)	OxA-21725	37 400 ± 800
GK 77-III 627	Rangifer tarandus, tibia, marque d'impact	30 100 ± 550 (OxA-6256)	OxA-21659	35 050 ± 600
GK 77 III 641	Coelodonta antiquitatus, humerus sans marque de découpe	32 900 ±850 (OxA-6255)	OxA-21744	36 850 ± 750
GK 66 IIIa 1073	Rangifer tarandus, tibia, marques d'impact	34 800 + 290/-280 (KIA13074)	OxA-21745	36 650 ± 750
GK 67 IIIa 1453	Rangifer tarandus, tibia avec marques de découpe	34 330 + 310/-300 (KIA13075)	OxA-21746	36.850 ± 800
GK 66 III 1144	Equus ferus, fémur distal	40 200 ± 1600 (OxA-4595)	OxA-21722	38 900 ± 1000
GK 67 IIIb 1655	Rangifer tarandus, tibia avec impact et marques de découpe	34 080 + 300/-290 (KIA13076)	OxA-21743	36 100 ± 700
GK 69 IIIb 958	Artiodactyl fragment d'os long (membre)	34 220 + 310/-300 (KIA8959)	OxA-21723	37 800 ± 900
GK 57 IIIb 1238	Coelodonta antiquitatus/Mammuthus primigenius fragment avec marques anthropiques	28 640 + 380/-360 (KIA 8962)	OxA-21721	37.300 ± 800

Une fois modélisés, les résultats obtenus sur le collagène ultrafiltré des esquilles osseuses du niveau AH III suggèrent que l'Aurignacien ancien de Geissenklösterle débute vers 42 640-41 900 cal BP (68,2%) / 43 060-41 480 cal BP (95,4%), soit quelques

millénaires avant l'évènement de Heinrich 4 (H4), contrairement à ce qu'avaient suggéré les premières analyses. Les dates calibrées de l'Aurignacien ancien de Labeko Koba (niveau VII), d'Ituritz (niveau C4 c4) et des Cottès (niveau 4, inférieur) sont aussi antérieures à l'évènement H4 et, celles obtenues pour le niveau proto-Aurignacien sous jacent de Labeko Koba (niveau IX, inférieur) et des Cottès (niveau 6) sont plus anciennes de quelques millénaires. L'ensemble des résultats déjà publiés pour la période de Transition Paléolithique moyen /Paléolithique supérieur atteste l'intérêt du traitement par ultrafiltration pour la purification du collagène. Cette approche qui sera poursuivie au cours des prochaines années, contribuera encore à apporter de nouvelles données sur les étapes de disparition de l'homme de Néandertal pendant la période où l'homme moderne se répandait en Europe [49].

20.6 Conclusion

L'os est un matériel très prisé en datation par le radiocarbone car il est représentatif de l'événement que l'on veut dater. De plus, les os sont beaucoup moins mobiles stratigraphiquement que les charbons de bois, même s'ils sont fragmentés. Mais l'os est aussi le matériel le plus complexe à préparer. Chaque os est particulier : la conservation du collagène n'est jamais identique d'un os à l'autre, même dans une même unité stratigraphique. Les méthodes appliquées dans la majorité des laboratoires sur des os dont le collagène est bien conservé, quelque soit l'âge, donnent des datations fiables. Les choses se compliquent dès que le collagène est mal conservé. Dans ce cas là, il n'existe pas encore de méthode de préparation infaillible c'est-à-dire permettant d'obtenir des datations totalement fiables. Les méthodes développées actuellement sur ces matériaux pauvres en collagène coûtent chères et restent encore très confidentielles. Les analyses du collagène permettent d'orienter les préparations sans pour autant garantir la non contamination de celui-ci. Il faut donc rester très prudent dans l'utilisation de datations radiocarbone obtenues sur des ossements dont le collagène est mal conservé.

Bibliographie

[1] E. D. Anderson, W. F. Libby, Natural radiocarbon from cosmic radiation. Physical Review. 72, 10, 931-936, 1947.

[2] W. F. Libby, Radiocarbon dating, University of Chicago Press, Chicago, 170 pages, 1952.

[3] J. R. Arnold, W. F. Libby, Age determination by radiocarbon content : checks with samples of known age. Science. 110, 678-680, 1949.

[4] R. Berger, A. G. Horney and W. F. Libby, Radiocarbon dating of bone and shell from their organic components. Science. 144, 999, 1964.

[5] C. V. Haynes, Radiocarbon : analysis of inorganic of fossil bones and enamel. Science. 161, 687-688, 1968.

[6] H. Godwin, Half-life of radiocarbon. Nature. 195, 984, 1962.

[7] J. Evin, C. Oberlin, « La méthode de datation par le radiocarbone » dans La datation en laboratoire, eds. A. Ferdière, Collection Archéologiques, Editions Errance, Paris, p.77-119, 2005.

[8] P. J. Reimer, E. Bard, A. Bayliss, J. W. Becks, P. G. Blackwell, C. Bronk Ramsey, C. E. Buck, H. Cheng, R. L. Edwards, M. Friedriech, P. M. Grootes, T. P. Guilderson, H. Haflidason, I. Hajdas, C. Hatté, T. J. Heaton, D. L. Hoffmann, A. G. Hogg, K. A. Hughen, K. F. Kaiser, B. Kromer, S.W. Manning, M. Niu, R. W. Reimer, D. A. Richards,E. M. Scott, J. R. Southon, R. A. Staff, C. S. M. Turney, J. van der Plicht, IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50 000 years cal BP. Radiocarbon. 55(4), 1869-1887, 2013.

[9]H. Craig, Carbon 13 in plants and the relationship between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. The Journal of Geology. 62, 115-149, 1954

[10] H. Bocherens, D. Drucker, D. Billiou et I. Moussa, Une nouvelle approche pour évaluer l'état de conservation de l'os et du collagène pour les mesures isotopiques (datation au radiocarbone, isotopes stables du carbone et de l'azote). L'anthropologue. 109, 557-567, 2005.

[11] P. E. Hare, "Organic geochemistry of bone and its relationto the survival of bone in the natural environment" dans Fossils in the making, Vertebrate taphonomy and paleoecology, eds A.K. Behrensmeyer, A. P. Hill, The University Chicago Press, Chicago. 208-219, 1980.

[12] K. J. Dennison,Aminoacids in archaeological bone. Journal of Archaeological Science. 7, 81-86, 1980.

[13] H. Bocherens, A. Tresset, F. Wiedemann, F. Giligny, F. Lafage, Y. Lanchon, A. Mariotti, Diagenetic evolution of mammals bones in two French Neolithic sites. Bulletin de la Société Géologique de France. 168, 5, 555-564, 1997.

[14] M. J. Schoeninger, K. M. Moore, M. L. Murray, J. D. Kingston, Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. Applied Geochemistry. 4, 281-292, 1989.

[15] D. Drucker, "Validation méthodologique de l'analyse isotopique d'ossements fossile et apports aux reconstitutions paléoécologiques du Paléolithique supérieur du sud-ouest de la France », thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 25 avril 2001.

[16] I. May, Isolation of organic carbon from bones for 14C dating. Science. 121, 508, 1955

[17] F. M. Sinex, B. Paris, Isolation of gelatine from ancient bones. Science. 124, 969, 1959.

[18] C. V. Haynes, Bone organic matter and radiocarbon dating. IAEA Vienne, Congrès de Vienne, 1966

[19] R. Longin, New method of collagen extraction for radiocarbon dating. Nature. 230, 241-242, 1971

[20] R. Gillepsie, Fundamentals of bone degradation chemistry : collagen is not "the way". Radiocarbon. 31(3), 239-246, 1989

[21] R. E. M. Hedges, G. J. van Klinken, A review of current approaches in the pretreatmentof bone for radiocarbon dating by AMS. Radiocarbon. 34(3), 279-291, 1992.

[22] G. J. van Klinken, Bone collagen quality indicators for paleodietary and radiocarbon measurements. Journal of Archaeological Science. 26(6), 687-695, 1999.

[23] T. A. Brown, D. E. Nelson, J. S. Vogel, J. R. Southon, Improved collagen extraction by modified Longin method. Radiocarbon. 30(2), 171-177, 1988.

[24] C. Bronk Ramsey, T. F. G. Higham, A. Bowles, R. E. M. Hedges, Improvements to the pretreatment of bone at Oxford. Radiocarbon. 46(1), 155–163, 2004.

[25] T. F. G. Higham, R. M. Jacobi, C. Bronk Ramsey, AMS radiocarbon dating of ancient bone using ultrafiltration. Radiocarbon. 48(2), 179–195, 2006.

[26] R. M. Jacobi, T. F. G. Higham, C. Bronk Ramsey, AMS radiocarbon dating of Middle and Upper Palaeolithic bone in the British Isles : improved reliability using ultrafiltration. Journal of Quaternary Science. 21(5), 557–573, 2006.

[27] F. Brock, C. Bronk Ramsey, T. F. G. Higham, Quality assurance of ultrafiltred bone dating. Radiocarbon. 49(2), 187–192, 2007.

[28] N. Tisnerat-Laborde, H. Valladas, E. Kaltnecker, M. Arnold, AMS radiocarbon dating of bones at LSCE. Radiocarbon. 45,(3), 409-419, 2003

[29] T. W. Stafford, P. E. Hare, L. Currie, A. J. T. Jull, and D. J. Donahue, Accelerator radiocarbon dating at the molecular level. Journal of Archaeological Science. 18, 35-73, 1991.

[30] G. J. van Klinken, W. G. Mook, Preparative high-performance liquid chromatographic separation of individual amino acids derived from fossil bone collagen. Radiocarbon. 32(2), 155–164, 1990.

[31] S. A. Ambrose, Preparation and characterization of bone and tooth collagen for isotopic analysis. Journal of Archaeological Science. 17, 431-451, 1990.

[32] S. A. Ambrose, "Prospects for stable isotopic analysis of later Pleistocene hominid diets in West Asia and Europe" dans Origin of Neandertals and Humans in West Asia, eds. T. Akazawa, K. Aoki, O. Bar-Yosef, Plenum Press, New York. 277-289, 1998

[33] E. Rodière, H. Bocherens, L.-M. Angibault, A. Mariotti, Particularités isotopiques de l'azote chez le chevreuil (*Capreolus capreolus L.*) : implications pour les reconstitutions paléoenvironnementales. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. 323, IIa, 179-185, 1996

[34] M. DeNiro, Post-mortem preservation and alteration of *in vivo* bone collagen isotope ratios in relation to paleodietary reconstruction. Nature. 317, 806-809, 1985

[35] G. Démians d'Archimbaud, J. Evin, C. Oberlin. Nécropole et ^{14}C : l'exemple de Notre Dame du Bourg à Digne. Actes du colloque « C14 et Archéologie », 1998, Lyon. Mémoires de la Société Préhistorique Française Tome XXVI et Supplément 1999 de la Revue d'Archéométrie. 403-410, 1999.

[36] D. Paya et J. Catalo, Le cimetière Saint-Michel de Toulouse, Editions du CNRS, 262 pages, 2010.

[37] C. Oberlin, G. Pion, « Le corpus des datations radiocarbone et la disparition du Renne » dans La fin du Paléolithique supérieur dans les Alpes du nord françaises et le Jura méridional. Approches culturelles et environnementales, eds. G. Pion, L. Mevel, Mémoire de la Société préhistorique française, Paris. 50, 51-57, 2009.

[38] P. Mellars, 1999. The Neanderthal problem continued. Current Anthropology 40, 341-364, 1999

[39] O. Jöris, M. Street, At the end of the ^{14}C time scale-the Middle to Upper Paleolithic record of western Eurasia. Journal of Human Evolution. 55, 782-802, 2008.

[40] T. Higham, R. Jacobi, M. Julien, F. David, L. Basell, R. Wood, W. Davies, C. Bronk Ramsey,Chronology of the Grotte du Renne (France) and implications for the context of ornaments and human remains within the Châtelperronian. Proceedings of the National Academy of Science. 107(47), 20234-20239, 2010.

[41] J.-J. Hublin, S. Talamo, M. Julien, F. David, N. Connet, P. Bodu, B. Vandermeersch, M.P. Richards, Radiocarbon dates from the Grotte du Renne and Saint-Césaire support a Neandertal origin for the Châtelperronian. Proceedings of the National Academy of Sciences. 109(46),18743–18748,2012.

[42] S. Talamo, M. Soressi, M. Roussel, M. Richards, J.-J. Hublin, A radiocarbon chronology for the complete Middle to Upper Palaeolithic transitional sequence of Les Cottés (France). Journal of Archaeological Science. 39 (1), 175-183, 2012.

[43] T. Higham, R. Jacobi, L. Basell, C. Bronk Ramsey, L. Chiotti, R. Nespoulet, Precision dating of the Palaeolithic : A new radiocarbon chronology for the Abri Pataud (France), a key Aurignacian sequence. Journal of Human Evolution. 61, 549-563, 2011.

[44] R. White, R. Mensan, R. Bourrillon, C. Cretin, T. Higham, A. Clark, M. Sisk, E. Tartar, P. Gardère, P. Goldberg, J. Pelegrin, H. Valladas, N. Tisnérat-Laborde, J. de Sanoit, D. Chambellan, L. Chiotti, Context and dating of Aurignacian vulvar representations from Abri Castanet, France. Proceedings of the National Academy of Sciences. 109(22), 8450-8455, 2012.

[45] C. Szmidt, C. Normand, G.Burr, G. Hodgins, S. LaMotta, AMS 14C dating the Proto-Aurignacian/Early Aurignacian of Isturitz, France. Implicationsfor Neanderthalemodern human interaction and the timing of technical and cultural innovations in Europe. Journal of Archaeological Science. 37, 758-768, 2010.

[46] R.E. Wood, A. Arrizabalaga , M. Camps , S. Fallon , M.-J. Iriarte-Chiapusso, R. Jones. Maroto, M. de la Rasilla , D. Santamaría , J. Soler, N. Soler, A. Villaluenga, T.F.G. Higham, The chronology of the earliest Upper Palaeolithic in northern Iberia : New insights from L'Arbreda, Labeko Koba and La Viña. Journal of Human Evolution. 69, 91-109, 2014.

[47] N. J. Conard, A female figurine from the basal Aurignacian of Hohle Fels Cave in southwestern Germany. Nature. 459, 248-252, 2009.

[48] T. Higham, L. Basell, R. Jacobi, R. Wood, C. Bronk Ramsey, N. J. Conard , Testing models for the beginnings of the Aurignacian and the advent of figurative art and music : The radiocarbon chronology of Geißenklösterle. Journal of Human Evolution. 62, 664-676, 2012.

[49] T. Higham, K. Douka, R. Wood, C. Bronk Ramsey, F. Brock, L. Basell, M. Camps, A. Arrizabalaga, J. Baena, C. Barroso-Ruíz, C. Bergman, C. Boitard, P. Boscato, M. Caparrós, N. J. Conard, C. Draily, A. Froment, B. Galván, P. Gambassini, A. Garcia-Moreno,S.Grimaldi, P. Haesaerts, B. Holt, M.-J. Iriarte-Chiapusso, A. Jelinek, J. F. Jordá Pardo, J.-M. Maíllo-Fernández, A. Marom, J.Maroto, M. Menéndez, L. Metz, E. Morin, A. Moroni, F. Negrino, E. Panagopoulou, M. Peresani, S. Pirson, M. de la Rasilla, J. Riel-Salvatore, A. Ronchitelli, D. Santamaria, P. Semal, L. Slimak, J. Soler, N. Soler, A. Villaluenga, R. Pinhasi, R. Jacobi, The timing and spatiotemporal patterning of Neanderthal disappearance. Nature. 512, 306-309, 2014.

Encart 7.- La calibration des âges carbone 14

Christine Oberlin
Centre de Datation par le Radiocarbone, UMR 5138,
Archéométrie et Archéologie, Villeurbanne, France.

Lors de la mise au point de la méthode, W.F. Libby avait formulé l'hypothèse que la quantité de carbone 14 dans l'atmosphère avait été constante pendant les 50 000 dernières années [1]. Or, dès la fin des années 1950, H. de Vries démontra que la concentration en ^{14}C atmosphérique avait varié au cours des siècles [2]. Depuis, les recherches ont montré que la production de ^{14}C variait en fonction de différents facteurs, notamment l'intensité du champ magnétique terrestre et l'activité solaire, rendant nécessaire une correction des dates radiocarbone données par les laboratoires. En effet, plus on remonte dans le passé, plus les âges carbone 14 sont rajeunis. Il faut donc corriger ces âges.

Etablissement de la courbe de calibration

La courbe de correction ou courbe de calibration est établie en croisant les résultats obtenus sur des échantillons datés, d'une part, par la méthode du carbone 14 et, d'autre part, par une autre méthode de datation.

Carbone 14 et dendrochronologie

La dendrochronologie permet de déterminer l'âge d'un arbre en dénombrant ses cernes de croissance depuis son centre jusqu'à sa périphérie. On peut obtenir des longues séries chronologiques, datées à l'année près, en étudiant la succession des cernes d'arbres vivants puis d'arbres fossiles pour identifier des séquences caractéristiques permettant d'établir des synchronisations d'un tronc à un autre. Coté carbone 14, dans un arbre vivant, seul le cerne le plus externe présente une teneur en ^{14}C en équilibre avec l'atmosphère et représente, du coup, la teneur en ^{14}C de l'année. La teneur ^{14}C de l'année N-1 sera mesurée sur le cerne de l'année N-1 et ainsi de suite jusqu'à la moelle de l'arbre qui reflétera la teneur en ^{14}C de l'année de sa formation. En mesurant les teneurs en carbone 14, pratiquement année par année, sur des longues séries dendrochronologiques, on a retracé les variations du carbone 14 au cours des derniers millénaires. On a pu ainsi établir la courbe de calibration jusqu'à 12 500 ans environ.

Carbone 14 et autres méthodes

La dendrochronologie n'est actuellement plus utilisable au-delà de 12 500 ans : les arbres conservés jusqu'à nous, depuis cette dernière période froide, sont rares et les chronologies de cernes ne sont pas encore datées avec précision. Il a fallu trouver d'autres échantillons pour évaluer les écarts entre les âges « carbone 14 » et les âges vrais pour étendre la calibration vers les périodes les plus anciennes. Deux méthodes ont pris le relais de la dendrochronologie : la méthode de l'Uranium-Thorium, en fournissant des datations sur coraux et sur spéléothèmes, et le dénombrement des varves dans les sédiments lacustres. Pour cette dernière, il suffit de compter les

varves ou lamines pour obtenir une échelle de temps en années réelles. En effet, il y a accumulation de sédiments sous forme de lamines annuelles dans les eaux profondes des lacs dépourvues de vie benthique. On mesure alors l'activité ^{14}C correspondante sur les macro restes végétaux aériens contenus dans les varves. Ces méthodes ont permis de couvrir la période jusqu'à 50 000 ans.

L'établissement de la courbe de calibration est le fruit d'une recherche internationale continue depuis la fin des années 1970. Des améliorations sont proposées régulièrement et ratifiées par vote de la communauté scientifique lors de conférences internationales. La dernière courbe de calibration (Figure 1) a été publiée en 2013 [3].

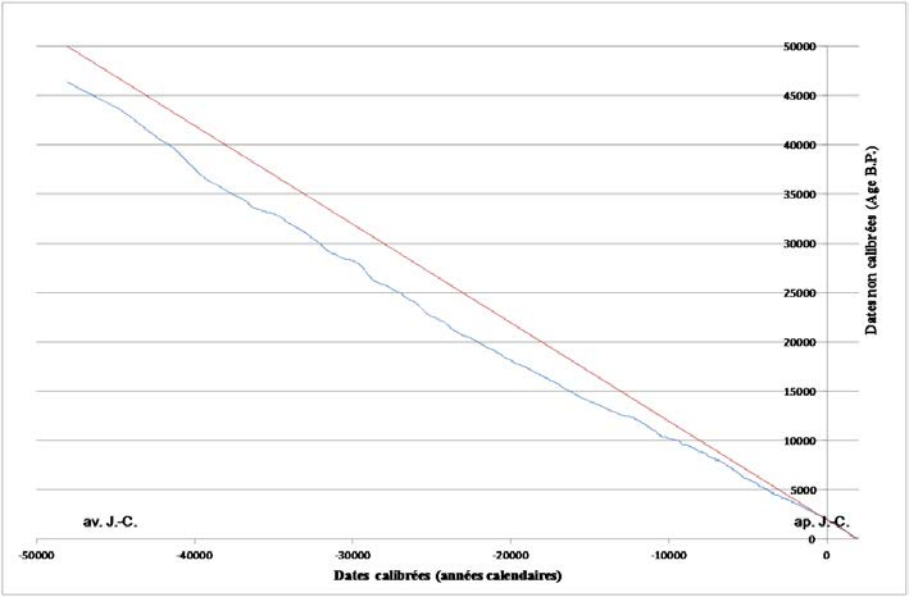


Figure 1 – La courbe de calibration (en bleu) IntCal13 [3]

La correction ou calibration d'une date B.P.

La courbe de calibration permet de convertir une date « carbone 14 », exprimée en années Before Present (B.P., avant 1950), en années réelles. Il faut toutefois tenir compte de la marge statistique du résultat. La Figure 2 montre un point arbitraire de la courbe et le schéma par lequel une date B.P. est transformée en un intervalle en années réelles après correction. Cette opération se fait en plusieurs étapes : tout d'abord, et ceci par convention internationale, on double la marge statistique de la date BP de manière à couvrir la quasi-totalité des probabilités puis on reporte, sur l'axe des abscisses, les valeurs des extrémités définies par le doublement de la marge de la date B.P. On obtient un intervalle de dates en années réelles, plus ou moins étendu suivant la précision de la mesure et la séquence de la courbe de calibration considérée, dans lequel l'âge de l'échantillon daté a 95,4 chances sur 100 de se trouver.

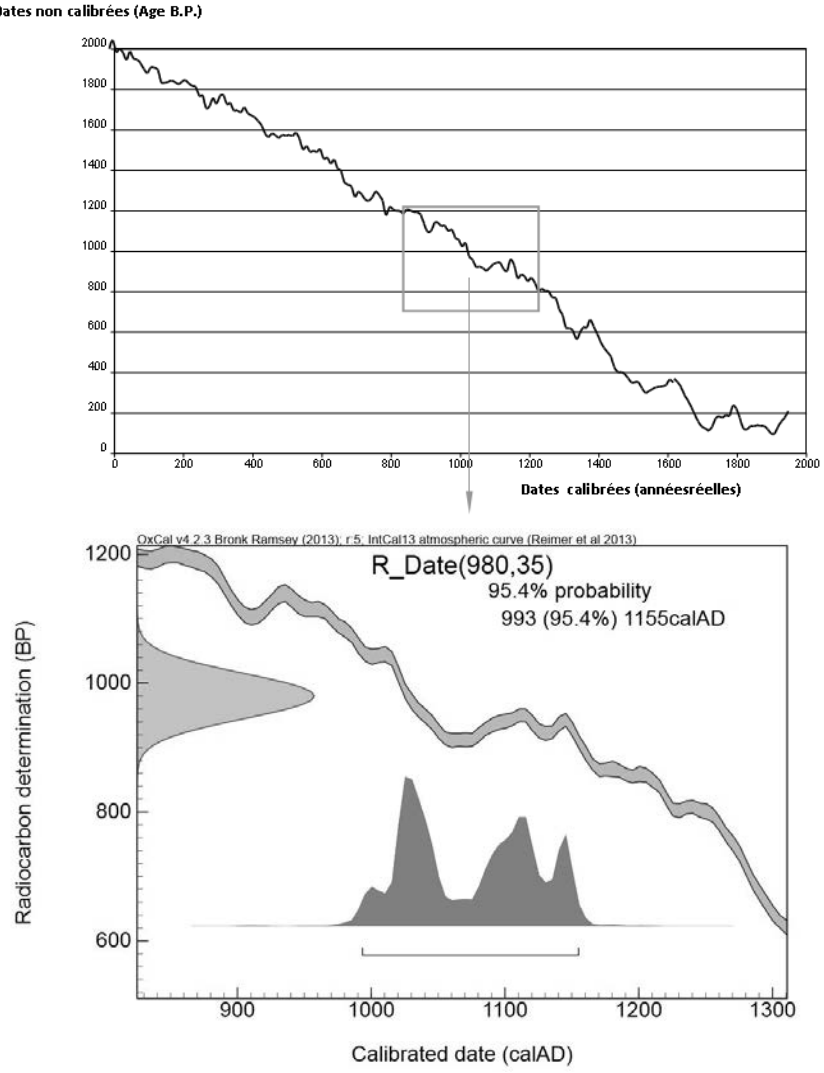


Figure 2 – La calibration d'une date : 980 ± 35 B.P.

Pour certaines périodes, la courbe présente des paliers (plateaux) plus ou moins étendus où un âge ^{14}C va correspondre à un intervalle de temps important en années réelles : nous serons en présence de périodes « défavorables » pour obtenir des dates précises. Au contraire sur d'autres périodes, la courbe présente des périodes « favorables » qui permettent d'obtenir des dates beaucoup plus précises (Figure 3).

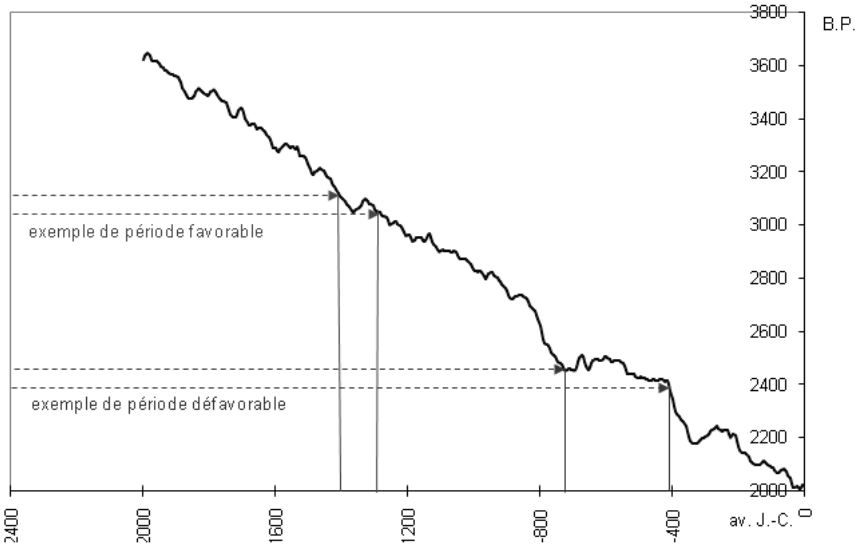


Figure 3 – Comparaison des intervalles de calibration obtenus pour des dates de même marge d'erreur en fonction de la position sur la courbe de calibration.

Il existe plusieurs logiciels permettant la calibration des dates : les plus connus et les plus utilisés sont les logiciels OxCal (https :/c14.arch.ox.ac.ukembed.php ?File=oxcal.html) et CALIB Radiocarbon Calibration (http ://calib.qub.ac.uk/calib/).

Bibliographie

[1] W. F. Libby, Radiocarbon dating, University of Chicago Press, Chicago, 170 pages, 1952.

[2] H. de Vries, Variations in concentration of radiocarbon with time and location on earth. Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen. Series B, 61, 94-102, 1958.

[3] P. J. Reimer, E. Bard, A. Bayliss, J. W. Becks, P. G. Blackwell, C. BronkRamsey, C. E. Buck, H. Cheng, R. L. Edwards, M. Friedriech, P. M. Grootes, T. P. Guilderson, H. Haflidason, I. Hajdas, C. Hatté, T. J. Heaton, D. L. Hoffmann, A. G. Hogg, K. A. Hughen, K. F. Kaiser, B. Kromer, S.W. Manning, M. Niu, R. W. Reimer, D. A. Richards,E. M. Scott, J. R. Southon, R. A. Staff, C. S. M. Turney, J. van der Plicht, IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50 000 years cal BP. Radiocarbon. 55(4), 1869-1887, 2013.

Encart 8.- Extraction du collagène de l'os et des dents

Christine Oberlin
Centre de Datation par le Radiocarbone, UMR 5138,
Archéométrie et Archéologie, Villeurbanne, France.

Une grande majorité des laboratoires de datation par le radiocarbone utilisent la méthode de Longin modifiée [1-2], qu'il s'agisse d'échantillons destinés à la mesure de la radioactivité bêta ou à la mesure par spectrométrie de masse couplée à un accélérateur (SMA).

Protocole général

Le protocole de traitement des ossements est résumé dans la figure 1.

Les ossements sont nettoyés en surface par abrasion sous pression d'air. Les parties spongieuses sont en général, éliminées car elles sont considérées comme plus sensibles à la contamination que les parties corticales plus denses et moins poreuses. Les os sont ensuite lavés et séchés avant d'être échantillonnés. Lors de l'échantillonnage, les zones qui ont été marquées, consolidées ou collées, sont soigneusement évitées.

Si les os semblent mal conservés ou s'ils proviennent de sites archéologiques connus pour la mauvaise conservation du collagène, ils sont testés en mesurant leur teneur en azote (voir chapitre « Datation par le Radiocarbone de la fraction organique de l'os »).

Puis les échantillons sont broyés. La poudre obtenue est déminéralisée avec de l'acide chlorhydrique 0,5 M, puis est traitée successivement par de l'hydroxyde de sodium 0,1 M (30 mn) et de l'acide chlorhydrique 0,5 M (1 h) avec des rinçages à l'eau ultra-pure entre chaque réactif. Les concentrations des réactifs et les temps indiqués ci-dessus peuvent varier d'un laboratoire à un autre.

Le collagène brut est ensuite « gélifié » dans une solution à pH 3 à 80° pendant 20 heures et la solution de gélatine obtenue est filtrée puis séchée, pour les gros échantillons, ou lyophilisée pour les petits collagènes. Le protocole d'extraction assure une élimination efficace du carbone contaminant qu'il soit d'origine minérale (élimination lors de la déminéralisation à l'acide chlorhydrique) ou d'origine organique (dissolution dans la solution de soude).

Dans le cas des petits échantillons, lorsque l'ultra filtration est nécessaire, le filtrat est transféré dans un ultra-filtre pré-nettoyé et centrifugé jusqu'à ce qu'il reste 0,5-1,0 ml de gélatine > 30 kDa, avant la lyophilisation.

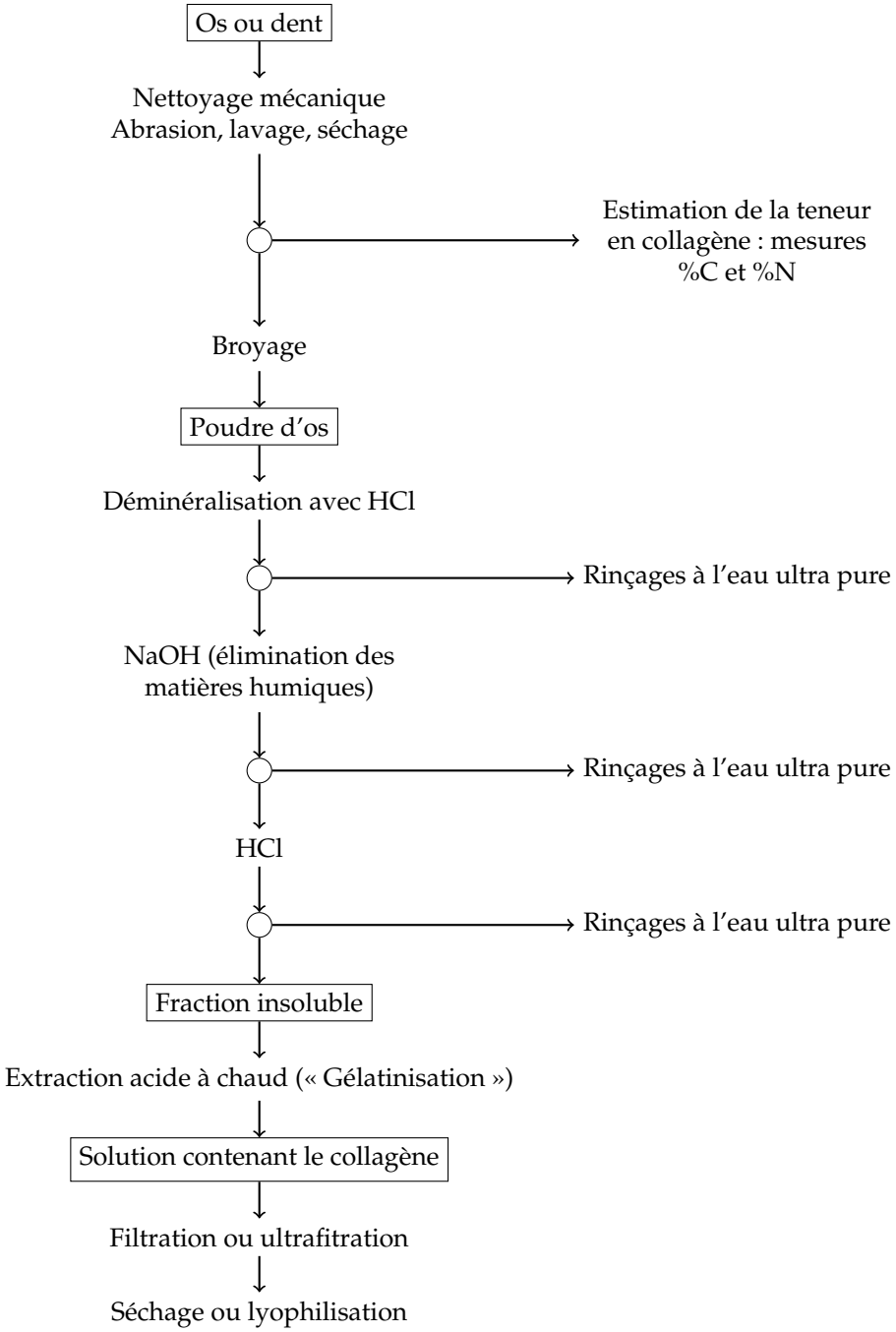


FIGURE 1 – Les différentes étapes du traitement des os pour la datation

Quantités nécessaires

Suivant la méthode de mesure envisagée, les quantités de poudre d'os nécessaires varient pratiquement d'un facteur 1000. Pour la datation conventionnelle, l'extraction se fera sur 300 à 500 grammes d'os environ alors que la datation SMA se fera sur 500 à 2 000 milligrammes. Ces quantités sont données à titre indicatif car elles peuvent varier en fonction de l'état de conservation du collagène : la quantité de matière nécessaire sera d'autant plus importante que le collagène est mal conservé. A l'inverse, un collagène très bien conservé nécessitera bien moins de matière.

Bibliographie

[1] R. Longin, New method of collagen extraction for radiocarbon dating. Nature. 230, 241-242, 1971

[2] T. A. Brown, D. E. Nelson, J. S. Vogel, J. R. Southon, Improved collagen extraction by modified Longin method. Radiocarbon. 30(2), 171-177, 1988.