Chapitre 21

Datation de la fraction minérale des restes squelettiques par la méthode du radiocarbone

Antoine Zazzo
UMR 7209 CNRS/MNHN « Archéozoologie, Archéobotanique : Sociétés, Pratiques et Environnements »,
Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, France

21.1 Introduction

Depuis les débuts de la datation par la méthode du radiocarbone, l'os s'est avéré être un matériau difficile à traiter [1]. Des progrès significatifs ont été réalisés depuis les années 70 dans la purification de la phase organique et ont consacré le collagène comme support privilégié des datations sur os (*cf.* chapitre). Néanmoins, il existe de nombreux cas ou la préservation du collagène n'est pas suffisante pour permettre une datation. C'est le cas notamment dans les régions arides ou semi-arides, dans les zones tropicales, et dans certains sites de plein air. C'est également le cas des ossements chauffés ou calcinés. De façon générale, plus l'os est vieux, plus les chances de trouver du collagène en quantité suffisante pour datation ^{14}C sont faibles. Dans ce cas, le carbonate de la fraction minérale des tissus squelettiques (bioapatite) est la seule source de carbone disponible pour la datation directe des ossements par la méthode du radiocarbone. L'idée de dater la phase minérale de l'os est ancienne, mais sa mise en pratique a longtemps été controversée [2, 3]. Les chercheurs qui souhaitent dater la fraction minérale des restes squelettiques par le radiocarbone doivent faire face à deux défis. La première difficulté est liée à la faible quantité de carbone disponible dans la phase minérale de l'os : le carbone inorganique représente environ 5 % du carbone présent dans un os frais. Cette difficulté a été partiellement résolue dans les années 80 avec l'avènement de la spectrométrie de masse couplée à un accélérateur (SMA) qui a permis de diviser par 1 000 la prise d'essai nécessaire pour réaliser une datation ^{14}C. La deuxième difficulté est que, contrairement au collagène, le contaminant et la phase à dater ont une formule chimique identique : il s'agit d'ions carbonate (CO_3^{2-}) dans les deux cas. Les techniques développées pour purifier les ossements concernent surtout l'élimination des phases secondaires. En cas d'échange isotopique, il est donc difficile, voire impossible, de distinguer entre le carbonate primaire et secondaire. Ces

deux difficultés expliquent pourquoi l'immense majorité des dates sur os publiées depuis plus de 50 ans ont été effectuées sur la fraction organique [4]. Dans ce chapitre, seront tout d'abord abordés les mécanismes d'altération des bioapatites et leur impact sur la fiabilité des dates obtenues sur la phase minérale. L'évolution et les limites des méthodes de prétraitement, et les critères de reconnaissance de l'altération sont décrits. Les limites et domaines d'utilisation seront également évoqués. Le cas des ossements chauffés, et plus particulièrement des os calcinés, sera également discuté. Enfin quelques applications seront présentées dans les domaines de l'archéologie.

21.2 Principes et limites de la datation sur bioapatite

21.2.1 Vie et mort des bioapatites

21.2.1.1 Composition et propriétés physico-chimiques

La fraction minérale des biominéralisations des vertébrés est constituée d'un phosphate de calcium de formule générale $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ou, si l'on préfère parler en termes de site cristallographique, $Z_{10}B_6A_2$ et qui cristallise dans le système hexagonal. On parle également de carbonate hydroxylapatite (ou bioapatite), en raison de la présence d'ions carbonates qui substituent essentiellement dans les sites B du phosphate. Outre les ions carbonates, de nombreux ions peuvent être incorporés dans les bioapatites, et cette grande complexité chimique reflète le rôle joué par les tissus osseux dans la régulation des besoins de l'organisme. Presque tous les ions incorporés ont un effet sur les propriétés physico-chimiques des bioapatites [5]. Il semble notamment que les différences de cristallinité existant entre l'os, l'émail et la dentine puissent être expliqués en partie par leurs différentes teneurs en carbonate. L'os est le tissu le plus riche en carbonate (6 % en poids environ) tandis que l'émail est le plus pauvre (3.5 % en poids en moyenne) [6]. Lorsqu'il est dans les sites B, le carbonate divalent et planaire, substitue pour un phosphate, trivalent et tétraédrique et modifie ainsi à la fois l'électroneutralité et la symétrie du cristal. L'incorporation d'ions carbonate dans le réseau cristallin induit également une contrainte interne qui a été mise en évidence par spectroscopie sur des apatites synthétiques [7]. Cette déstabilisation du réseau est à l'origine d'une augmentation de la solubilité de l'apatite [8, 9]. Enfin, l'ion carbonate, plus petit que l'ion phosphate est également responsable lorsqu'il est en position B d'une forte diminution du paramètre de maille *a* du cristal et d'une légère augmentation du paramètre *c* [10], et cause une diminution globale de la taille des cristallites. Ces différences ont donc des répercussions sur la solubilité, la taille et la forme des cristallites. Les cristallites d'émail sont grandes (400 Å de large, 1 600-10 000 Å de long) et bien cristallisés (en forme d'aiguille), tandis que dans l'os, elles sont plus petites (25-50 Å de large, 200-1 000 Å de long), et plus mal cristallisées (équiaxes) [11]. Ces différences physico-chimiques (de porosité des tissus, de taille et de solubilité des cristaux) sont directement responsables de la qualité de la conservation lors de la diagenèse, des signatures isotopiques acquises du vivant de l'animal, et donc de l'âge ^{14}C.

21.2.1.2 Mécanismes d'altération

A la mort de l'individu, l'équilibre thermodynamique régnant au sein de la structure osseuse est rompu. On appelle diagenèse le produit de l'interaction entre l'os et les fluides percolant dans le sol. Des facteurs extrinsèques, liés aux propriétés du milieu de fossilisation comme le pH, la température, la pression et le degré de saturation de la solution déterminent la direction des échanges et les cinétiques de réaction. Des facteurs intrinsèques, liés aux propriétés physico-chimiques de la bioapatite comme la solubilité et la porosité contrôlent l'intensité des échanges avec les fluides. L'os est le tissu dont la solubilité et la porosité est la plus grande ; il est donc *a priori* le plus susceptible d'échange avec les fluides diagénétiques. C'est généralement sur ce tissu qu'ont été établis les critères physiques et chimiques de reconnaissance de la diagenèse [12]. Les sources de pollution de la phase minérale peuvent être classées en trois catégories : addition de minéraux secondaires (calcite) dans la porosité des ossements ; échanges isotopiques entre le carbonate de l'os et le carbone inorganique dissous (CID) des eaux de surface ou de nappe, ou bien encore de dissolution/néoformation d'apatite, lorsque les conditions de pH le permettent. Ces différents mécanismes d'altération ont en général pour effet un rajeunissement des ossements.

21.2.2 Evolution et limites des prétraitements physico-chimiques

Jusqu'à la fin des années soixante, aucune distinction n'était faite entre le carbonate biogénique et diagénétique. Un mélange de carbonate issu de la calcite secondaire et de l'apatite était daté, et l'âge mesuré était systématiquement trop jeune. A l'issue d'une série de comparaisons de l'âge obtenu sur fraction organique et sur carbonate de l'os, Olson et Broecker [13] concluent que «sans exception, les fractions carbonatées sont proportionnellement plus jeunes (que l'os organique), apparemment à la suite d'une contamination liée au carbonate de la nappe phréatique» et que « le carbonate osseux est sans valeur » . Une opinion similaire est exprimée par Berger *et al.* [2]. La situation commence à changer lorsque Haynes introduit l'utilisation de l'acide acétique pour éliminer sélectivement la calcite secondaire, plus soluble que le carbonate de l'os (*cf.* encart « Prétraitements et prises d'essai ») et montre que ce prétraitement conduit à une amélioration des âges obtenus [3]. Ce faisant, il a été le premier à établir une distinction entre deux types de contamination : le carbonate provenant de la précipitation de calcite secondaire dans la porosité de l'os, et le carbonate provenant d'échanges isotopiques entre les ions bicarbonates du milieu d'enfouissement et le carbonate de l'apatite. Cette méthode a ensuite été affinée par Hassan [14, 15] qui introduit l'utilisation de plusieurs bains acides successifs. Enfin, Haas et Banevicz conçoivent une stratégie alternative combinant une attaque chimique et un traitement physique par chauffe de l'apatite fossile [16]. Ces approches ont été reprises vingt ans plus tard sur SMA [17]. Tous ces essais n'ont été que partiellement couronné de succès : en général, les dates obtenues se rapprochent mais restent trop jeunes par rapport à l'âge attendu. Cette approche se révèle suffisante lorsqu'il n'y a pas eu d'échanges chimiques ultérieurs entre la bioapatite de l'os et le milieu extérieur, mais insuffisante en cas d'échange isotopique, ou de néoformation d'apatite carbonatée. Aucune amélioration notable n'est apparue dans les protocoles

de prétraitement depuis. Le salut viendra donc d'ailleurs : en se plaçant dans des conditions où les bioapatites sont naturellement protégées des facteurs d'altération (milieu clos, milieu aride), ou en travaillant sur des phases minérales rendues plus résistantes grâce à la chauffe (calcination).

21.2.3 Datation ^{14}C en milieu clos

Le premier essai concluant de datation sur bioapatite a été réalisé dans un contexte relativement exceptionnel en archéologie : des tombes scellées [18]. Il s'agit de deux nécropoles (Iwelen et Adrar Bous) situés dans le massif de l'Air et datant de 2 à 5 000 BP. Bien que publiées dans les années 90 les datations ont été réalisées par la méthode classique (scintillation liquide) dans les années 80, ce qui explique les grandes barres d'erreur associées aux mesures. La fiabilité des âges sur bioapatite a été démontrée par datation croisée avec du matériel associé dans les tombes : cheveux, collagène de l'os, charbon, textile (Figure 1). Il est important de préciser que ces mesures ont été réalisées « sans filet » : sur de l'os brut, sans prétraitement à l'acide acétique. L'augmentation de l'indice de cristallinité mesuré par diffraction des rayons X est interprétée par les auteurs comme résultant soit d'une recristallisation, soit d'une diminution de la teneur en ions carbonates de l'os. Mais en l'absence d'apport de carbonates exogènes dans la tombe, l'âge ^{14}C de la bioapatite reste inchangé. Ce travail pionnier démontre que l'indice de cristallinité seul n'est pas un critère suffisant pour juger de la préservation du signal ^{14}C dans les bioapatites. Il démontre également pour la première fois que la datation sur bioapatite non chauffée est possible. Mais du fait de la rareté de tels contextes en archéologie, ce cas d'étude est longtemps resté le seul exemple publié.

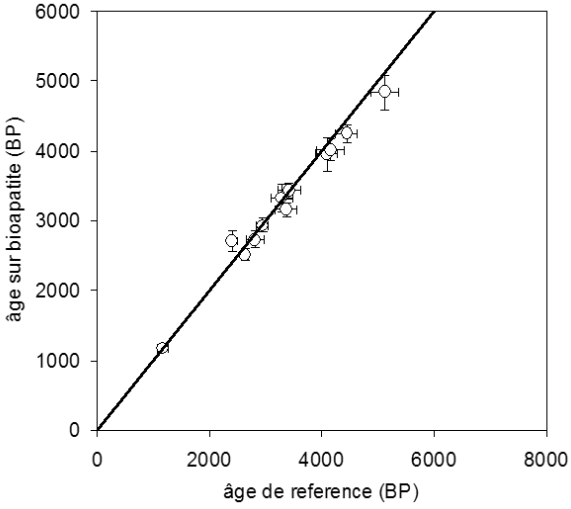


Figure 1 – Comparaison entre l'âge de référence (mesuré sur collagène, charbon, tissu, bois ou coquille associée) et l'âge mesuré dans la bioapatite osseuse d'humains provenant des nécropoles d'Iwelen et de l'Adrar Bous [18].

21.2.4 Datation ^{14}C en milieu aride

La comparaison des âges ^{14}C publiés sur bioapatite avec les âges attendus (mesurés sur charbon, coquille, tissu ou collagène des mêmes contextes) permet d'examiner l'influence du climat sur la préservation du signal ^{14}C (Figure 2).

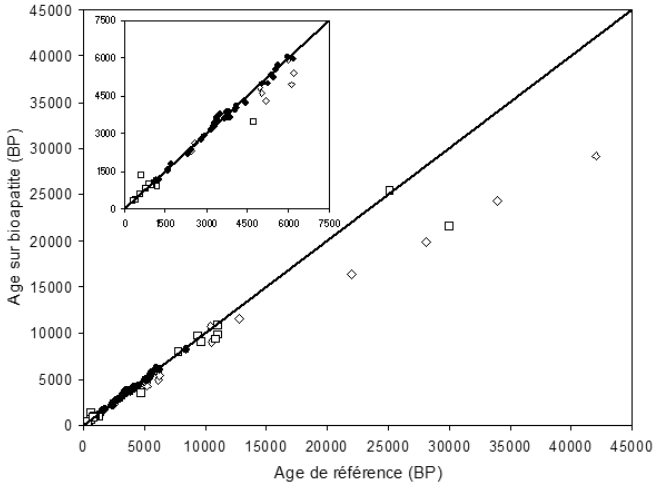


FIGURE 2 – Différence entre l'âge de référence (mesuré sur collagène, charbon, tissu, bois ou coquille associée) et l'âge mesuré dans la bioapatite osseuse provenant d'Eurasie (□), d'Afrique et d'Arabie (●) et des Amériques (◇). Les échanges isotopiques induisent un rajeunissement de la bioapatite, proportionel à l'âge du gisement et visible dès l'Holocène moyen dans les sites de milieu tempéré [4,19].

Dans les localités eurasiatiques, l'apatite de l'os montre une nette tendance vers le rajeunissement dès 5 000 ans BP. Ce rajeunissement est de l'ordre de 1 500 ans ^{14}C pour les sites français du Néolithique et peut atteindre de 10 à 12 000 ans ^{14}C pour des échantillons datant du Paléolithique moyen. Au contraire, dans les localités d'Afrique sub-saharienne et de la péninsule Arabique [4], l'apatite de l'os n'est pas significativement plus jeune que l'âge obtenu à partir du matériel associé. La situation est plus contrastée en Amérique du Sud et du Nord probablement en raison de la diversité des environnements de dépôt sur cette vaste aire géographique. Ces résultats indiquent qu'il existe une relation claire entre le climat et la préservation de l'âge ^{14}C et que les localités arides et semi-arides de l'Afrique sub-saharienne de la péninsule arabique sont des environnements les plus favorables pour la datation de la phase minérale de l'os. Au contraire, les localités de latitude moyenne situées dans des milieux tempérés sont beaucoup moins favorables à la préservation de la composition géochimique des os probablement parce que la présence d'eau dans le sol rend possible l'échange isotopique entre apatite et carbone inorganique dissous. Ainsi, bioapatite et collagène offrent des avantages complémentaires. Le collagène, lorsqu'il est préservé, reste clairement le matériau de choix pour la datation ^{14}C en

milieu tempéré. Mais dans les milieux arides, le collagène de l'os est rapidement dégradé alors que la rareté de l'eau rend l'échange isotopique dans les bioapatite peu probable. Dans ce cas, l'apatite biogénique est le meilleur matériau disponible pour la datation directe des restes squelettiques. Ces conclusions doivent néanmoins être tempérées du fait de l'absence de fossiles pré-Holocène provenant d'Afrique et d'Arabie, ce qui empêche de fait d'estimer la fiabilité de la bioapatite en milieu aride sur le temps long.

21.2.5 Datation des ossements calcinés

Jusqu'à récemment, les os calcinés n'étaient pas pris en considération pour la datation au radiocarbone car ils sont dépourvus de collagène. Ce point de vue a changé et aujourd'hui, la datation au radiocarbone des os calcinés est largement considérée comme une alternative viable à la datation sur collagène. La grande majorité des dates sur bioapatite publiée actuellement est réalisée sur os calciné.

21.2.5.1 Principes

Les modifications physico-chimiques qui se produisent lors de la calcination améliorent la résistance osseuse et ont un impact direct sur leur fiabilité pour la datation au radiocarbone. La description de ces modifications est exposée en détail dans le chapitre ?. Brièvement, au-delà de 600 °C les petits cristaux d'apatite augmentent de taille [20, 21]. Cette recristallisation est accompagnée d'une perte de la teneur en carbonate de l'ordre de 50 % ou plus. Cette perte diminue le stress au sein de la structure cristalline et entraîne une augmentation de l'indice de cristallinité, mesuré par diffraction des rayons X ou spectroscopie infrarouge [21-24]. Cette augmentation de la cristallinité, associée à une diminution de la surface des cristallites de l'os agit comme une barrière efficace contre les ions bicarbonate présents dans le milieu. Ces transformations cristallographiques rendent l'os calciné extrêmement résistant vis-à-vis de l'altération diagénétique. Une fois recristallisés, l'os calciné peut être considéré comme un système géochimiquement clos, au moins pour l'Holocène.

Lanting et ses collègues ont été les premiers à comprendre que cette propriété des os calcinés était favorable à leur datation par la méthode du radiocarbone [25]. La faible quantité de carbone résiduel présente dans l'os calciné (entre 0.1 - 0.5 % en poids) est néanmoins suffisante pour sa datation par SMA et nécessite des échantillons de 1 à 2 g environ. La datation d'une grande série d'ossements incinérés et de charbons associés provenant essentiellement d'Europe du Nord, montre une préservation parfaite des ossements pour les onze derniers millénaires (Figure 3). Plus récemment, la comparaison des âges obtenus à l'Abri Pataud (Dordogne) sur os calciné et sur collagène dans des niveaux datés de 22 à 33 000 ans BP suggère que l'os calciné peut fournir, dans certains cas, des âges fiables pour des périodes plus anciennes [19].

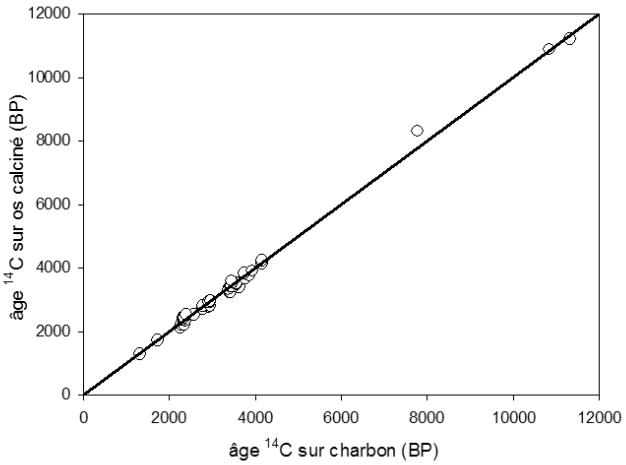


FIGURE 3 – Comparaison des âges ^{14}C obtenus sur os calciné et sur charbon provenant des mêmes contextes [25].

21.2.5.2 Origine du carbone des os calcinés

La chauffe provoque également des changements importants dans la composition isotopique du carbone de la fraction minérale des bioapatites [24-27]. Ces modifications se traduisent généralement par une diminution des valeurs de δ^{13}C qui peut atteindre 15 ‰ (mais voir [23] pour une tendance inverse, non expliquée par les auteurs), et dont l'amplitude est indépendante de la valeur initiale de l'os. L'amplitude de la diminution des valeurs de δ^{13}C est très variable au sein d'un même site archéologique et rend les os calcinés impropres à la reconstruction des régimes alimentaires [4].

Cette modification des rapports isotopiques du carbone est longtemps restée inexpliquée et pose la question de l'origine du carbone inorganique dans les os calcinés. Récemment, deux types d'expériences réalisées en laboratoire sur les os modernes et en condition naturelles sur des os archéologiques ont montré que l'activité radiocarbone des os est également modifiée lors de la calcination [28-30]. Lors des expériences en laboratoire, un os moderne a été chauffé en présence de CO_2 « mort », c'est-à-dire d'âge supérieur à 50 000 ans. La datation de l'os calciné indique un fort vieillissement de celui-ci. Lors des expériences en milieu naturel, des ossements archéologiques ont été chauffés sur un bûcher contenant du bois moderne. La datation des os archéologiques chauffés montre un rajeunissement des tous les ossements. Ces expériences démontrent que durant la calcination, un échange de carbone se produit lors entre l'os et le carbone présent dans l'environnement de combustion (carbone atmosphérique, du bois, etc.). Le transfert sous forme de CO_2 du carbone issu de la combustion du bois (valeurs autour de -25 à -28 ‰) vers l'os explique ainsi les valeurs basses généralement mesurées dans l'os calciné. Il est donc important de se rappeler que lorsqu'on date un os calciné, on date essentiellement le carbone présent

dans l'atmosphère de combustion, qui peut, dans certains cas, avoir une activité ^{14}C différente de celle de l'os [31].

21.2.6 Datation de l'émail dentaire

L'émail dentaire, plus résistant face aux échanges isotopiques en raison de la plus grande taille de ses cristaux et de sa faible porosité est largement employé dans les études archéologiques (*cf.* chapitres « Contributions de la biogéochimie isotopique à l'archéozoologie » et « Géochimie élémentaire et isotopique des métaux en anthropologie et archéozoologie »). Cet emploi se limite généralement à la mesure des rapports en isotopes stables et la datation de l'émail dentaire par la méthode du radiocarbone est encore très rare [17, 32, 33]. La petite taille des dents a longtemps été un frein aux essais de datation, mais ce n'est plus le cas actuellement grâce à la diminution des prises d'essais rendue possible par la technique SMA. Les premiers essais conduits sur des sites Paléolithiques indiquent un rajeunissement des âges très important par rapport aux âges sur collagène du même individu [32]. Plus récemment, le même phénomène a été observé sur des couples os-émail provenant d'un cimetière Néolithique du Sultanat d'Oman [34]. Dans ce site, les âges sur émail sont entre 200 et 400 ans plus jeunes que sur bioapatite de l'os. Deux protocoles de prétraitement ont été testés sur l'émail et le rajeunissement le plus important est observé lorsque l'émail n'est pas broyé finement préalablement à son prétraitement. Ce résultat suggère que la pollution n'est pas restreinte aux surfaces, mais a également pénétré à l'intérieur de la dent. Le carbone 14 nous renseigne également indirectement sur la validité des mesures isotopiques ($\delta^{13}C$) réalisées sur os et sur émail. Une synthèse récente portant sur un grand nombre de datations sur bioapatite (os, émail et dentine) réalisée dans des sites Holocène et Paléolithique a démontré qu'en moyenne, le carbone du carbonate de l'émail ne semble pas *a priori* plus résistant aux échanges isotopiques avec le carbone présent dans le milieu d'enfouissement [35]. Dans certains sites, l'âge sur émail est plus rajeuni que l'âge sur apatite de l'os (ou de la dentine) tandis que dans d'autres sites, la tendance inverse est observée (Figure 4).

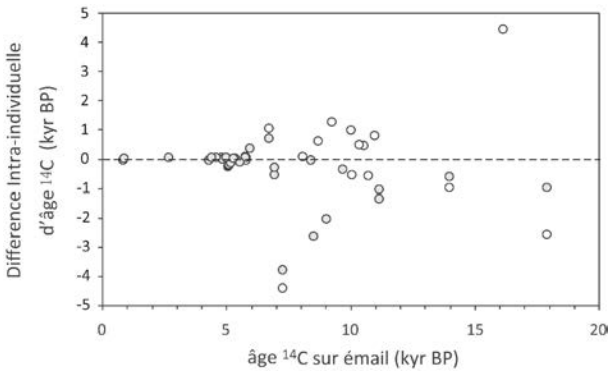


Figure 4 – Différence intra-individuelle d'âge ^{14}C entre l'apatite de l'émail et de la dentine (symbole ouvert) ou entre l'apatite de l'émail et de l'os (symbole fermé) d'un même individu. Des valeurs positives indiquent que l'émail est plus ancien (donc moins affecté par les échanges isotopiques post-enfouissement) tandis que des valeurs négatives indiquent qu'au contraire, l'os ou la dentine sont mieux préservés [d'après 35].

Aucune tendance nette ne se dessine, et en moyenne, os, dentine et émail présentent une différence d'âge non significativement différente de zéro. Pour l'Holocène et le Paléolithique supérieur, il semble donc que les deux tissus offrent une résistance équivalente vis-à-vis de la diagenèse, et on peut donc en conclure que les mesures de $\delta^{13}C$ sur apatite de l'os ou de la dentine sont aussi fiables que celles réalisées sur l'émail, au moins pour les périodes récentes (derniers 40 000 ans).

21.3 Applications

21.3.1 Chronologie en milieu aride

L'intérêt le plus évident de la datation sur bioapatite est qu'il permet de dater directement la présence humaine dans les sites archéologiques dans des zones où le collagène ne se préserve pas et où les charbons ne sont pas toujours en place en raison des phénomènes de déflation éolienne. Toute l'Afrique sub-saharienne et la Péninsule Arabique ou presque est concernée, et c'est dans cette zone que la majeure partie des dates sur bioapatite a été tout d'abord réalisée. Ce travail pionnier a été mené par J.-F. Saliège dans les années 1980 à 2000, en collaboration avec des archéologues travaillant dans ces régions et manquant cruellement de repères chronologiques. On peut ainsi mentionner le travail réalisé en collaboration avec F. Paris sur les monuments funéraires du Sahara (Azawagh au Niger, mais aussi au nord-est de l'Aïr dans l'Adrar Bous, à Iwelen et les franges du Ténéré du Tafassasset) et du Sinaï [18, 36]. Plus récemment, J.-F. Saliège a participé à la datation du site de Gobéro (Niger) dont l'essentiel de la chronologie repose sur la datation sur bioapatites [33]. Dans ce site, deux phases d'occupations ont été mises en évidence, correspondant aux intervalles humides du début et du milieu de l'Holocène. A ces deux phases d'occupations sont associées deux populations humaines distinctes morphologiquement. Ce site clé, qui inclut près de 200 tombes, vient combler une lacune archéologique régionale et est d'une importance capitale pour mieux comprendre la complexité des processus d'occupations humaines en relation avec des changements climatique drastiques du début et du milieu de l'Holocène.

La datation sur bioapatite a également permis d'éclairer un épisode ancien des relations entre l'homme et l'animal. L'analyse morphologique et la datation directe de la fraction minérale d'ossements chauffés provenant du site d'Akrotiri *Aetokremnos* (Chypre), qui a par ailleurs déjà fourni les plus anciennes traces de présence humaine sur les îles méditerranéennes, révèle que des cochons de petite taille vivaient à Chypre, il y a au moins 11 400 ans [37]. Or, depuis la fin du Pléistocène, une distance de 45 à 70 km sépare Chypre des côtes turques. Cette barrière géographique était infranchissable pour des cochons et seule l'introduction par l'homme peut expliquer leur présence. La présence ancienne de cochons à Chypre implique que les hommes du Levant exerçaient déjà une forme de contrôle sur les populations de cochons sauvages, 1 500 ans au moins avant les premières transformations morphologiques (réduction de taille notamment) liées à la domestication. Ce résultat vient appuyer la théorie selon laquelle, comme pour d'autres animaux (gazelle, chèvre), la domestication du cochon a probablement comporté une première phase de gestion des populations sauvages amorcée à la transition Pléistocène/Holocène, il y a environ

12 à 13 000 ans. Il s'agit d'un exemple très ancien de contrôle de populations sauvages par des chasseurs, de déplacement d'espèces par des hommes préhistoriques, et de contribution directe de l'homme à la confection d'une biodiversité insulaire renouvelée. Cette découverte complète notre connaissance des premières colonisations de Chypre au début de l'Holocène ainsi que des premières navigations sur la mer Méditerranée.

Enfin, la découverte, à la fin des années 90, de la possibilité de dater les os calcinés a ouvert des perspectives aux archéologues s'intéressant aux sociétés où la crémation est la règle. C'est le cas notamment des sociétés d'Europe du nord de l'Age du Bronze et de l'Age du Fer [25, 38, 39]. Dans ces sites, il devient enfin possible d'établir des chronologies et de les confronter aux typologies établies sur le matériel associé lorsqu'il existe (céramique, etc.).

21.3.2 Carbone 14 et paléodiète

Le dosage du rapport isotopique $^{14}C/^{12}C$ peut également être utilisé comme un traceur de la consommation de ressources aquatiques. En effet, le carbone présent dans les écosystèmes aquatiques, et notamment marin n'est pas en équilibre avec le carbone présent dans le réservoir atmosphérique où le ^{14}C est produit. Ce déséquilibre est lié au temps de résidence du carbone dans les eaux de surface, qui est en moyenne de 400 ans. Il se produit une différence entre l'âge ^{14}C de l'océan et celui de l'atmosphère : c'est l'effet réservoir marin (ERM). Cet effet se transmet ensuite le long des chaînes trophiques marines, depuis le phytoplancton jusqu'aux consommateurs secondaires, homme compris. Ainsi, un individu dont le régime alimentaire contient des ressources marines sera « plus vieux » (en âge ^{14}C) que sa date réelle d'inhumation. Pour pouvoir utiliser le ^{14}C comme traceur alimentaire chez les populations anciennes, il faut auparavant pouvoir déterminer avec précision deux paramètres : la date d'inhumation et l'intensité de l'ERM à la période et pour la région d'étude, car l'effet réservoir varie dans l'espace et dans le temps. La date d'inhumation peut dans certains cas être connue avec précision (par les textes, ou la typologie du matériel associé). Elle peut être déterminée par la datation de matériau terrestre (charbon, tissu) présent dans la tombe. L'ERM quant à lui est obtenu par la datation conjointe de matériaux terrestre et marin contemporains présents dans la tombe. Si l'âge de l'individu est proche de l'âge marin, nous pouvons conclure que le régime est dominé ressources marines ; dans le cas d'un régime à base de ressources terrestre, l'âge de l'individu doit être proche de la date d'inhumation. Cette stratégie a été appliquée avec succès à une population Jomon vivant au Japon au 4e millénaire av. n.e. [40]. Les auteurs ont estimé l'ERM grâce à la datation conjointe du collagène de cervidés et de coquillages marins provenant du même site. Les dates obtenues sur collagène osseux des humains indiquent une alimentation fortement dominée par les ressources marines. Plus récemment, cette stratégie a été appliquée avec succès au cas d'un cimetière néolithique du 4^{e} millénaire situé à Mascate (Sultanat d'Oman) [34]. Dans ce site où le collagène n'était pas préservé, la bioapatite des ossements humains a été datée dans 8 tombes provenant des niveaux supérieurs. La bioapatite est en moyenne 400 ans plus vieille que les charbons provenant des tombes, et a un âge très proche des coquilles marines (Figure 5). Ce résultat indique que la majeure

partie du carbone de l'alimentation provient des ressources marines, suggérant une mobilité faible ou restreinte à la côte pour cette population.

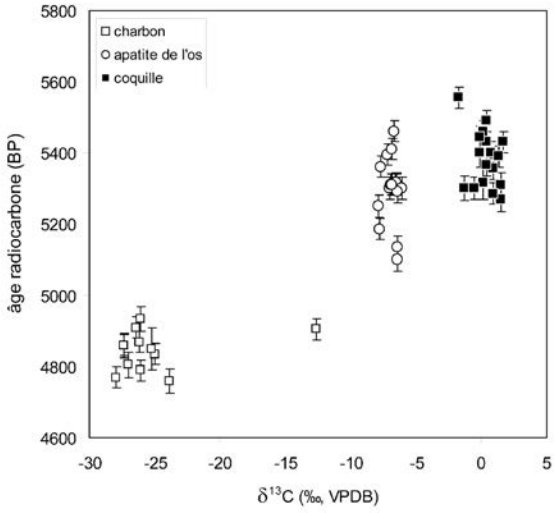


FIGURE 5 – Age radiocarbone mesuré dans les charbons, coquilles et apatite de l'os d'humains provenant de huit tombes du site Néolithique de Ra's al-Hamra 5 (RH-5, Sultanat d'Oman). Les âges ^{14}C des humains, très proches de ceux des coquilles, signent une alimentation dominée par des ressources marines et donc un mode de vie probablement sédentaire chez ces chasseur-pêcheurs-cueilleurs-éleveurs du 4^{e} millénaire [34].

21.3.3 Pratiques funéraires

Le couplage de la datation ^{14}C sur bioapatite avec des analyses par spectrométrie infrarouge a récemment été utilisé pour préciser les modalités des pratiques funéraires dans les îles Baléares [41]. Ces îles sont les seules où durant la protohistoire les individus étaient enterrées dans de la chaux mais le débat sur les modalités précises du rituel reste entier [42]. L'apparence des restes osseux et leur couleur est typique de celles d'ossements soumis à un traitement thermique intense. Cette observation est confirmée par les indices de cristallinité élevés mesurés par FTIR. La crémation avait elle lieu dans la chaux elle-même ou bien durant une étape antérieure ? Des expériences réalisées par les auteurs montrent que la température atteinte par la chaux vive n'est pas suffisante pour calciner un os frais recouvert de chair (une queue de cochon). Pourtant des âges ^{14}C trop anciens (jusqu'à 1 000 ans plus vieux que l'âge attendu) sont obtenus sur les os humains calcinés et indiquent qu'un échange de carbone a eu lieu avec une source de carbone appauvrie en ^{14}C (Figure 6). La conclusion la plus parcimonieuse est que les corps des humains ont été recouverts d'une fine couche de calcaire puis incinérés sur un bûcher. Cet usage du calcaire broyé (blanc) pourrait corroborer l'hypothèse d'un rituel de purification non pas du lieu choisi pour l'inhumation, mais des corps eux-mêmes [43]. Lors d'une deuxième étape, les restes calcinés auraient été plongés dans la chaux vive. Les détails de ce rituel complexe n'auraient pas pu être éclaircis sans l'aide de la datation ^{14}C sur os calciné, le

^{14}C étant ici utilisé comme traceur des échanges chimiques se déroulant durant la crémation.

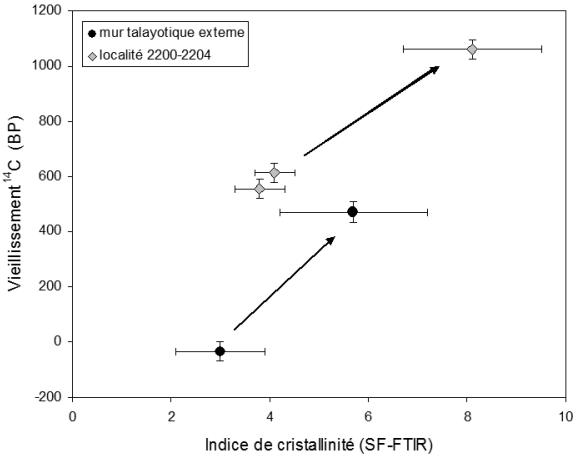


FIGURE 6 – Différence entre l'âge attendu et l'âge mesuré dans deux ossements humains calcinés retrouvés en contexte funéraire dans le site de Son Matge (Majorque, Espagne). Le vieillissement des os calcinés est proportionnel à l'intensité de la recristallisation et s'explique par un échange avec un carbonate fossile durant la crémation [41].

21.4 Conclusion

Cinquante ans après les premiers essais, la datation ^{14}C de la phase minérale des ossements reste très minoritaire par rapport aux dates réalisées sur collagène. Cela est dû notamment à la difficulté de reconnaître et d'éliminer ou au moins de quantifier l'apport de carbone exogène. Cette altération, dans l'immense majorité des cas étudiés aboutit à un rajeunissement des dates ^{14}C. L'amplitude de ce rajeunissement croît avec l'âge du dépôt et peut atteindre plusieurs milliers d'années pour des ossements datant du Paléolithique. Il convient donc de rester prudent dans l'interprétation des âges sur bioapatites qui doivent donc être considérés comme des âges minimum. Certains contextes sont néanmoins plus favorables à la datation sur bioapatite. Il s'agit des contextes clos et de milieu aride. Indépendamment du contexte climatique et taphonomique, les os calcinés constituent aujourd'hui le matériau de référence pour les datations sur bioapatite. Les âges sur os calcinés sont *a priori* valides pour l'Holocène, et peut-être également le Paléolithique supérieur, bien que les études à ce sujet soient encore rares. Il faut toutefois garder à l'esprit que le carbone présent dans un os calciné provient essentiellement du milieu de combustion (atmosphère, bois, etc.) qui peut dans certains cas avoir une activité ^{14}C de départ différente de celle de l'os. Enfin, les quelques essais de datation publiés sur émail démontrent que ce tissu n'est pas exempt d'échange isotopique. Bien que basé sur un nombre limité de comparaisons, ce résultat est surprenant et donne à penser qu'en dépit de sa haute cristallinité et d'une faible porosité, l'émail se comporte comme un système géochimique ouvert vis-à-vis du carbone, un peu à la manière de l'os. A ce stade, il est

difficile de savoir si cette altération est limitée à certaines parties de la dent (surface de la dent, le long de microfissures) ou si elle est répartie de manière homogène. Des analyses *in situ* réalisées par exemple à l'aide d'un couplage entre un laser et un accélérateur pourraient à l'avenir aider à résoudre cette question. Le carbone 14 nous renseigne également indirectement sur la validité des mesures isotopiques ($\delta^{13}C$) réalisées sur os et sur émail. Pour l'Holocène et le Paléolithique supérieur, les deux tissus semblent offrir une résistance identique vis-à-vis de la diagenèse, et on peut donc en conclure que les analyses de $\delta^{13}C$ sur apatite osseuse sont aussi fiables que celles réalisées sur l'émail, au moins pour les périodes récentes (derniers 40 000 ans).

Bibliographie

[1] W.F. Libby, Radiocarbon dating, University of Chicago Press, Chicago, 1955.

[2] R. Berger, A. G. Horney, W. F. Libby, Radiocarbon dating of bone and shell from their organic components. Science. 144, 999-1001, 1964.

[3] C.V. Haynes Jr, Radiocarbon analysis of inorganic carbon of fossil bone and enamel. Science. 161, 687-688, 1968.

[4] A. Zazzo, J.F. Saliège, Radiocarbon dating of biological apatites, a review. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 310(1-2), 52-61. 2011.

[5] R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, "Phosphate minerals in human tissues" dans Phosphate minerals, eds. J. O.Nriagu, P. B. Moore, Springer-Verlag, Berlin. p. 352-385, 1984.

[6] J.C. Elliot, D.W Holcomb, R.A. Young, Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. Calcified Tissue International.37, 372-375, 1985.

[7] N.C. Blumenthal, F. Betts, A.S. Posner, Effect of carbonate and biological macromolecules on formation and properties of hydroxyapatite. Calcified Tissue Research.18, 81-90, 1975.

[8] P. Gron, M. Spinelli, O. Trautz, F. Brudevold, The effect of carbonate on the solublity of hydroxyapatite. Archive of Oral Biology.8, 251-2631963.

[9] M. Okazaki, T. Matsumoto, M. Taira, J. Takahashi, R.Z. LeGeros, CO_3-apatite preparations with solubility gradient : potential degradable biomaterials. XIe International Symposium on Ceramics in Medicine, New York. 1988.

[10] A. Posner, "Bone mineral and the mineralisation process", dans Bone and Mineral Research,ed. W. A. Peck, Elsevier. p. 65-116, 1987.

[11] M.J. Bottero, J. Yvon, J. Vadot, Multimethod analysis of apatites in sound human tooth enamel. European Journal of Mineralogy. 4, 1347-1357, 1992.

[12] R.E.M. Hedges, Bone diagenesis : an overview of processes. Archaeometry. 44, 319–28. 2002.

[13] E.A. Olson, W.S. Broecker, Lamont Natural Radiocarbon Measurements VII. Radiocarbon. 3, 141-175, 1961.

[14] A.A. Hassan, Geochemical and mineralogical studies on bone material and their implications for radiocarbon dating, these de doctorat de la Southern Methodist University Dallas, 1976.

[15] A.A. Hassan, J-D Termine, CV Haynes Jr., Mineralogical studies on bone apatite and their implications for radiocarbon dating. Radiocarbon. 19, 364-74, 1977.

[16]H. Haas, J. Banewicz, Radiocarbon dating of bone apatite using thermal release of CO2. Radiocarbon. 22, 537-544, 1980.

[17] T.A. Surovell, Radiocarbon Dating of Bone Apatite by Step Heating. Geoarchaeology. 15, 591–608, 2000.

[18] J.-F. Saliège, A. Person, F. Paris, Preservation of $^{12}C/^{13}C$ original ratio and ^{14}C dating of the mineral fraction of human bones from Saharan tombs, Niger. Journal of Archaeological Science. 22, 301-312, 1995.

[19] A. Zazzo, M. Lebon, R. Nespoulet, L. Chiotti, C. Comby, E. Delque-Kolic, I. Reiche, Can we use calcined bones for radiocarbon dating the Palaeolithic ? Radiocarbon. 55(3-4), 1409-1421, 2013.

[20] J.L. Holden, P.P. Phakey, J.G. Clement, Scanning electron microscope observations of heat-treated human bone. Forensic Science International. 74, 29-45. 1995.

[21] P. Shipman, G. Foster, M. Schoeninger, Burnt bones and teeth, an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage. Journal of Archaeological Science.11, 307-325. 1984.

[22] A. Person, H.Bocherens, J.-F.Saliège, V.Zeitoun, M. Gérard, Early diagenetic evolution of bone phosphate : an X-ray diffractometry analysis. Journal of Archaeological Science. 22, 211-221. 1995.

[23] L.E. Munro, J., Longstaffe, C.D. White, Burning and boiling of modern deer bone, Effects on crystallinity and oxygen isotope composition of bioapatite phosphate. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 249, 90-102. 2007.

[24] A. Zazzo, J.-F. Saliège, A. Person, H. Boucher, Radiocarbon dating of cremated bones, where does the carbon come from ? Radiocarbon. 51, 601-611. 2009.

[25] J.N. Lanting, A.T. Aerts-Bijma, J. van der Plicht, Dating cremated bone. Radiocarbon. 43, 249–254. 2001.

[26] M. Van Strydonck, M. Boudin, M. Hoefkens, G. De Mulder, ^{14}C dating of cremated bones, why does it work ? Lunula. 13, 3–10. 2005.

[27] J. Olsen, J. Heinemeier, P. Bennike, C. Krause, K.M. Hornstrup, H. Thrane, Characterisation and blind testing of radiocarbon dating of cremated bone. Journal of Archaeological. Science. 35, 791-800. 2008.

[28] C.M. Hüls, H. Erlenkeuser, M.J. Nadeau, P.M. Grootes, N. Andersen, Experimental study on the origin of cremated bone apatite carbon. Radiocarbon. 52(2-3), 587-99. 2010.

[29] M. Van Strydonck, M. Boudin, G. De Mulder, The origin of the carbon in bone apatite of cremated bones.Radiocarbon. 52(2-3), 578–86. 2010.

[30] A. Zazzo, J.-F. Saliège, M. Lebon, S. Lepetz, C. Moreau, Radiocarbon dating of calcined bones : insights from combustion experiments under natural conditions. Radiocarbon. 54, 1-12. 2012.

[31] J. Olsen, J. Heinemeier, K.M. Hornstrup, P. Bennike, H. Thrane, Old wood effect in radiocarbon dating of prehistoric cremated bones ? Journal of Archaeological Science. 40(1), 30-34, 2012.

[32] R.E.M. Hedges, J.A. Lee-Thorp, N.C. Tuross, Is tooth enamel carbonate a suitable material for radiocarbon dating ? Radiocarbon. 37, 285–290. 1995.

[33] P.C. Sereno, E.A.A Garcea, H. Jousse, C.M. Stojanowski, J.-F. Saliège, *et al.*, Lakeside Cemeteries in the Sahara, 5000 Years of Holocene Population and Environmental Change. PLoS ONE. 3, e2995.2008.

[34] A. Zazzo, O. Munoz, J.-F. Saliège, Diet and mobility in a late Neolithic population of coastal Oman inferred from radiocarbon dating and stable isotope analysis. American Journal of PhysicalAnthropology.153, 353-364, 2014.

[35] A. Zazzo, Bone and enameldiagenesis : a radiocarbon prospective. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. DOI : 10.1016/j.palaeo.2014.05.006, 2014.

[36] A. Durand, F. Paris, J.-F. Saliège, « Peuplements et environnements holocènes du bassin oriental de l'Azawagh (Níger) »dans Vallée de l'Azawagh (Sahara du Niger) eds. F. París, E. Bernus, P. Cressier,Sépia, p. 13-184, 1999.

[37] J.-D. Vigne, A.Zazzo, J.-F. Saliège, F. Poplin, J. Guilaine, A. Simmons, Pre-Neolithic wild boar management and introduction to Cyprus more than 11 400 years ago. Proceedings of the National Academy of Sciences USA.106(38), 16131-38, 2009.

[38] G. De Mulder, M. Van Strydonck, M. Boudin, W. Leclercq, N. Paridaens, E. Warmembol, Re-evaluation of the late Bronze Age and early Iron Age chronology of the western Belgian urnfields based on ^{14}C dating of cremated bones. Radiocarbon. 49, 499-514, 2007.

[39] J. Olsen, J.Heinemeier, K. M.Hornstrup, P.Bennike, H. Thrane, Chronology of the Danish Bronze Age based on ^{14}C dating of cremated bone remains. Radiocarbon. 53(2), 261-275, 2011.

[40] M. Yoneda, A. Tanaka, Y. Shibata, M. Morita, Radiocarbon Marine Reservoir Effect in Human Remains from the Kitakogane Site, Hokkaido, Japan. Journal of Archaeological Science. 29, 529-536, 2002.

[41] M. Van Strydonck, L. Decq, T. Van den Brande, M. Boudin, D. Ramis, H. Borms, G. De Mulder, The Protohistoric 'Quicklime Burials' from the Balearic Islands : Cremation or Inhumation. International Journal of Osteoarchaeology. DOI : 10.1002/oa.2307, 2013.

[42] W.H. Waldren, M. Van Strydonck, "Deed or murder most foul ? Ritual, rite or religion ?" dans Mallorca inhumation in Quicklime, eds. W. H.Waldren, J. A. Ensenyat, R. C. Kennard, British Archaeological Reports, Oxford. International Series 611, 146-163, 1995.

[43] G. Piga, J. Hernandez-Gash, A. Malgosa, M.-L. Ganau, S. Enzo, Cremation practices coexisting at the s'Illot des Porros necropolis during the second Iron Age in the Balearic Islands (Spain). HOMO – Journal of Comparative Human Biology.61, 440-452, 2010.

Encart 9.- Prétraitements et prises d'essai

Antoine Zazzo
UMR 7209 CNRS/MNHN « Archéozoologie, Archéobotanique : Sociétés, Pratiques et Environnements », Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, France

Prétraitements chimiques

La précipitation de calcite secondaire dans la porosité des os est souvent inévitable et cette contamination doit être éliminée. Un prétraitement à l'aide d'un acide faible (acide acétique) permet d'éliminer sélectivement la calcite secondaire, plus soluble [1]. Certains chercheurs utilisent un acide fort (HCl) mais ce dernier sera plus susceptible de dissoudre le carbonate de l'apatite, et rend la séparation des deux fractions plus délicate [2, 3]. La question de la concentration de l'acide utilisé et de la durée de la lixiviation est d'une importance particulière, car les prétraitements peuvent dissoudre les cristaux d'apatite les plus solubles [4]. Pour cette raison, certains chercheurs préconisent de réaliser l'attaque acide sur une poudre de granulométrie fine (<100 μm) et sous vide [5]. Cette procédure offre l'avantage d'accélérer la dissolution de la calcite (et donc de minimiser le temps de contact de l'apatite avec l'acide) et de contrôler l'avancement de la réaction avec le temps. D'autres travaux suggèrent que la calcite secondaire est éliminée en quelques heures à l'aide d'un acide dilué (0.1N) [5, 6]. Néanmoins, la plupart des chercheurs utilisent un acide plus concentré (1N) et préconisent un temps de traitement plus long, de l'ordre de 24 h [7-11].

Prétraitement thermique

L'utilisation d'une étape complémentaire de purification par décomposition thermique a d'abord été proposée au début des années 1980 [12] mais son efficacité n'a pu être réellement testée que bien plus tard avec l'aide de la spectrométrie de masse couplée à un accélérateur (SMA) [7]. L'hypothèse sous-jacente était que, contrairement au prétraitement chimique, la chauffe agit indépendamment de la géométrie des grains de l'échantillon, et que les contaminants seraient libérés à une température inférieure à celle des carbonates biogéniques. La datation de CO_2 provenant d'os et d'émail fossiles extraits à différents paliers de température montre que l'âge ^{14}C augmente avec la température d'extraction [12, 7]. Lorsque la chauffe est précédée par une attaque à l'acide, les âges obtenus à haute température (> 600 °C) correspondent à l'âge attendu obtenu sur charbon associé [7]. Ces résultats donnent un certain crédit à l'hypothèse thermique, mais étant donné le nombre limité d'échantillons analysés, il est difficile d'évaluer si cette technique apporte une amélioration significative par rapport au traitement chimique simple. Ce travail démontre également que le traitement thermique seul est incapable d'éliminer complètement la calcite secondaire à basse température et qu'une attaque acide préliminaire est obligatoire.

Prises d'essai

Une mesure SMA en routine nécessite 1 mg de carbone. La teneur en carbone (en poids %) d'un os est d'environ 1 %. Elle est en général de 0.7-0.8 % pour l'émail et entre 0.1 et 0.5 % pour l'os calciné. Il est important de tenir compte de la perte de

matière durant le prétraitement pour déterminer la quantité d'os nécessaire à une datation. Le rendement d'extraction, c'est-à-dire la quantité de poudre disponible après traitement, est très élevé pour l'os calciné (>70 %) et très faible pour la dentine (<30 %) en raison de la plus forte solubilité de cette dernière. Le rendement est intermédiaire pour l'os et l'émail (environ 40 %). Les prises d'essai (après prétraitement) sont donc de l'ordre de la centaine de mg de poudre pour de l'os ou de l'émail, et trois à quatre fois plus pour de l'os calciné en raison de la plus faible teneur en carbonate chez ce dernier. Pour plus de confort, il est donc préférable de disposer d'échantillons bruts de 1 à 2 g environ.

Bibliographie

[1] C. V. Haynes Jr. Radiocarbon, analysis of inorganic carbon of fossil bone and enamel. Science. 161, 687-688, 1968.

[2] M. Van Strydonck, M. Boudin, V.M. Guerrero M. Ayuso, M. Calvo, J. M. Fullola, M. Àngeles Petit, The necessity of sample quality assessment in ^{14}C AMS dating : the case of Cova des Pas (Menorca-Spain). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B. 268, 990-994, 2010.

[3] M. Beech, M. Mashkour, M. Hüls, A. Zazzo. Prehistoric Camels in South-Eastern Arabia : the Discovery of a New Site in Abu Dhabi's Western Region, United Arab Emirates. Proceedings for the Seminar of Arabian Studies. 39, 39-52, 2009.

[4] A. Sillen, R. LeGeros, Solubility profiles of synthetic apatites and of modem and fossil bones. Journal of Archaeological Science. 18, 385-97, 1991.

[5] V. Balter, J.-F. Saliège, H. Bocherens, A. Person, Evidence of physico–chemical and isotopic modifications in archaeological bones during controlled acid etching. Archaeometry. 44, 329-336, 2002.

[6] J. Y. Shin, R. E. M. Hedges, Diagenesis in bone and enamel apatite carbonate ; the potential of density separation to assess the original composition. Journal of Archaeological Science. 39, 1123-1130, 2012.

[7] T. A. Surovell, Radiocarbon Dating of Bone Apatite by Step Heating. Geoarchaeology. 15, 591-608, 2000.

[8] A. Zazzo, M. Lebon, R. Nespoulet, L. Chiotti, C. Comby, E. Delque-Kolic, I. Reiche, Can we use calcined bones for radiocarbon dating the Palaeolithic ? Radiocarbon. 55(3-4), 1409-1421, 2013.

[9] P.C. Sereno, E. A. A Garcea, H. Jousse, C. M. Stojanowski, J.-F., Saliège *et al.*, Lakeside Cemeteries in the Sahara, 5 000 Years of Holocene Population and Environmental Change. PLoS ONE. 3, e2995, 2008.

[10] A. Zazzo, O. Munoz, J.-F. Saliège, Diet and mobility in a late Neolithic population of coastal Oman inferred from radiocarbon dating and stable isotope analysis. American Journal of Physical Anthropology. 153, 353-364, 2014

[11] A. Cherkinsky, Can we get a good radiocarbon age from "bad bone" ? Determining the reliability of radiocarbon age from bioapatite. Radiocarbon. 51(2), 647-656, 2009.

[12] H. Haas, J. Banewicz, Radiocarbon dating of bone apatite using thermal release of CO_2. Radiocarbon. 22, 537-544, 1980.