

CENTRE D'ÉTUDES PRÉHISTOIRE, ANTIQUITÉ, MOYEN ÂGE - UMR 6130 Actes de la table ronde, 27-29 mai 2008

2010 # 2

http://www.palethnologie.org ISSN 2108-6532

sous la direction de

Isabelle THÉRY-PARISOT Lucie CHABAL Sandrine COSTAMAGNO

TAPHONOMIE DE LA COMBUSTION DES RÉSIDUS ORGANIQUES ET DES STRUCTURES DE COMBUSTION EN CONTEXTE ARCHÉOLOGIQUE







Revue publiée par l'association P@lethnologie, créée et soutenue par le laboratoire TRACES, le laboratoire Ethnologie préhistorique, l'université de Liège, le ministère de la Culture et de la Communication.

Directrice

Vanessa LEA

Comité éditorial

François BON Sandrine COSTAMAGNO Karim GERNIGON Vanessa LEA Monique OLIVE Marcel OTTE Michel VAGINAY Nicolas VALDEYRON

Comité scientifique

Michel BARBAZA, université de Toulouse, France Laurent BRUXELLES, INRAP, France Jacques CHABOT, université de Laval, Canada Jesús GONZÁLEZ URQUIJO, université de Cantabrie, Espagne Dominique HENRY-GAMBIER, CNRS, France Jacques JAUBERT, université de Bordeaux, France Béatrix MIDANT-REYNES, CNRS, France Karim SADR, université de Witwatersrand, Afrique du Sud Boris VALENTIN, université Paris I, France Jean VAQUER, CNRS, France Randall WHITE, université de New York, États-Unis

Traduction Magen O'FARRELL

Maquette, mise en page Yann BELIEZ

Couverture Fabien TESSIER

Les contributions sont à adresser à :

REVUE P@LETHNOLOGIE Vanessa LEA, chargée de recherche

TRACES - UMR 5608 du CNRS

Maison de la recherche 5 allées Antonio Machado 31058 Toulouse cedex 9, FRANCE

Téléphone : +33 (0)5 61 50 36 98 Télécopie : +33 (0)5 61 50 49 59 Courriel : vanessa.lea@univ-tlse2.fr



Cette manifestation et ses actes ont reçu le soutien de











HÉTÉROGÉNÉITÉS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA STRUCTURE DES OSSEMENTS ARCHÉOLOGIQUES PROVENANT DU SITE NÉOLITHIQUE DE CHALAIN 19 (JURA, FRANCE) INDUITES PAR LA CHAUFFE ET LA DIAGENÈSE

Ina REICHE

Résumé

Du matériel osseux, dont de nombreux fragments d'os brûlés, est souvent retrouvé sur les sites archéologiques. Afin d'évaluer leur potentiel informatif sur les modes de vie du passé, une étude comparative du matériel osseux brûlé et non-brûlé provenant du site lacustre 19 du lac de Chalain, Jura, France, a été effectuée. Les ossements ont été analysés par différentes méthodes physico-chimiques complémentaires (MEB-EDX, microPIXE/PIGE, IR-FT, DRX, MET-EDX) en tenant compte de leurs hétérogénéités chimique et structurelle. Grâce à cette approche « haute résolution », les altérations de la phase minérale osseuse induite par le chauffage et les processus de diagenèse dans les sols ont pu être révélées à l'échelle de l'échantillon.

Nos recherches ont permis de différencier les marqueurs caractéristiques de la diagenèse des échantillons et de leur chauffage. Les marqueurs de la chauffe pourraient servir d'indicateur quantitatif de la température de chauffage subie par l'os avant enfouissement. De plus, les résultats montrent des mécanismes d'altération différents selon une éventuelle chauffe de l'os avant enfouissement. Les profils de concentration déterminés par PIXE/PIGE sur des sections transverses permettent notamment de révéler un enrichissement en espèces chimiques exogènes au centre des échantillons chauffés, contrairement aux ossements non-brûlés qui montrent des concentrations en éléments exogènes plus importantes aux bords qu'au centre. Grâce à l'analyse structurale en microscopie électronique à transmission (MET) à l'échelle nanométrique, il a été possible de corréler les modifications spécifiques de la composition élémentaire à la taille des cristaux d'apatite contenus dans les échantillons.

Cette méthodologie peut dorénavant être appliquée à d'autres problématiques archéologiques telles que l'investigation de diverses pratiques funéraires ou de la domestication du feu sachant qu'elle est réalisable sur un petit nombre d'échantillons qui doivent par conséquent être soigneusement sélectionnés dans un corpus plus large pour être représentatifs.

Mots clés : ossements archéologiques, chauffe, diagenèse, Néolithique, microanalyse physico-chimique, FT-IR, microPIXE-PIGE, MET

Chauffe des os archéologiques et diagenèse

La mise en évidence d'une activité anthropique liée au feu ou à la chauffe - tant au niveau de son utilisation pour la transformation des objets que pour les activités de la vie quotidienne - intéresse au plus haut point l'archéologie et la Préhistoire car la maîtrise du feu représente une étape cruciale dans l'évolution culturelle et socio-économique humaine. Il est pour cette raison très important de découvrir des marqueurs significatifs contenus dans les objets mis au jour lors des fouilles archéologiques. Les ossements ou objets en os, ivoire ou bois de cervidé font partie des objets les plus couramment retrouvés sur les sites préhistoriques. Les vestiges osseux ou les pièces facturées en os peuvent parfois porter des traces de chauffe. L'élévation de température au cours de la chauffe des os se traduit par une modification de leur structure ainsi que de leur composition chimique et isotopique. Les méthodes d'analyse physico-chimique peuvent être utilisées pour révéler les signatures de la chauffe au sein du matériau. Cependant, les os archéologiques sont des biomatériaux nanocomposites complexes qui sont altérés par les processus de diagenèse et de taphonomie dans les sols archéologiques. Afin de différencier les modifications liées aux traitements thermiques de celles liées au processus diagénétiques, l'analyse des ossements archéologiques s'avère être un réel défi nécessitant des techniques complémentaires tant au niveau de l'élucidation de la structure qu'au niveau de l'étude des changements de la composition chimique à différentes échelles ; cette distinction ne pouvant se faire éventuellement qu'à l'échelle nanométrique. De plus, les altérations ne sont pas forcément homogènes au sein des échantillons osseux.

Cet article est donc plus particulièrement consacré à l'étude de la diagenèse de la phase minérale des ossements archéologiques brûlés à petite échelle, en utilisant des méthodes d'analyse à haute résolution afin de révéler les hétérogénéités induites par les différents processus. Ici sera présentée l'analyse physico-chimique d'ossements non-brûlés comparés à des os brûlés d'un même site archéologique, celui de la station 19 du lac de Chalain (3850 - 2900 av. J.-C., Jura, France) (fig. 2).

État des connaissances

Bref rappel de la structure osseuse

Les biomatériaux, comme l'os, la dentine ou l'ivoire, sont des matériaux composites ayant une structure très hiérarchisée aux niveaux macro- et microscopique et même nanométrique. Toutefois, les propriétés physicochimiques et mécaniques dépendent essentiellement de l'étroite imbrication des phases minérale et organique à l'échelle nanométrique (fig.1).



Fig. 1 - Schéma de la structure de l'os à différentes échelles.

Au niveau moléculaire, la phase organique des matériaux osseux est constituée à 90 % de collagène de type I (le tropocollagène) rigidifié par un remplissage extrêmement serré de cristallites d'hydroxylapatite carbonatée de formule générale (carb-HAP) qui constitue la phase minérale. Le collagène est une protéine, organisée en une triple hélice dont chacun des brins est constitué d'un enchaînement d'acides aminés (la séquence la plus représentée étant un enchaînement glycine, proline, hydroxyproline). Les molécules de collagène sont organisées de façon hiérarchique : les molécules se structurent en effet sous forme de fibrilles qui forment elles-mêmes des fibres. Dans la phase organique sont également présents des lipides et des

protéines non collagéniques (comme l'ostéocalcine) qui assurent l'interface entre la matrice organique collagénique et la phase minérale. Il est généralement admis que les cristaux d'apatite croissent au sein de la trame organique. Ces cristaux de carb-HAP ont une forme de plaquettes dont les dimensions restent encore controversées. Cui *et al.* (2007) indiquent des cristaux ayant pour dimensions 50 x 28 x 2 nm³.

Modifications des ossements au cours du chauffage

De nombreuses recherches ont déjà porté sur les altérations des matériaux osseux induites par la chauffe. Elles ont considéré aussi bien les modifications de l'aspect général des objets que celles de sa structure ou de sa composition chimique au niveau moléculaire. En général, un référentiel a été élaboré à partir d'os frais cortical, car il s'agit du type d'os qui se conserve le mieux dans le contexte archéologique (Shipman *et al.*, 1984 ; Baud & Tochon-Danguy, 1985; Stiner *et al.*, 1995 ; Michel *et al.*, 1996 ; Person *et al.*, 1996 ; Reiche *et al.*, 2007 ; Lebon, 2008).

Changement de l'aspect général des ossements

Le changement le plus apparent induit par la chauffe se produit au niveau de la couleur des ossements. Un os frais chauffé voit sa couleur évoluer d'un beige, marron clair via le noir vers un gris pour atteindre une coloration blanche. Une augmentation de la friabilité et de la porosité des objets se produit simultanément à ce changement de couleur. Les os altérés peuvent prendre d'autres teintes comme le bleu, le vert, le rouge ou le noir. Les teintes, sauf le bleu, ne sont pas obligatoirement dues à une chauffe des os mais à la présence de phases cristallines contenant du fer, du manganèse ou du cuivre (Reiche & Chalmin, 2008 ; Shahack-Gross et al., 1997). Généralement, deux stades de la chauffe peuvent être distingués : la carbonisation et la calcination. La carbonisation correspond à la formation de produits carbonés noirs à des températures comprises entre 280 et 650°C. La calcination se réfère à un processus de chauffage à des températures plus hautes (650°C et plus) formant des résidus gris ou blancs. Stiner et al. (1995) ont de plus défini des stades de chauffe plus élaborés, distinguant en tout 6 stades de chauffe allant du non-chauffé (0) vers la calcination (6).

Modifications de la structure et composition chimique

Les changements à l'échelle macroscopique sont liés à des modifications microscopiques, voire nanométriques, de la structure et composition chimique du matériau lors de la chauffe. D'abord le matériau montre des fissures et perd de l'eau. A partir de 170°C, la fraction organique se modifie puis se volatilise (Chadefaux & Reiche, 2009) ce qui se traduit d'un point de vue macroscopique par un brunissement. Vers 400°C, une grande partie de la matière organique a été carbonisée. L'os a donc une couleur noire. Les produits de la carbonisation sont éliminés au fur et à mesure qu'on monte en température jusqu'à 650°C. Les modifications de la phase minérale sont observées à partir de 500°C mais ne se traduisent pas par un changement de couleur. Elles consistent à la fois en la transformation de la carb-HAP mais aussi en l'amélioration de la cristallinité de l'apatite osseuse, c'est-à-dire une augmentation de la taille et une amélioration de la régularité des cristaux. La séparation des carbonates et des phosphates dans la carb-HAP formant une apatite plus pure et de la calcite se produit. Vers 600°C l'élimination des carbonates et des ions hydroxyles par dégagement de CO₂ et d'eau mène à la formation de la β-tri-calcium-phosphate $(\beta$ -Ca₃(PO₄)₂) et de la chaux (CaO) à côté de l'apatite.

Utilisant diverses techniques d'investigation comme la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT), la résonance paramagnétique électronique (RPE) ou la microscopie électronique à transmission (MET), des référentiels ont pu être établis permettant de détecter une transformation des os due à la chauffe et de déterminer les températures atteintes (Person *et al.*, 1996 ; Reiche *et al.*, 2007 ; Piga *et al.*, 2008 ; Lebon *et al.*, 2008). La détermination de la chauffe est soit basée sur le calcul d'un indice de cristallinité (CI ou SF) ou sur la taille moyenne de cristaux (en DRX ou MET) ou encore sur le déplacement des bandes spécifiques après décomposition des bandes vibrationnelles en IR-TF. Grâce à l'établissement de ce référentiel, il est possible d'évaluer la température approximative de chauffe atteinte par les os avant d'être enfouis. Il faut souligner que ces analyses se sont généralement intéressées à l'objet dans sa globalité et n'ont pas tenu compte des hétérogénéités éventuelles induites au sein du matériau par les différentes procédures de chauffe. Plusieurs stades de chauffe peuvent parfois être observés sur un même échantillon ancien. De plus, il faut noter que les processus diagénétiques dans les sols peuvent aussi conduire à la modification de la cristallinité des os anciens. C'est pourquoi il apparaît difficile de distinguer les modifications de cristallinité liées à ces processus diagénétiques de celles liées à des chauffes à basses températures (inférieures à 300°C). Néanmoins, une analyse de la forme et de la taille des cristaux par MET donne une détermination plus précise de la chauffe, tout au moins pour des températures supérieures à 500°C, car la morphologie des cristaux formés par chauffage est caractéristique et permet de distinguer très précisément la recristallisation par chauffage de celle obtenue par les processus géochimiques de diagénèse à basse température. Il est évident que d'autres paramètres tels que la couleur de l'échantillon ou d'autres objets brûlés retrouvés dans le même contexte archéologique sont également à considérer pour confirmer les résultats d'analyse obtenus.

Présentation du site d'étude

Plus de trente sites archéologiques ont été découverts durant les fouilles et prospections menées par P. Pétrequin et son équipe au lac de Chalain (fig. 2). Ce lac se trouve dans la Combe d'Ain, une vallée alluviale fermée, en Franche-Comté, au pied du Jura plissé. Il présente de longues séquences chronologiques de villages littoraux entre environ 3850 et 850 av. J.-C. Sept villages néolithiques, dans la fourchette chronologique de 3850 à 2650 av. J.-C., sont fouillés depuis une trentaine d'années par l'équipe de P. Pétrequin (Pétrequin & Pétrequin, 1988 ; Pétrequin, 1997 ; Pétrequin *et al.*, 1998).

Le lac de Chalain est situé à environ 500 m d'altitude (fig. 3), limite supérieure d'extension des cultures céréalières, et présente donc un exemple d'adaptation particulière des civilisations néolithiques à un climat rude. Les gisements correspondant aux villages archéologiques de Chalain ne sont pas répartis sur toute la périphérie du lac. La plupart des villages se trouve à l'ouest du lac, emplacement favorisé par un ensoleillement de longue durée et se situant à proximité des terres à céréales. Les sites sont séparés de la berge par une ceinture de marécages et les plates-formes littorales sont relativement larges. Les habitats sont concentrés dans les deux baies les plus proches des terres cultivables (Pétrequin & Pétrequin, 1988 ; Pétrequin, 1997; Pétrequin *et al.*, 1998). Les sites



Fig. 2 - a) Carte du Jura, France, avec le lac de Chalain et b) des sites archéologiques du Lac de Chalain, Jura, France. Reproduction avec la permission de P. Pétrequin.

de Chalain sont dans leur position topographique d'origine, avec un assèchement progressif lié à l'abaissement du niveau du lac à partir de 1904 (P. Pétrequin comm. pers.). Ces sites se trouvent excentrés par rapport aux épicentres des évolutions culturelles et en termes de densité de peuplement pour la période considérée. En effet, seules deux zones littorales de sites néolithiques, distantes de 12 km à vol d'oiseau, sont attestées dans cette région (celles du lac de Chalain et celles de lac de Clairvaux). Ils constituent un ensemble cohérent au niveau des modes



Fig. 3 - Photographie du lac de Chalain, I. Reiche 1998.

de vie et des modes d'exploitation de l'environnement. Le regroupement des recherches sur les sites de Chalain (abrégé CH) et de Clairvaux se justifie donc et permet de comparer l'évolution globale, notamment démographique et agricole, de communautés néolithiques. La situation géographique est favorable, car il s'agit d'une région bien délimitée, où les datations dendrochronologiques permettent de déterminer précisément les âges des villages contemporains ou successifs.

Des recherches pluridisciplinaires y ont été entreprises, afin d'exploiter les informations archéologiques, biologiques, chimiques et géologiques contenues dans les objets découverts (Pétrequin 1997). Les travaux de recherche sur les modifications dues à la chauffe et la diagenèse des vestiges osseux s'intègrent dans le cadre de ces investigations.

Les os sont exceptionnellement bien préservés sur l'ensemble du site de Chalain. Selon les observations archéologiques (P. Pétrequin, comm. pers.), les fragments d'os issus de la préparation des repas (boucherie et cuisine) ont été rejetés sur des dépotoirs devant l'entrée unique des maisons sur pilotis, construites sur sol inondable (fig. 4). Ces rejets (dont les restes osseux) tombent donc sur sol humide ou en eau peu profonde. Ils sont rapidement recouverts par des litières végétales apportées par l'homme pour stabiliser et assainir les sols extérieurs en période d'étiage. Après abandon des villages, il y a eu remontée du niveau du lac et dépôts de craies lacustres. Ces conditions ont favorisé la conservation des vestiges en milieu anoxique, plutôt immergé ou sous le niveau de la nappe phréatique. Ce milieu d'enfouissement favorise particulièrement la conservation des matériaux organiques.

Matériel osseux étudié

Malgré la conservation exceptionnelle des vestiges archéologiques dans des sites lacustres, les os retrouvés peuvent être plus ou moins altérés selon les conditions auxquelles ils ont été soumis suivant ou précédant leur abandon (Pétrequin *et al.*, 1998) :



Fig. 4 - Maison sur pilotis (4x8m²) construite au Lac de Chalain selon les modes opératoires de l'époque néolithique. Reproduction avec la permission de Pierre Pétrequin

Type 1 : une large quantité d'ossements a été brûlée suite à des incendies volontaires ou accidentels au moment de l'abandon des habitats littoraux, ou à des modes d'exploitation spécifiques du matériel osseux (cuisson de la viande, fabrication de la colle, ...). Ces ossements sont souvent retrouvés sous forme de petits fragments indéterminés. Type 2 : des ossements non-brûlés sont caractérisés par un remarquable état de conservation sans attaque superficielle et avec une bonne conservation de la matière organique et minérale.

Type 3 : des ossements qui ont subi une autre forme de dégradation présentent une matière organique semblant quasi-intacte. En revanche, la matière minérale osseuse est altérée à un tel point que les os peuvent être flexibles. Ceci est surtout le cas pour des ossements retrouvés en milieu saturé en eau.

Au cours de la campagne de fouille menée en 1998, quelques fragments d'os brûlés et non-brûlés de la station émergée 19 nous ont été confiés pour analyse. Conservés dans des conditions d'enfouissement semblables, les différents échantillons brûlés et nonbrûlés permettent d'étudier l'influence de la chauffe sur les processus diagénétiques et donc d'évaluer la valeur du potentiel informatif et la représentativité de ces deux types de vestiges.

Quatre fragments d'os non-brûlés, nommés AB_ CH19nb1-4, correspondant au type 2 de conservation et trois fragments d'os brûlés (type 1), nommés ABB_CH19b1-3, ont été analysés (fig. 5, tab. 1). Ils proviennent des couches H et K de la station 19 du site de Chalain datant de 3040 - 2970 av. J.-C. Ces couches correspondent à des villages avec des maisons à plancher rehaussé avec des sédiments de fumiers anthropiques présentant un faible pourcentage de carbonates de calcium déposé par le lac (fig. 6).

Approche physico-chimique « haute résolution »

L'ensemble de ce travail nous a conduit à appliquer un large arsenal de méthodes analytiques complémentaires car, pour pouvoir évaluer l'état de conservation d'un matériau osseux complexe et très hétérogène et interpréter les résultats obtenus d'une manière fiable, il est indispensable d'acquérir sur le même objet des informations quantitatives concernant la composition chimique et la répartition spatiale des éléments constitutifs, la cristallinité et la morphologie de ses



Fig. 5 - Photographies de os de la station Chalain 19 étudiés a - échantillons non-brûlés et b - échantillons brûlés.

phases cristallines. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un grand nombre de techniques complémentaires qui permettent de révéler les modifications de la structure et de la composition en éléments traces de l'os, de l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle nanométrique.



Fig. 6 - Stratigraphie de la station 19 du Lac de Chalain. Reproduction avec la permission de P. Pétrequin.

Site et référence				Etat de conservation visible
archéologique	Couche archéologique	Référence laboratoire	Nature de l'échantillon (1)	l'œil nu
19: CF106 H	Н	AB_CH19nb1	indéterminé	non-brûlé, brun
19: CE103 K1	K	AB_CH19nb2	indéterminé	non-brûlé, brun
			humérus gauche de	
19 : CJ100 K1	К	AB_CH19nb3	sanglier	non-brûlé, brun
19: CE103 K2	К	AB_CH19nb4	indéterminé	non-brûlé, brun
19 : CW120 HK	HK	ABB_CH19b1	indéterminé	brûlé, blanc
				brûlé, noir au centre et bleuté
19 : CQ 124 HK	HK	ABB_CH19b2	indéterminé	au bord
				brûlé, noir au centre et gris au
19: DF126 HK	HK	ABB_CH19b3	indéterminé	bord

(1) Rose-Marie Arbogast est remerciée d'avoir déterminé le type d'os analysé.

Tab. 1 - Caractéristiques et nominations des échantillons d'os sélectionnés pour l'étude.

Les données obtenues sur les échantillons archéologiques sont ensuite comparées à celles obtenues sur un os frais de référence afin d'évaluer l'état de conservation. Lorsque l'os archéologique montre des caractéristiques similaires à l'os frais (composé des mêmes phases, répartition homogène des éléments constitutifs, faible cristallinité de carb HAP), on suppose qu'il est bien conservé.

La microscopie électronique à balavage (MEB) couplée à un système d'analyse par spectroscopie de rayons X, dispersive en énergie (EDX) est utilisée pour observer et analyser les inclusions précipitées dans la matrice osseuse lors de leur altération. Cette technique permet de distinguer les éléments constitutifs de la matière osseuse et les espèces chimiques contenues dans les inclusions, sans toutefois permettre la détection des éléments traces. Cette teneur en éléments traces est obtenue par l'analyse très sensible réalisée par spectroscopie de rayons X et gamma induits par un microfaisceau de protons (microPIXE/PIGE) à l'aide de l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Elémentaire (AGLAE) du LC2RMF. Cette technique permet aussi de mettre en évidence la répartition spatiale des éléments (majeurs, mineurs et traces) grâce à la mesure de profils de concentration. La MET permet d'analyser directement la structure des

monocristaux de taille nanométrique. Cette technique est utilisée en complément à la DRX et la IR-FT, méthodes permettant l'analyse structurale et moléculaire des échantillons d'une manière globale. De plus, le *splitting factor* SF(IR)¹, couramment utilisé en archéologie pour estimer l'état de conservation des échantillons et une éventuelle chauffe, est calculé à partir des spectres IR-FT. Les modes opératoires des techniques et les conditions d'analyse sont décrits en détail dans le mémoire de thèse et les articles : Reiche (2000), Reiche *et al.* (1999, 2002a, 2002b, 2003, 2007).

Résultats d'observation et d'analyse physicochimique à différentes échelles

Les ossements non-brûlés du village néolithique de Chalain 19

Les os de Chalain 19 sont bien conservés, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de carb-HAP peu cristallisée et d'une fraction collagénique. L'indice de cristallinité SF (IR) calculé selon le référentiel de Reiche *et al.* (2003) des quatre échantillons varie de 2.3 à 2.5 et reste donc très proche de celui de l'os frais (2,0) (fig. 7). La composition élémentaire des quatre échantillons d'os non-brûlés, mesurée par microPIXE/PIGE, est présentée dans le tableau 2. Les os sont tous enrichis en Ca par rapport au P en comparaison avec la référence d'os frais ;

¹ Le calcul d'un indice de cristallinité déduit du spectre IR est très utilisé en archéométrie afin de mettre en évidence les modifications de l'os lors de la diagenèse (Termine & Posner 1966 ; Shemesh 1990; Weiner *et al.* 1993 ; Michel *et al.* 1996; Sillen & Parkington 1996 ; Wright & Schwarcz 1996). Cet indice est basé sur la séparation des bandes correspondant aux vibrations des groupements phosphates v_4 vers 560-600 cm⁻¹ représentées en mode absorbance. Cet indice ou « splitting factor » (SF) est calculé à partir de l'intensité des absorbance à 605 et 565 cm⁻¹ : SF = (A(605 cm⁻¹) + A(565 cm⁻¹))/ A(base).

Les SF mesurés par (Sillen & Parkington 1996) varient de 2,80 pour un os moderne de vache non traité, à 5,33, pour le même os une fois brûlé. *Cet indice SF ne représente qu'une indication globale de la cristallinité*. En effet, d'autres bandes d'absorption peuvent être superposées aux bandes des phosphates (celles des sulfates par exemple), mais nous utiliserons cet SF uniquement pour estimer l'avancement de la cristallinité dans les cas ne nécessitant pas une mesure plus précise, par microscope électronique à transmission.

	AB_CH19nb1		AB_CH19nb2	AB_CH19nb3		AB_CH19nb4		MB (Os moderne de)
								mouton)	
	Concentration	Gamme	Concentration	Concentration	Gamme	Concentration	Gamme	Concentration	Gamme
	moyenne (ppm)		moyenne (ppm)	moyenne (ppm)		moyenne (ppm)		moyenne (ppm)	
		(ppm)			(ppm)		(ppm)		(ppm)
F	2800±100	2400-3400	non analysé	2000±100	1000-4000	3600±100	2100-6300	550	0-1200
Na	7200±900	6000-8420	3000±300	2800±330	1400-3900	5700±900	4100-9050	8500	7600-9100
Mg	1500±30	900-1700	-	1000±170	650-1250	1500±320	960-2500	7800	7200-8700
A	630±320	140-1640	-	640±120	-	850±350	200-3800	-	-
S	-	-	1700±160	6300±220	3800-10000	2900±	180-12100	-	-
Р	176000±1000	168000-182000	160900±480	152000±1000	146000-157000	178000±1400	171000-204000	179 000	178000-180000
S	4300±300	2100-18400	2300±100	8100±220	2300-32400	3900±600	2200-18200	1600	1200-1900
а	450±15	120-690	160±60	200±80	100-230	220±60	70-410	750	650-820
Ca	404000±2800	379000-417000	427000±1300	419000±3800	380000-431000	390500±2300	353000-405000	384000	382000-386000
Mn	220±10	170-260	360±10	280±10	200-380	370±20	300-580	-	
Fe	5600±200	4000-7300	6200±180	10700±300	5200-33800	7100±250	3100-18800	-	
Zn	220±10	160-330	260±10	300±10	200-400	160±800	90-350	130	120-140
9	190±10	130-230	130±10	150±10	130-170	140±10	90-190	250	180-280
Ca/ P	2,5	3	2,7	2,8		2,2		2,1	2,1-2,2

Tab. 2 - Composition élémentaire moyenne et gamme de concentration des ossements non-brûlés analysés par PIXE/PIGE provenant du site CH19 et de l'os moderne de mouton. - = en dessous de la limite de détection de la méthode.

ils contiennent également de nombreux éléments traces comme le fer, le manganèse, l'aluminium, le silicium, le soufre et le fluor dans des concentrations supérieures à celles mesurées dans l'os frais.



Fig. 7 - Spectres IR-TF des os non-brûlés (AB_CH19nb1_4).

Les analyses par DRX et IR-TF ont quant à elles mis en évidence la présence de calcite (CaCO₃) et de phases secondaires telles que la boehmite (AlO(OH)). De plus, comme l'a montré l'analyse par MEB-EDX, tous les échantillons d'os non-brûlés contiennent localement des microcristaux à base de sulfure de fer dans les pores ou les fissurations. Ces microcristaux, mesurant environ un μ m, de stœchiométrie variant entre FeS_{1.5} et FeS₂, forment généralement des agrégats d'une taille comprise entre 5 et 20 μ m (fig. 8). Cette pyrite observée est de forme particulière, framboïdale ou botroïdale. Le diamètre moyen peut être fixé à 10 μ m, ce qui est cohérent avec d'autres « framboises » à base de pyrite observées en différents milieux géochimiques (Wilkin et al., 1996).



Fig. 8 - Micrographie électronique (en mode électrons rétrodiffusés) montrant une des nombreuses inclusions de sulfure de fer dans les pores de l'os AB_CH19nb3. Les agrégats à base de microcristaux ont généralement une taille comprise entre 10 et 20 μ m et les microcristaux individuels une taille de 1 à 2 μ m. La stœchiométrie moyenne des sulfures de fer dans cet échantillon correspond à FeS_2.

Les répartitions spatiales des éléments chimiques ont été mesurées sur des coupes transverses d'échantillons osseux. Les résultats des profils de concentration des fragments d'os sont donnés pour l'échantillon AB_CH19nb3 (fig. 9a-b). Plusieurs types de profils de concentration ont été déterminés sur les sections d'os : plat (répartition homogène des concentrations) ; irrégulier ; en U (montrant un enrichissement à partir du périoste et de l'endoste) ; en U inversé (présentant des teneurs inférieures vers le périoste et l'endoste par



Fig. 9 - a-b - Profils de concentration des éléments constitutifs d'un os non-brûlé (AB_CH19nb3) déterminés par microPIXE/ PIGE à la ligne du microfaisceau extrait à l'accélérateur AGLAE.

rapport au centre) ; décroissant à partir du périoste ; croissant à partir du périoste.

En général, les os non-brûlés sont caractérisés par une bonne préservation de la matière minérale, même si de nombreux éléments traces comme le fluor, le fer, le manganèse, l'aluminium, le silicium, le zinc ont été incorporés et d'autres lessivés (le sodium, le magnésium) lors de la diagenèse. Les espèces chimiques exogènes sont dans ce cas substituées ou adsorbées à la surface des phases osseuses. La conservation de la phase organique de ces échantillons a été évaluée grâce à la présence de bandes caractéristiques dans le spectre IR-TF (fig. 7). Leur amplitude et rapport correspondent globalement à ceux de l'os frais. La phase organique semble donc bien conservée, même si une partie de l'azote constitutif du collagène a vraisemblablement été lessivée.

Les ossements brûlés du village néolithique de Chalain 19

Les os brûlés de Chalain sont constitués d'HAP bien cristallisée et contiennent très peu de matière organique selon le spectre IR-TF et les diffractogrammes sur poudre (fig. 10a-b). Ils sont fortement modifiés par rapport à l'os frais. Contrairement aux os non-brûlés, les échantillons montrent une perte quasi-complète de la structure



Fig. 10 - a Spectre IR-TF d'un os brûlé (bord et centre de l'échantillon CH19b3) et b. diffractogrammes de poudres. a) ABB_CH19b2, b) ABB_CH19b3 et c) ABB_CH19b1).



histologique et une porosité élevée évaluée au MEB. Les indices de cristallinité calculés sont supérieurs à celui d'un os frais (2,0) et à ceux des os non-brûlés du même site (2,3-2,5) avec des valeurs de moyennes de 4,5 pour ABB_CH19b1, 2,8 pour ABB_CH19b2 et 3,2 pour ABB_CH19b3.

Les os contiennent, outre les éléments constitutifs, des éléments traces provenant du milieu d'enfouissement (tab. 2). Le fer, le manganèse, le zinc, le strontium et le baryum ont été détectés à des concentrations supérieures à celles qui caractérisent l'os moderne. Les os se sont légèrement enrichis en calcium. Des traces de carbonates de calcium exogènes (CaCO₃) sont d'ailleurs détectées dans certains échantillons.

La répartition spatiale des éléments a été étudiée dans



Fig. 11 - a-b-c - Profils de concentration des éléments constitutifs d'un os brûlé (ABB_CH19b3) en microPIXE/PIGE à la ligne du microfaisceau extrait à l'accélérateur AGLAE.

le cas d'un os brûlé, ABB_CH19b3. Les profils de concentration du calcium et du phosphore montrent une perte préférentielle du calcium par rapport au phosphore vers le bord de l'os. Un nouveau type de répartition élémentaire de forme croissante du bord vers l'intérieur de l'échantillon a été observé pour un certain nombre d'espèces chimiques exogènes telles que le fluor, le soufre, le fer et le manganèse (fig. 11a-c).

Par ailleurs, des inclusions de pyrite de stœchiométrie FeS_{2} ont été détectées dans les fissures, équivalentes à celles observées dans les os non-brûlés du même site. Ces inclusions sont également présentes sous forme de microcristaux agglomérés. Ces agrégats framboïdaux ont une taille d'environ 20 µm et les cristaux individuels qui les constituent mesurent de 1 à 2 µm (fig. 12).

Comme un des os brûlés a montré plus particulièrement une répartition élémentaire non évidente sous forme de U inversé pour des éléments exogènes, des observations au MET ont été réalisées sur un prélèvement d'un échantillon présentant des traces de chauffe homogènes (ABB_CH19b1, fig.13a), ainsi qu'aux bords et au



Fig. 12 - Micrographie électronique (en mode électrons rétrodiffusés) montrant une inclusion de pyrite (FeS_2) dans une fissure de l'échantillon brûlé ABB CH19b3.



Fig. 13 - Micrographie électronique d'un échantillon a) brûlé (ABB_CH19b1), b) du bord et c) du cœur de l'objet ABB_CH19b3.

cœur d'un échantillon présentant des hétérogénéités de chauffe (ABB_CH19b3, fig.13b-c). Il est espéré que des phénomènes d'enrichissement particuliers peuvent être reliés à une cristallinité fortement variable à l'intérieur des os. Les micrographies électroniques montrent des cristaux de grande taille avec une morphologie polygonale dans l'échantillon brûlé homogène (ABB_ CH19b1) et proche de la surface de l'échantillon brûlé hétérogène (ABB_CH19b3), tandis qu'au cœur du dernier échantillon des cristaux irréguliers ou de forme aciculaire ont été mis en évidence. De plus, très localement des phases cristallines riches en F, probablement sous forme de CaF₂, ont été détectées.

Discussion

Comparaison des os non-brûlés et brûlés de la station 19 du Lac de Chalain

Le milieu inondable du village de Chalain 19 peut être considéré comme hydrologiquement fluctuant. Des périodes d'immersion ont alterné avec des périodes d'émersion, ce qui laisse donc supposer un flux important de matière comme R.E.M.Hedges & A.R. Millard (1995), le proposent pour ce type de conditions. Lors de l'immersion, un apport saisonnier de matière dissoute dans l'eau et des processus de dissolution/ hydrolyse et de recristallisation/repolymérisation ont lieu, tandis que lors de l'émersion, il y a lessivage d'éléments et précipitation de phases secondaires par sursaturation. L'érosion, si elle intervient, devrait mener à des échantillons relativement poreux, recristallisés et carbonatés, car le site se trouve en milieu riche en craie lacustre.

Les signes d'altération dans le cas des os non-brûlés sont la modification faible de leurs phases minérale et organique. Ils présentent de nombreuses espèces chimiques exogènes adsorbées ou substituées dans la matière osseuse. En revanche, les os brûlés sont fortement altérés quant à leur phase organique et la phase minérale a également subi des transformations induites par le chauffage avant enfouissement ; ils présentent une phase minérale recristallisée relativement « pure » sans matière organique conservée. D'une part les espèces chimiques exogènes sont davantage piégées dans les porosités, formées par la dégradation de la matière organique et la recristallisation de l'apatite lors du chauffage, sous forme de différentes inclusions telles que la pyrite et la calcite, en comparaison avec les os non-brûlés et d'autre part, la cristallinité élevée de l'apatite des os brûlés les rend moins sensibles aux processus de dissolution-recristallisation, ce qui limite l'insertion et l'adsorption d'éléments exogènes dans l'apatite osseuse.

La formation de pyrite, observée dans les deux types d'os brûlés et non-brûlés, a lieu directement après le dépôt des os dans les sédiments superficiels. La couche

	ABB_CH19b1	ABB_CH19b2	ABB_CH19b3		MB (Os moderne de mouton)		
	_	_	_	Gamme de			
	Concentration	Concentration	Concentration	concentration	Concentration	Gamme	
	moyenne (ppm)	moyenne (ppm)	moyenne (ppm)	(ppm)	moyenne ppm)	(ppm)	
F	510±100	4520±100	1670±100	600-2500	550	0-1200	
Na	5110±600	9500±900	8800±900	6950-11800	8500	7600-9100	
Mg	900±300	1600±260	-	-	7800	7200-8700	
A	-	1700±170	-	-	-	-	
Si	2500±220	-	-	-	-	-	
Р	186000±2800	178000±2000	180000±1260	172000-189000	179 000	17,8-18,0 %	
S	1280±170	1760±130	2670±180	800-4250	1600	1200-1900	
a	1220±120	290±80	570±90	200-810	750	650-820	
Ca	396000±6700	399000±5200	405300±3200	389000-417000	384000	38,2-38,6 %	
Mn	20±10	200±10	110±15	25-180	-		
Fe	380±30	1120±10	3500±100	310-8020	-		
Zn	40±5	710±10	440±20	110-1740	130	120-140	
Sr	120±10	200±10	240±20	10-330	250	180-280	
Ca/ P	2,1	2,2	2,3		2,1		

Tab. 3 - Composition élémentaire moyenne des os de Chalain 19 brûlés déterminée par PIXE/PIGE. ± en dessous de la limite de détection de la méthode.

		température estimée à	température de	température de chauffe estimée par
		partir de la couleur de	chauffe estimée par	l'analyse des diffractogrammes de RX
échantillon	couleur	l'échantillon (°C)	SF(IR) (°C)	(°C)
ABB_CH19b1	blanc	700-940	800-940 (4,5 ± 0,1)	700
ABB_CH19b2	brun noir bleuté	400	300-400 (2,8 ± 0,1)	300
ABB_CH19b3	noir gris	500-600	500-600 (3,2 ± 0,1)	550

Tab. 4 - Estimation de la température de chauffage des échantillons archéologiques à partir de l'analyse des diffractogrammes de poudres, du référentiel établi par la spectroscopie infrarouge (Reiche *et al.*, 2007) et de la couleur des échantillons.

archéologique donnée a donc été couverte par un dépôt de carbonate de calcium par sédimentation. Lors des premières années d'enfouissement, le milieu a dû être suffisamment réducteur avec une abondance de matière organique, riche en soufre et en fer pour favoriser la formation de pyrite. Comme dans de nombreux cas déjà observés (Turner-Walker, 1999), la pyrite reste par la suite stable et est retrouvée sous sa forme de « framboises » dans ces ossements, même après émersion du site, et donc oxydation comme c'est le cas à Chalain 19 à partir de 1904 à cause d'un assèchement progressif lié à l'abaissement du niveau du lac. Cela correspond assez bien à la situation environnementale déterminée par des études d'oscillations climatiques reconstituées à partir des fluctuations du niveau des lacs et la corrélation de ces données avec celles des teneurs de l'atmosphère en ¹⁴C résiduel (Arbogast et al., 1996). Selon ces travaux, l'installation des villages néolithiques serait étroitement liée aux fluctuations climatiques ; la dynamique d'occupation des rivages serait par conséquent réglée par les fluctuations du niveau du lac.

Nous pouvons conclure que les os non-brûlés et brûlés montrent des caractéristiques communes qui sont liées au milieu géochimique où ils sont enfouis. Un exemple est la présence de pyrite dans les deux cas. Ils présentent également des différences de préservation qui sont dues au chauffage des uns par rapport aux autres. Les os brûlés sont plus poreux car ils ne contiennent quasiment plus de matière organique ; par conséquent, de nombreuses inclusions sont piégées dans leur structure. Relativement peu d'espèces chimiques sont absorbées ou substituées dans les cristaux d'apatite suite à l'augmentation de leur taille par la chauffe. Les os non-brûlés sont moins poreux et contiennent encore de la matière organique. Les espèces chimiques exogènes se trouvent adsorbées ou dans des inclusions dans les canaux encore intacts.

Estimation des températures de chauffe subies par les os brûlés avant enfouissement par évaluation de la cristallinité de l'apatite osseuse

D'après notre référentiel (Reiche, 2000 ; Reiche *et al.*, 2007), l'os ABB_CH19b1 a été chauffé au minimum

à 700°C, ABB_CH19b2 à 300°C et ABB_CH19b3 à 550°C. Les os ont donc atteint avant leur enfouissement des températures relativement élevées, correspondant bien à celles obtenues dans des foyers ou dans un incendie (Bennett, 1999). Le référentiel est cependant limité à des températures supérieures à 300°C, car les modifications de la phase minérale seule restent imperceptibles en dessous de cette température (Chaudefaux & Reiche, 2009). C'est la raison pour laquelle l'os ABB_CH19b2 peut également avoir atteint sa cristallinité à cause des processus d'altération dans les sols. Néanmoins son aspect superficiel et sa couleur indiquent aussi une chauffe. La couleur blanche des os est obtenue uniquement à partir de 700°C, ce qui confirme que seul l'os ABB_CH19b1 a été chauffé au moins à 700°C.

La cristallinité de l'apatite des os brûlés montre qu'ils ont subi différents processus avant et aussi après enfouissement. L'os ABB_CH19b1, chauffé au moins à 700°C, aurait été directement en contact avec la source de chaleur, c'est-à-dire qu'il a été directement brûlé, pour atteindre cet état de recristallisation. Quant aux échantillons ABB_CH19b2 et b3, plusieurs hypothèses de processus peuvent être émises. Soit les os ont été enfouis et puis chauffés lors d'un incendie, soit ils ont été jetés dans un foyer qui peut atteindre ces températures. En effet, Bennett (1999) a montré que les couches de sable et d'argile peuvent atteindre des températures de 400-500°C à 5 cm de profondeur lors de feux dans le foyer ou de feux naturels.

Hétérogénéité des effets de la chauffe sur les os mise en évidence par la mesure de profils de concentration microPIXE/PIGE

Les analyses microPIXE/PIGE permettent de mettre en évidence la répartition des éléments chimiques dans les vestiges osseux à l'état majeur, mineur et trace. Différents types de répartition peuvent ainsi être observés en fonction de l'élément considéré et aussi de l'état de l'os avant enfouissement (brûlé ou non-brûlé). En effet, des répartitions élémentaires sous forme de U inversé, c'est-à-dire avec une concentration de l'élément considéré plus forte au cœur de l'échantillon que vers

les bords externes, n'ont que très rarement été observées sur des coupes d'os anciens. Deux phénomènes peuvent a piori conduire à un tel type de profil. Lorsqu'il s'agit d'un élément constitutif de l'os comme le sodium ou le magnésium, leur lessivage durant la diagenèse peut former de tels profils. En ce qui concerne des éléments exogènes, le phénomène est plus complexe à expliquer. Il semblerait que ce type de profil ne soit observé généralement que sur des ossements brûlés présentant des hétérogénéités des transformations par la chauffe. Due à la diffusion de la chaleur, notamment pour des chauffes de courte durée, la chaleur n'a pas transformé la structure et la composition chimique de l'échantillon osseux d'une façon homogène. La surface de l'échantillon atteint des températures plus élevées que son coeur. Par conséquent la perte de matière organique et la recristallisation de l'apatite osseuse induite par la chaleur sont plus avancées aux bords qu'au centre de l'objet. La perte différentielle des produits de combustion limite la croissance des cristallites d'apatite. Les cristaux atteignent des tailles plus grandes vers le bord de l'échantillon qu'au centre. C'est pour cette raison que les espèces chimiques exogènes telles que le fluor, le fer ou le soufre qui se trouvent dans l'eau interstitielle dans le milieu d'enfouissement peuvent se fixer préférentiellement sur les petits cristaux du centre présentant une surface spécifique bien plus grande (100 à 200 m².g⁻¹) que les gros cristaux au bord des échantillons poreux. De plus, les petits cristallites au coeur présentent une solubilité plus grande que les gros cristaux ce qui leur permet une réaction plus importante par dissolution-recristallisation avec les espèces chimiques du milieu. Cependant, mêmes des os non-brûlés pourraient présenter ce type de profil pour des éléments chimiques exogènes, notamment si dans l'histoire de l'objet les conditions d'enfouissement ou de conservation ont changé et des phénomènes de dissolution- recristallisation ont eu lieu préférentiellement à la surface des objets. L'observation des profils de concentration sous forme de U inversé à elle seule ne suffit donc pas pour prouver une chauffe des échantillons osseux ; elle peut cependant conforter d'autres indices de chauffe tels que l'observation d'une cristallinité élevée.

L'observation des mêmes tendances de répartition des éléments au sein des os brûlés d'un autre site néolithique lacustre corrobore ces résultats. Dans le cadre de nos travaux de recherche, nous avons eu l'opportunité de disposer de trois échantillons d'os prélevés dans un autre site néolithique de Gletterens (Lac de Neuchâtel, Suisse) grâce à Denis Ramseyer (Service Archéologique Cantonal, Fribourg). Ces ossements, datés des environs de 3000 ans av. J.-C. appartiennent probablement à de petits vertébrés. Cet habitat est entièrement piégé dans une épaisse couche de sable fin et les vestiges sont restés dans une couche humide au niveau d'une nappe phréatique, ce qui expliquerait leur bonne conservation (Reiche *et al.*, 2002).

Conclusions et perspectives archéologiques

Cette étude a permis de montrer l'importance de l'analyse à l'échelle micro- ou même nanométrique des os brûlés anciens pour l'archéologie afin de comprendre les processus diagénétiques et d'évaluer leur potentiel informatif. Les os brûlés se conservent également bien dans le contexte archéologique, mais montrent des modifications diagénétiques spécifiques ; ils peuvent donc aussi être utilisés pour déduire certaines informations archéologiques. La méthode de Rose-Marie Arbogast consistant à utiliser le nombre d'os dans une couche archéologique à Chalain pour évaluer la part de la chasse et de l'élevage dans les régimes alimentaires des hommes au Néolithique est possible même en utilisant des os brûlés (Arbogast, 1997; Arbogast & Pétrequin, 1997).

De plus, nos résultats montrent qu'un facteur important dans la compréhension des modifications induites par la chauffe est la prise en compte des hétérogénéités de la structure et la composition chimique osseuse résultantes. L'étude par la réalisation de différentes analyses au coeur et au bord des échantillons permet non seulement d'obtenir des renseignements sur l'éventuelle chauffe des objets et sur les températures atteintes, mais également d'affiner les informations déduites notamment sur les modes précis de chauffe (de longue ou courte durée, flamme directe, incendie, combustions multiples dans foyer, ...), car cette approche permet de déterminer et de localiser très précisément les modifications du chauffage subi.

Il serait intéressant d'élaborer un référentiel d'os chauffé qui tiendrait compte de différents traitements thermiques et aussi qui permettrait une détection plus fine des modifications de la phase organique à plus basse température induites par la chauffe (Chadefaux & Reiche, 2009). Il serait envisageable de réaliser une série d'expériences de chauffage d'ossements afin de modéliser les relations entre les types d'altération (taille et morphologie des cristaux, répartition des espèces chimiques, indice de cristallinité, couleur). Ce nouveau référentiel pourrait permettre d'affiner l'étude de différentes problématiques archéologiques, comme par exemple celle des pratiques funéraires par incinération, ou celle de la domestication du feu.

Remerciements

Je remercie Yves Adda, Céline Chadefaux, Laurent Charlet, Lidia Favre-Quattropani, Michel Menu, Alix Peaudecerf, Martine Regert et Colette Vignaud pour leur soutien et aide à la réalisation de ces travaux ainsi que plus particulièrement Pierre Pétrequin de m'avoir fourni les échantillons d'os et les précisions sur leur contexte archéologique.

Auteur

Ina Reiche

Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France (LC2RMF) UMR 171 CNRS, Palais du Louvre, 14 quai François Mitterrand - 75001 Paris ina.reiche@culture.gouv.fr

Références

Arbogast R.-M., Magny M. & Pétrequin P. 1996 - Climat, cultures céréalières et densité de population au Néolithique : Le cas des Lacs du Jura Francais de 3500 à 2500 av. J.-C. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 26 : 121-144. Arbogast R.-M. 1997 - La grande faune de Chalain 3. *In* : *Les sites littoraux néolithiques de Clairvaux-les-Lacs et de Chalain (Jura), Chalain station III. 3200-2900 av. J.-C.*, P. Pétrequin (ed). Paris, Editions de la Maison des Sciences de l'Homme, 2 : 641-691.

Arbogast R.-M. & Pétrequin P. 1997 - Approvisionnement carné et équilibres agropastoraux : l'exemple des communautés lacustres du Néolithique final de Chalain « Station 3 » (Jura, France). *Anthropozoologica* 26,25 : 391-398.

Baud C.A. & Tochon-Danguy H.J. 1985 - Les caractéristiques physico-chimiques de l'ivoire et leurs modifications par traitement thermique. *Bulletin de l'association pro Aventico*, 29 : 49-52.

Bennett J.L. 1999 - Thermal alteration of buried bone. Journal of Archaeological Science, 26 : 1-8.

Chadefaux C. & Reiche I. 2009 - Archaeological bone from macro- to nanoscale. Heat-induced modifications at low temperatures. *Journal of Nano Research*, 8 : 157-172.

Cui F.-Z., Li Y. & Ge J. 2007 - Self-assembly of mineralized collagen composites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 57 : 1-27.

Gupta H., Wagermaier W., Zickler G.A., Ra-Ben Aroush D, Funari S.S., Roschger P., Wagner D. & Fratzl P. 2005 - Nanoscale deformation mechanism in bone ». *NanoLetters*, 5 : 2108-2111.

Hedges R.E.M. & Millard A.R. 1995 - Bones and groundwater: towards the modelling of diagenetic processes. *Journal of Archaeological Science*, 22 : 155-164.

Lebon M. 2008 - Caractérisation par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des ossements chauffés en contexte archéologique - Comparaison entre référentiel moderne et matériel fossile, implications diagénétiques, Thèse de doctorat, Muséum National d'Histoire Naturelle, 339 pp. Michel V., Ildefonse P. & Morin G. 1996 - Chemical and structural changes in *cervus elaphus* tooth enamels during fossilization (Lazaret cave) : a combined IR and XRD rietveld analysis. *Applied Geochemistry*, 10 : 145-159.

Person A., Bocherens H., Mariotti A. & Renard M. 1996 - Diagenetic evolution and experimental heating of bone phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126 : 135-149.

Pétrequin P. & Pétrequin A.M. 1988 - Le Néolithique des Lacs. Préhistoire des lacs de Chalain et de Clairvaux (4000-2000 av. J.-C.). Paris, éditions Errance, 285 pp.

Pétrequin P. (dir.) 1997 - Les sites littoraux néolihiques de Clairvaux-Les-Lacs et de Chalain (Jura) III. Chalain Station 3. 3200-2900 av. J.-C. Paris, Edition de la Maison des Sciences de l'Homme, 2 vol.

Pétrequin P., Arbogast R.-M., Bourquin-Mignot C., Lavier C. & Viellet A. 1998 - Demographic growth, environmental changes and technical adaptations : responses of an agricultural community from the 32nd to the 30th centuries BC. *World Archaeology*, 30 : 181-192.

Reiche I., Favre-Quattropani L., Calligaro T., Salomon J., Bocherens H., Charlet L. & Menu M. 1999 - Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and methods in Physics*, 150 : 656-662.

Reiche I. 2000 - Processus physico-chimiques d'altération des ossements et ivoires anciens. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI., 278 pp.

Reiche I., Vignaud C., Favre-Quattropani L. & Menu M. 2002a-Fluorine analysis in biogenic and geological apatite by analytical transmission electron microscopy and nuclear reaction analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 20 : 211-231.

Reiche I., Vignaud C. & Menu M. 2002b - Crystallinity of ancient bone and dentin. New insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry*, 44 : 447-459.

Reiche I., Favre-Quattropani L., Vignaud C., Bocherens H., Charlet L. & Menu M. 2003 - A multi-analytical study of bone diagenesis : the Neolithic site of Bercy (Paris, France). *Measurement Science and Technology*, 14 : 1608–1619.

Reiche I., Chadefaux C, Vignaud C. & Menu M. 2007 -Les matériaux osseux archéologiques Des biomatériaux nanocomposites complexes. *L'actualité chimique*, 312-313 : 86-92.

Reiche I. & Chalmin E. 2008 - Synchrotron radiation and cultural heritage : combined XANES/XRF study at Mn K-edge of blue, grey or black coloured palaeontological and archaeological bone material. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 : 799–806.

Shahack-Gross R., Bar-Yosef O. & Weiner S. 1997 -Black-coloured bones in Hayonim Cave, Israel : differentiating between burning and oxide staining. *Journal of Archaeological Science*, 24 : 439-446.

Shemesh A. 1990 - Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2433-2438.

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

Sillen A. & Parkington J. 1996 - Diagenesis of bones from Eland's Bay Cave. *Journal of Archaeological Science*, 23 : 535-542.

Stiner M.C., Kuhn S.L. Weiner S. & Bar-Yosef O. 1995 -Differential burning, recrystallisation, and fragmentation of archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 22 : 223-237.

Termine J. D. & Posner A. S. 1966 - Infrared determination of the percentage of crystallinity in apatite calcium phosphates. *Nature*, 211 : 268-270.

Turner-Walker G. 1999 - Pyrite and bone diagenesis in terrestrial sediments : Evidence from the West Runton Freshwater Bed. *Bulletin of the geological Society of Norfolk*, 48 : 3-26.

Wagermaier W., Gupta H., Gourier A., Burghammer M., Roschger P. & Fratzl P. 2006 - Spiral twisting of fiber orientation inside bone lamellae. *BioInterphases*, 1 : 1-5.

Weiner S., Goldberg P. & Bar-Yosef O. 1993 - Bone preservation in the Kebara Cave, Israel using On-Site Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, 20 : 613-627.

Wilkin R.T., Barnes H.L. & Brantley S. L. 1996 - The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments : An indicator of redox conditions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60 : 3897-3912.

Wright L. E. & Schwarcz H. P. 1996 - Infrared and isotopic evidence for diagenesis of bone apatite at Dos Pilas, Guatemala : Palaeodietary implications. *Journal of Archaeological Science*, 23 : 933-944.

Pour citer cet article

Reiche I. 2010 - Hétérogénéités de la composition chimiqueet de la structure des ossements archéologiques provenant du site néolithique de Chalain 19 (Jura, France) induites par la chauffe et la diagenèse. *In* : Taphononomie des résidus organiques brûlés et des structures de combustion en milieu archéologique, Théry-Parisot I., Chabal L. & Costamagno S. (eds). Actes de la table ronde, Valbonne, 27-29 mai 2008. P(@lethnologie, 2: 133-148.

www.palethnologie.org



