

Calibrer la datation ^{14}C -AMS des phytolithes : implications archéologiques et paléo-environnementales.



Contexte de la recherche

Les phytolithes sont des particules de silice amorphe micrométriques qui précipitent dans et entre les cellules des plantes vivantes. A la mort de la plante, les phytolithes intègrent les sols, ou sont exportés vers le réseau hydrographique et les sédiments. Ces particules ubiquistes, bien préservées en milieux oxydants, sont utilisées pour tracer différents paramètres environnementaux d'importance. Par exemple, les concentrations et les compositions géochimiques (Ge/Si, $\delta^{30}\text{Si}$) des phytolithes dans les différents réservoirs du système terrestre (végétation, sol, eau, sédiment) permettent de quantifier stocks et flux au sein du cycle du silicium (Si) (e.g. Struyf et al., 2006; Opfergelt et al., 2010) qui est intimement lié au cycle global du carbone (C) via l'altération chimique des silicates (e.g. Street-Perrott and Barker, 2008). Par ailleurs les phytolithes prennent la forme des cellules dans lesquelles ils précipitent ce qui leur confère une valeur taxonomique. Ainsi, les assemblages phytolithiques fossiles extraits de sols ou sédiments sont de très bon marqueurs de la végétation passée (Neumann et al., 2009) et notamment des formations herbacées (Bremond et al., 2005 ; Bremond et al., 2008) qui colonisent aujourd'hui 40% de la surface du globe (White et al., 2000) et supportent, plus d'un cinquième de la population mondiale (Mistry, 2000). Particulièrement adaptés pour diagnostiquer les sous-familles de Poacées (herbes, céréales) (Piperno, 2005), ou les conifères et Ericacées (bruyère) (Carnelli et al., 2004), les phytolithes fossiles sont aussi utilisés en archéologie afin d'investiguer régime alimentaire, pratiques culturelles et culturelles des populations (Piperno, 2005).

A l'intérieur des phytolithes se trouvent en très petite quantité (0.1% p.m.s.) de résidus carbonés provenant du cytoplasme des plantes. Le développement des techniques de datation ^{14}C par AMS (Acceleration Mass Spectrometry) sur des échantillons aussi petits que 0.020mg C (Santos et al. 2007) permet aujourd'hui d'espérer dater ces résidus et contribuer aux problématiques environnementales et archéologiques suivantes:

- L'hypothèse d'un turnover lent de la silice biogénique au sein des sols impliquant en compensation un pompage important de Si lithogénique par les plantes et une augmentation significative de l'altération des silicates (Alexandre et al. 1997; Alexandre et al., soumis *Global an Planetary Change*) pourra être vérifiée par l'estimation ^{14}C de l'âge moyen des assemblages phytolithiques de sols. Vérifier cette hypothèse est d'importance pour estimer la conservation de la fertilité des sols ou l'impact des changements climatiques et de végétation sur les cycles globaux du Si et du C (Derry et al., 2005).

- Les enregistrements phytolithiques sédimentaires à macro-restes organiques peu abondants voir absents pourront être datés de façon à mieux contraindre l'amplitude et le temps de réponse de la végétation aux stress climatiques et anthropiques.

-Les sites archéologiques pauvres en macro-restes organiques et riches en phytolithes pourront aussi être datés de façon absolue et/ou la contemporanéité des dépôts de phytolithes estimée afin de préciser les pratiques culturelles.

Quelques équipes ont entrepris la datation ^{14}C -AMS des phytolithes (Piperno & Becker, 1996; Prior et al., 2007; Piperno, 2005). Cependant justesse et précision des données acquises n'ont jamais été évaluées. La seule étude ayant procédé à une comparaison des âges ^{14}C -AMS avec une chronologie stratigraphique et des âges obtenus par thermoluminescence sur des niveaux à tephra, a mis en évidence un biais de plusieurs milliers d'années, induit par une purification incomplète des phytolithes (Prior et al. 2007).

Objectifs de la demande

Les **objectifs** de ce projet sont donc les suivants :

1. Mettre au point des protocoles d'extraction des phytolithes de plantes et de sols permettant d'obtenir une pureté proche de 100% en vérifiant sur un échantillon « blanc » qu'aucune contamination en carbone n'ait lieu lors de l'extraction. Les tests préliminaires effectués à ce jour au CEREGE montrent que la méthode d'extraction traditionnelle, par attaques chimiques successives des composés organiques n'est pas suffisante pour atteindre une pureté maximale. La mise au point d'un protocole incluant attaque chimique et calcination partielle à 450°C apparaît très prometteuse.
2. Evaluer la reproductibilité et la justesse des analyses ^{14}C -AMS sur les phytolithes. L'analyse d'échantillons plus petits que de 0,5-1mgC est aujourd'hui impossible en France (laboratoire LMC14). Nous avons donc développé une collaboration avec le KCCAMS/UCI (Irvine, USA) qui a mis en place une procédure permettant de convertir de petites quantités de CO_2 en cibles graphite de haute qualité, pour des échantillons aussi petits que 0.002 mgC (Santos et al. 2007b). Les premiers résultats acquis il y a quelques mois présentent une très bonne reproductibilité (< 1% ; Santos et al., 2010) mais soulignent la nécessité d'aboutir à un protocole d'extraction des phytolithes plus efficace. Afin d'évaluer la justesse des datations de phytolithes nous comparerons les dates obtenues à partir de phytolithes d'échantillons archéologiques du LAMM avec les dates données par les textes ou la datation ^{14}C de matières organiques.

Dans la **perspective** de pouvoir utiliser la datation ^{14}C -AMS des phytolithes pour aborder les problématiques précédemment citées plusieurs projets sont à court terme prévus :

1. Estimation des temps de réponses des savanes tropicales aux stress environnementaux (feux et stress hydrique) au cours des 2 derniers 1000 ans (Projet ANR CEREGE/ISEM/LSCE qui sera soumis en 2012).
2. Etude des pratiques médiévales de production de charbons de bois et d'embaumement en région méditerranéenne : reconnaissance et datation des phytolithes (Projet LAMM/CEREGE qui sera soumis au FIR-Université de Provence et à la région PACA en 2012).

A moyen terme, l'estimation du turnover de la silice biogénique au sein des sols via la quantification et l'analyse ^{14}C des phytolithes, pourra être menée en collaboration avec l'O3HP et l'INRA (Unité de recherche Géochimie des Sols et des Eaux).

Enfin, le CEREGE va acquérir dans les prochaines années un GC-AMS dédié à l'analyse du ^{14}C de petits échantillons gazeux (0.001-0.2mgC) (financement EQUIPEX 2011). A long terme donc, l'expertise acquise quant à la purification des phytolithes et la connaissance des reproductibilité et justesse attendues lors de leur analyse ^{14}C permettront de développer la datation ^{14}C des phytolithes en France, pour des applications environnementales et archéologiques.

Réalisations prévues

-Mise au point d'un protocole de purification des phytolithes par attaques acides successives combinées à des calcinations à 450°C sur des échantillons de graminées cultivées sous atmosphère enrichie en CO_2 de composition ^{14}C et $\delta^{13}\text{C}$ connues (expérience « FACE » : Free-Air Carbon Dioxide Enrichment, Oak Ridge National Laboratory, USA). La purification des phytolithes à 95% est faite communément au CEREGE en vu de l'analyse des phytolithes en $\delta^{18}\text{O}$ (Crespin et al., 2008). Il s'agit dans le cadre de ce projet d'atteindre une pureté proche de 100%, ce qui est beaucoup plus compliqué et nécessite de tester plusieurs protocoles.

- Analyse ^{14}C -AMS au KCCAMS/UCI des échantillons de graminées « FACE » et d'échantillons archéologiques datés par ailleurs :

1) Echantillons issus du corps embaumé de Thomas Craven dont la sépulture a été découverte en 1986 dans le Val de Marne. L'építaphe en cuivre qui recouvrait le cercueil désigne un jeune noble anglais, protestant, du nom de Thomas Craven, mort en 1636 à l'âge de 18 ans. Une enquête archéobotanique (projet FIR UP 2010, Collaboration LAMM/CEREGE, thèse R. Corbineau) atteste de l'utilisation de l'absinthe (*Artemisia absinthium*), de marjolaine (*Origanum majorana*), et de paille de Poaceae associées à une résine de Pinaceae pour la préparation des matières d'embaumement. Les phytolithes extraits des restes d'embaumement (matériel déjà acquis par le LAMM et le CEPAM (Valbonne)) seront analysés en ^{14}C et la précision de la datation sur les phytolithes facilement quantifiée.

2) Echantillons issus de fosses de charbonnage. En effet, une soixantaine de fosses destinées à produire du charbon de bois ont été découvertes au Vallon du Fou à Martigues et fouillées sous la conduite de S. Duval (Service municipal d'archéologie de la ville de Martigues) (Duval 2004, 2005 et Marino et al. 2009) lors d'une opération d'archéologie préventive. Elles ont été datées individuellement par AMS depuis la Protohistoire jusqu'au XIIIe siècle. L'analyse anthracologique réalisée par Ch. Vaschalde (LAMM) dans le cadre de sa thèse a révélé la présence massive d'Ericacées prioritairement utilisées pour la fabrication de charbons de bois (Durand et al. 2010). Le site médiéval des Feycinèdes à Pourcieux est exactement identique à celui du Vallon du Fou et offre les mêmes potentialités (Ollivier et Guilbert, 2009). La datation ^{14}C -AMS obtenue à partir des phytolithes sera comparée à celle obtenue par l'analyse ^{14}C des charbons

-Estimation des reproductibilité et précision de la datation ^{14}C -AMS des phytolithes.

-Publication des résultats (2 soumissions prévues à *Radiocarbon* et *Journal of Archaeology*).

Plan financier

-Mise au point du protocole d'extraction des phytolithes et extraction des échantillon archéologiques : produits chimiques (HCl, H ₂ O ₂ , HClO ₄ , HNO ₃ , ZN Br ₂) et petit matériel de laboratoire	2000 Euros
-Datation ¹⁴ C-AMS de 15 échantillons (200 Euros par échantillons) :	3000 Euros
- Mission 2 personnes France /USA pour l'analyse ¹⁴ C-AMS des échantillons au KCCAMS/UCI, Irvine, CA :	3000 Euros

Mode d'interaction prévu entre les équipes CEREGE / LAMM

Ce projet associe approches paléoenvironnementales et géochimiques (CEREGE, KCCAMS/UCI) et approches archéologiques (LAMM). Le CEREGE a depuis plus de 10 ans développé l'étude morphologique et géochimique des phytolithes. Les collaborations entre le CEREGE, le LAMM et le KCCAMS/UCI ont débuté récemment dans le cadre de la thèse de R. Corbineau, allocataire VINCI (Caractérisation des dépôts végétaux des sépultures de cimetières chrétiens ; cotutelle Université de Provence / Università degli Studi di Siena, 2009-2012, Direction A. Durand-S. Campana), qui est formé à la palynologie et à l'étude des phytolithes au CEREGE sous l'encadrement de A. Alexandre. R. Corbineau mettra au point le protocole d'extraction des phytolithes pour datation ¹⁴C-AMS au CEREGE (extraction plantes et échantillons archéologiques). Les échantillons archéologiques pour comparaison des datations sont disponibles au LAMM. La datation ¹⁴C des phytolithes apportera au LAMM la preuve ou non de la contemporanéité du dépôt des écofactes (phytolithes) et une meilleure compréhension des pratiques funéraires et de la fabrication du charbon de bois.

Remarque : La demande du LAMM quant à son intégration à ECCOREV a reçu une réponse positive en 2010.

Description du consortium

Participants	Statut	% implication
A. Alexandre	CR2 CNRS, CEREGE	20
A. Durand	MdC Université de Provence, LAMM	10
S. Duval	IE Service municipal d'archéologie de Martigues	5
Ch. Vaschalde	Doctorant LAMM	10
R. Corbineau	Doctorant LAMM/CEREGE	30
G. Santos	Research Project Scientist, KCCAMS/UCI, Irvine USA	20

CV courts des porteurs de projet

Anne ALEXANDRE

41 ans, 2 enfants

CR1 CNRS, **CEREGE** Europôle de l'Arbois 13545 Aix-en-Provence

Problématiques de Recherche

Dynamique des formations herbacées inter-tropicales et paléoclimatologie continentale: apport des phytolithes et des isotopes de l'oxygène des minéraux silicatés biogéniques et de surface. Rôle des plantes dans l'altération.

Expérience professionnelle et titres universitaires

2009. **Habilitation à Diriger des Recherches**, Université Paul Cézanne- Aix-Marseille III

2002. **CR1 CNRS**, CEREGE.

1998. **CR2 CNRS**, CEREGE.

1997/98. **Chercheur associé**, Case western Reserve university, Cleveland (USA). Lauréate d'une bourse post-doctorale Lavoisier du Ministère des Affaires Etrangères.

1993/96. **Thèse de Doctorat**, Université Aix-Marseille III, CEREGE.

Prix scientifique 1997 de l'Ecole Doctorale "Sciences de l'environnement: Système Terre"

Animation et administration de la recherche

2012-. Co-animatrice du thème « Variabilité environnementale et impact sur les écosystèmes » au CEREGE

2009. Membre du Groupe de Travail « Sciences de l'Environnement » pour l'élaboration de la « Stratégie Nationale de la Recherche et de l'Innovation » (SNRI) de la DGRI.

2008-2012. Membre élu Section 20 du comité Scientifique du CNRS.

2004-2009. Membre élu Conseil de Laboratoire du CEREGE.

2003-2005 : Création du 1^{er} « International Code for Phytolith Nomenclature »

2000-2002. Membre nommé Commission de Spécialistes de l'Enseignement Supérieur 35/36.

2000-. Responsable du Laboratoire d'analyse des Isotopes Stables du CEREGE /partie Silicates

1998-. Responsable du laboratoire d'extraction des phytolithes du CEREGE.

Encadrements et enseignements

5 thèses et post-doctorats, 7 Masters encadrés depuis 2000.

Enseignements en Licence et Master (Université Aix-Marseille III) : 4 à 10H/an.

Publications

26 publications recensées par IsiWeb of Knowledge, 32 communications à des congrès et symposiums; « h index » de 10.

3 publications en lien avec le projet

- Alexandre A., Bouvet M., Abbadie L., Submitted *Global and Planetary Change*. The role of savannas in the terrestrial Si cycle: a case-study from Lamto, Ivory Coast

- Santos G.M., Alexandre A., Coe H.H.G., Reyerson P.E., Southon J.R., De Carvalho C.N. 2010. The Phytolith ¹⁴C puzzle: a tale of background determinations and accuracy tests, *Radiocarbon*, 52-1, 113-128.

-Bremond L; Alexandre, A.; Peyron, O.; Guiot J. 2008. Grassland biomes estimated from phytoliths in West Africa. *Journal of Biogeography*, 35, 2039-2048.

-Crespin J., Alexandre A., Sylvestre F., Sonzogni C., Paillès C. Garreta V. 2008. IR-laser-extraction technique adapted to oxygen isotopes analysis of small biogenic silica samples" *Analytical Chemistry*, 80, 2372-2378.

DURAND Aline

49 ans, née le 6 juin 1961 à Montpellier (34) 3 enfants

MCF, LAMM, Département d'histoire, Université de Provence (Aix-Marseille I), 29 avenue R. Schuman
13 621 Aix-en-Provence cedex 1

Problématiques de Recherche

Systèmes agraires de la Méditerranée nord-occidentale au Moyen Âge, plus particulièrement ceux liés aux artisanats du feu, ceux de la haute montagne sud-alpine et les systèmes arboricultraux. Usages des plantes.

Expérience professionnelle et titres universitaires

2009-2013 **PES Prime d'excellence scientifique**

2004 **Habilitation à Diriger les Recherches ED 355 Université de Provence (Aix-Marseille I)**

2002-2004 **Accueil en délégation au C.N.R.S. au laboratoire d'archéologie médiévale méditerranéenne UMR 6572 MMSH-Aix en Provence.**

1992 **MCF Département d'histoire Université de Provence (Aix-Marseille I)**

1991 **Doctorat de l'université de Paris I Panthéon-Sorbonne en histoire et archéologie**

Enseignement et encadrement de la recherche

230 H ETD en moyenne annuellement depuis 1992 du L1 au M2 + Centre de Téléenseignement

1 thèse soutenue, 4 thèses en cours, 2 encadrement de post-docs

Animation et administration de la recherche

- **2010-2011** : membre du RTP CNRS INEE et INSHS Histoire de l'Environnement

- **2007-2011** : Resp. ANR FRUCTIMEDHIS *Denrées et cultures nouvelles : perceptions et lectures croisées autour des fruits de la Méditerranée historique*, programme blanc de l'ANR.

- **2005-2008** : Resp. Action concertée incitative ACI *Savoir-brûler, savoir gérer le combustible chez les potiers et les mineurs médiévaux méridionaux (XIe-XVe siècles)* Programme interdisciplinaire Histoire des Savoirs CNRS-Fonds national pour la Science.

- **2002-2005** : Co-responsable avec Ph. Leveau pour la MMSH d'Aix-en-Provence de l'ACI Réseau MSH *Anthropisation et histoire de l'environnement dans les montagnes du sud de l'Europe*.

- **2001-2003** : Resp. Aide à Projet Nouveau APN CNRS *Eléments pour une histoire de l'arboriculture fruitière au Moyen Age. Approches méthodologiques et études du patrimoine méridional (Ve-XVe s.)*

Publications

55 publications, 1 livre, 3 directions d'ouvrage, 1 livre sous presse.

Dernières publications en rapport avec le projet

2007 DURAND A., dir., *Plantes exploitées, plantes cultivées. Cultures, techniques discours, Cahiers d'histoire des techniques n°6. Études offertes à G. Comet*, Aix-en-Provence, Publications de l'université de Provence, 2007, 178 p.

2010 DURAND A., *L'émergence d'outils empruntés aux sciences biologiques végétales en archéologie médiévale en France, 30 ans d'archéologie médiévale en France : un bilan pour un avenir*, Actes du colloque international de la SAM tenu à Vincennes en juin 2006, p. 25-38.

2010 DURAND A., DUVAL S., VASCHALDE Ch., *Le charbonnage des Ericacées méditerranéennes : approches croisées archéologiques, anthracologiques et historiques*, DELHON C., THERY-PARISOT I., THIEBAULT S., (éd.), *Des hommes et des plantes. Exploitation du milieu et gestion des ressources végétales de la Préhistoire à nos jours* (22-24 octobre 2009), Actes des XXXe rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes, Antibes éditions ADPCA, 2010, p. 323-331.

Références bibliographiques

- Alexandre, A., Meunier, J.D., Colin, F., Koud, J.M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim Cosmochim Acta* 61, 677-682.
- Alexandre A., Bouvet M., Abbadie L., Submitted *Global and Planetary Change*. The role of savannas in the terrestrial Si cycle: a case-study from Lamto, Ivoir Coast
- Bremond, L., Alexandre, A., Peyron, O., Guiot, J., 2005^b. Grass water stress estimated from phytoliths in West Africa. *J. Biogeogr.* 32, 311-327.
- Bremond L; Alexandre, A.; Peyron, O.; Guiot J. 2008. Grassland biomes estimated from phytoliths in West Africa. *Journal of Biogeography*, 35, 2039-2048.
- Bremond L., Alexandre A., Wooller M.J, Hély C., Williamson D, Schäfer P.A., Majule A., Guiot J., 2008. Phytolith indices as proxy of grass subfamilies dominance on tropical mountains from three sites in East Africa: Mt Kenya (Kenya), Mt Rungwe and Lake Masoko (Tanzania). *Global Planetary Change*, 61, 209-224.
- Carnelli, A. L. ; Theurillat, J. P. ; Madella, A., 2004. *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 129, 1, 39-65
- Crespin J., Alexandre A., Sylvestre F., Sonzogni C., Paillès C. Garreta V. 2008. IR-laser-extraction technique adapted to oxygen isotopes analysis of small biogenic silica samples” *Analytical Chemistry*, 80, 2372-2378.
- Derry, L.A., Kurtz, A.C., Ziegler, K., Chadwick, O.A., 2005. Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature* 433, 728– 731.
- Durand A., Duval S. et Vaschalde Ch., 2010. Le charbonnage des Ericacées méditerranéennes : approches croisées archéologiques, anthracologiques et historiques DELHON C., THERY-PARISOT I., THIEBAULT S., (éd.), Des hommes et des plantes. Exploitation du milieu et gestion des ressources végétales de la Préhistoire à nos jours (22-24 octobre 2009), *Actes des XXXe rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes*, Antibes éditions ADPCA, 2010, p. 323-331.
- Duval S., 2004. Le Vallon du Fou (Martigues, 13), *Bilan Scientifique Régional 2004*, S. R. A. P.A.C.A., p.171-173.
- Duval S., 2005. Le Vallon du Fou (Martigues, 13), *Bilan Scientifique Régional 2005*, S.R.A. P.A.C.A., p.135-137.
- Marino H., Duval S., CANUT V., 2009. Diagnostic d'archéologie préventive GRT Gaz : Vallon du Fou - Ponteau - Lavéra (Martigues, 13), *Bilan Scientifique Régional 2009*, S.R.A. P.A.C.A.
- Neumann K., Fahmy A., Lespez L., Ballouche A., Huysecom E., (2009) The Early Holocene palaeoenvironment of Ounjougou (Mali): phytoliths in a multiproxy context, *Palaeogeogr., palaeoclimatol., Palaeoecol.* 26, 87–106
- Ollivier D., Gulbert R., 2009. *Rapport final d'opération*. Fouille archéologique préventive. Les Feycinèdes 1, Pourcieux (Var). Centre archéologique du Var, 179 p.
- Opfergelt, S., Cardinal, D., André, L., Delvigne, C., Bremond, L., Delvaux, B., 2010. Variations of $\delta^{30}\text{Si}$ and Ge/Si with weathering and biogenic input in tropical basaltic ash soils under monoculture. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 225–240.
- Piperno, D.R. and Becker P., 1996. Vegetational history of a site in the central Amazon Basin derived from phytolith and charcoal records from natural soils. *Quaternary Research*, 45, 202–209.
- Piperno DR, Becker P. 1996. Vegetational history of a site in the central Amazon Basin derived from phytolith and charcoal records from natural soils. *Quaternary Research* 45(2):202–9.
- Piperno, D. R., 2005. Phytoliths: a comprehensive guide for archaeologists and paleoecologists. Lanham: AltamiraPress.
- Prior C.A., Carter J. and Rieser U. 2007. Are phytolith radiocarbon dates reliable?, *XVII INQUA 2007 conference*, Cairns.
- Santos G.M., Alexandre A., Coe H.H.G., Reyerson P.E., Southon J.R., De Carvalho C.N. 2010. The Phytolith ^{14}C puzzle: a tale of background determinations and accuracy tests, *Radiocarbon*, 52-1, 113-128.
- Street-Perrott, F.A. Barker, P.A., 2008. Biogenic silica: a neglected component of the coupled global continental biogeochemical cycles of carbon and silicon. *Earth Surf. Proc. Land.* 33, 1436–1457.
- Struyf, E., Dausse, A., Van Damme, S., Bal, K., Gribsholt, B., Boschker, H.T.S. and Middelburg, J.J. (2006) Tidal marshes and biogenic silica recycling at the land–sea interface. *Limnol. Oceanog.* 51(2), 838–846.